

## ESTUDO DE UMA ROTA SUSTENTÁVEL PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES E EPÓXIDOS DERIVADOS DE ÓLEO DE RICINO

**BRUNO N. DA ROSA<sup>1</sup>; BRUNA S. PACHECO<sup>2</sup>; CAROLINE C. DA SILVA<sup>2</sup>;  
MARCELO G. CRIZEL<sup>2</sup>; CLAUDIO M. PEREIRA DE PEREIRA<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratório de Lípidométrica e Bioorgânica UFPel – brunondrosa@gmail.com*

<sup>2</sup>*Laboratório de Lípidométrica e Bioorgânica UFPel – pacheco.sbruna@gmail.com;  
carapina7@hotmail.com; necocrizel2008@hotmail.com*

<sup>3</sup>*Laboratório de Lípidométrica e Bioorgânica UFPel – claudiochemistry@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

Nos dias Atuais, tem aumentado a conscientização e a preocupação mundial com relação ao consumo de produtos à base de petróleo, o que tem aumentado a tentativa de mitigação dos impactos negativos causados ao meio ambiente, impulsionando nos últimos anos o desenvolvimento de estudos aliados a oportunidade de exploração de matérias primas de fontes vegetais, proporcionando assim a minimização das emissões de agentes poluidores, atendendo-se os princípios da química verde (GARCIA *et al.*, 2012).

Neste sentido, ésteres de ácidos graxos e seus derivados, os quais são amplamente distribuídos na natureza, possuindo diversas aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos, lubrificantes, e ainda no caso de ésteres de cadeia longa, desencadeou uma explosão industrial para a produção de biodiesel e ceras (PACHECO *et al.*, 2014). A pesquisa envolvendo biocombustíveis é de extrema relevância, uma vez que a busca por fontes alternativas de energias tem recebido considerável atenção a nível global, de modo que houve um aumento apreciável na condução de estudos relativos ao biodiesel, principalmente, devido a possibilidade de redução na emissão de gases poluentes, os quais contribuem para o efeito estufa, o que chama a atenção e desperta interesses, levando a comparações com outros combustíveis como o diesel fóssil, demonstrando o mesmo desempenho sem comprometer os ganhos em energia (HE *et al.*, 2014).

Diante disso, ésteres que apresentem dupla ligação em sua cadeia carbônica, podem ser utilizados como precursores em relações de síntese de outros compostos, tais como, os epóxidos que são intermediários versáteis utilizados em química orgânica devido sua reatividade e também por apresentarem anel oxirano, o qual é obtido após reações de epoxidação (LAMB *et al.*, 2014). Ademais os epóxidos podem ser sintetizados a partir de óleos vegetais, utilizando-se reações de epoxidação, empregando para isso um catalisador adequado. Entretanto a maioria dos métodos utilizados geralmente requer o emprego de longos tempos de reação (BONON *et al.*, 2014). Os epóxidos graxos são amplamente empregados na produção de materiais plásticos e resinas, conferindo flexibilidade, elasticidade e estabilidade aos polímeros obtidos (CHAVAN *et al.*, 2014).

Contudo, diante do exposto até o momento, sabe-se que cada vez mais, busca-se o desenvolvimento de rotas sintéticas mais rápidas e com elevada conversão dos produtos. Assim a utilização de irradiação por ultrassom tem sido cada vez mais utilizada em química orgânica nos últimos anos, pois de fato esta técnica tem sido facilmente controlada e possibilita obtenção de produtos com rendimentos elevados e para isso são utilizados curtos tempos reacionais, quando comparados aos métodos tradicionais (DUBEY *et al.*, 2014). Esta eficiência apresentada pelos métodos assistidos por ultrassom deve-se ao fenômeno de

cavitação, no qual são transmitidas ondas de pressão através de um meio induzindo o movimento de vibração das moléculas, gerando assim bolhas que podem atingir elevadas temperaturas pontuais no momento da cavitação, assim as reações são aceleradas (KRUG *et al.*, 2008).

Com base nisso, o presente trabalho teve por objetivo o estudo de uma rota sintética a partir do óleo de rícino. A rota estabelecida no esquema 1, compreende, esterificação e posterior síntese de epóxidos, a fim de avaliar características como o índice de iodo do óleo. Uma vez que, a síntese de epóxidos, a partir de ácidos graxos tem se mostrado promissora.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Síntese de Biodiesel

Para a síntese deste produto, foram adicionados em 50 mL de óleo de rícino e uma solução metanólica de 2,5% de hidróxido de potássio (KOH) a um balão reacional de 100 mL. Após a mistura das soluções, foi aplicado aquecimento (70º C/1h) sob refluxo. Posteriormente, foi retirado o excesso de metanol aplicando-se pressão reduzida, obtendo-se o produto de interesse em fase orgânica e o glicerol na fase aquosa. A seguir foi realizada a separação das fases, retirando-se o glicerol, e lavando-se a fase orgânica com água ( $H_2O$ ) deionizada a 70°C até pH neutro.

### 2.2 Índice de Iodo

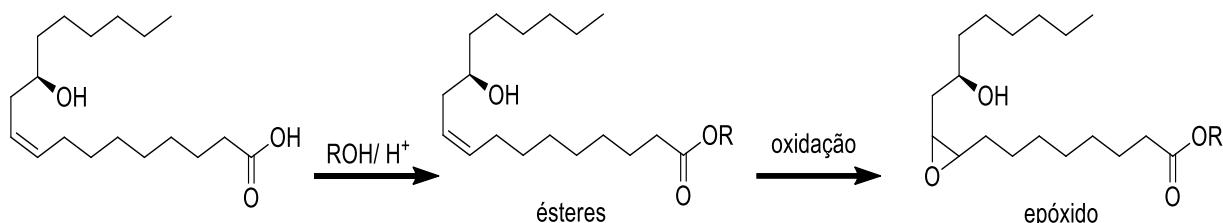
Para a avaliação deste parâmetro, foram transferidos cerca de 250 mg de biodiesel, 10 mL de ciclohexano e 25 mL da solução de Wijis para um erlenmeyer de 500 mL. Posteriormente a mistura foi homogeneizada sob agitação. A seguir, o frasco foi deixado em repouso na ausência de luz por 30 minutos. Após a etapa de repouso, adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio (KI) 15% (m/m) e 100 mL de  $H_2O$  e titulou-se as misturas com tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$  0,1 mol  $L^{-1}$ ) até o aparecimento de coloração levemente amarela. Em outro momento foram adicionados 2 mL de solução de amido (m/v) e retrotitulou-se a solução até o desaparecimento da cor azul.

### 2.3 Análise por Cromatografia Gasosa

As substâncias foram analisadas em cromatógrafo a gás, modelo GC-QP 2010SE (Shimadzu, Japão) equipado com autoinjetor AOC-20i. Foi utilizado uma coluna capilar Rtx-Wax 30m x 0,32mm x 0,25 $\mu$ m (PerkinElmer, EUA) nas seguintes condições cromatográficas: temperatura de 250°C, Pressão de 30kPa permanecendo nesta temperatura por 10min; volume injetado: 1 $\mu$ L; utilizando hélio (He) como gás de arraste.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das metodologias apresentadas, o óleo de rícino foi submetido a um processo de esterificação obtendo-se 95% de rendimento. Os ésteres isolados, em outro momento, serão reagidos com reagentes oxidantes a fim de obter os epóxidos almejados como representado no esquema 1.



**Esquema 1 – Rota para obtenção de ésteres e epóxidos do óleo de rícino**

O produto da esterificação do óleo de rícino é o biodiesel, que pode ser caracterizado por Cromatografia Gasosa, a qual é uma ferramenta importante para mensurar o perfil de ácidos graxos e também a proporção de ácidos graxos esterificados. As nossas análises mostraram um percentual de 69,6 % de ésteres derivados do ácido ricinoleico. Além disso, para caracterização do biodiesel sintetizado, foram realizadas análises de alguns parâmetros físico-químicos como o índice de iodo e a viscosidade, os quais têm importância relevante quanto à qualidade do produto. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tab. 1.

**Tabela 1 – Parâmetros Físico-químicos do Biodiesel**

Análise	Valores Obtidos	Valores de Referência <sup>a</sup>
Índice de Iodo	84,65g I <sub>2</sub> / 100g de amostra	-
Viscosidade	5,48 mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0 mm <sup>2</sup> /s

<sup>a</sup>Resolução ANP Nº 14, de 11.05.2012

Segundo a Agência Nacional Petróleo (ANP), não há um limite para o índice de iodo, porém este parâmetro é de grande importância para o trabalho, uma vez que, por meio da determinação do índice de iodo, é possível obter-se uma estimativa do grau de insaturações dos ácidos graxos na amostra avaliada. Tendo em vista que, quanto maior for o índice de I<sub>2</sub>, maior será o número de insaturações (BARRADAS *et al.*, 2014), o que é relevante para formação dos epóxidos, uma vez que o mecanismo de formação se dá através da formação de duplas ligações. Com base nisto, pode-se observar que o índice de I<sub>2</sub> encontrado na amostra avaliada, está dentro do valor esperado, apontando assim que esta apresenta um grande número de insaturações.

Dentro deste contexto, a etapa para epoxidação dos ésteres exige uma metodologia específica, várias técnicas estão sendo estudadas, como o uso de peróxido de hidrogênio e outros (BONON *et al.*, 2014). O curso deste estudo também compreende estender as avaliações metodológicas para otimização de rotas de epoxidação, com aplicação de ultrassom ou micro-ondas.

Com relação a viscosidade de biodiesel, é possível observar que com o aumento do tamanho das cadeias carbônicas e do grau de saturação, mais viscoso se torna o biocombustível. Biodiesel que apresente valores de viscosidade acima do especificado pela ANP, é um indício da presença de sabão (BARRADAS *et al.*, 2014). Diante disso, a amostra analisada apresentou um valor dentro das especificações estipuladas pela ANP, o que confere uma maior confiabilidade ao produto, possibilitando o uso para posterior síntese de epóxidos.

## 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e a importância dos compostos sintetizados, pode-se observar que a metodologia utilizada para a síntese de biodiesel demonstrou boa eficiência, o que se comprovou após avaliação dos parâmetros físico-químicos descritos, os quais estão de acordo com as normas reguladoras. Além disso, os produtos obtidos apresentaram elevado grau de pureza. Isto faz com que síntese de biodiesel seja satisfatória e proporcione uma boa quantidade de material de partida para posterior síntese de epóxidos, perfazendo uma rota sustentável para preparação destes compostos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRADAS, A. O.; BARROS, A. K.; LABIDI, S.; VIEGAS, I. M.; MARQUES, D. B.; ROMARIZ, A. R.; SOUSA, R. M.; MARQUES, A. L.; MARQUES, E. P. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. **Fuel**. 127 – 135, 2014.

BONON, A. J.; KOZLOV, Y. N.; BAHÚ, J. O.; MACIEL, R. MANDELLI, D.; SHUL'PIN, G. B. Limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoted by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic study, experimental design. **Journal of Catalysis**. 71 – 86, 2014.

Chavan, A. P.; Gogate, P. R. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 845 – 850, 2014.

DUBEY, S. M.; GOLE, V.L.; GOGATE, P. R. Cavitation assisted synthesis of fatty acid methyl esters from sustainable feedstock in presence of heterogeneous catalyst using two-step process. **Ultrasonic Sonochemistry**. 165 – 173, 2014.

GARCIA, L. A; FRANCO, J. M; VALENCIA, C.; DELGADO, M. A.; GALLEGOS, C. Viscous, thermal and tribological characterization of oleic and ricinoleic acids-derived estolides and their blends with vegetable oils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 1289 – 1298, 2012.

HE, B.; SHAO, Y.; REN, Y.; LI, J. CHENG, Y. Continuous biodiesel production from acidic oil using a combination of cation- and anion- exchange resins. **Fuel Processing Technology**. 2014, 1 – 6, 2014.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, 2008.

LAMB, J. R.; JUNG, Y.; COATES, G. W. Meinwald-type rearrangement of monosubstituted epoxides to methyl ketones using an [Al porphyrin]<sup>+</sup>[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> catalyst. **Organic Chemistry Frontiers**, 346 – 349, 2014.

PACHECO, B. S.; NUNES, C. F. P.; ROCKEMBAH, C. T.; BERTELLI, P.; MESKO, M. F.; ROESCH-ELY, M.; MOURA, S.; PEREIRA, M. P. Eco-friendly synthesis of esters under ultrasound with p-toluenesulfonic acid as catalyst. **Green Chemistry**, 265 – 270, 2014.