



Introdução

Dentre os óleos vegetais, o de oliva apresenta uma das maiores quantidades de triésteres provenientes do ácido oléico (18 carbonos e 1 insaturação) é. Através da reação de metátese de cruzamento da ligação dupla ω -9 dessas cadeias carbônicas do triéster, é possível produzir cadeias que se assemelham àquelas dos combustíveis de origem fóssil, atualmente indispensáveis e sabidamente finitos.

Objetivo

Demonstrar a viabilidade da obtenção de biogasolina a partir de triglicerídeos insaturados do óleos vegetais, sendo a reação catalítica de metátese de olefinas a principal reação da estratégia proposta (Figura 1).

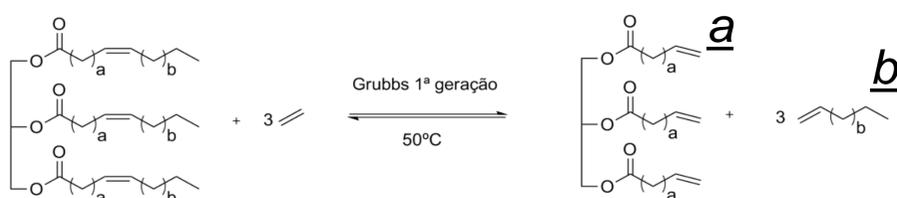
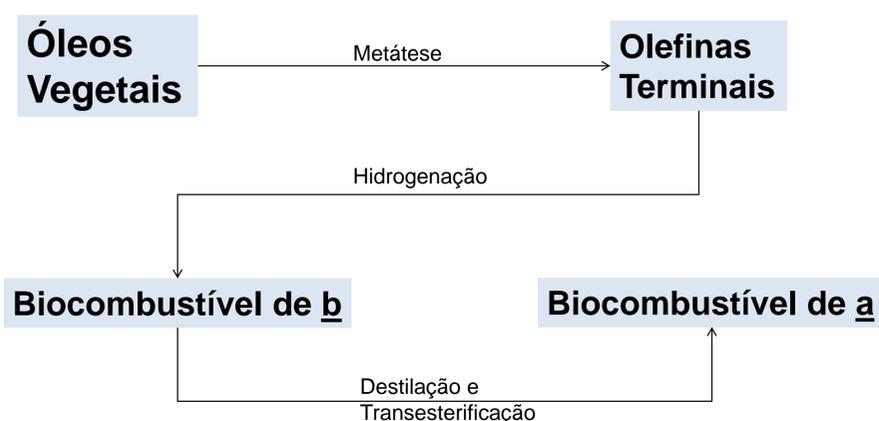


Figura 1. O óleo é representado pelo triglicerídeo, que compõe 90 à 98% do mesmo e é o componente de interesse no procedimento.

Metodologia



Reações de Metátese:

- Técnicas padrão de uso de schlenk (atmosfera inerte);
- Em reator de aço inoxidável;
- Controle de temperatura e pressão de eteno;
- Catalisador de Grubbs 1ª Geração;

Óleo:

- Tratados com carvão ativo;
- Purificado em coluna de óxido de alumínio;
- Degaseificado à vácuo e ciclos de congelamento.

Transesterificação:

- Feita com metanol;
- Catálise básica-ácida em dois passos consecutivos.

Hidrogenação:

- 0.5% (massa) de catalisador Pd/C em tolueno;
- 100°C e 5 bar de hidrogênio;
- 200rpm durante 100 minutos no reator.

Produtos Analisados por RMN H¹ e CG-EM.

Desenvolvimento e Discussão

A Tabela 1 resume o efeito da pressão de etileno, do tempo reacional e das quantidades de catalisador e solvente nas reações de etenólise.

Oil (g)	Toluene:oil ratio ^b	Oil:catalyst ratio ^b	Pressure (bar) ^c	Time (min)	Conversion (%) ^d
10	1:4	2000:1	45	120	14
10	15:1	2000:1	45	120	23
10	13:1	100:1	45	120	52
2 ^e	63:1	333:1	1	30	50
2 ^e	63:1	333:1	1	60	49
2 ^e	63:1	333:1	2	60	70
2 ^e	63:1	333:1	3	60	64

Tabela 1. A 50°C. ^b Razão molar; ^c Pressão de etileno; ^d Determinado via ¹H-RMN; ^e Óleo tratado com carvão ativo

O aumento na quantidade de solvente e catalisador favorecem a reação. Esse efeito pode ser explicado pela melhor solubilização do etileno em tolueno e sugere que as impurezas presentes no óleo desativam o complexo organometálico.

Indicam que o equilíbrio da reação é obtido em até 30 minutos. O excesso de etileno obtido com o aumento de pressão pode estar minimizando o efeito de auto-metátese do óleo, mas em demasia pode desativar o catalisador.

As olefinas terminais obtidas foram submetidas a transesterificação e hidrogenação, originando quantitativamente combustíveis que podem ser facilmente separados por destilação.

A Figura 2 fornece os espectros de RMN de próton de uma mesma amostra em todas as etapas:

- a) espectro do óleo;
- b) após etenólise;
- c) após transesterificação;
- d) após hidrogenação.

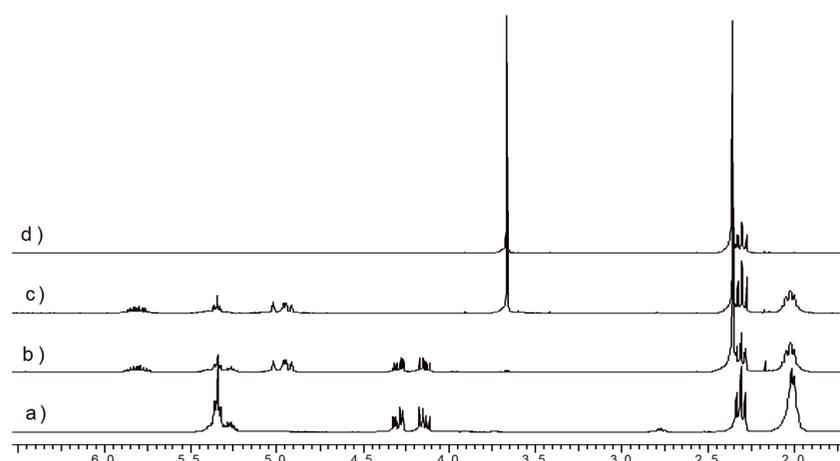


Figura 2. a) óleo; b) sinais característico para olefinas terminais entre $\delta = 4,80$ e $5,90$ ppm; c) aparecimento do sinal característico de formação da metila dos ésteres em $\delta = 3,60$ ppm; d) desaparecimento de sinais característico para olefinas $\delta = 4,80-6,00$ ppm

Conclusão

Mostrou-se que é possível a utilização da reação de metátese de cruzamento com eteno para a transformação de biomassa em combustíveis. A conversão máxima alcançada pela reação-chave do processo foi de 70% e as reações subsequentes produziram diferentes composições de biogasolina e biodiesel.