

Síntese do catalisador Clorobis(piridina)ferro(III) $[\text{Fe}(\text{Py})_2\text{Cl}_3]$ para obtenção de biodiesel de babaçu

Daniele Garcia Ribeiro (1), Marcelo Vinícius da Silva Ribeiro (2), Wendel Silva Araújo (2), Sergiane de Jesus Rocha Mendonça (3), Ulisses Magalhães Nascimento (4), Angela Maria Correa Mouzinho Santos (5)

(1) Dep. de Engenharia Química/ UFMA/Campus São Luís. E-mail: dgarcia.ribeiro@gmail.com

(2) Dep. de Tecnologia Química/ UFMA/Campus São Luís. E-mail: marcviniliver@hotmail.com

(2) Dep. de Tecnologia Química/ UFMA/Campus São Luís. E-mail: wsa.ufma@gmail.com

(3) Doutoranda em Biotecnologia (Bionorte) – UFMA/UFAM. E-mail: sergiane.ufma@gmail.com

(4) Dep. de Tecnologia Química/ UFMA/Campus São Luís. E-mail: ulisses.nascimento@ufma.br

(5) Dep. de Educação Superior, IFMA/ Campus Santa Inês. E-mail: angela.mouzinho@ifma.edu.br

Resumo: O Biodiesel é um biocombustível obtido a partir de óleos vegetais via catálise básica ou ácida. Os catalisadores podem ser homogêneos e heterogêneos, dentre estes surgem os complexos de piridina como alternativa e com propriedades catalíticas para diversas reações. Este trabalho teve como objetivo a síntese do catalisador complexo Clorobis(piridina)ferro(III) $[\text{Fe}(\text{Py})_2\text{Cl}_3]$ e avaliação da sua atividade catalítica no processo de transesterificação do óleo de babaçu por rota metílica. O catalisador foi caracterizado FTIR e MEV. Os ésteres foram analisados por cromatografia a gás com detector de ionização em chama (CG-DIC), FTIR e medida de viscosidade cinemática. Os resultados mostram que o catalisador foi efetivo na obtenção dos ésteres metílicos com teor de 70,7% e medida de viscosidade cinemática de $4,14 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Palavras-chave: Biodiesel; complexo de piridina; Babaçu.

1. Introdução

O biodiesel tem sido produzido largamente, e uma das formas mais utilizadas para a sua obtenção é a reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise de óleos vegetais ou gorduras animais, ou ainda pela esterificação de ácidos graxos livres. O processo de transesterificação, geralmente é realizado via catálise homogênea empregando álcalis ou ácidos. Todavia este processo apresenta alguns inconvenientes, como dificuldade na recuperação do glicerol, o tratamento dos efluentes alcalinos, a interferência dos ácidos graxos livres e a presença de água na reação (Cebin et al., 2010; Talukder et al., 2010).

Uma alternativa a utilização dos catalisadores básicos e ácidos, tradicionais, surgem outras classes de compostos com essa função. Entre estes podemos citar os complexos de piridina (YAN et al., 2011; FINASHINA et al., 2016) que têm atraído atenção na produção de biodiesel devido as suas vantagens em relação à separação dos produtos no final da reação e possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores.

Yan et al. (2011) sintetizou um tipo de catalisador sólido complexo bimetálico de cianeto de Fe-(II)-Zn (DMC) para a transesterificação simultânea de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres. Os resultados mostram que o catalisador tem uma estrutura híbrida composta por tanto espécies de cristal e amorfas. A taxa de rendimento a ésteres foi de 98%, sob ótimas condições ótimas, e a taxa de recuperação do catalisador manteve mais de 90% depois de 10 ciclos. Finashina e colaboradores (2016) empregaram catalisadores complexos de quitosana com diferentes metais (Zn, Co, Ca, Ni Sn, Pb) para

a reação de transesterificação do tributirina e do óleo de fritura e os mesmos foram eficientes no processo de conversão a ésteres.

Dessa forma, o objetivo foi sintetizar e aplicar o catalisador complexo de piridina na reação de transesterificação do óleo de babaçu via rota metálica na produção de biodiesel e caracterizar o produto por espectroscopia na região do infravermelho, pela medida de viscosidade cinemática (ATMS D445) e teor de ésteres (EN 14103).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção do Complexo de piridina Clorobis(piridina)ferro(III) [Fe(Py)₂Cl₃]

Nas reações foram utilizados solventes e reagentes (P.A). O complexo de piridina foi sintetizado misturando 0,12 mol cloreto férrico com 0,12 mol de piridina, sob agitação e foi deixada em refluxo constante e mantida por dez horas a temperatura de 80 °C. A mistura reacional foi filtrada e lavada cinco vezes com éter de petróleo e seco sob vácuo a temperatura de 120 °C por 24 horas. Após a purificação e evaporação do solvente o produto foi caracterizado.

2.2. Caracterização do Clorobis(piridina) ferro(III) [Fe(Py)₂Cl₃]

O catalisador foi caracterizado por Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Prestige-21) na região entre 4000 a 400 cm⁻¹ utilizando como suporte pastilhas de brometo de potássio (KBr). Foi realizada análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento da marca FEG-VP Zeiss, modelo Supra 35. O sólido foi desaglomerado e colocado em seguida no suporte adequado para as medidas.

2.3. Reação de Transesterificação do Óleo de Babaçu

Foram misturados 32,0 mL de metanol e 50,0 mL de óleo de babaçu, na razão molar de 11:1 metanol/óleo, em seguida adicionado 2% m/m de catalisador, a mistura foi colocada em um reator Parr de 300 mL, Série 4561 e controlador Parr 4842, com controle de temperatura e agitação por 8 horas a 170 °C. O produto foi decantado e separado as fases de biodiesel e glicerol.

2.4. Análise do Teor de ésteres do Biodiesel Metílico de Babaçu (BMB)

Os ésteres foram caracterizados qualitativamente por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e cromatografia de camada delgada (CCD). Na quantificação dos ésteres foi utilizado um Cromatógrafo a gás com detector em Ionização de chama (CG-DIC. A medida de viscosidade cinemática e o teor de ésteres foram comparados pela Norma ANP nº 04/2012 (ASTM D445), (EN 14103), respectivamente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese do complexo Clorobis(piridina)ferro(III) – $[\text{Fe}(\text{Py})_2\text{Cl}_3]$

A síntese do catalisador clorobis(piridina)ferro(III) foi conduzida a partir da reação de complexação e resultou no produto sólido na forma de cristal de coloração marrom de ponto de fusão 121 °C e rendimento em massa 24,73 g ou 85,28%, conforme a Figura 1.

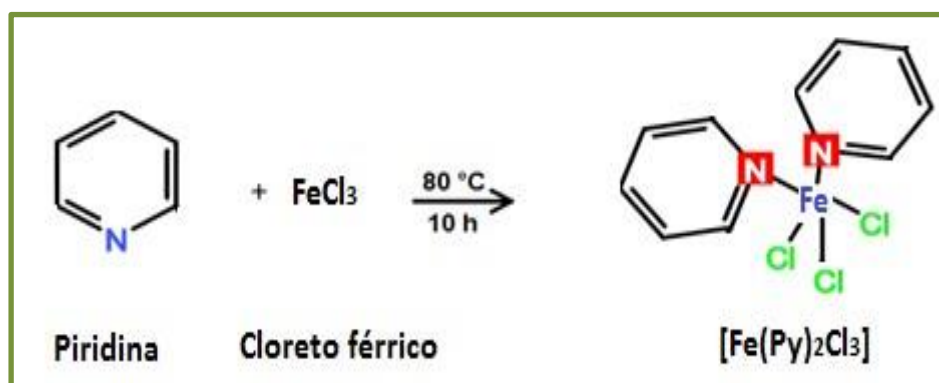


Figura 1– Esquema da reação de Síntese do complexo clorobis(piridina)ferro(III) – $[\text{Fe}(\text{Py})_2\text{Cl}_3]$.

3.2. Caracterização do clorobis(piridina)ferro(III)

Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR: No espectro da região do infravermelho do clorobis(piridina)ferro(III), a Figura 2, apresenta os modos vibracionais em 1604 cm^{-1} e 1481 cm^{-1} estão relacionados às ligações do grupo $\text{C}=\text{C}$ que corresponde ao estiramento do anel benzênico da piridina com intensidade média. Os modos vibracionais em 3394 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} e 1327 cm^{-1} referem-se ao grupo do cloro férrico inserido na estrutura do complexo. Em 1535 cm^{-1} encontra-se a ligação do átomo de nitrogênio do anel amino aromático com o metal (Fe). No modo vibracional em $1242\text{--}1056\text{ cm}^{-1}$ aparece uma absorção pouco intensa das vibrações de alongamentos simétricos e assimétricos atribuídos a ligação $\text{C}-\text{N}$. O modo vibracional em 740 cm^{-1} está relacionado ao grupo FeCl_3 , capaz de formar sítios ácidos na estrutura do complexo de piridina. O modo vibracional em 671 cm^{-1} é atribuído à ligação $\text{C}-\text{H}$ fora do plano de curvatura do movimento do anel aromático (SILVERSTEIN et al., 2000). A presença desses modos vibracionais identifica os grupos funcionais do complexo clorobis(piridina)ferro(III).

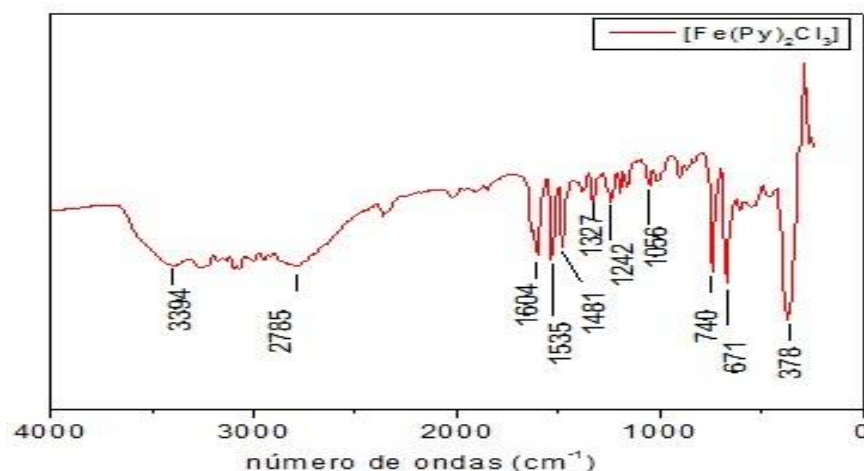


Figura 2 – Espectro na região do IV do clorobis(piridina)ferro(III).

Microscopia eletrônica de varredura: Após a purificação do complexo de piridina com o solvente éter de petróleo, o material foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura. Que por sua vez, observou a modificação na estrutura do catalisador. A Figura 3 ilustra as imagens da micrografia demonstrando que o material compacto apresenta um aglomerado de partículas na forma de placas. A alteração da estrutura mudou significativamente a apresentação deste material, que depende muito do tipo da síntese e da forma com que o cloreto férrico e a piridina interagiram. Com base nos resultados propõe-se que a presença de íons cloretos aumenta a porosidade da camada do produto e facilita a difusão de reagentes e produtos para obtenção de biodiesel.

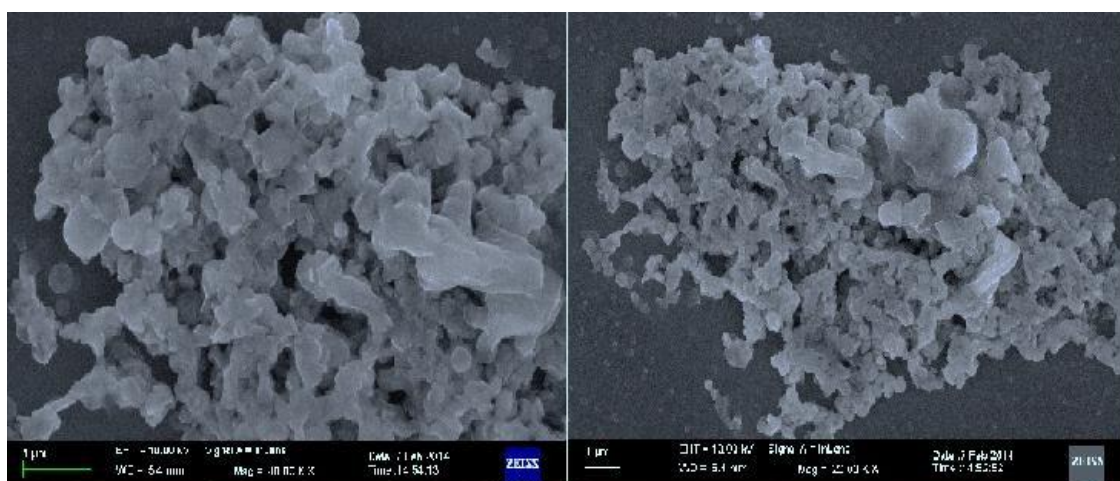


Figura 3 – Micrografia do complexo do clorobis(piridina)ferro(III).

3.3. Caracterização dos Ésteres Metílicos do Biodiesel de Babaçu

Na obtenção do biodiesel metílico de babaçu utilizando o clorobis(piridina)ferro(III) mostrou-se eficiente na reação de transesterificação. O espectro na região do infravermelho, conforme Figura 4, demonstrou que houve conversão a ésteres. Nos

modos vibracionais em 3471 cm^{-1} , 2956 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} estão relacionados à ligação C-H da cadeia carbônica (MOURA, 2008). No modo vibracional em 1746 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade devido à deformação axial do grupo carbonila C=O. A região entre $1464\text{--}1363\text{ cm}^{-1}$ referem-se as deformações angulares simétricas no plano do grupo metileno CH_2 . O modo vibracional da ligação carbono–oxigênio, C-O, dos ésteres absorve na região em 1174 cm^{-1} do biodiesel com pouca intensidade devido às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados à ligação C-O dos ésteres de cadeia longa.

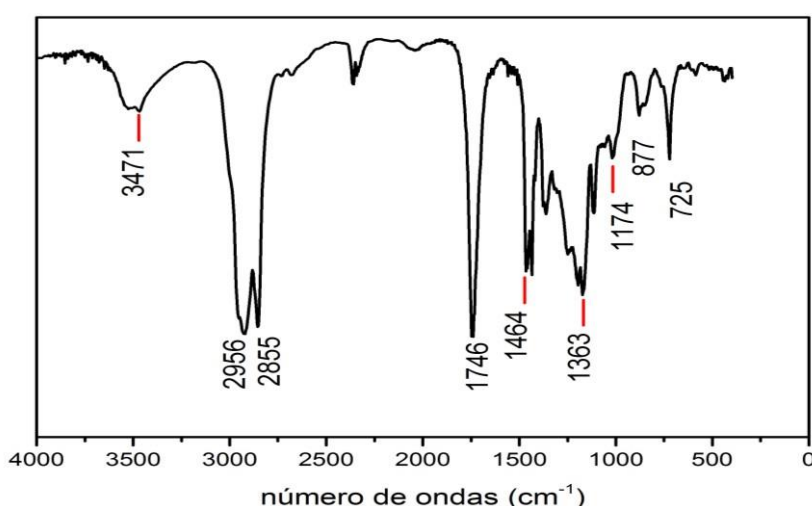


Figura 4 – Espectro na região do infravermelho para o biodiesel metílico de babaçu com clorobis(piridina)ferro(III).

A medida de viscosidade cinemática do óleo de babaçu foi medida em $35,96\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$, a viscosidade elevada de ácidos graxos, óleos vegetais e gordura animal estão relacionados ao aumento da cadeia de ácido graxo que favorecem o aumento da área superficial, ou seja, uma maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas (CLAYDEN, 2001). A medida de viscosidade dos ésteres do biodiesel metílico de babaçu são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior o teor de ésteres menor será a viscosidade. O valor da medida de viscosidade para o produto obtido foi de $4,14\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ o que demonstra que houve boa conversão a ésteres. O produto obtido está de acordo com a resolução da ANP nº 14 (2012) que estabelece a medida de viscosidade cinemática na faixa de $3,0\text{--}6,0\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$.

O teor de ésteres foi quantificado segundo os métodos ABNT NBR 14883, essa medida indica a seletividade na produção de ésteres na reação de esterificação. O biodiesel metílico de babaçu foi quantificado por cromatografia gasosa (CG-DIC) e identificado os compostos presentes no biodiesel por cromatografia de camada delgada (CCD). Na CCD (Figura 5-a) constatou-se a formação dos ésteres (2) comparando-se com o padrão do óleo de babaçu (1). No cromatograma da Figura 5-b observou-se a presença dos ésteres com diferentes intensidades, onde os majoritários foram: éster laureato ($\text{C}_{12:0}$) (dodecanoato de metila), confirmando sua predominância em relação aos demais obtido a partir do ácido láurico, característico do óleo de babaçu, o miristato ($\text{C}_{14:0}$) em 7 min e o palmitato ($\text{C}_{16:0}$) em 9 min e corroboram com Tanamati et al (2010). Nos testes

catalíticos conduzido com o líquido iônico, o rendimento encontrado em ésteres metílicos (70,7%).

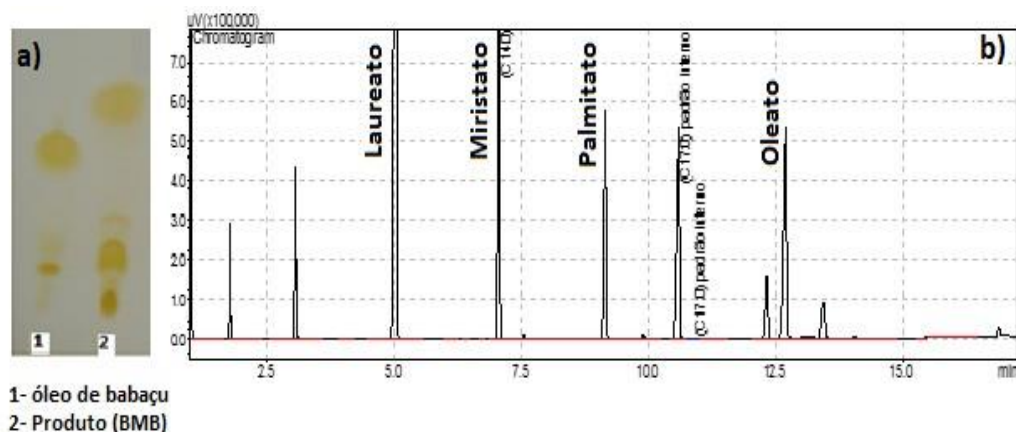


Figura - 6: (a) Cromatoplaça do produto obtido após reação de transesterificação. (b) Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de babaçu.

4. Considerações finais

O catalisador clorobis(piridina)ferro(III) $[\text{Fe}(\text{Py})_2\text{Cl}_3]$ foi caracterizado por Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e observou-se surgimentos de modos vibracionais na molécula do catalisador e a morfologia demonstrou um material compacto na forma de placas. O catalisador mostrou-se efetivo quando aplicado na transesterificação do óleo de babaçu para produção de biodiesel, com teor de ésteres de 70,7% e a medida de viscosidade cinemática foi de $4,14 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Referências bibliográficas

- ANP - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 14, de 11 de maio de 2012. Regulamento Técnico n.º04/ 2012. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236. <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: Fevereiro 2016.
- CEBIN, C. F. S., COLONELLI, T. A. da S., RASPE, D.T., DA SILVA, C. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura. *Ambiência Guarapuava*, v.8 n.3 p. 901 – 908, 2012.
- CLAYDEN, J. et al. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001.
- FINASHINA, E.; KRAMAREVA, N.; KUCHEROV, A.; TKACHENKO, O.; KUSTOV, L. Preparation, characterization, and catalytic testing of different Me–chitosan complexes for triglycerides transesterification. *Research on Chemical Intermediates*, v.42, n. 5, p. 4907-4920, 2016.
- MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, João Pessoa, 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

TALUKDER, M.M.R.; WU, J.C.; LAU, S.K.; CUI, L.C.; SHIMIN G.; LIM, A. Comparison of Novozym 435 and Amberlyst 15 as Heterogeneous Catalyst for Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate. *Energy & Fuels.*, v. 23, p. 1-4, 2008.

TANAMATI, A. A. C.; GODOY, H. T.; COTTICA, S. M.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, N. E. e VISENTAINER, J. V. Parâmetros físico-químicos e quantificação de ácidos graxos cis-trans no óleo de soja e mandioca palito, submetido à fritura descontínua. *Acta Scientiarum Technology.*, v. 32, n. 4, p. 427-434, 2010.

YAN, F. et al. Fe–Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil. *Renewable Energy*, v. 36, n. 7, p. 2026-2031, 2011.

Agradecimentos

FAPEMA, CNPq, NCCA, UFMA, Bionorte, IFMA.