



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

# MODIFICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA A PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS

TESE DE DOUTORADO

Candidato: Sergio Teixeira  
Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO  
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| T235m | <p>Teixeira, Sergio.<br/>Modificações catalíticas de óleos vegetais para a<br/>produção de insumos químicos / Sergio Teixeira. –<br/>Campinas – SP:[s.n], 2006.</p> <p>Orientador: Ulf Schuchardt.</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto<br/>de Química.</p> <p>1. Óleos vegetais. 2. Catálise. 3. Antioxidantes.<br/>4. Surfactantes. I. Schuchardt, Ulf. II. Universidade<br/>Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p> |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Título em inglês:** Catalytic modifications of vegetable oils for the production of chemical products

**Palavras-chaves em inglês:** Vegetable oils, Catalysis, Antioxidants, Surfactants

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Ulf Schuchardt (orientador), Caio Glauco Sanches (membro), Luiz Pereira Ramos (membro), Francisco B. T. Pessine (membro), Nelson E. C. Durán (membro), Inés Joeques (suplente), Pedro L. O. Volpe (suplente), Daniel B. Arellano (suplente)

**Data de defesa:** 26/06/2006

# Agradecimentos

Sou grato aos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa tese de doutorado, especialmente:

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida;

Ao Prof. Ulf pela orientação, pelo empenho em criar oportunidades para o avanço de minha formação e pela amizade de tantos anos;

Aos meus pais, que sempre zelaram por mim e me apoiaram em todos os momentos;

A minha amada companheira Juliana por tudo que vivemos e viveremos juntos;

A esta Universidade, por sua excelência e qualidade e por todos os instantes vividos em suas dependências;

Às empresas Coim Brasil, Petrom, Süd Chemie, Cognis e Formil pelo apoio em partes da pesquisa;

Aos Professores e Funcionários desse Instituto pela colaboração irrestrita;

A todos os meus colegas e ex-colegas, que sempre mantiveram um ambiente de trabalho agradável e que tornaram o Laboratório Phoenix meu segundo lar.

Campinas, 03 de junho de 2006.

# Súmula Curricular

## Formação Acadêmica

Bacharel em Química pelo Instituto de Química, UNICAMP (1997).

Mestrado em Química: Heterogeneização de Catalisadores de Molibdênio Ativos na Epoxidação de Olefinas Cíclicas Através do Processo Sol-Gel - Instituto de Química, UNICAMP (2001).

Doutorado em Ciências: Modificações Catalíticas de Óleos Vegetais para a Produção de Insumos Químicos - Instituto de Química, UNICAMP (esta tese).

## Publicações e Trabalhos

"Oclusão de 1,2,3-Tricicloexilguanidina em Matrizes Preparadas pelo Processo Sol-gel: Síntese e Atividade Catalítica", R. Sercheli, S. Teixeira, M.L. Ribeiro, R. Buffon e U. Schuchardt, *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, **1** (1998) 368 – 373.

"Catalisadores Heterogêneos de Molibdênio Obtidos pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade na Epoxidação de Olefinas Cíclicas", S. Teixeira, U. Schuchardt e R. Buffon, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, **1** (2001) 86 – 90.

"Molybdenum-Based Epoxidation Catalysts Heterogeneized in Silica Matrixes Via The Sol-Gel Method", S. Teixeira, K. Dallmann, U. Schuchardt and R. Buffon, *Journal of Molecular Catalysis: A-Chemical*, **182** (2002) 167 – 173.

"Alcoholysis of Epoxidized Methyl Oleate, Catalysed by Heteropolyacid in Homogeneous Phase and Heterogeneized on a Montmorillonite Clay", S. Teixeira, J.M.R. Gallo, C.M. Garcia and U. Schuchardt, *XII ISHHC - Book of Abstracts* (2005) P124.

"Estudo da Atividade de Argilas Montmorillonita Modificadas na Abertura de Epóxidos Derivados de Óleos Vegetais", S. Teixeira, C.M. Garcia, J.M.R. Gallo and U. Schuchardt, *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercosul*, **3** (2005) 1504 – 1507.

"Alumina-Catalyzed Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters with Hydrogen Peroxide", J. Sepulveda, S. Teixeira and U. Schuchardt, *Applied Catalysis* **318** (2007) 213 – 217.

"Synthesis and Characterization of Niobium Modified Montmorillonite and Its Application as Acid Catalyst in the Synthesis of Hydroxyethers", J.M.R. Gallo, S. Teixeira and U. Schuchardt, *Applied Catalysis*, **311** (2006) 199 – 203.

"Soybean Oil Transesterification Catalyzed by Sulfated Zirconia", C.M. Garcia, S. Teixeira, L. Balbinot and U.F. Schuchardt, *XX Interamerican Congress of Chemical Engineering and V Argentinian Congress of Chemical Engineering*, Buenos Aires, Argentina, Book Abstract (2006).

"Síntese de Biodiesel Catalisada por Zircônia Sulfatada", C.M. Garcia, S. Teixeira, L.L. Marciniuk e U.F. Schuchardt, *Anais do XX Sicat - Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Gramado, RS (2006).

"Epoxidação de Ésteres Graxos Insaturados com Peróxido de Hidrogênio na Presença de Aluminas" S. Teixeira, J. Sepúlveda e U.F. Schuchardt, *Anais do XX Sicat - Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Gramado, RS (2006).

"Oxidação Baeyer-Villiger de Cicloexanona com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina", R.A. Steffen, S. Teixeira, J. Sepúlveda e U.F. Schuchardt; *Anais do XX Sicat - Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Gramado, RS (2006).

"Two Approaches to Produce Vegetable Oil Derivatives Using Heterogeneous Catalysts", S. Teixeira, J.M.R. Gallo, J. Sepulveda and U. Schuchardt, *1<sup>st</sup> International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry*, Dresden, Alemanha (2006).

"Synthesis and Characterization of Niobium Modified Montmorillonite and Its Use in the Acid-Catalyzed Synthesis of  $\beta$ -Hydroxyether", J.M.R. Gallo, S. Teixeira and U. Schuchardt, *1<sup>st</sup> International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry*, Dresden, Alemanha (2006).

"Matérias-Primas Alternativas para Produção de Biodiesel por Catálise Ácida", U. Schuchardt, C.M. Garcia, L.L. Marciniuk e S. Teixeira, *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília, DF (2006) 300.

"Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Sulfated Zirconia", C.M. Garcia, S. Teixeira, L.L. Marciniuk, U. Schuchardt, *Bioresource Technology* (2006), submetido.

## Modificações Catalíticas de Óleos Vegetais para a Produção de Insumos Químicos

Autor: Sergio Teixeira

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154, CEP 13084-862 - Campinas, SP

Palavras-chave: Óleos Vegetais; Catálise; Epoxidação; Hidroxi-éteres vicinais; Antioxidantes.

## Resumo

Derivados de óleos vegetais foram preparados utilizando-se catalisadores homogêneos e heterogêneos. Em quatro diferentes estudos foram produzidos epóxidos, hidroxi-éteres vicinais, antioxidantes e surfactantes.

Os epóxidos graxos foram preparados a partir de oleato de metila, bem como óleo de soja e seus ésteres metílicos através de três métodos: (i) químico-enzimático; (ii) convencional (geração *in situ* de um perácido de cadeia curta) e (iii) catalítico, com peróxido de hidrogênio na presença de aluminas. Em todos os sistemas foram obtidas conversões > 90 % e seletividades > 95 %. Os rendimentos em epóxidos do sistema envolvendo as aluminas foram semelhantes aos obtidos com perácidos de cadeia curta. A alumina mais ativa foi utilizada em quatro epoxidações sem perdas significativas na atividade.

Os experimentos de abertura de anéis oxirânicos presentes em ésteres graxos epoxidados, para a obtenção de hidroxi-éteres vicinais, foram realizados com metanol, isopropanol e etilenoglicol. Nos experimentos com isopropanol, o catalisador mais ativo – argila montmorilonita modificada com o ácido dodecatungstofosfórico – permitiu conversão > 98 % e seletividade de 95 % para os produtos de interesse. Nas reações com etilenoglicol foram obtidos produtos com elevadas massas molares, resultantes da formação de dímeros, trímeros e de outras espécies oligoméricas.

Em outra parte do estudo foram sintetizados antioxidantes lipofílicos a partir de ácido ascórbico e compostos graxos, como estearato de vinila, oleato de metila e ácido oléico. Nas reações catalisadas por preparados enzimáticos, o substrato vinílico mostrou-se o mais eficiente, levando a rendimentos próximos de 75 % para o ascorbato nas condições otimizadas. O procedimento adotado mostrou-se inadequado para a obtenção de ascorbatos insaturados (rendimentos abaixo de 25 %).

Na parte final, é descrita a preparação de uma betaína a partir de óleo de babaçu, com o objetivo de avaliar a utilização desse insumo em substituição aos óleos de coco e de palmiste, normalmente utilizados como matéria-prima na produção de betaínas. A metodologia empregada mostrou-se adequada e o produto foi obtido como uma solução aquosa com concentração próxima de 30 % (m/m).

## Catalytic Modification of Vegetable Oils for the Production of Chemicals

Author: Sergio Teixeira

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154, CEP 13084-862 - Campinas, SP

Keywords: Vegetable Oils; Catalysis; Epoxidation; Vicinal hydroxy-ethers; Antioxidants.

### Abstract

Vegetable oil derivatives were prepared using homogeneous and heterogeneous catalysts. In four different studies, epoxides, vicinal hydroxyl-ethers, antioxidants and surfactants were obtained.

The fatty epoxides were prepared from methyl oleate, as well as soybean oil and its methyl esters mixture, using three methods: (i) chemo-enzymatic; (ii) conventional (short chain peracid *in situ* generation) and (iii) catalytic, with hydrogen peroxide in presence of aluminas. Conversion > 90 % and selectivity > 95 % were obtained for all the systems. For the system with alumina, epoxide yields were next to the obtained with short chain peracids. The most active alumina could be used in four epoxidations without significant reactivity loss.

The ring opening reactions using epoxidized fatty esters were carried out with methanol, isopropanol and ethylene glycol. With isopropanol, the more active catalyst – K10 montmorillonite clay modified with dodecatungstophosphoric acid – allowed a conversion > 98 % and selectivity of 97 %. High molar mass products were obtained in the reactions with ethylene glycol; such products result from the formation of dimers and trimers, among other oligomeric species.

In another part of the work, lipophilic antioxidants were synthesized from ascorbic acid and fatty compounds, such as vinyl stearate, methyl oleate and oleic acid, using enzymatic catalysts. The vinylic substrate was the more efficient, allowing 75 % of ascorbate yield. The employed procedures were unsuitable for the production of unsaturated ascorbates (yields > 25 %).

The final part describes the preparation of a betaine from babaçu oil. The aim was to evaluate this oil as a substitute for coconut and palmiste oils, usually used for betaine production. The methodology was suitable and the product was obtained as an aqueous solution (30 % m/m).

# Índice Geral

|                                                            |      |
|------------------------------------------------------------|------|
| <b>Símbolos e Abreviações</b>                              | xv   |
| <b>Índice de Tabelas</b>                                   | xvii |
| <b>Índice de Figuras</b>                                   | xix  |
| <b>1. Introdução</b>                                       | 1    |
| 1.1. Composição química dos óleos vegetais                 | 5    |
| 1.2. Aspectos gerais de alguns óleos vegetais              | 11   |
| 1.2.1. Óleo de soja                                        | 12   |
| 1.2.2. Óleo de dendê (palma)                               | 13   |
| 1.2.3. Óleo de colza                                       | 13   |
| 1.2.4. Óleo de girassol                                    | 14   |
| 1.2.5. Óleo de coco                                        | 14   |
| 1.2.6. Óleo de mamona                                      | 15   |
| 1.3. Modificação de óleos vegetais                         | 16   |
| 1.3.1. Reações na cadeia alquílica                         | 17   |
| 1.3.2. Reações envolvendo o grupo carboxílico              | 18   |
| 1.3.2.1. Hidrólise, esterificação, alcoólise e glicerólise | 18   |
| 1.3.2.2. Hidrogenação sob alta pressão                     | 20   |
| 1.3.3. Reações nas posições insaturadas                    | 20   |
| 1.3.3.1. Isomerização e conjugação                         | 20   |
| 1.3.3.2. Hidrogenação                                      | 22   |
| 1.3.3.3. Clivagem oxidativa                                | 22   |
| 1.3.3.4. Metátese                                          | 23   |
| 1.3.4. Epoxidação de óleos vegetais                        | 24   |
| 1.3.5. Reações de abertura de epóxidos graxos              | 27   |
| 1.3.6. Auto-oxidação de óleos vegetais                     | 28   |
| 1.3.6.1. Antioxidantes                                     | 29   |
| 1.3.7. Surfactantes anfóteros                              | 32   |
| 1.4. Catalisadores                                         | 33   |
| 1.4.1. Lipases                                             | 34   |
| 1.4.2. Argilas montmorilonita                              | 36   |
| 1.4.3. Heteropoliácidos                                    | 37   |
| 1.4.4. Aluminas                                            | 39   |
| <b>2. Objetivos</b>                                        | 41   |
| <b>3. Parte Experimental</b>                               | 43   |
| 3.1. Reagentes analíticos                                  | 45   |
| 3.2. Síntese dos catalisadores                             | 46   |
| 3.2.1. Alumina Sol-Gel                                     | 46   |
| 3.2.2. Heteropoliácidos                                    | 46   |
| 3.2.3. Argilas modificadas                                 | 47   |
| 3.3. Síntese de ésteres metílicos                          | 47   |
| 3.4. Reações de epoxidação                                 | 48   |
| 3.4.1. Epoxidação químio-enzimática                        | 48   |
| 3.4.2. Epoxidação de óleo de soja com ácido perfórmico     | 49   |



|                                                                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.4.3. Epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja com ácido perfórmico                                                     | 49         |
| 3.4.4. Epoxidação de oleato de metila catalisada por aluminas                                                                   | 49         |
| 3.4.4.1. Desidratação de 1,4-butanodiol com aluminas                                                                            | 50         |
| 3.5. Adição de álcoois a epóxidos graxos                                                                                        | 50         |
| 3.5.1. Abertura de oleato de metila epoxidado catalisada por heteropoliácidos e argilas                                         | 50         |
| 3.5.2. Abertura de oleato de metila epoxidado com ácido tetrafluorobórico                                                       | 51         |
| 3.5.3. Abertura de anéis oxirânicos presentes em óleo de soja epoxidado e da respectiva mistura de ésteres metílicos epoxidados | 51         |
| 3.5.4. Abertura de uma mistura comercial de epóxidos graxos com etilenoglicol                                                   |            |
| 3.6. Síntese de ésteres graxos de ácido ascórbico                                                                               | 52         |
| 3.7. Síntese da babaçuamidopropil betaína                                                                                       | 53         |
| 3.8. Análises                                                                                                                   | 53         |
| <b>4. Resultados e Discussão</b>                                                                                                | <b>57</b>  |
| 4.1. Epoxidação de compostos graxos                                                                                             | 59         |
| 4.1.1. Epoxidação químio-enzimática                                                                                             | 60         |
| 4.1.2. Epoxidação com perácidos de cadeia curta gerados <i>in situ</i>                                                          | 61         |
| 4.1.3. Epoxidação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por aluminas                                                     | 63         |
| 4.2. Adição de álcoois a epóxidos graxos                                                                                        | 70         |
| 4.2.1. Caracterização dos catalisadores                                                                                         | 70         |
| 4.2.1.1. Heteropoliácidos                                                                                                       | 70         |
| 4.2.1.2. Argilas                                                                                                                | 71         |
| 4.2.2. Abertura de oleato de metila epoxidado com metanol e isopropanol                                                         | 73         |
| 4.2.3. Abertura de óleo de soja epoxidado com metanol                                                                           | 77         |
| 4.2.4. Abertura de uma mistura comercial de ésteres graxos epoxidados com etilenoglicol                                         | 79         |
| 4.3. Síntese de ésteres graxos do ácido ascórbico                                                                               | 85         |
| 4.4. Síntese da babaçuamidopropil betaína                                                                                       | 90         |
| <b>5. Conclusões</b>                                                                                                            | <b>97</b>  |
| <b>6. Referências</b>                                                                                                           | <b>101</b> |
| <b>Anexos</b>                                                                                                                   | <b>109</b> |

## Símbolos e Abreviações

|                      |                                                           |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|
| AMCA                 | ácido monocloro acético                                   |
| APB                  | amidopropil betaína                                       |
| AOCS                 | <i>American Oil Chemists' Society</i>                     |
| CALB                 | lipase B da <i>Candida antarctica</i>                     |
| DMPDA                | N,N-dimetil-1,3-propanodiamina                            |
| DTP                  | ácido dodecatungstosfórico                                |
| EEGA                 | ésteres graxos de ácido ascórbico                         |
| CG                   | cromatografia em fase gasosa                              |
| GPC                  | cromatografia de permeação em gel                         |
| HPA                  | heteropoliácido                                           |
| HPLC                 | cromatografia em fase líquida de alto desempenho          |
| IV                   | infravermelho                                             |
| K10                  | argila montmorilonita (Süd Chemie)                        |
| Mont/Al              | argila K10 modificada com espécies catiônicas de alumínio |
| Mont/HPA-Mo          | argila K10 modificada com ácido dodecamolibdofosfórico    |
| Mont/HPA-W           | argila K10 modificada com ácido dodecatungstosfórico      |
| Mont/Ti              | argila K10 modificada com espécies catiônicas de titânio  |
| RMN- <sup>1</sup> H  | ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio               |
| RMN- <sup>13</sup> C | ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13               |

# Índice de Tabelas

|                   |                                                                                                                     |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b>  | Ácidos graxos representativos.                                                                                      | 6  |
| <b>Tabela 2.</b>  | Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.                                                           | 7  |
| <b>Tabela 3.</b>  | Produção Anual Média e Previsões (em 10 <sup>6</sup> ton) para os 13 óleos mais comercializados.                    | 11 |
| <b>Tabela 4.</b>  | Composição em ácidos graxos do óleo de mamona.                                                                      | 16 |
| <b>Tabela 5.</b>  | Comparação entre os diferentes métodos adotados na epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja.                 | 69 |
| <b>Tabela 6.</b>  | Composição química da montmorilonita K10.                                                                           | 72 |
| <b>Tabela 7.</b>  | Viscosidades cinemáticas para reagentes e produtos.                                                                 | 76 |
| <b>Tabela 8.</b>  | Faixa de massas molares para os produtos de reações entre etilenoglicol e EDENOL.                                   | 81 |
| <b>Tabela 9.</b>  | Rendimentos de EGAA em reações com diferentes catalisadores e substratos.                                           | 85 |
| <b>Tabela 10.</b> | Rendimentos obtidos com diferentes solventes e substratos.                                                          | 88 |
| <b>Tabela 11.</b> | Distribuição de ácidos graxos presentes nos óleos de coco e babaçu.                                                 | 90 |
| <b>Tabela 12.</b> | Atribuições relativas aos espectros na região do IV e de RMN- <sup>13</sup> C obtidos para as amidopropil betaínas. | 94 |

# Índice de Figuras

|                   |                                                                                                                                                       |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Matérias-primas e produtos oleoquímicos.                                                                                                              | 4  |
| <b>Figura 2.</b>  | Hidrólise de um triglicerídeo.                                                                                                                        | 5  |
| <b>Figura 3.</b>  | Fórmula estrutural de fosfolipídeos.                                                                                                                  | 8  |
| <b>Figura 4.</b>  | Esteróides encontrados em óleos vegetais.                                                                                                             | 9  |
| <b>Figura 5.</b>  | Tocoferóis encontrados em óleos vegetais.                                                                                                             | 9  |
| <b>Figura 6.</b>  | Síntese de alquil-poliglicosídeos.                                                                                                                    | 15 |
| <b>Figura 7.</b>  | Diagrama de uma molécula de triglicerídeo.                                                                                                            | 16 |
| <b>Figura 8.</b>  | Representação genérica da cadeia alquílica de um lipídeo.                                                                                             | 17 |
| <b>Figura 9.</b>  | Reações envolvendo o grupo carboxílico.                                                                                                               | 18 |
| <b>Figura 10.</b> | Conjugação de ligações duplas isoladas.                                                                                                               | 21 |
| <b>Figura 11.</b> | Rotas alternativas para a clivagem oxidativa de oleoquímicos.                                                                                         | 22 |
| <b>Figura 12.</b> | Reação de auto-metátese e mecanismo simplificado.                                                                                                     | 23 |
| <b>Figura 13.</b> | Mecanismo da epoxidação de olefinas com ácidos percarboxílicos.                                                                                       | 26 |
| <b>Figura 14.</b> | Abertura de epóxido com um álcool, catalisada por ácidos.                                                                                             | 27 |
| <b>Figura 15.</b> | Auto-oxidação de óleos vegetais.                                                                                                                      | 28 |
| <b>Figura 16.</b> | Antioxidantes naturais e sintéticos.                                                                                                                  | 30 |
| <b>Figura 17.</b> | Síntese de uma amidopropil betaína.                                                                                                                   | 33 |
| <b>Figura 18.</b> | Representação da lipase B da <i>Candida antarctica</i> .                                                                                              | 35 |
| <b>Figura 19.</b> | Estrutura idealizada de uma argila montmorilonita.                                                                                                    | 37 |
| <b>Figura 20.</b> | Representação esquemática da estrutura Keggin do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ .                                                                       | 38 |
| <b>Figura 21.</b> | Papel dos sítios ácidos de Brønsted na epoxidação de olefinas catalisada por alumina.                                                                 | 40 |
| <b>Figura 22.</b> | Esquema da purificação dos ésteres graxos de ácido ascórbico.                                                                                         | 52 |
| <b>Figura 23.</b> | Epoxidação de um triglicerídeo.                                                                                                                       | 59 |
| <b>Figura 24.</b> | Formação de um perácido a partir de um éster graxo catalisada por Novozym <sup>®</sup> 435.                                                           | 60 |
| <b>Figura 25.</b> | Etapas envolvidas na epoxidação de olefinas com ácido perfórmico.                                                                                     | 61 |
| <b>Figura 26.</b> | Variação do índice de iodo em função do tempo na epoxidação de óleo soja com ácido perfórmico e ácido peracético.                                     | 62 |
| <b>Figura 27.</b> | Difratogramas de raios-X das aluminas Fluka, Acros e Sol-Gel.                                                                                         | 63 |
| <b>Figura 28.</b> | Conversões na desidratação de 1,4-butanodiol catalisada por diferentes aluminas.                                                                      | 64 |
| <b>Figura 29.</b> | Desempenho das aluminas na epoxidação de oleato de metila.                                                                                            | 65 |
| <b>Figura 30.</b> | Efeito da razão molar oleato de metila : $H_2O_2$ (aq) em reações de epoxidação catalisadas pela alumina Acros.                                       | 66 |
| <b>Figura 31.</b> | Epoxidação de oleato de metila com peróxido de hidrogênio aquoso e anidro (em acetato de etila).                                                      | 67 |
| <b>Figura 32.</b> | Epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja com alumina Acros.                                                                                    | 67 |
| <b>Figura 33.</b> | Reciclagem na epoxidação de oleato de metila catalisada por aluminas. (a) alumina Acros; (b) alumina sol-gel.                                         | 68 |
| <b>Figura 34.</b> | Adição de álcool a oleato de metila epoxidado.                                                                                                        | 70 |
| <b>Figura 35.</b> | Difratogramas dos sais $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ e $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ comparados com o difratograma obtido a partir de dados de Nanni e Ferrari. | 71 |

|                   |                                                                                                                                                                                      |    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 36.</b> | Difratogramas obtidos para as argilas estudadas.                                                                                                                                     | 72 |
| <b>Figura 37.</b> | Adição de metanol a oleato de metila epoxidado catalisada por diferentes argilas.                                                                                                    | 74 |
| <b>Figura 38.</b> | Adição de isopropanol a oleato de metila epoxidado catalisada por diferentes argilas.                                                                                                | 74 |
| <b>Figura 39.</b> | Reutilização do catalisador Mont/HPA-W na adição de isopropanol a oleato de metila epoxidado.                                                                                        | 75 |
| <b>Figura 40.</b> | Possíveis reações envolvidas na adição de álcoois de oleato de metila epoxidado.                                                                                                     | 77 |
| <b>Figura 41.</b> | Rearranjo de um epóxido graxo em meio ácido.                                                                                                                                         | 77 |
| <b>Figura 42.</b> | Espectros de RMN- <sup>1</sup> H para óleo de soja (OS), óleo epoxidado (OSE) e para os produtos da adição de metanol obtidos na presença de montmorilonita K10 e HBF <sub>4</sub> . | 78 |
| <b>Figura 43.</b> | Espectro parcial de RMN- <sup>1</sup> H do produto comercial EDENOL 3205.                                                                                                            | 80 |
| <b>Figura 44.</b> | Distribuição de massas molares nos produtos obtidos da reação entre etilenoglicol e EDENOL.                                                                                          | 81 |
| <b>Figura 45.</b> | Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da fração com alta massa molar do EDENOL modificado com etilenoglicol.                                                                               | 83 |
| <b>Figura 46.</b> | Espectro de RMN- <sup>13</sup> C da fração com alta massa molar do EDENOL modificado com etilenoglicol.                                                                              | 83 |
| <b>Figura 47.</b> | Reações envolvidas na produção de ésteres graxos de ácido ascórbico.                                                                                                                 | 85 |
| <b>Figura 48.</b> | Efeito da presença de peneira molecular na síntese de EGAA's.                                                                                                                        | 87 |
| <b>Figura 49.</b> | Efeito da razão molar estearato de vinila : ácido ascórbico no rendimento de EEGA.                                                                                                   | 89 |
| <b>Figura 50.</b> | Amidação de óleo de babaçu catalisada por metóxido de sódio.                                                                                                                         | 91 |
| <b>Figura 51.</b> | Etapa de carboximetilação na síntese de APBs.                                                                                                                                        | 91 |
| <b>Figura 52.</b> | Espectros na região do infravermelho (filme sobre janela de KBr) obtidos para as amidopropil betaínas.                                                                               | 92 |
| <b>Figura 53.</b> | Espectros de RMN- <sup>13</sup> C da amostra comercial (a) e do produto sintetizado (b)                                                                                              | 93 |

# 1. Introdução

*A Idade da Pedra não terminou pela falta de pedras e a Era do Petróleo tampouco terminará pela escassez de petróleo.*  
Sheik Ahmed Zaki Yamani, ministro saudita (1973)

Desde o final do século XX, o desenvolvimento sustentável tornou-se um ideal-chave, pois almeja uma maneira de garantir as atuais necessidades para o progresso e o crescimento das nações, sem que haja o comprometimento de gerações futuras. Na jornada para transformar essa meta em realidade, os químicos estão à frente da complexa tarefa de criar processos ambientalmente aceitáveis, que envolvam menores gastos com energia e matérias-primas e que mantenham um balanço ecológico mais favorável <sup>[1]</sup>. A Química desempenha um papel crucial nesse aspecto, pois diversos produtos e processos são responsáveis diretos por impactos ambientais negativos.

O desafio de criar uma química sustentável envolve dois aspectos principais: (i) solucionar um problema qualitativo, relacionado com as características nocivas para a saúde humana e ambiental e (ii) gerenciar um fator quantitativo, referente ao enorme e contínuo crescimento da produção industrial química, que saltou de 1 milhão de ton/ano na década de 1930 para 400 milhões de toneladas em 2000 <sup>[2]</sup>.

Atualmente, as crescentes demandas para o setor químico são frutos do aumento da população mundial e o do crescimento econômico de países em desenvolvimento, como China, Índia e Brasil. Neste cenário, marcado pelo inevitável declínio da disponibilidade de matérias-primas fósseis e pelas preocupações ambientais relacionadas com os processos produtivos baseados em recursos tradicionais, há um ativo interesse na pesquisa e desenvolvimento de alternativas sustentáveis.

A utilização de matérias-primas renováveis constitui uma das muitas abordagens para promover a sustentabilidade. A produção anual de biomassa é estimada em 170 bilhões de toneladas e, desse total, apenas 6 bilhões de toneladas (3,5 %) são utilizados na forma de madeira, grãos e alimentos <sup>[3]</sup>. O restante compõe um enorme estoque de origem renovável, que pode ser utilizado na produção de combustíveis e insumos para a indústria química.

Os óleos e as gorduras de origem vegetal e animal representam uma considerável fração da biomassa que é utilizada atualmente pelas indústrias químicas. Estes insumos oferecem um grande número de possibilidades de aplicações e fazem parte da composição de muitos produtos com alto valor agregado (Figura 1).

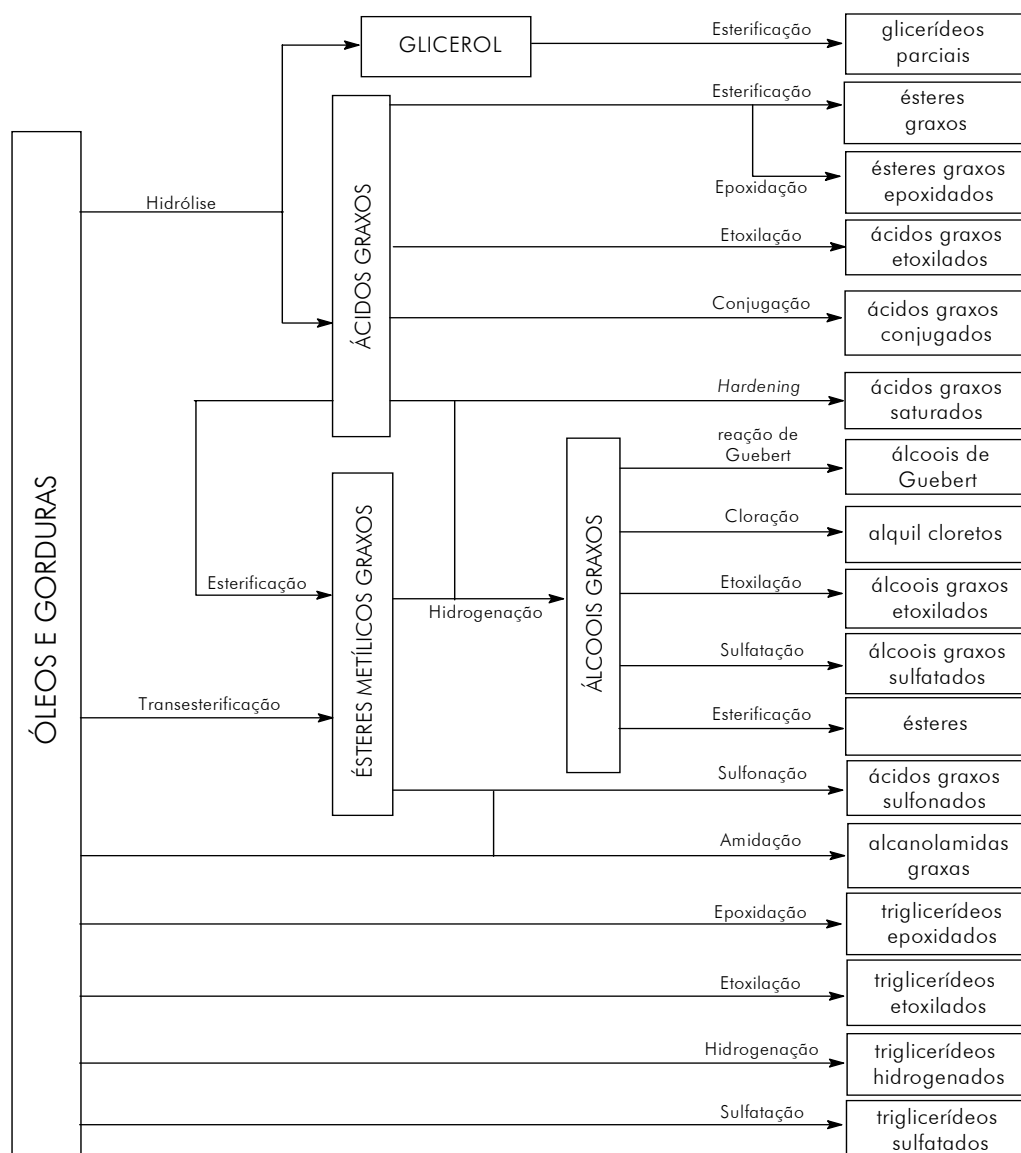


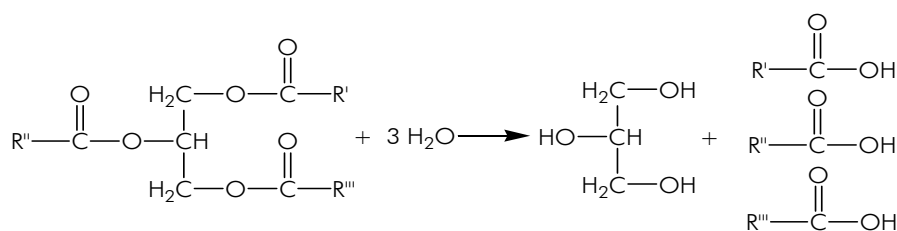
Figura 1. Matérias-primas e produtos oleoquímicos <sup>[4]</sup>.



Apesar do amplo uso, ainda há muito espaço para a exploração do potencial desses insumos renováveis. Colaborações interdisciplinares, envolvendo química, bioquímica, biotecnologia e engenharia, bem como a aplicação dos princípios da química sustentável, levarão os óleos, gorduras e outros derivados da biomassa à posição de substituir satisfatoriamente os similares petroquímicos.

## 1.1. Composição química dos óleos vegetais

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas no início do século XIX, quando o químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul mostrou que a hidrólise de óleos e gorduras gera ácidos graxos e glicerol (Figura 2) <sup>[5]</sup>. Desde então, as gorduras e os óleos naturais passaram a ser chamados ésteres de glicerol (glicerídeos ou acilglicerídeos).



**Figura 2.** Hidrólise de um triglicerídeo.

As gorduras e os óleos são constituídos em grande parte de ésteres de glicerol – mono, di ou triglicerídeos – e as diferenças resultam das distintas maneiras com que os vários tipos de ácidos graxos se combinam com o glicerol.

Os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, ainda que haja ácidos com menor e maior número de átomos de carbono em diversos óleos e gorduras. Alguns ácidos graxos são mostrados na Tabela 1.

Devido à enorme possibilidade de combinações entre o glicerol e os diferentes ácidos graxos, fica evidente que os óleos vegetais são compostos de muitos tipos de triglicerídeos com diferentes graus de insaturação. A Tabela 2 apresenta a distribuição graxa de alguns óleos e gorduras.

**Tabela 1.** Ácidos graxos representativos <sup>[6]</sup>.

| Ácido Graxo                                        | Nome comum (designação)                   | Principais Fontes                                                       |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| butanóico                                          | butírico (4:0)                            | manteiga                                                                |
| hexanóico                                          | capróico (6:0)                            | manteiga                                                                |
| octanóico                                          | caprílico (8:0)                           | coco                                                                    |
| decanóico                                          | cáprico (10:0)                            | coco                                                                    |
| dodecanóico                                        | láurico (12:0)                            | coco, dendê (caroço)                                                    |
| tetradecanóico                                     | mirístico (14:0)                          | coco, dendê (caroço), manteiga                                          |
| hexadecanóico                                      | palmitico (16:0)                          | dendê, algodão, manteiga, gordura animal, óleo de peixe                 |
| cis-9-hexadecenóico                                | palmitoléico (16:1 9c)                    | manteiga, gordura animal                                                |
| octadecanóico                                      | esteárico (18:0)                          | manteiga, gordura animal                                                |
| cis-9-octadecenóico                                | oléico (18:1 9c)                          | oliva, amendoim, manteiga, gordura animal, óleo de peixe                |
| cis,cis-9,12-octadecadienóico                      | linoléico (18:2 9c,12c)                   | girassol, milho, soja, algodão, <i>Carthamus tinctorius</i> (safflower) |
| cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienóico              | linolênico (18:3 9c,12c,15c)              | linhaça                                                                 |
| cis,cis,cis,cis-6,9,12,15-octadecatetraenóico      | (18:4 6c,9c,12c,15c)                      | óleo de peixe                                                           |
| cis, trans-octadecatrienóico                       | $\alpha$ -elaeosteárico (18:3 9c,11t,13t) | <i>Aleurites fordii</i> (tung oil tree)                                 |
| 12-hidroxi-cis-9-octadecenóico                     | ricinoléico (18:1 9c, 12-OH)              | mamona                                                                  |
| cis-9-eicosenóico                                  | gadoléico (20:1 9c)                       | óleo de peixe                                                           |
| cis-11-eicosenóico                                 | (20:1 11c)                                | colza                                                                   |
| cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-eicosatetranóico         | araquidônico (20:4 5c,8c,11c,14c)         | gordura animal, óleo de peixe                                           |
| cis,cis,cis,cis,cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico | (20:5 5c,8c,11c,14c,17c)                  | óleo de peixe                                                           |
| docosanóico                                        | behênico (22:0)                           | óleo de peixe                                                           |
| cis-11-docosenóico                                 | cetoléico (22:1 11c)                      |                                                                         |
| cis-13-docosenóico                                 | erúcico (22:1 13c)                        | colza                                                                   |

\*  
 ↓ Número de átomos de carbono  
 ↓ Posições das ligações duplas  
 18:2 9c, 12c  
 ↑ Estereoquímica da dupla ligação  
 (c = cis/Z; t = trans/E)  
 ↑ Número de ligações duplas

**Tabela 2.** Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras <sup>[6]</sup>.

| Óleo ou Gordura | Composição em ácidos graxos (% em massa) |         |         |         |         |         |         | Outros ácidos graxos (%)                                                             |
|-----------------|------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | 12:0                                     | 14:0    | 16:0    | 18:0    | 18:1    | 18:2    | 18:3    |                                                                                      |
| babaçu          | 44-45                                    | 15-16,5 | 5,8-8,5 | 2,5-5,5 | 12-16   | 1,4-2,8 | —       | 8:0 (4,1-4,8);<br>10:0 (6,6-7,8)                                                     |
| mamona          | —                                        | —       | 0,8-1,1 | 0,7-1,0 | 2,0-3,3 | 4,1-4,7 | 0,5-0,7 | Ricínoléico(89);<br>20:1 (0,5)<br>Dihidroxiesteárico<br>(0,6-1,1);<br>20:1 (0,3-0,8) |
| coco            | 44-51                                    | 13-18,5 | 7,5-11  | 1-3     | 5-8,2   | 1,0-2,6 | —       | 8:0 (7,8-9,5);<br>10:0 (4,5-9,7)                                                     |
| milho           | —                                        | —       | 7       | 3       | 43      | 39      | —       | —                                                                                    |
| algodão         | —                                        | 1,5     | 22      | 5       | 19      | 50      | —       | —                                                                                    |
| linhaça         | —                                        | -       | 6       | 4       | 13-37   | 5-23    | 26-58   | —                                                                                    |
| oliva           | —                                        | 1,3     | 7-16    | 1,4-3,3 | 64-84   | 4-15    | —       | —                                                                                    |
| dendê           | —                                        | 0,6-2,4 | 32-45   | 4,0-6,3 | 38-53   | 6-12    | —       | 8:0 (2,7-4,3);<br>10:0 (3-7)                                                         |
| palmiste        | 47-52                                    | 14-17,5 | 6,5-8,8 | 1,0-2,5 | 10-18   | 0,7-1,3 | —       | —                                                                                    |
| amendoim        | —                                        | 0,5     | 6-11,4  | 3-6     | 42,3-61 | 13-33,5 | —       | 20:0 (1,5);<br>22:0 (3-3,5)                                                          |
| colza           | —                                        | 1,5     | 1-4,7   | 1,0-3,5 | 13-38   | 9,5-22  | 1-10    | 22:1 (40-60)                                                                         |
| gergelim        | —                                        | —       | 7,2-7,7 | 7,2-7,7 | 35-36   | 35-48   | —       | —                                                                                    |
| soja            | —                                        | —       | 2,3-11  | 2,4-6   | 23,5-31 | 49-51,5 | 2-10,5  | —                                                                                    |
| girassol        | —                                        | —       | 3,6-6,5 | 1,3-3   | 14-43   | 44-68   | —       | —                                                                                    |
| manteiga        | 3                                        | 10      | 25      | 11      | 28,5    | 2,5     | —       | 4:0 (4); 6:0 (2);<br>8:0 (1);<br>10:0 (2,5)                                          |
| sebo            | —                                        | 3-6     | 25-37   | 14-29   | 26-50   | 1-2,5   | —       | —                                                                                    |
| sardinha        | —                                        | 8       | 16      | 2-4     | 10-15   | 1       | —       | 16:1 (9);20:1 (5);<br>20:5 (12-17);<br>22:1 (4); 22:5 (3);<br>22:6 (12)              |

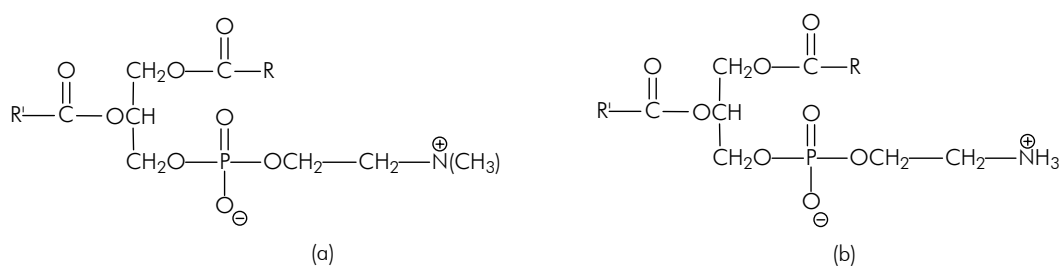
Em uma primeira análise, óleos e gorduras podem ser considerados derivados da glicose. Durante um dos estágios do metabolismo de carboidratos, conhecido como glicólise, a glicose é convertida em lactato, sendo o piruvato um intermediário nesta transformação. Esta reação está associada com a produção e o armazenamento de energia nos organismos vivos. Entretanto, uma fração significativa do piruvato é convertida em acetato, material utilizado na biossíntese de substâncias mais complexas, especialmente de lipídeos.

No decorrer da biossíntese de um ácido graxo, o aumento na cadeia carbônica ocorre através da inserção de grupos acetil pela ação da enzima a acetil Co-A, ou seja, o aumento da cadeia ocorre pelo acréscimo de pares de átomos de carbono <sup>[7]</sup>. Por este motivo, os ácidos graxos naturais com números ímpares aparecem em quantidade traço na maioria dos óleos vegetais.

Além dos triglicerídeos, que compõem mais de 95 % dos óleos vegetais, freqüentemente são encontradas quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróides e tocoferóis <sup>[6]</sup>. A maior parte destes componentes é removida durante o processamento dos óleos vegetais e alguns deles possuem valor comercial.

Os ácidos graxos livres são formados pela hidrólise de triglicerídeos catalisada por algumas enzimas e por calor. A formação de ácidos graxos é mais acentuada quando as sementes permanecem expostas às intempéries antes de serem processadas. Muitos produtores de óleos vegetais tentam prevenir a formação de ácidos graxos livres, pois certas penalidades podem ser imputadas se esses compostos estiverem presentes em quantidades apreciáveis no produto final <sup>[8]</sup>.

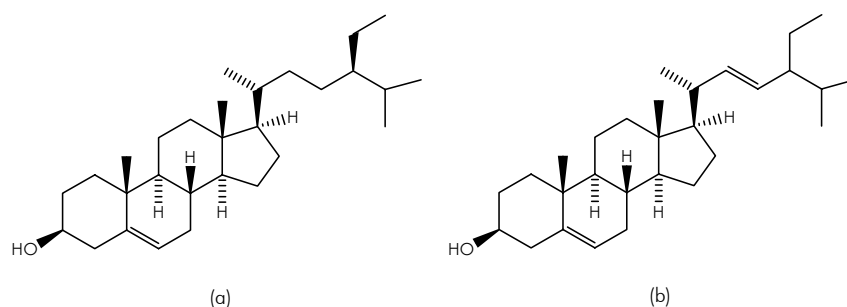
Fosfolipídeos (Figura 3) de muitos tipos compõem de 0,5 a 3 % da maioria dos óleos vegetais crus. Estes compostos são removidos durante o processo de degomagem e recuperados como um subproduto bruto, conhecido como lecitina — uma mistura de fosfolipídios e triglicerídeos com propriedades tensoativas interessantes. Os fosfolipídeos são utilizados pelas indústrias alimentícias e de tintas, em aplicações que requerem a presença de um emulsificante lipossolúvel <sup>[9]</sup>.



**Figura 3.** Fórmula estrutural de fosfolipídeos: (a) fosfatidilcolina e (b) cefalina. R representa a cadeia de um ácido graxo.

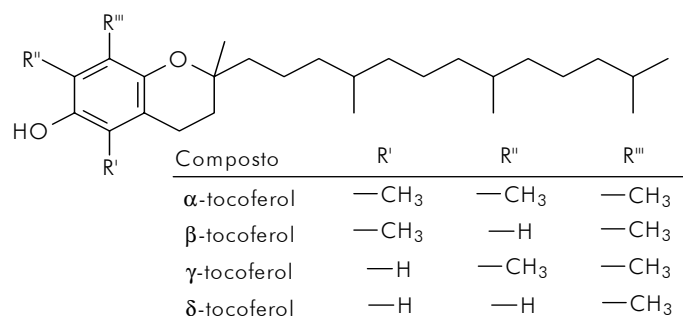
A maior parte da matéria insaponificável dos óleos vegetais é constituída de esteróides (Figura 4). Em geral, os óleos vegetais contêm de 1000 a 5000 ppm desses

compostos, presentes na forma de esteróis livres ou de ésteres graxos. Os principais fitoesteróides são o sistoesterol e o estigmasterol e, dependendo da origem do óleo, outros esteróides podem estar presentes. O padrão de esteróis pode ser um indicativo de adulteração de um óleo com outro <sup>[10]</sup>. Os esteróides têm pouca importância na tecnologia de óleos e gorduras e normalmente são removidos nas etapas de refino e desodorização. A mistura de esteróis bruta recuperada nesse processo pode ser utilizada como matéria prima para cosméticos, fármacos e alimentos <sup>[11]</sup>.



**Figura 4.** Esteróides encontrados em óleos vegetais: (a)  $\beta$ -sistoesterol e (b) estigmasterol.

Os antioxidantes mais comuns em óleos vegetais são os tocoferóis (vitamina E ativa, Figura 5). Estes derivados do 6-cromanol não são sintetizados por mamíferos e tendem a proteger óleos com alto grau de insaturação através da inibição do processo de auto-oxidação (Seção 1.3.6), que leva ao surgimento de ranço <sup>[12]</sup>. Estes compostos podem ser encontrados em óleos vegetais na faixa de 20 a 1000 ppm.



**Figura 5.** Tocoferóis encontrados em óleos vegetais.

Outros componentes que agem como antioxidantes são o sesamol (esteróide encontrado no óleo de gergelim), a lecitina e o gossipol (um pigmento fenólico encontrado na semente de algodão) <sup>[13]</sup>.

Outros compostos minoritários encontrados em óleos vegetais são pigmentos, ceras (ésteres derivados de álcoois de cadeia longa e ácidos graxos), hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos, mono- e diglicerídeos, glico e lipoproteínas, éteres e carboidratos.

Os carotenóides são os principais pigmentos presentes em óleos vegetais. O óleo de dendê, por exemplo, apresenta uma coloração vermelho-alaranjada pelo fato de conter até 0,2 % de  $\beta$ -caroteno em sua composição. Diversas sementes oleaginosas, especialmente se estiverem imaturas, também apresentam níveis significativos de clorofilas, que conferem uma coloração esverdeada ao óleo <sup>[14]</sup>. Alguns compostos fenólicos dão coloração intensa ao óleo de semente de algodão. A maior parte dos pigmentos pode ser removida através de um tratamento alcalino, bem como nas etapas de clareamento (*bleaching*). Poucos pigmentos são de difícil remoção e, em geral, resultam de um refino inadequado do óleo (oxidação e aquecimento excessivo). Os pigmentos carotenóides são removidos principalmente por tratamento oxidativo, térmico ou luminoso. A oxidação de tocoferóis leva à formação de quininas, resultando no escurecimento do óleo.

As ceras presentes em algumas sementes podem ser problemáticas e são removidas para prevenir turbidez no produto final. As cetonas e aldeídos em geral surgem devido a danos oxidativos sofridos pelo óleo e podem causar alterações no sabor e odor. Os mono- e diglicerídeos resultam da hidrólise parcial da matéria-prima, mas não afetam significativamente a qualidade do produto final. Os hidrocarbonetos podem estar presentes em quantidades muito pequenas e, em geral, são apenas objetos de curiosidade analítica.

## 1.2. Aspectos gerais de alguns óleos vegetais

Os óleos de plantas como soja, dendê (palma), colza e girassol estão entre as fontes mais importantes de lipídeos, considerando as quantidades envolvidas – óleos vegetais constituem por volta de 80% da produção total de óleos comestíveis e gorduras. A Tabela 3 resume dados sobre produção anual e estimativas para os 13 óleos mais comercializados <sup>[15]</sup>.

**Tabela 3.** Produção Anual Média e Previsões (em 10<sup>6</sup> ton) para os 13 óleos mais comercializados no mundo\*.

|               | 1986 – 1990 | 1993 - 1997 | 2008 - 2012 |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Soja          | 15,3 (20,2) | 17,9 (19,8) | 25,1 (18,9) |
| Dendê (palma) | 9,1 (12,0)  | 15,3 (16,9) | 29,8 (22,6) |
| Canola        | 7,5 (9,9)   | 10,1 (11,2) | 15,6 (11,8) |
| Girassol      | 7,3 (9,7)   | 7,0 (7,7)   | 8,1 (6,1)   |
| Algodão       | 3,6 (4,8)   | 4,2 (4,6)   | 5,9 (4,5)   |
| Amendoim      | 3,7 (4,9)   | 4,2 (4,6)   | 5,7 (4,3)   |
| Palmiste      | 1,2 (1,6)   | 2,0 (2,2)   | 3,5 (2,6)   |
| Coco          | 3,0 (4,0)   | 3,0 (3,3)   | 3,3 (2,5)   |
| Milho         | 1,3 (1,7)   | 1,7 (1,9)   | 2,7 (2,0)   |
| Oliva         | 1,9 (2,5)   | 2,0 (2,2)   | 2,1 (1,6)   |
| Gergelim      | 0,66 (0,9)  | 0,71 (0,8)  | 0,94 (0,7)  |
| Linhaça       | 0,72 (1,0)  | 0,64 (0,7)  | 0,88 (0,7)  |
| Mamona        | 0,38 (0,5)  | 0,45 (0,5)  | 0,55 (0,4)  |

\*os números entre parênteses representam a porcentagem em relação à produção total

Em anos recentes, a produção mundial de óleos vegetais tem crescido na taxa de 2 % ao ano. Em 2001, por exemplo, foram produzidas aproximadamente 115 milhões de toneladas de gorduras e óleos <sup>[16]</sup>. Deste total, 86 % foram utilizados para consumo humano e animal e os 14 % restantes ficaram disponíveis como insumo para a indústria química.

Novas técnicas de melhoramento genético e de biotecnologia permitem certa modulação no grau de insaturação dos óleos vegetais, o que ocorre na prática com variedades de soja <sup>[17]</sup>, colza <sup>[3,18]</sup> e girassol <sup>[28]</sup>, entre outras oleaginosas <sup>[19]</sup>. Essa

modulação no grau de insaturação abre um leque de oportunidades para a produção de óleos vegetais “sob medida” para aplicações específicas.

Outro aspecto interessante em relação a novos tipos de óleos vegetais é a recente introdução, ainda que modesta, de culturas como *Vernonia galamensis* e *Euphorbia lagascae*. Estas espécies produzem óleos naturalmente epoxidados, ricos em ácido vernólico (18:1 9c, 12,13-epóxi), que podem ser utilizados sem qualquer modificação como solventes reativos para tintas, aditivos para cloreto de polivinila (PVC), além de oferecerem novos sítios reacionais para a criação de produtos oleoquímicos inéditos <sup>[20]</sup>.

A origem, características e aplicações de alguns óleos vegetais com importância industrial são brevemente descritas a seguir:

### 1.2.1. Óleo de soja

O óleo de soja é extraído das sementes da espécie *Glycine maxima*, a planta mais utilizada na produção de óleos. O conteúdo de óleo nas sementes varia entre 17 e 20%. O domínio da soja no comércio mundial de óleos vegetais acontece devido às características agronômicas favoráveis, retorno financeiro razoável para agricultores e processadores e às safras confiáveis a preços competitivos. O preço médio da tonelada de óleo de soja em 2005 foi de US\$ 545 <sup>[[21]</sup>.

O óleo de soja apresenta em média 4,6 ligações duplas por molécula de triglicerídeo <sup>[22]</sup> e essa característica o torna um substrato interessante em várias aplicações industriais (tintas, vernizes, solventes, resinas, plásticos e materiais para escrita e impressão).

Dependendo do produto final, a maioria dos óleos pode ser substituída pelo óleo de soja. Artigos recentes investigaram a utilização de óleo de soja na produção de plastificantes <sup>[23,24]</sup>, poliuretanas rígidas <sup>[22]</sup>, lubrificantes <sup>[25,26]</sup>, revestimentos <sup>[27]</sup>, compósitos <sup>[28-30]</sup>, combustíveis <sup>[31]</sup> e polímeros biodegradáveis (poli-hidroxi-alcanoatos) <sup>[32]</sup>.



Um poliol derivado de óleo de soja – SoyOyl™ (Urethane Soy Systems Co.) – é usado na fabricação de poliuretanas flexíveis e rígidas para painéis e assentos de automóveis e máquinas agrícolas. A Dow Chemical desenvolveu uma linha de polímeros baseados em óleo de soja (BioBalance), utilizados para a produção de mantas-base de carpetes <sup>[33]</sup>.

### 1.2.2. Óleo de dendê (palma)

O óleo de dendê ocupa o segundo lugar em relação à produção mundial, devendo suplantar o de soja nos próximos anos <sup>[15]</sup>. Este óleo é extraído do dendezeiro (*Elaeis guineensis*), palmeira de origem africana com bom desenvolvimento em regiões tropicais. O fruto do dendê produz dois tipos de óleo. Um deles é o óleo de dendê (*palm oil*), extraído da parte externa do fruto. Já o caroço rende o óleo de palmiste (*palm kernel oil*), que apresenta características similares às dos óleos de coco e de babaçu (óleos láuricos) <sup>[34]</sup>. O preço médio da tonelada de óleo de dendê ficou em US\$ 407 em 2005 <sup>[21]</sup>.

Além de ser uma cultura perene, o dendezeiro é a planta que apresenta a maior produtividade de óleo por área cultivada, em média 10 vezes mais que a soja, chegando a oito toneladas por hectare a cada ano <sup>[35]</sup>. Graças ao baixo custo de produção e boa qualidade, seus óleos são muito solicitados como matéria-prima para as indústrias alimentícias, oleoquímicas, farmacêuticas, de sabões, velas e cosméticos <sup>[36]</sup>.

### 1.2.3. Óleo de colza

Derivado das sementes da *Brassica napus*, o óleo de colza (*rapeseed oil*) é a terceira maior fonte de óleos vegetais. Em 2000, a produção de óleo de colza foi de 14,4 milhões de toneladas, produzidas principalmente na China (32 %), União Européia (25 %), Índia (12 %), Canadá (9 %), Japão (6 %) e Leste Europeu (5 %) <sup>[37]</sup>. Em 2005, a tonelada de óleo de colza foi vendida por US\$ 670 <sup>[21]</sup>.

Nos últimos anos houve um crescimento na produção de colza devido à introdução de uma variedade alimentícia (canola), que apresenta baixo conteúdo de ácido erúico e glucosinolatos – compostos que apresentam toxicidade para mamíferos. Para uso industrial, algumas variedades chegam a produzir um óleo contendo 45 % de ácido erúico. O óleo de colza é utilizado principalmente como insumo para a produção de biodiesel em países da Europa Ocidental, além surfactantes, lubrificantes <sup>[38]</sup> e aditivos para plásticos <sup>[39]</sup>.

#### 1.2.4. Óleo de girassol

Proveniente das sementes da *Helianthus annuus*, o óleo de girassol é o quarto mais produzido mundialmente. O aumento em sua produção se deve principalmente às características agronômicas favoráveis da planta, bons preços internacionais (US\$ 1163/ton em 2005 <sup>[21]</sup>) e ao aumento na demanda por óleos insaturados. A alta digestibilidade e o elevado conteúdo de tocoferóis tornaram este óleo popular no setor de alimentos saudáveis. O óleo de girassol é utilizado em produtos alimentícios como margarina e molhos para salada.

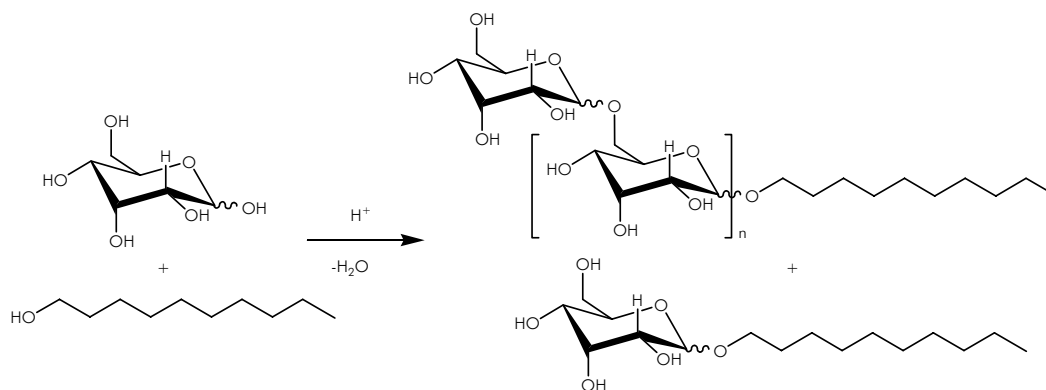
Empresas de biotecnologia recentemente desenvolveram, através de melhoramento, variedades que produzem um óleo de girassol com teores de ácido oléico de até 90 %. Esses óleos apresentam uma maior estabilidade termo-oxidativa quando comparados com os óleos comuns, que torna possível sua utilização direta como lubrificante <sup>[40]</sup>.

#### 1.2.5. Óleo de coco

Produto vital na economia de vários países da Ásia e Oceania, o óleo de coco é derivado da palmeira *Cocos nucifera*. Vendido em 2005 por US\$ 617/ton <sup>[21]</sup>, este óleo apresenta elevado conteúdo de ácidos graxos saturados de cadeia média, especialmente os ácidos láurico (12:0) e mirístico (14:0), que encontram aplicação em alimentos, na produção de cosméticos <sup>[41]</sup>, surfactantes <sup>[42]</sup> e insumos têxteis <sup>[43]</sup>.

A faixa de ácidos graxos entre C6 e C10 representa aproximadamente 15 % do óleo de coco e, após a conversão em álcoois graxos, são insumos para a produção de plastificantes e ésteres de poliálcool (lubrificantes de alto desempenho) [44].

Os alquil-políglucosídeos (Figura 6) são surfactantes obtidos a partir de carboidratos e álcoois graxos, em especial os derivados de óleo de coco. Esse produto é bastante interessante porque é baseado exclusivamente em fontes renováveis [45].



**Figura 6.** Síntese de alquil-políglucosídeos.

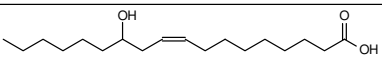
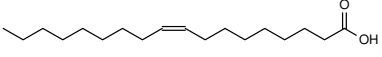
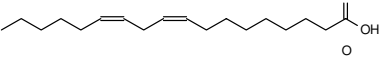
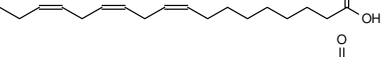
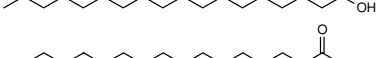
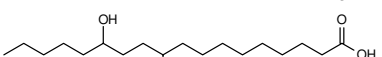
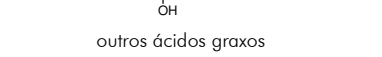
#### 1.2.6. Óleo de mamona

Também conhecido como óleo de castor, o óleo de mamona (Tabela 4) é extraído das sementes da planta *Ricinus communis*, que ocorre principalmente na Índia, China e Brasil. A tonelada de óleo de mamona foi vendida por US\$ 860 em 2005 [21].

A mamona é a única fonte natural de ácidos graxos hidroxilados com 18 átomos de carbono contendo uma dupla ligação – o ácido ricinoléico. Este ácido graxo compõe mais de 85 % dos triglicerídeos presentes, o que confere ao material uniformidade e consistência elevadas.

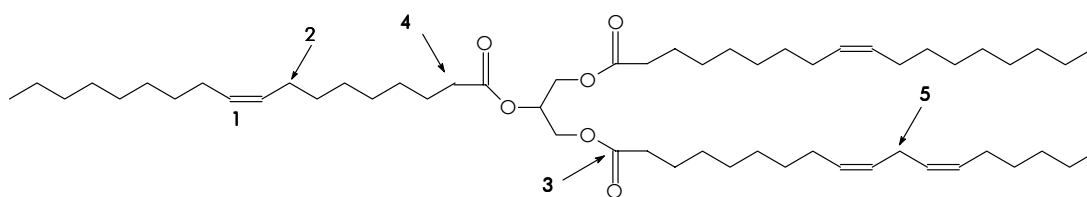
Os grupos hidroxila presentes no óleo de mamona levam a uma combinação única de propriedades físicas como viscosidade e gravidade específica elevadas, solubilidade em álcoois em qualquer proporção e solubilidade moderada em solventes orgânicos alifáticos. A polaridade do grupo hidroxila torna o óleo de mamona compatível com uma ampla variedade de resinas [46] e polímeros [47]. Além disso, este óleo pode ser utilizado como lubrificante [48] e na dispersão de corantes, pigmentos e cargas.

**Tabela 4.** Composição em ácidos graxos do óleo de mamona.

|                           | Ácido graxo                                                                       | % em massa |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| ácido ricinoléico         |  | 85 - 90 %  |
| ácido oléico              |  | 4 - 5 %    |
| ácido linoléico           |  | 4 - 5 %    |
| ácido linolénico          |  | c.a. 0,3 % |
| ácido esteárico           |  | 1 - 2 %    |
| ácido palmítico           |  | 1 - 2 %    |
| ácido di-hidroxiesteárico |  | 0,7%       |
|                           | outros ácidos graxos                                                              | < 1 %      |

### 1.3. Modificação de óleos vegetais

Os triglicerídeos presentes em óleos vegetais contêm muitos pontos suscetíveis a reações químicas (Figura 7). Tais sítios podem ser modificados no sentido de introduzir grupos nos triglicerídeos, utilizando um arcabouço químico semelhante ao aplicado nas sínteses com derivados de petróleo.



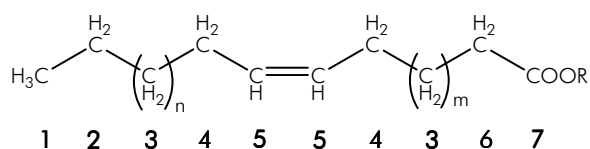
**Figura 7.** Diagrama de uma molécula de triglicerídeo. As funcionalidades são mostradas com os números correspondentes: (1) dupla ligação; (2) carbono alílico; (3) grupo éster; (4) carbono  $\alpha$  e (5) carbono dialílico.

A intenção neste tópico é fornecer alguns exemplos de diferentes reações que podem ser empregadas na modificação de óleos vegetais para a obtenção de produtos com propriedades e finalidades específicas. Tais informações representam uma pequena

parcela das possíveis transformações de óleos vegetais e não há a intenção de descrever todas as reações que podem ser aplicadas a esses compostos. Para melhor estruturar este conteúdo, as reações foram classificadas em três categorias: reações na cadeia hidrocarbônica, reações no grupo carbonílico e reações nas duplas ligações.

### 1.3.1. Reações na cadeia alquílica

A Figura 8 mostra uma representação de um lipídeo, indicando os centros reativos na cadeia. Os números indicam os diferentes tipos de átomos de carbono presentes.



**Figura 8.** Representação genérica da cadeia alquílica de um lipídeo.

O grupo metílico terminal (grupo **1**), também conhecido como  $\omega$ , apresenta a maior energia de dissociação para a ligação C–H. Por outro lado, é o grupo com menor impedimento estérico para eventuais reações. Até o momento, a única maneira para ativar seletivamente essa posição envolve a utilização de reações enzimáticas. Yi e Rehm<sup>[49]</sup> converteram ácido oléico no respectivo ácido dicarboxílico na presença do fungo *Candida tropicalis*, atingindo rendimentos de 23 a 50 %.

O grupo vizinho à metila terminal (grupo **2**) pode sofrer substituições, especialmente halogenações. Konem e colaboradores<sup>[50]</sup> demonstram que a seletividade nessa posição pode ser melhorada utilizando n-cloroaminas e ácido sulfúrico concentrado, na presença de íons metálicos, como  $\text{Fe}^{2+}$ .

As posições saturadas na cadeia carbônica, grupos **3**, em teoria possibilitam todas as típicas reações de substituição realizadas em parafinas. Entretanto, os grupos mais próximos da carboxila estão sujeitos a maior impedimento estérico e efeito eletrônico. Para as outras posições, as reações de substituição rendem produtos segundo uma distribuição estatística<sup>[51]</sup>.

As posições alílicas (grupo 4) podem ser convertidas através de reações de substituição como halogenação <sup>[52]</sup>, hidroxilação <sup>[53]</sup> e hidroperoxidação <sup>[54]</sup>. Esta última reação, responsável pela degradação oxidativa de óleos vegetais e pela formação de filmes (polimerização) em óleos secantes, é discutida mais detalhadamente na Seção 1.3.6.

O grupo  $\alpha$ -metilênico (grupo 6) é ativado pelo grupo carboxílico vizinho. Deste modo, é possível realizar diversas modificações seletivas neste grupo, como  $\alpha$ -sulfonação <sup>[55]</sup>,  $\alpha$ -halogenação <sup>[56]</sup>, alquilação <sup>[57]</sup>, acilação <sup>[58]</sup> e adição de grupos carbonílicos.

### 1.3.2. Reações envolvendo o grupo carboxílico

#### 1.3.2.1. Hidrólise, esterificação, alcoólise e glicerólise

As reações que convertem ácidos em ésteres ou vice-versa e as que envolvem a troca de fragmentos alcóxido estão entre as mais amplamente utilizadas na química de lipídeos (Figura 9). Elas encontram aplicações desde a preparação em micro-escala de ésteres metílicos para análises cromatográficas até a produção industrial de compostos oleoquímicos e biodiesel.



**Figura 9.** Reações envolvendo o grupo carboxílico: (1) hidrólise, (2) esterificação, (3) alcoólise e (4) glicerólise. RCOOR pode ser um triglicerídeo (MG: monoglicerídeo; DG: diglicerídeo; TG: triglicerídeo).

As trocas dos grupos ligados às carboxilas dos compostos graxos são reações de equilíbrio, nas quais se emprega um excesso de um dos reagentes ou faz-se remoção de um dos produtos. Nestas reações, muitas vezes utiliza-se um catalisador, que pode ser um ácido, uma base ou uma enzima lipolítica. Os ácidos e ésteres graxos produzidos são precursores para grande parte a produção oleoquímica.

Como as matérias-primas para a produção de ácidos e ésteres graxos são os óleos e as gorduras, o glicerol é obtido como um valioso co-produto. Rotas reacionais que envolvam uma recuperação eficiente do glicerol são necessárias para maximizar os lucros na produção em larga escala.

A hidrólise pode ser catalisada por ácidos, bases e lipases. A reação também pode ser realizada na ausência de catalisadores, utilizando apenas água em temperatura e pressão adequadas (250 °C; 20-40 bar) <sup>[59]</sup>. Em laboratório, a hidrólise alcalina pode ser conduzida com um leve excesso do álcali e refluxo. Os ácidos graxos são recuperados após acidificação. Esse método ainda é bastante utilizado nos casos em que os óleos contêm ácidos graxos sensíveis a temperaturas elevadas <sup>[62]</sup>.

Ácidos graxos podem ser convertidos em ésteres pela reação com um excesso de álcool na presença de um catalisador ácido ou de uma lipase. Em escala laboratorial, ácidos como trifluoroacético, sulfúrico, HCl anidro em metanol são comumente usados como catalisadores. Em determinadas situações, é conveniente utilizar derivados de ácidos graxos mais reativos, como cloretos de ácidos e anidridos. Reações envolvendo diazometano ou trimetilsilil-diazometano são outras possibilidades de promover a esterificação.

A alcoólise de triglicerídeos é utilizada na preparação de ésteres alquílicos e é freqüentemente chamada de transesterificação. Esta reação pode ser catalisada por ácidos ou bases, e é utilizada na preparação de ésteres metílicos para a análise da distribuição graxa de óleos vegetais e na produção de biodiesel.

A glicerólise, tratamento de triglicerídeos com glicerol na presença de um catalisador básico (hidróxido ou metóxido de sódio), é utilizada para a produção de mono- e diglicerídeos em escala industrial. Os monoglicerídeos podem ser isolados através de destilação molecular, que leva a um produto com pureza de 90 a 95 %, amplamente utilizado como agente emulsificante em diversos setores industriais.

### 1.3.2.2. Hidrogenação sob alta pressão

A hidrogenação de óleos vegetais e derivados sob alta pressão leva à formação de álcoois graxos. Estas reações são conduzidas em temperaturas entre 200 e 250 °C e pressões de hidrogênio de 250 a 300 bar, na presença de catalisadores sólidos, baseados em Cu ou Zn. Catalisadores à base de zinco são capazes de promover a redução a álcoois graxos sem hidrogenar as ligações duplas <sup>[60]</sup>.

As matérias-primas preferidas para a produção de álcoois graxos são os ésteres metílicos graxos. Os ácidos graxos são corrosivos e necessitam de condições mais drásticas para serem convertidos, ocasionando a formação de subprodutos. A utilização direta do óleo vegetal leva à perda de glicerol, que é parcialmente transformado em propanodiol e propanol, além aumentar a competição pelos sítios ativos do catalisador.

### 1.3.3. Reações nas posições insaturadas

As duplas ligações nas cadeias dos compostos oleoquímicos apresentam potencial para modificação tão grande quanto o mostrado pelas olefinas petroquímicas. Em relação aos processos industriais, as modificações químicas nas insaturações são as mais realizadas depois das reações envolvendo o grupo carboxílico. As reações mais comuns são epoxidação e hidrogenação e, em menor extensão, isomerização, clivagem oxidativa e metátese. Essas reações são brevemente discutidas a seguir. Epoxidação e a subsequente reação de abertura dos epóxidos com nucleófilos são discutidas nas seções 1.3.4 e 1.3.5.

#### 1.3.3.1. Isomerização e conjugação

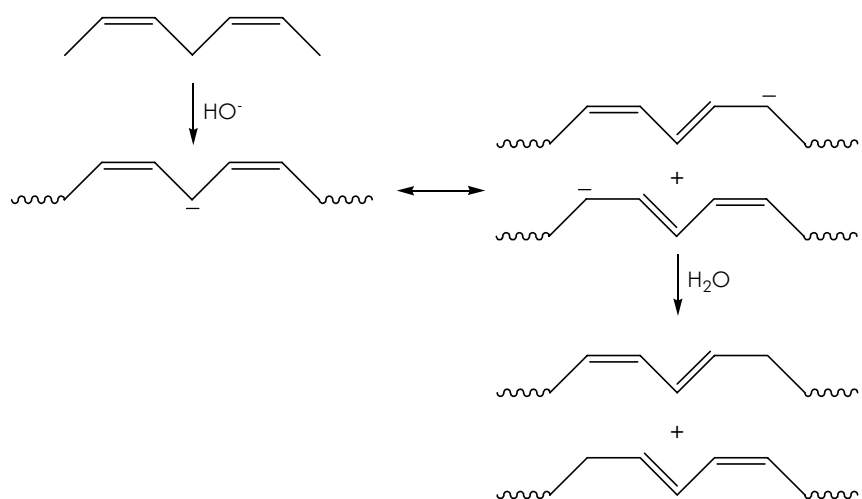
A isomerização *cis/trans* das duplas ligações converte os isômeros *cis* – menos estáveis termodinamicamente – em isômeros *trans*. Esta transformação proporciona alterações importantes nas propriedades físico-químicas <sup>[15]</sup>. O ácido oléico (18:1 9c), por exemplo, tem ponto de fusão de 14 °C. Já seu isômero *trans*, o ácido elaídico (18:1 9t), apresenta um ponto de fusão de 44 °C. A isomerização *cis-trans* ocorre através da



adição reversível de radicais, em especial os que contêm enxofre <sup>[61]</sup>. Este tipo de reação também pode acontecer durante o processo de hidrogenação parcial de óleos insaturados <sup>[62]</sup>.

A conjugação de duplas ligações é um tipo de isomerização no qual olequímicos poli-insaturados, que apresentam duplas ligações isoladas, podem ser convertidos em compostos com duplas ligações conjugadas, com maior estabilidade termodinâmica.

O uso de álcalis e aquecimento produz óleos secantes conjugados para tintas e vernizes (Figura 10).



**Figura 10.** Conjugação de ligações duplas isoladas.

A mudança na posição da dupla ligação em ácidos ou ésteres graxos mono-insaturados pode ser promovida com catalisadores ácidos, como montmorilonita, ácido fosfórico suportado e ácido perclórico <sup>[63]</sup>. O sistema catalítico homogêneo  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]/(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}/\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  estudado por Larock *et al.* <sup>[64]</sup> mostrou-se eficiente na conjugação de ácido linoléico e produziu óleo de soja conjugado com rendimentos elevados.

### 1.3.3.2. Hidrogenação

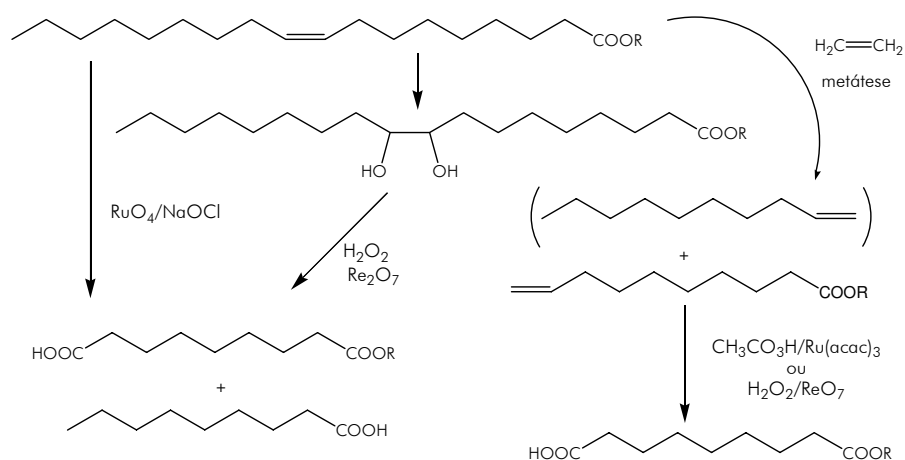
A hidrogenação de duplas ligações em óleos insaturados é conduzida em larga escala há bastante tempo <sup>[65]</sup> e ainda é muito utilizada na produção de margarina. Esta transformação reduz o conteúdo de ácidos poli-insaturados e aumenta a proporção de ácidos mono-insaturados, melhorando a estabilidade e a coloração, além de levar a um aumento no ponto de fusão. A hidrogenação de duplas ligações em óleos vegetais pode ser catalisada por metais como Co, Ni, Cu, Ru, Pd e Pt <sup>[66]</sup>.

### 1.3.3.3. Clivagem oxidativa

Diversos agentes oxidantes podem clivar as duplas ligações presentes em óleos vegetais, levando à formação de ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois.

A ozonólise é a única reação de clivagem oxidativa aplicada industrialmente. Através dessa reação, ácido oléico é convertido em ácido azeláico (ácido nonano-1,9-dióico) e pelargônico (ácido nonanóico) <sup>[67]</sup>. O processo não utiliza catalisadores e requer a geração contínua de ozônio *in situ*, o que implica na necessidade de instalações sofisticadas.

Há grande interesse em se encontrar rotas catalíticas alternativas, que utilizem um oxidante mais seguro (Figura 11). Na presença de NaOCl, o óxido de rutênio ( $\text{RuO}_4$ ) catalisa a clivagem oxidativa de ácido oléico para formar ácido pelargônico e ácido azeláico <sup>[68]</sup>. A reação ocorre com eficiência, porém, produz sais halogenados como subprodutos, fato que inviabiliza a produção em larga escala.



**Figura 11.** Rotas alternativas para a clivagem oxidativa de oleoquímicos.

A clivagem oxidativa de olefinas internas com ácido peracético, em presença de catalisadores baseados em rutênio, leva a rendimentos moderados (50 a 60 %). O mesmo é observado para catalisadores à base de Re, W e Mo. Acetilacetonato de rutênio(III) com ácido peracético, bem como  $\text{Re}_2\text{O}_7$  com peróxido de hidrogênio, levam a rendimentos moderados em reações com olefinas internas, mas são capazes de atingir conversões de ~80 % com olefinas terminais.

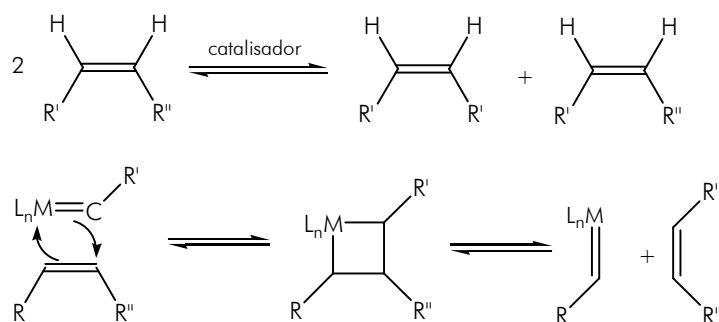
Olefinas terminais podem ser produzidas a partir de ésteres e ácidos graxos através de metátese com etileno (Seção 1.3.3.5). Tais olefinas podem ser convertidas em ácidos di-carboxílicos, sem a concomitante produção de ácidos monobásicos.

Dióis produzidos por hidroxilação podem ser clivados por  $\text{Re}_2\text{O}_7$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , produzindo ácidos mono e dicarboxílicos.

Estas reações representam alternativas à ozonólise para a produção de ácidos di-carboxílicos, porém ainda necessitam de otimizações para que possam ser aplicadas industrialmente <sup>[68,69]</sup>.

#### 1.3.3.4. Metátese

A metátese de olefinas (Figura 12) é uma reação catalítica que envolve a troca de grupos ligados às duplas ligações. O mecanismo corresponde a uma cicloadição [2,2] entre um metal de transição alquilideno e a olefina, resultando em um intermediário metalo-ciclobutano <sup>[70]</sup>.



**Figura 12.** Reação de auto-metátese e mecanismo simplificado.

Esta reação é utilizada na indústria petroquímica para a modificação da estrutura de hidrocarbonetos e normalmente é catalisada por  $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  ou  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estes catalisadores são menos ativos quando outros grupos funcionais competem pelos sítios ativos. Para materiais contendo grupos funcionais polares, caso dos derivados de óleos vegetais, os catalisadores heterogêneos são necessários em grandes quantidades (1 mol de catalisador para 150 mol de substrato), tornando o processo inviável em larga escala.

A utilização da metátese para a modificação de compostos graxos tem acompanhado o desenvolvimento dos catalisadores criados por Grubbs e colaboradores<sup>[71-73]</sup>. O catalisador  $(i\text{-PrH}_2)(\text{PCy}_3)(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  ( $i\text{-PrH}_2 = 1,3\text{-bis}(2,6\text{-diisopropilfenil})\text{-}4,5\text{-di-hidroimidazol-2-ilideno}$ ), por exemplo, catalisa a conversão de oleato de metila com eficiência, sob condições reacionais relativamente brandas. Além disso, esses catalisadores não são tão afetados pela presença de água e oxigênio quanto o sistema  $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ <sup>[74,75]</sup>.

#### 1.3.4. Epoxidação de óleos vegetais

Os epóxidos, também conhecidos como oxiranos, são caracterizados pela presença de anéis de três membros formados por unidades C–O–C.

A alta tensão no anel faz com que estes éteres cíclicos sejam bastante reativos. Tais compostos podem ser facilmente convertidos em outros através de um ataque nucleofílico seguido da abertura do anel oxirânico<sup>[76]</sup>.

As reações de epoxidação são estereosseletivas, pois olefinas com substituintes *cis* são transformadas em epóxidos com estrutura também *cis*, o mesmo ocorrendo para compostos com estrutura *trans*. As olefinas internas, como 2-buteno, são epoxidadas mais facilmente que as olefinas terminais<sup>[77]</sup>. Além disso, os epóxidos são precursores atrativos nas sínteses assimétricas, pois podem ser transformados em compostos com dois carbonos quirais em um único passo reacional<sup>[78]</sup>.

Há quatro tecnologias básicas para a produção de epóxidos a partir de olefinas:

- (i) epoxidação a partir de haloidrinas, geralmente com olefinas contendo duplas ligações deficientes em elétrons;
- (ii) epoxidação com oxigênio molecular;
- (iii) epoxidação com ácidos percarboxílicos (reação de Prileschajew), o método mais amplamente utilizado pela indústria, que pode ser catalisado tanto por ácidos quanto por enzimas <sup>[79-82]</sup>;
- (iv) epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos <sup>[83]</sup>.

As haloidrinas são preparadas a partir da adição de ácidos HOX, sendo X um haleto, e subsequente tratamento alcalino, que produz os epóxidos. Este é um sistema com impacto ambiental altamente negativo, porque é caracterizado pela formação de grande quantidade de efluentes halogenados <sup>[84]</sup>.

Nas epoxidações com O<sub>2</sub> catalisadas por compostos que contenham elementos dos grupos IV - VI B observa-se elevada seletividade, porém baixa conversão. Para os elementos dos grupos I, VII e VIII B as epoxidações são mais efetivas e menos seletivas <sup>[85]</sup>. A prata é o único catalisador para a epoxidação heterogênea de etileno com oxigênio molecular. Entretanto, essa reação é restrita a olefinas leves, como etileno, propeno e butadieno, levando a baixos rendimentos quando outras olefinas são empregadas <sup>[86]</sup>.

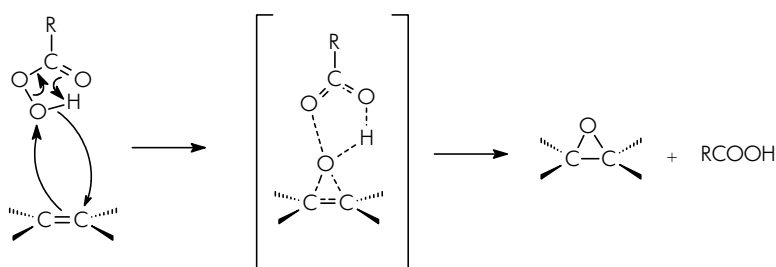
As oxidações em fase líquida com oxigênio molecular geralmente são auto-oxidações radiculares (como explicado na Seção 1.3.6). Nestas reações, os alquil-hidroperóxidos intermediários gerados, bem como radicais alcóxi, reagem indiscriminadamente, limitando este método a substratos simples <sup>[87]</sup>. No caso particular de óleos vegetais, a oxidação com O<sub>2</sub> leva à formação de compostos como cetonas, aldeídos e ácidos dicarboxílicos. Deste modo, o uso de oxigênio molecular em epoxidação de óleos vegetais é inadequado até o momento.

A epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos pode ser catalisada em fase homogênea e heterogênea. Para a epoxidação de oleoquímicos com peróxidos

orgânicos, como *terc*-butil hidroperóxido, foram descritos sistemas catalíticos heterogêneos envolvendo catalisadores baseados em titânio <sup>[88,89]</sup> e molibdênio <sup>[90]</sup>.

O emprego de peróxido de hidrogênio como agente oxidante na epoxidação é atrativo sob os pontos de vista ambiental e econômico <sup>[91]</sup>. O peróxido de hidrogênio é relativamente barato, disponível em grande quantidade e gera água como subproduto de sua decomposição. Diferentes sistemas catalíticos para a epoxidação com peróxido de hidrogênio foram propostos. Dentre os catalisadores descritos estão os baseados em titânio <sup>[92]</sup>, manganês <sup>[93]</sup>, tungstênio <sup>[94,95]</sup> e rênio <sup>[96,97]</sup>, bem como alumina <sup>[170]</sup> isenta de metais de transição.

Em escala laboratorial, a reação de Prileschajew geralmente permite a obtenção de epóxidos graxos com bons rendimentos sem o uso de catalisadores. Industrialmente, porém, a epoxidação com ácidos percarboxílicos (ou perácidos) em geral é catalisada por ácidos minerais, resinas e os ácidos tungstico e molíbdico. O catalisador age na conversão do ácido carboxílico em seu respectivo perácido. Os epóxidos são produzidos através de uma reação estequiométrica entre o perácido formado e a olefina. O mecanismo da epoxidação com perácidos é mostrado na Figura 13. Este ainda é o método mais utilizado pela indústria para a obtenção de epóxidos a partir de substratos com alta massa molar <sup>[98]</sup>.



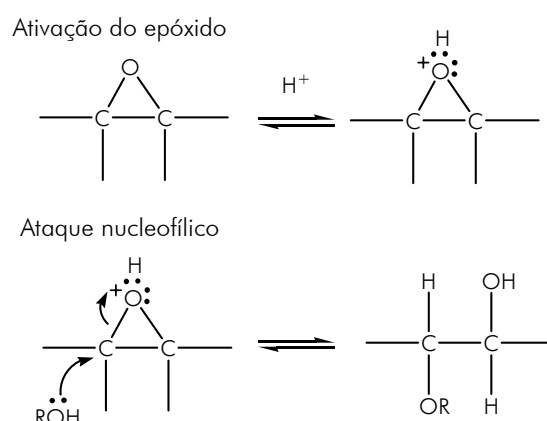
**Figura 13.** Mecanismo da epoxidação de olefinas com ácidos percarboxílicos <sup>[99]</sup>.

Em suma, das abordagens para a epoxidação de óleos vegetais apresentadas, apenas duas – epoxidação com ácidos percarboxílicos e epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos – apresentam potencial para serem exploradas no sentido de se obter processos mais limpos e eficientes para aplicação em larga escala.

### 1.3.5. Reações de abertura de epóxidos graxos

Os epóxidos são altamente suscetíveis a reações de abertura de anel, que ocorrem pela clivagem de uma das ligações entre carbono e oxigênio. Quando um nucleófilo forte é utilizado, o carbono menos impedido sofre o ataque nucleofílico, passando por uma inversão de configuração, segundo um mecanismo  $SN_2$  <sup>[23]</sup>.

Quando se utilizam nucleófilos fracos, como água ou álcoois (Figura 14), sua adição aos epóxidos necessita de pré-ativação. Para tanto, o epóxido pode ser protonado por um ácido de Brønsted e, em seguida, atacado pelo nucleófilo no carbono mais impedido. Há inversão de configuração, em um mecanismo que sugere a formação de um carbocátion.



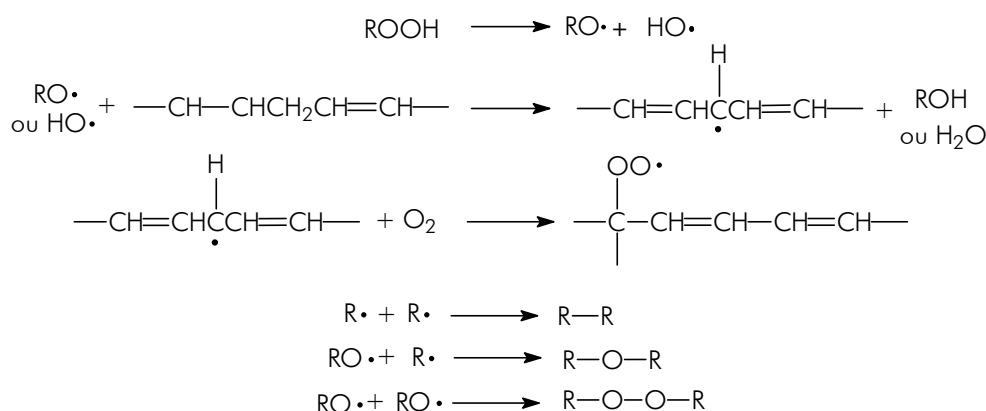
**Figura 14.** Abertura de epóxido com um álcool, catalisada por ácidos.

No caso da abertura de epóxidos graxos com álcoois, os hidroxi-éteres vicinais formados são compostos que possuem estrutura que se assemelha à encontrada nos triglicerídeos do óleo de mamona e podem ser utilizados em aplicações semelhantes – lubrificantes, adesivos, espumas de poliuretana, resinas, etc.

### 1.3.6. Auto-oxidação de óleos vegetais

Um elevado grau de insaturação em óleos vegetais pode ser um fator limitante em diversas aplicações. Isso é válido, por exemplo, para a utilização em alimentos, cosméticos e lubrificantes. Entretanto, em aplicações como resinas *alkyd* e vernizes, nas quais a formação de um filme protetor é necessária, a presença de diversos grupos olefínicos polimerizáveis é uma característica desejável.

Durante o processo de auto-oxidação (Figura 15), os hidroperóxidos naturalmente presentes nos óleos decompõem-se para formar radicais livres. Os radicais gerados reagem com os antioxidantes naturais presentes. Após o consumo dos antioxidantes, os radicais passam a reagir com outros compostos e há uma rápida incorporação de oxigênio com um aumento na massa ao redor de 10% <sup>[100]</sup>.



**Figura 15.** Auto-oxidação de óleos vegetais.

Os átomos de hidrogênio presentes nos grupos metilênicos entre as duplas são bastante suscetíveis à abstração, o que rende um radical livre estabilizado por ressonância. Este radical reage com oxigênio para formar um radical peróxido conjugado. Há muitos produtos possíveis, mas a estrutura mostrada na Figura 15 representa o principal tipo de hidroperóxido formado. Os radicais peróxido podem extrair hidrogênios de outros grupos metilênicos alílicos e formar hidroperóxidos, que



geram novos radicais livres. Assim a reação em cadeia é estabelecida, resultando na autooxidação do óleo. Os radicais livres podem reagir entre si, o que causa reticulação. Parte dos hidroperóxidos é rapidamente decomposta em uma ampla gama de compostos carbonílicos, hidrocarbonetos, entre outros produtos. A auto-oxidação radicalar pode ser interrompida por vários tipos de antioxidantes, que reagem tanto com os radicais peroxila quanto com os radicais alquílicos intermediários <sup>[101]</sup>.

Alguns sais metálicos são capazes de catalisar a formação de filmes em óleo secantes. A formação do filme resulta da decomposição catalítica dos hidroperóxidos. Os sais mais usados são os solúveis em óleo, como os sais de cobalto, manganês, chumbo, zircônio e cálcio derivados dos ácidos 2-etil-hexanóico e naftalênico. Os sais de cobalto e manganês são chamados de secantes de superfície, e catalisam primariamente a secagem na superfície do filme, onde a concentração de oxigênio é maior <sup>[101]</sup>.

Devido ao processo de auto-oxidação de óleos vegetais, a modificação das duplas ligações consiste em uma estratégia interessante para a obtenção de insumos com maior estabilidade.

No caso de produtos como alimentos e cosméticos, há o interesse em que o composto graxo permaneça intacto e, neste caso, é conveniente a utilização de antioxidantes na formulação.

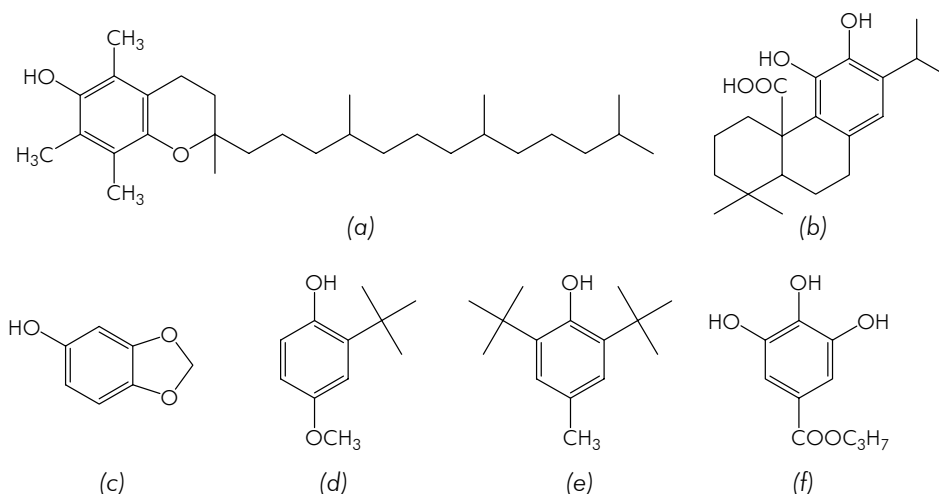
#### **1.3.6.1. Antioxidantes**

Nos últimos 30 anos, um crescente interesse tem sido dado aos lipídeos poli-insaturados, particularmente os óleos provenientes de peixes e sementes de algumas plantas. Estes óleos são ricos em ácidos graxos com 3 a 5 insaturações, que só podem ser obtidos através da ingestão de alimentos. Eles são essenciais para a manutenção dos organismos vivos, pois entram na constituição de membranas que revestem órgãos e músculos <sup>[102]</sup>.

A utilização de óleos insaturados é limitada, pois são altamente sensíveis à oxidação <sup>[103]</sup>. Essa instabilidade pode ser influenciada por muitos fatores, como temperatura, a ação de enzimas e a presença de metais e luz.

Os antioxidantes (Figura 16) ajudam a inibir ou diminuir os danos oxidativos aos triglicerídeos. Grosso modo, o antioxidante age interrompendo a reação em cadeia, na qual o oxigênio ataca as posições alílicas. O antioxidante impede este processo ligando-se aos radicais peróxido formados, antes que eles possam atacar outras espécies químicas e continuar a reação em cadeia <sup>[104]</sup>.

Tradicionalmente, compostos sintéticos como 3-*terc*-butil-4-hidroxianisol (BHA) e 2,6-di-*terc*-butil-4-metil-fenol (BHT) <sup>[105,106]</sup> são utilizados para prevenir a oxidação de produtos que contenham derivados de óleos e gorduras. Apesar destas substâncias também apresentarem atividade antimicrobial e antiviral, seu uso tem se restringido. Na literatura, alguns artigos mostraram que BHT e BHA foram tóxicos para animais de laboratório <sup>[107-109]</sup>.



**Figura 16.** Antioxidantes naturais: (a)  $\alpha$ -tocoferol, (b) ácido canósico e (c) sesamol. Antioxidantes sintéticos: (d) hidroxil-anil butilado (BHA), (e) hidroxil-tolueno butilado (BHT) e (f) propil galato.

A utilização de antioxidantes naturais em formulações que contenham derivados de óleos e gorduras é uma tendência, tanto em laboratórios de pesquisa quanto na indústria. Diversos compostos com comprovada ação antioxidante, como catequina <sup>[110]</sup>, tocoferol (vitamina E) <sup>[111]</sup> e fosfolipídeos <sup>[112]</sup>, bem como extratos de alecrim <sup>[113]</sup> e gengibre <sup>[114]</sup> foram estudados. O interesse por estes antioxidantes naturais continua crescendo, não só porque eles são mais seguros que os sintéticos, mas porque há

evidências de que a ingestão destas substâncias está associada com a diminuição na incidência de doenças associadas com o envelhecimento <sup>[115]</sup>.

Antioxidantes podem agir em sinergismo. Sabe-se, por exemplo, que os tocoferóis oxidados presentes em óleos podem ser regenerados por ácido ascórbico, mantendo baixos os níveis de radicais livres no meio <sup>[62]</sup>.

Dentre os antioxidantes naturais, o ácido ascórbico (vitamina C) é um dos mais empregados pela indústria na estabilização de produtos alimentícios e cosméticos. Entretanto, o ácido ascórbico é bastante hidrofílico (140 g/L a 25 °C) e isso limita sua aplicação em produtos formulados com derivados de óleos e gorduras insaturados. Uma das abordagens para contornar este problema é a utilização de derivados lipofílicos, como os ésteres graxos do ácido ascórbico.

Por possuírem estrutura anfifílica, os ésteres graxos do ácido ascórbico apresentam boa miscibilidade em meios hidrofóbicos. Um dos ésteres de ácido ascórbico disponíveis comercialmente é o palmitato de ascorbila, obtido através da reação entre ácido ascórbico e ácido palmítico em ácido sulfúrico <sup>[116]</sup>.

Outra rota para a obtenção destes produtos envolve sistemas enzimáticos, principalmente lipases extraídas de microorganismos. Embora as reações de esterificação e transesterificação catalisadas por lipases apresentem uma cinética bem mais lenta que a observada com catalisadores convencionais, os produtos são obtidos com bom rendimento e seletividade <sup>[117]</sup>, sob condições bastante brandas e "limpas", aumentando assim sua aplicabilidade para cosméticos e alimentos.

Humeau *et al.* <sup>[118]</sup> estudaram a produção de estéres graxos da vitamina C catalisada pelo preparado enzimático Novozym<sup>®</sup> 435 (lipase B do fungo *Candida antarctica* imobilizada em resina acrílica) <sup>[119,120]</sup>. Rendimentos da ordem de 40 a 47 % foram obtidos utilizando uma razão ácido oléico : ácido ascórbico de 9 : 1.

Otto *et al.* <sup>[121]</sup> estudaram a utilização de ésteres vinílicos graxos saturados como substratos para a obtenção de ésteres graxos do ácido ascórbico catalisada por enzimas. A vantagem nesse caso é que o álcool vinílico produzido tautomeriza-se imediatamente, rendendo acetaldeído. Desta forma, a enzima não pode catalisar a reação contrária e a esterificação ocorre com elevados rendimentos.

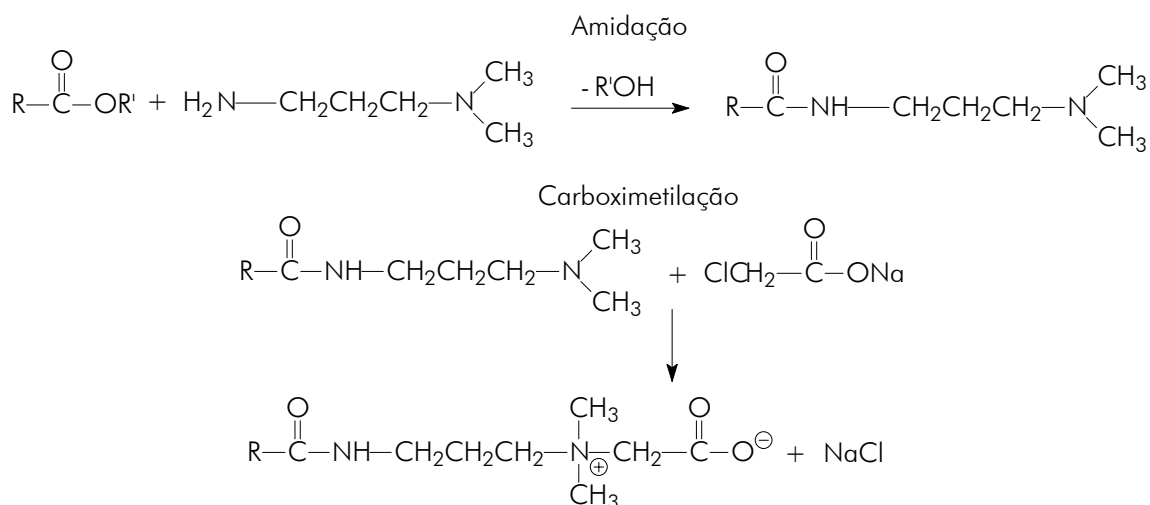
Park e colaboradores <sup>[122]</sup> realizaram a esterificação dos ácidos palmítico e oléico catalisada por Novozym<sup>®</sup> 435 na presença de líquidos iônicos como solventes. Utilizando quantidades estequiométricas dos reagentes, foram obtidos rendimentos de 61 a 65 % em oleato de ascorbila. Os rendimentos satisfatórios obtidos foram justificados em função da boa solubilidade dos reagentes no meio reacional.

### 1.3.7. Surfactantes anfóteros

Quando uma molécula apresenta tanto dissociação catiônica quanto aniônica, ela é chamada de anfotérica ou zwitteriônica. Em geral, a carga positiva é devida a um grupo amônio quaternário e a negativa a um grupo carboxilato. Este é o caso de produtos sintéticos como as betaínas e as sulfo-betaínas, bem como de substâncias naturais como os aminoácidos e os fosfolípídeos. Tais surfactantes são anfóteros em meio neutro ou alcalino e tornam-se catiônicos sob condições ácidas (em valores nos quais o grupo carboxílico presente não seja ionizado).

A amidopropil betaína é a variante mais comum das betaínas. Apesar de ser relativamente mais caro, este tipo de tensoativo apresenta elevada compatibilidade com outras classes de surfactantes e é estável tanto em meios ácidos quanto em básicos (as betaínas geralmente mantêm suas propriedades até mesmo em meio fortemente alcalino). As amidopropil betaínas toleram elevada salinidade, particularmente a presença de cátions divalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e, quando presentes em formulações de produtos de higiene pessoal, mostram baixa irritação aos olhos, pele e mucosas.

A preparação de uma amidopropil betaína (Figura 17) é conduzida em duas etapas, reagindo-se inicialmente uma mistura de ácidos ou ésteres graxos com dimetilaminopropil amina.



**Figura 17.** Síntese de uma amidopropil betaína.

A amidoamina formada é então reagida com ácido cloroacético, ou seu sal sódico, rendendo o produto desejado. O mesmo procedimento pode ser adotado substituindo ésteres metílicos e ácidos graxos por um óleo vegetal, preferencialmente hidrogenado, com elevada composição em componentes saturados.

## 1.4. Catalisadores

Em 1835, Jöns Jacob Von Berzelius definiu catalisador como um composto capaz de aumentar a velocidade de uma reação química, sem que seja consumido no processo. O catalisador afeta apenas a velocidade da reação, sem alterar a termodinâmica e a composição no equilíbrio. A termodinâmica da reação normalmente limita a concentração de um produto desejado e, como o catalisador não a afeta, é inútil pesquisar materiais que melhorem essa situação. Porém, variáveis como temperatura, pressão e composição da mistura de reagentes podem ser otimizadas, no sentido de maximizar a concentração de um dado produto no equilíbrio da reação.

Apesar da grande disponibilidade de novos catalisadores, os esforços para a substituição de bases e ácidos homogêneos por materiais recuperáveis e reutilizáveis ainda estão no início. Isso é válido particularmente para o processamento de insumos

renováveis. Há, portanto, um contínuo interesse no desenvolvimento de catalisadores que sejam altamente estáveis, simples e baratos, que possam ser empregados pela indústria oleoquímica <sup>[123]</sup>.

A seguir são descritos brevemente os catalisadores envolvidos nas reações estudadas neste trabalho.

#### 1.4.1. Lipases

As lipases (triacilglicerol acil-hidrolases, EC 3.1.1.3) são enzimas capazes de hidrolisar lipídeos *in vivo*. A maior parte dessas enzimas tem origem em microorganismos e podem ser suportadas <sup>[124]</sup>. Os biocatalisadores mais utilizados em processos industriais são preparados enzimáticos baseados na lipase B do fungo *Candida antarctica* (CALB). As lipases são utilizadas principalmente em reações como hidrólise, esterificação, troca de ésteres (Seção 1.3.2.1) e, mais recentemente, em epoxidação <sup>[79]</sup>.

A lipase B da *Candida antarctica* (Figura 18) é uma enzima relativamente pequena (apresenta apenas 317 resíduos de aminoácidos e massa molar de 33 kDa). A estrutura da CALB foi determinada por difração de Raios-X em 1994 e os primeiros estudos envolvendo reações com estas enzimas foram publicados em 1998 <sup>[125]</sup>.

Novozym<sup>®</sup> 435 é um preparado enzimático obtido da *Candida antarctica*, pela imobilização da lipase em resina polimérica, que apresenta uma elevada estabilidade térmica, recomendado pelo fabricante para uso em meio orgânico.

Lipozyme<sup>®</sup> TL IM é uma lipase de *Rhizomucor miehei*, imobilizada por adsorção em uma resina de troca aniônica macroporosa. Essa preparação de lipase é classificada como 1,3-específica e termo-estável, podendo ser usada em temperaturas entre 30 °C e 70 °C. Essa preparação de lipase pode ser usada em meio livre de solvente ou na presença de solventes biocompatíveis.



**Figura 18.** Representação da lipase B da *Candida antarctica*.

Industrialmente, a esterificação empregando lipases foi implantada pela Uniqema para produção de ésteres de ácidos graxos com alto grau de pureza, como o miristato de isopropila e palmitato de 2-etil hexila. O processo permite a recuperação do preparado enzimático e sua reutilização em bateladas subseqüentes <sup>[126]</sup>.

Outro campo de aplicação importante desta tecnologia é a produção de ésteres de ácidos graxos e carboidratos, que apresentam larga aplicação como emulsificantes em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos <sup>[127-129]</sup>.

O crescente interesse pelo uso de lipases em escala industrial é justificado pelo fato de que as condições são brandas, solventes podem ser dispensados e os produtos gerados são mais “limpos” que os obtidos nas reações convencionais. As enzimas são capazes de exercer um controle régio- ou estéreo-específico nas reações e podem apresentar seletividade para transformar apenas um determinado ácido graxo, fato que não é observado com catalisadores ácidos ou básicos <sup>[122]</sup>.

#### 1.4.2. Argilas montmorilonita

Nos anos recentes houve grande aumento no uso de argilas como catalisadores para transformações orgânicas <sup>[130]</sup>. As principais razões para esse interesse são a ampla variedade de argilas existente e a facilidade com que esses materiais podem ser modificados. Além disso, argilas são materiais baratos, não-corrosivos e recicláveis.

A montmorilonita pertence ao grupo das argilas esmectitas e apresenta estrutura lamelar (Figura 19) formada pela intercalação de uma camada octaédrica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO}$ ) entre duas camadas tetraédricas ( $\text{SiO}_2$ ). A substituição de  $\text{Al}^{3+}$ , presente na camada octaédrica, por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , produz uma carga negativa, que é compensada por cátions como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . O espaço interlamelar pode variar e os cátions cambiáveis presentes nesse espaço permitem modificações na acidez do material.

As argilas montmorilonita como a K10 são obtidas através de tratamento com ácido que remove metais e causa delaminação parcial. Este processo aumenta a área superficial externa e introduz mesoporosidade permanente <sup>[131]</sup>. O material resultante apresenta dois tipos de sítios ácidos: sítios ácidos de Lewis, formados nas bordas das lamelas, e sítios ácidos de Brønsted nas regiões lamelares residuais (mais acessíveis na presença de solventes capazes de intumescer a argila).

Além de servirem como suporte para espécies catalíticas, as argilas podem ser modificadas por troca iônica e pilarização. As argilas obtidas por troca iônica com cátions polarizantes, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  <sup>[131-133]</sup>, geralmente apresentam maior acidez de Brønsted que as argilas originais. Quanto maior a eletronegatividade do metal adicionado por troca iônica, mais forte é o sítio ácido gerado.



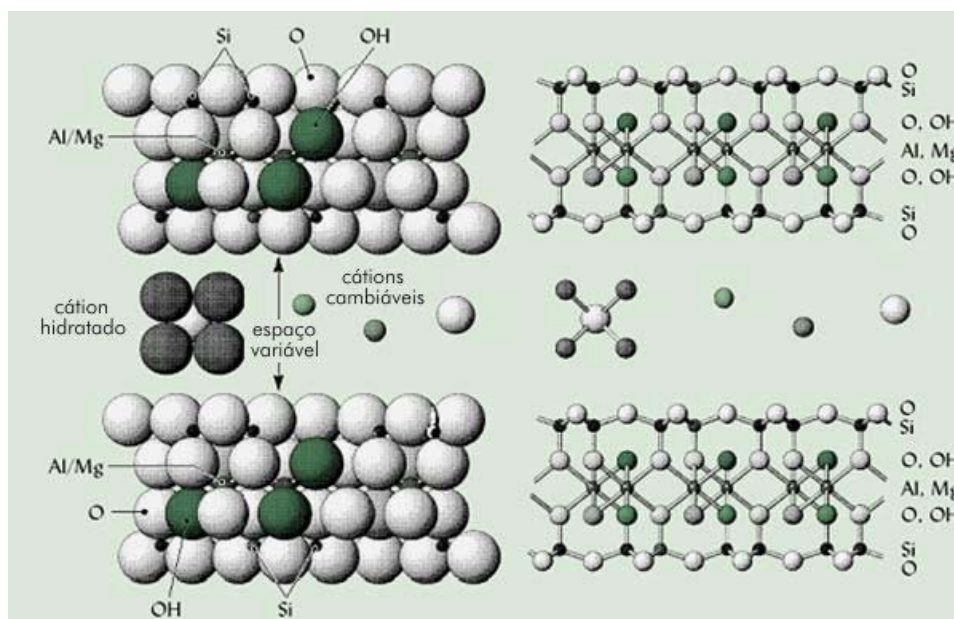


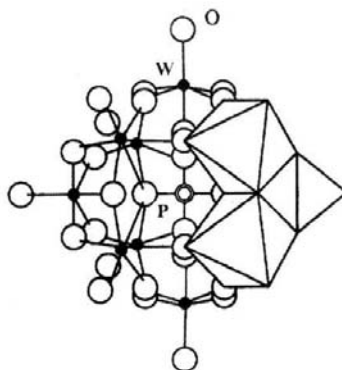
Figura 19. Estrutura idealizada de uma argila montmorilonita <sup>[134]</sup>.

A pilarização consiste na troca dos cátions de compensação, presentes na região interlamelar, por espécies inorgânicas catiônicas e volumosas (*clusters*). Um subsequente tratamento térmico converte os *clusters* inorgânicos em óxidos, que agem como pilares entre as lamelas da argila. Os catalisadores obtidos deste modo apresentam acidez de Lewis mais acentuada e são estáveis em temperaturas elevadas. As pilarizações são comumente feitas com poli-hidroxi cátions de Al, Ti, Zr, La, entre muitos outros cátions. Um recente artigo de revisão descreveu os métodos de preparação e os tipos de argilas pilarizadas e sua utilização com catalisadores de craqueamento de óleos vegetais <sup>[135]</sup>.

### 1.4.3. Heteropoliácidos

Dentre os muitos ácidos sólidos, os heteropoliácidos (HPAs) com estrutura Keggin (Figura 20) têm recebido muita atenção devido à elevada acidez e fácil preparação <sup>[136-140]</sup>. Heteropoliácidos são ácidos de Brønsted fortes e tal acidez é devida ao tamanho dos ânions, que acarreta baixa densidade de carga negativa e interação com os prótons bastante fraca <sup>[141]</sup>. O ácido dodecatungstofosfórico (DTP,  $H_3PW_{12}O_{40}$ ), em

especial, é um dos mais estudados <sup>[142-144]</sup>, visto que apresenta um comportamento de superácido <sup>[145]</sup>.



**Figura 20.** Representação esquemática da estrutura Keggin do ânion  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ .

Nas reações catalisadas por ácidos, os HPAs geralmente exibem desempenho insatisfatório principalmente por causa de suas baixas áreas superficiais. Assim, a melhoria da dispersão dos sítios ácidos dos HPAs é o principal critério para a obtenção de catalisadores ácidos eficientes. Para este propósito, a literatura científica relaciona duas abordagens principais: (i) a preparação direta de sais ácidos porosos de HPA, ou (ii) a impregnação de heteropoliácidos em materiais porosos clássicos.

A precipitação em meio aquoso de sais de metais alcalinos volumosos dos HPAs (cátions como  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  e  $K^+$ ) leva a materiais microporosos, que apresentam maior estabilidade e, em alguns casos, maior atividade catalítica que o HPA precursor. Um sal de Cs do DTP ( $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ ), por exemplo, já foi descrito como mais ativo que o heteropoliácido em si. Porém, as partículas de  $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$  são extremamente finas e levam a problemas de separação ao término da reação <sup>[146]</sup>.

A segunda abordagem consiste na dispersão do HPA em um suporte. Esta técnica foi descrita para materiais como sílica <sup>[147,148]</sup>, MCM-41 <sup>[149]</sup>, carvão <sup>[150,151]</sup>, aluminossilicatos mesoporosos <sup>[152]</sup>, alumina <sup>[153]</sup>, zircônia <sup>[154]</sup>, polivinil piridina <sup>[155]</sup>, polianilina <sup>[156]</sup>, entre outros. Entretanto, apenas catalisadores com elevado conteúdo de HPA mostraram atividade satisfatória em reações catalisadas por ácidos. Em vários casos, neutralização e transformações na estrutura de Keggin original foram relatadas

para materiais com baixo conteúdo de HPA, resultando em diminuição na atividade catalítica.

Yadav e colaboradores introduziram a utilização de argilas, em especial montmorilonita K-10, como um suporte adequado para HPAs e testaram a viabilidade dos catalisadores obtidos em uma grande variedade de reações <sup>[157-161]</sup>. Nestes estudos, observou-se que os HPAs mantiveram sua estrutura original e atribuiu-se isso ao caráter ácido da argila.

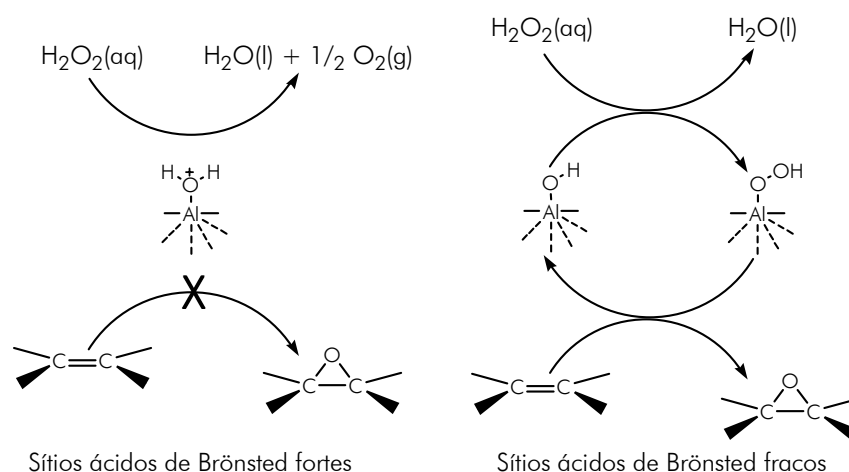
#### 1.4.4. Aluminas

As aluminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) compõem um grupo de materiais inorgânicos produzidos em larga escala. Além de serem empregados na produção de alumínio, estes óxidos são utilizados na forma de cargas, adsorventes e catalisadores, bem como na produção de materiais cerâmicos, abrasivos e refratários. A alumina é utilizada em diversos processos industriais tanto como catalisador heterogêneo <sup>[162]</sup> quanto como suporte para espécies catalíticas <sup>[163]</sup>.

Aluminas com elevada pureza podem ser obtidas através do processo sol-gel, que pode ser descrito como a criação progressiva de uma rede de óxido pela hidrólise e posterior poli-condensação de precursores moleculares em um meio líquido. Este método é adequado para a síntese de óxidos amorfos ou cristalinos de altas áreas superficiais e de características químicas e texturais específicas <sup>[164,165]</sup>.

A primeira menção a respeito do uso de aluminas relacionado com peróxidos data de 1946, quando Dasler e Bauer <sup>[166]</sup> utilizaram este sólido para a remoção de peróxidos residuais em solventes orgânicos. Inicialmente, propôs-se que a remoção de peróxidos em solventes orgânicos ocorria através de um processo de adsorção. Contudo, em 1977, Lefler e Miller <sup>[167]</sup> mostraram que peróxidos orgânicos podem reagir com a superfície de diferentes tipos de alumina e levar à formação de espécies  $\text{AlOOH}$  superficiais. Pouco tempo depois, Rebek e McCready <sup>[168]</sup> descobriram que aluminas tratadas com diferentes peróxidos constituem reagentes ativos na epoxidação de olefinas.

Recentemente, Rinaldi e Schuchardt <sup>[169]</sup> propuseram um mecanismo para a epoxidação de olefinas catalisada por aluminas (Figura 21).



**Figura 21.** Papel dos sítios ácidos de Brønsted na epoxidação de olefinas catalisada por alumina <sup>[169]</sup>.

Os autores sugerem que os sítios ácidos de Brønsted com maior força atuam abrindo o anel oxirano e formando subprodutos, como dióis e oligômeros. Tais sítios ácidos também estão relacionados com a decomposição do peróxido de hidrogênio, principalmente no início da reação. De acordo com este modelo, os sítios ácidos de Brønsted com menor força (Al–OH) comportam-se como grupos hidroxila. Devido à sua elevada mobilidade, os grupos OH na superfície da alumina são facilmente trocados por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, criando hidroperoxidos inorgânicos. O efeito polarizante do alumínio ativa a ligação O–O, facilitando a transferência do oxigênio distal para a olefina.

Artigos recentes <sup>[97,170-172]</sup> relatam boas atividade e seletividade em epoxidações de limoneno, cicloexeno, cicloocteno, 1-octeno e pineno catalisadas por alumina na presença de peróxido de hidrogênio anidro ou aquoso. Entretanto, nenhum estudo detalhado foi conduzido com substratos tão volumosos quanto ácidos graxos insaturados. Tais reações foram objetos de estudo do presente trabalho.

## 2. Objetivos

- (i) Realizar a epoxidação de compostos graxos insaturados utilizando tecnologias existentes e comparar os resultados com os obtidos no sistema catalítico alumina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- (ii) Avaliar a atividade catalítica de heteropoliácidos e de argilas montmorilonita modificadas na adição de metanol, isopropanol e etilenoglicol a compostos graxos epoxidados.
- (iii) Preparar ésteres graxos do ácido ascórbico utilizando biocatalisadores e diferentes substratos.
- (iv) Avaliar a possibilidade de se obter uma amidopropil betaína a partir de óleo de babaçu, em substituição ao óleo de coco. Comparar o material obtido com uma amostra comercial de cocoamidopropil betaína.

### 3. Parte Experimental

### 3.1. Reagentes analíticos

Ácido ascórbico (Merck), ácido sulfúrico (98 %, Merck), ácido clorídrico (P.A., Ecibra), ácido oléico (extra puro, Merck), ácido tetrafluorobórico (85 % em éter etílico, Aldrich), estearato de vinila (98 %, Aldrich), acetona (P.A., Merck), hexano (P.A., Synth), acetato de etila (P.A., Quimis), metanol (P.A., Merck), álcool *terc*-amílico (P.A., Merck), isopropanol (P.A., Merck), *terc*-butanol (P.A., Merck), acetonitrila (grau HPLC, Tedia), etilenoglicol (P.A., Synth), éter etílico (P.A., Ecibra), tolueno (> 98 %, Merck), éter di-*n*-butílico (99 %, Merck), 1,4-butanodiol (Fluka), 1,4-dioxano (Aldrich), *sec*-butanol (Merck, grau HPLC), tri-*sec*-butóxido de alumínio (99,9 %, Aldrich), óxido de alumínio (neutra, 0.05 – 0.15 mm, Fluka), óxido de alumínio (ativado, ácido, 0.1 – 0.5 mm, Acros Organics), resina ácida Lewatit-2629 (resina de poliestireno contendo grupos sulfônicos, Bayer), peneiras moleculares (3 e 5 Å, Fluka), Novozym<sup>®</sup> 435 (lipase suportada em resina acrílica, Novo Nordisk), Lipozyme<sup>®</sup> TL IM (lipase suportada em resina de troca aniônica macroporosa, Novo Nordisk), montmorilonita K-10 (Süd Chemie), cloreto de sódio (P.A., Allkimia), carbonato de sódio (P.A., Merck), sulfato de magnésio anidro (P.A., Synth), tetracloreto de titânio (P.A., Riedel-de-Haën), cloreto de alumínio (P.A., Vetec), ácido fórmico (98 %, Nuclear), ácido acético (P.A., Merck), ácido oxálico (P.A., Synth) peróxido de hidrogênio (70 %, Peróxidos do Brasil Ltda.), óleo de soja (Cargill), EDENOL 3205 (mistura de ésteres metílicos epoxidados, Cognis), fosfato ácido de sódio (P.A., Aldrich), tungstato de sódio (P.A., Aldrich), molibdato de sódio (P.A., Aldrich), óleo de babaçu (FloraBrazil), cocoamidopropil betaína (Aveda), N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (P.A., RheinChemie), sódio metálico (Riedel-de-Haën), ácido monocloroacético (P.A., Merck) e hidróxido de sódio (P.A., Vetec) foram utilizados sem purificação prévia.

## 3.2. Síntese dos catalisadores

### 3.2.1. Alumina Sol-Gel

A alumina sol-gel foi obtida pela hidrólise de sec-butoxido de alumínio (10,0 g; 40,6 mmol) dissolvido em 15 mL de sec-butanol. A esta dispersão adicionaram-se gota-a-gota 7,5 mL de uma solução de ácido oxálico 0,75 mol.L<sup>-1</sup>, sob vigorosa agitação. A mistura obtida foi mantida sob refluxo durante 3 h e o gel formado foi seco a 70 °C durante 24 h. Após a moagem em almofariz de ágata, o material foi submetido a tratamento térmico. Sob fluxo de ar sintético de 1 mL min<sup>-1</sup>, aqueceu-se o material a 2 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente a 100 °C, temperatura em que permaneceu por 3 h. Procedeu-se da mesma maneira de 100 a 200 °C e de 200 a 400 °C, completando-se um total de 9 h de calcinação.

### 3.2.2. Heteropoliácidos <sup>[173]</sup>

Os heteropoliácidos H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> foram preparados a partir dos sais molibdato de sódio e tungstato de sódio. Para tanto, 25 mmol de cada um desses sais foram dissolvidos em separado. A cada solução adicionaram-se 300 mmol de fosfato ácido de sódio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) dissolvido, de modo que a quantidade total de água utilizada em cada preparação não ultrapassasse 300 mL. As soluções foram homogeneizadas e o meio foi acidificado até pH próximo a 2, utilizando cerca de 11 mL (0,18 mol) de ácido sulfúrico concentrado. As soluções acidificadas foram mantidas sob refluxo por 1 h e, em seguida, esfriadas até temperatura ambiente. Os heteropoliácidos foram extraídos em funil de separação com 250 mL de éter etílico e cerca de 60 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Após a eliminação do solvente, o HPA foi recristalizado em água e seco a 50 °C sob vácuo por 24 horas.



### 3.2.3. Argilas modificadas

Montmorilonita-Ti (Mont/Ti) <sup>[174]</sup>: a 2,5 mL de uma solução de HCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup> foi adicionado gota a gota 1,1 mL de TiCl<sub>4</sub>. À solução obtida, acrescentou-se lentamente 9,0 mL de água deionizada e agitou-se por 24 h. Após este período, 1 g de montmorilonita K-10 foi adicionado à solução de Ti e a mistura foi agitada por mais 24 h. O material obtido foi filtrado, lavado exaustivamente com água destilada e seco a 110 °C até que a massa se mantivesse constante.

Montmorilonita-Al (Mont/Al) <sup>[174]</sup>: 50 mL de uma solução 2 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH foram adicionados a 25 mL de uma solução 2 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de alumínio anidro e a mistura obtida foi agitada por 24 h. Após este período, esta mistura foi adicionada sob agitação a uma dispersão de 1 g montmorilonita K-10 em 100 mL de água. Manteve-se a agitação por mais 24 h e o material obtido foi filtrado e lavado com água destilada até não haver mais a presença de íons cloreto (teste com AgNO<sub>3</sub>). O sólido obtido foi seco a 110 °C até que a massa se mantivesse constante.

Montmorilonita-HPA (Mont/HPA-W e Mont/HPA-Mo): as argilas contendo heteropoliácidos foram preparadas segundo procedimento descrito por Yadav e colaboradores <sup>[175,176]</sup> com modificações. 400 mg de ácido dodecatungstofosfórico ou de ácido dodecamolibdofosfórico foram dissolvidos em 10 mL de metanol. A solução obtida foi adicionada gota a gota a 1,6 g de montmorilonita K-10, sob agitação. O material pastoso resultante foi seco a 120 °C por 2 h e, em seguida, calcinado a 260 °C por mais 3 h. O catalisador foi seco em estufa a 120 °C até a massa tornar-se constante.

### 3.3. Síntese de ésteres metílicos

HCl gasoso foi gerado gotejando-se 20 mL ácido clorídrico sobre o mesmo volume de ácido sulfúrico concentrado. O gás gerado passou por um *trap* contendo ácido sulfúrico e foi borbulhado em 120 mL de metanol. Desta maneira, obteve-se uma solução metanólica saturada de HCl. Para a preparação de ésteres metílicos,

aproximadamente 30 g do componente graxo (ácido oléico ou óleo vegetal) foram transferidos para o balão de 250 mL. Adicionaram-se pedras de ebulição e 100 mL da solução metanólica de HCl. Acoplou-se um condensador e a solução foi submetida a refluxo por 30 min. Em seguida, removeu-se a fonte de calor e o balão foi resfriado em água corrente. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação de 250 mL e adicionaram-se 100 mL de água destilada e aproximadamente 30 mL de hexano. A fase aquosa foi descartada e a fração orgânica foi lavada várias vezes com água até que o meio estivesse neutro. O produto foi seco com sulfato de magnésio e o solvente foi eliminado sob pressão reduzida. Por fim, os ésteres foram purificados em um destilador Kugelrohr (170 - 190 °C, 10 mbar).

### 3.4. Reações de epoxidação

#### 3.4.1. Epoxidação químico-enzimática

23,4 g de oleato de metila, 180 mL de tolueno e 2,0 g de lipase imobilizada (Novozym® 435) foram agitados durante 15 min. Em seguida 7,3 g de peróxido de hidrogênio (70 %) foram adicionados durante 6 h (aproximadamente 1,26 g/h), com o auxílio de uma bomba peristáltica. Após 24 h de reação a 50 °C, o catalisador foi removido por filtração e a mistura reacional foi lavada três vezes com água. A fase orgânica foi tratada com sulfato de magnésio anidro e o produto foi seco sob pressão reduzida.

Na epoxidação de óleos vegetais, 7,8 g de óleo de soja e 400 mg de ácido oléico foram adicionados a 60 mL de tolueno. Após a adição de 800 mg de lipase (Novozym® 435), 2,6 g de peróxido de hidrogênio 70 % foram adicionados lentamente com o auxílio de uma bomba peristáltica. Após a adição do peróxido, a reação foi mantida sob agitação por 24 h a 50 °C e o produto foi isolado de acordo com o procedimento descrito para o oleato de metila epoxidado.

#### 3.4.2. Epoxidação de óleo de soja com ácido perfórmico

300 g de óleo de soja (324 mmol) foram adicionados a um balão de 3 bocas com capacidade de 500 mL. Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se em uma única porção 34 g de ácido fórmico (0,74 mol). À dispersão obtida, adicionaram-se gota a gota 72,8 g de peróxido de hidrogênio 70 % (1,5 mol). A temperatura da reação foi mantida próxima de 35 °C com o uso de um banho de gelo. Após a adição do peróxido, a temperatura do sistema foi aumentada e mantida a 70 °C por 15 h. Em seguida, a fonte de aquecimento foi removida e transferiu-se a mistura para um funil de separação. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi lavada sequencialmente com solução saturada de NaCl, solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (até um valor de pH próximo de 7,5) e, finalmente, com água destilada. Quando necessário, utilizou-se etanol para facilitar a separação das fases. Após a remoção da fração aquosa, o produto foi concentrado em um rotaevaporador, com o banho ajustado entre 70 e 75 °C.

Realizou-se uma reação em condições semelhantes substituindo o ácido fórmico por ácido acético.

#### 3.4.3. Epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja com ácido perfórmico

A epoxidação de ésteres metílicos foi realizada de maneira semelhante à descrita no item 3.4.2. Neste caso, utilizaram-se 200 g de ésteres metílicos de óleo de soja e ácido perfórmico como agente epoxidante.

#### 3.4.4. Epoxidação de oleato de metila catalisada por aluminas

300 mg de alumina, 10 mmol de peróxido de hidrogênio, 5 mmol de oleato de metila e 10 mL de acetato de etila foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50 mL. A reação foi conduzida a 80 °C, sob vigorosa agitação e alíquotas foram retiradas em períodos regulares para análises cromatográficas. Os experimentos de reciclagem

foram realizados seqüencialmente. Neste caso, o catalisador foi centrifugado após cada reação, lavado e disperso em 10 mL de acetato de etila, aos quais foram adicionados os demais reagentes para uma nova etapa de reação.

Em alguns experimentos, utilizou-se uma solução anidra de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em acetato de etila. Para o preparo dessa solução, adicionaram-se 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 % em água e 140 mL de acetato de etila a um balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um Dean-Stark com torneira no tubo de coleta. Manteve-se o balão sob agitação e aquecimento em banho de óleo a 90 °C. A concentração de peróxido de hidrogênio da solução que não destilou a esta temperatura foi determinada por titulação iodométrica <sup>[177]</sup> (24 % m/m).

#### **3.4.4.1. Desidratação de 1,4-butanodiol com aluminas**

A desidratação de 1,4-butanodiol em fase líquida foi utilizada para avaliar a acidez das diferentes aluminas e os experimentos foram conduzidos em uma autoclave Parr 4560 (Parr Instruments Co.) com capacidade para 100 mL. 300 mg de alumina, 20 mmol de 1,4-butanodiol e 30 mL de 1,4 dioxano (solvente) foram adicionados à autoclave. A reação foi conduzida a 210 °C, sob intensa agitação.

### **3.5. Adição de álcoois a epóxidos graxos**

#### **3.5.1. Abertura de oleato de metila epoxidado catalisada por heteropoliácidos e argilas**

Antes de cada reação, os catalisadores baseados em argilas foram mantidos em estufa a 120 °C durante 1 h. A um balão de fundo redondo de 50 mL imerso em um banho de óleo de silicone (70 °C) foram adicionados 5 g do oleato de metila epoxidado e 250 mg de catalisador (montmorilonita K-10 ou argilas modificadas). O sistema foi mantido sob agitação até que a temperatura estabilizasse. Em seguida adicionaram-se 12 mL do álcool (metanol ou isopropanol). A reação foi mantida por 4 h e alíquotas foram retiradas em intervalos regulares para análises cromatográficas.

### 3.5.2. Abertura de oleato de metila epoxidado catalisada por ácido tetrafluorobórico

A um balão de 100 mL foram adicionados 15 mL de metanol e 50 mg de ácido tetrafluorobórico (0,2 % em relação à massa do reagente graxo). O balão foi imerso em um banho de óleo de silicone a 45 °C e o conteúdo agitado por aproximadamente 10 min. Em seguida 25 g de oleato de metila epoxidado foram adicionados e a reação foi mantida por 45 min. A mistura obtida foi lavada seqüencialmente com solução saturada de NaCl, solução de NaHCO<sub>3</sub> 5 % (até um valor de pH próximo de 7,5) e finalmente com água destilada. Após a remoção da fração aquosa, o produto foi concentrado em um rotaevaporador, com o banho ajustado entre 70 e 80 °C.

### 3.5.3. Abertura de anéis oxirânicos presentes em óleo de soja epoxidado e da respectiva mistura de ésteres metílicos epoxidados

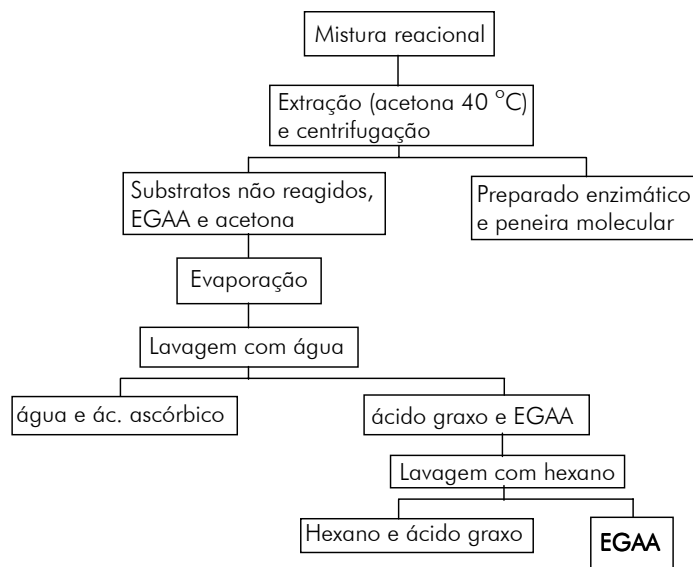
Em uma síntese típica, 16 g de metanol e 2 g de montmorilonita K10 foram mantidos sob agitação a aproximadamente 65 °C. Após 15 min, 20 g de epóxido (óleo ou ésteres metílicos epoxidados) foram adicionados de uma só vez e a reação foi mantida por 8 h. O catalisador foi separado por centrifugação e os produtos foram concentrados em um rotaevaporador.

### 3.5.4. Abertura de uma mistura comercial de epóxidos graxos com etilenoglicol

Em um experimento típico, 0,46g de etilenoglicol, 5 g de uma mistura de epóxido graxos (EDENOL 3205, Cognis), 5 mL de acetato de etila e 250 mg de catalisador (argila K10 ou K10/HPA-W, previamente mantidas em estufa a 120 °C antes da reação) foram adicionados a um balão de fundo redondo. A reação foi conduzida na temperatura de refluxo do solvente durante 2 h, sob intensa agitação. Ao final da reação o catalisador foi separado por filtração e a mistura obtida foi lavada com água. A fração orgânica foi isolada e seca sob pressão reduzida a 70 °C.

### 3.6. Síntese de ésteres graxos de ácido ascórbico

A um balão de 50 mL de duas bocas conectado a um condensador foram adicionados sucessivamente, 300 mg de lipase suportada (Novozym<sup>®</sup> 435), 10 mL de solvente (álcool *terc*-amílico, acetona ou *terc*-butanol), 1,5 mmol de ácido ascórbico e uma barra magnética. Após 1 h de incubação, fez-se a adição de 1,5-4,5 mmol de substrato graxo (estearato de vinila, ácido oléico ou oleato de metila) e a reação foi mantida sob agitação (400 rpm) na temperatura de 55 °C por 24 h. Após este período, a mistura reacional foi extraída com acetona a 40 °C e centrifugada para a separação do preparado enzimático. A solução obtida foi mantida sob pressão reduzida até a remoção da maior parte do solvente. A massa semi-sólida resultante foi lavada com três porções de 20 mL de água. Após a eliminação da fase aquosa, a mistura foi lavada com hexano (2 x 10 mL). O produto que permaneceu insolúvel na fase orgânica foi isolado e submetido à pressão reduzida para secagem. A Figura 22 apresenta, de forma esquemática, o procedimento adotado para a purificação de EGAA.



**Figura 22.** Esquema da purificação dos ésteres graxos de ácido ascórbico.

Como variantes do procedimento de síntese descrito acima, foram realizados experimentos na presença de peneiras moleculares (3 Å para remoção de água ou 5 Å

para a remoção de metanol, 50 g L<sup>-1</sup>). Também foram analisados outros catalisadores: o preparado enzimático Lipozyme<sup>®</sup> TL IM (300 mg), ácido sulfúrico concentrado (120 µL) e a resina ácida Lewatit 2629 (100 mg).

### 3.7. Síntese da babaçuamidopropil betaína

19,5 g ( $\approx$  27 mmol) de óleo de babaçu e 16,5 g (147 mmol) de N,N-dimetil-1,3-propanodiamina foram adicionados a um balão de 250 mL. O balão foi acoplado a um condensador de bolas e em seguida imerso em um banho a 120 °C. O sistema foi mantido sob intensa agitação (700 rpm) e fez-se então a adição de 200 mg de metóxido de sódio. A reação foi mantida nestas condições por 2 h. Após este período, o aquecimento foi mantido e fez-se a destilação do excesso da diamina sob pressão reduzida (10 mbar) por aproximadamente 40 min. Ao material remanescente, de coloração âmbar, adicionou-se uma solução aquosa de cloroacetato de sódio (2,6 g de ácido cloroacético – 27 mmol – e 1,1 g – 27,5 mmol – de hidróxido de sódio dissolvidos em 30 mL de água). A reação foi mantida sob refluxo por mais 2 h, sendo que, após este período, obteve-se uma mistura gelatinosa bastante espessa. Esse material foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, fez-se a adição de uma solução de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> em quantidade suficiente para que o pH do meio atingisse o valor de 5,5.

### 3.8. Análises

Os espectros na região do IV foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR BOMEM MB-series, modelo B-100, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras.

Os difratogramas de raios-X foram adquiridos em um aparelho Shimadzu XRD6000, usando radiação da linha de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54060$  Å), tamanho de passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s para cada ponto.

Os produtos obtidos foram analisados por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em um equipamento Varian Gemini (300 MHz), utilizando solventes deuterados adequados ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$  ou acetona deuterada).

As análises quantitativas de reagentes e produtos das reações para a obtenção de ésteres graxos de ácido ascórbico foram realizadas em um equipamento de HPLC equipado com detector de UV-Vis, utilizando uma bomba Waters 510 e uma coluna de fase reversa C18. Uma mistura de metanol / água /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 85 / 15 / 1 (v / v / v) foi utilizada como fase móvel a 40 °C, com um fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>. A detecção foi realizada a 254 nm.

As análises cromatográficas de alguns produtos (oleato de metila, epóxido do oleato de metila e  $\beta$ -hidroxi-éteres derivados) foram realizadas em cromatógrafo HP5890 série II equipado com um detector de ionização em chama e coluna capilar ATWax (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). Produtos orgânicos foram identificados em cromatógrafo a gás HP5890 acoplado a um espectrômetro de massas. Neste caso, hélio foi utilizado como gás de arraste.

Nas reações envolvendo oleato de metila, o padrão interno utilizado para as quantificações foi o palmitato de metila presente como uma impureza no reagente.

Os produtos da desidratação de 1,4-butanodiol catalisada por aluminas foram analisados utilizando-se curvas de calibração e di-*n*-butil éter como padrão interno.

O índice de iodo do óleo de soja foi determinado através do método Cd 1-25 da AOCS. A porcentagem de oxiranos no óleo epoxidado foi obtida através do método Cd 3-25 <sup>[178]</sup>.

As viscosidades cinemáticas de alguns produtos foram obtidas a 40 °C usando-se um viscosímetro de Brookfield digital modelo LVDV-II+.

Os produtos da reação entre etilenoglicol e EDENOL foram analisados por cromatografia de permeação em gel em um equipamento de GPC Waters 510, equipado com três colunas Styragel HR (faixa de massa molar de  $10^2$  a  $10^6$ ), com tetraidrofurano como eluente (fluxo de 0,5 mL/min) a 30 °C. Nestas medidas, padrões de poliestireno foram utilizados para a obtenção de curvas de calibração.



A porcentagem de sódio na amidopropil betaína sintetizada foi determinada pelo método de Mohr <sup>[177]</sup>.

As isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K foram obtidas para as aluminas sol-gel e Fluka em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 e determinou-se a área superficial pelo método BET.

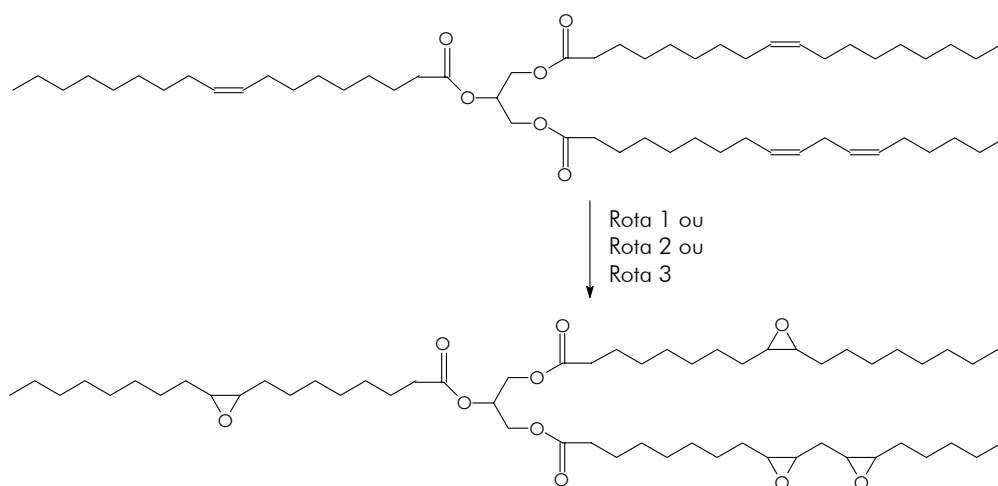
## 4. Resultados e Discussão

## 4.1. Epoxidação de compostos graxos

A epoxidação de compostos graxos insaturados foi conduzida utilizando os seguintes substratos:

- oleato de metila, obtido da esterificação do ácido oléico com metanol;
- óleo de soja com índice de iodo de 132;
- mistura de ésteres metílicos obtidos da transesterificação de óleo de soja com metanol.

Três métodos de epoxidação foram empregados: (i) químico-enzimático; (ii) convencional (geração *in situ* de um perácido de cadeia curta) e (iii) catalítico, com peróxido de hidrogênio na presença de aluminas (Figura 23).

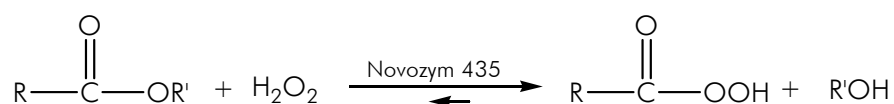


**Figura 23.** Epoxidação de um triglicerídeo. Rota 1:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lipase, ácido graxo (5 % m/m), solvente,  $\Delta$ ; Rota 2:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ácido fórmico,  $\Delta$  e Rota 3:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , alumina, solvente,  $\Delta$ .

Este estudo teve por objetivo avaliar a potencialidade das aluminas para atuarem como catalisadores de epoxidação de óleos vegetais com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As reações envolvendo lipase e perácidos de cadeia curta foram realizadas para a obtenção de parâmetros comparativos.

#### 4.1.1. Epoxidação químio-enzimática

A epoxidação químio-enzimática de oleato de metila foi conduzida na presença do biocatalisador Novozym<sup>®</sup> 435. De acordo com Rüschen, Klaas e Warwel<sup>[179]</sup>, a enzima é capaz de promover a reação entre os ésteres graxos e o peróxido de hidrogênio presente no meio reacional, resultando em um perácido graxo (Figura 24). Assim, o preparado enzimático atua da mesma maneira que os catalisadores ácidos utilizados na produção de perácidos de cadeia curta, como explicado na Seção 1.3.5.



**Figura 24.** Formação de um perácido a partir de um éster graxo catalisada por Novozym<sup>®</sup> 435.

Neste tipo de epoxidação não é necessária a presença de ácido acético ou fórmico, visto que os perácidos graxos gerados atuam como agentes oxidantes. Durante a reação, a adição de peróxido deve ser lenta o suficiente para evitar que haja a degradação da enzima.

Nos estudos realizados com oleato de metila, observou-se conversão de 93 % e seletividade de 98 % para o epóxido, após 20 h. Os principais subprodutos detectados nestas reações foram o peróxido e a cetona correspondentes ao oleato de metila. Não houve formação de dióis.

Quando a reação foi realizada com óleo de soja foi necessário adicionar uma pequena quantidade de um ácido oléico no meio reacional (aprox. 5 % em relação à massa de óleo do óleo de soja). O ácido graxo adicionado é convertido em um perácido, através de uma reação semelhante à mostrada na Figura 24. A adição do ácido graxo impede que o triglicerídeo seja “desmontado” pela enzima evitando, assim, a formação de mono e diglicerídeos<sup>[179]</sup>.

Por não dispormos de colunas de CG para a análise de triglicerídeos, o rendimento na epoxidação de óleo de soja foi obtido através da avaliação dos índices de iodo e de oxirano. Obteve-se um índice de iodo de 3,2 e um índice de oxirano de 5,8. Os

espectros de RMN-<sup>1</sup>H também permitiram observar o desaparecimento dos sinais olefínicos do óleo de soja epoxidado químico-enzimaticamente. Foram alcançados rendimentos em torno 91 % e seletividade de 98 %, com pouquíssima formação de dióis.

A principal desvantagem observada na utilização da lipase na epoxidação de substratos graxos foi a desativação do catalisador após uma reação. O biocatalisador foi filtrado e reutilizado em uma nova reação e, após 20 h, a conversão obtida foi > 10 %. Além disso, o alto custo do preparado enzimático (US\$ 5,00/g) <sup>[180]</sup> o torna pouco atraente para a produção de compostos graxos epoxidados em larga escala.

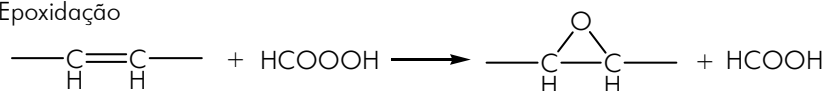
#### 4.1.2. Epoxidação com perácidos de cadeia curta gerados *in situ*

A epoxidação de óleos vegetais com perácidos de cadeia curta (Figura 25) é um método consolidado, amplamente utilizado na indústria e a literatura descreve diversas variações desse procedimento.

A. Formação do ácido peracético



B. Epoxidação



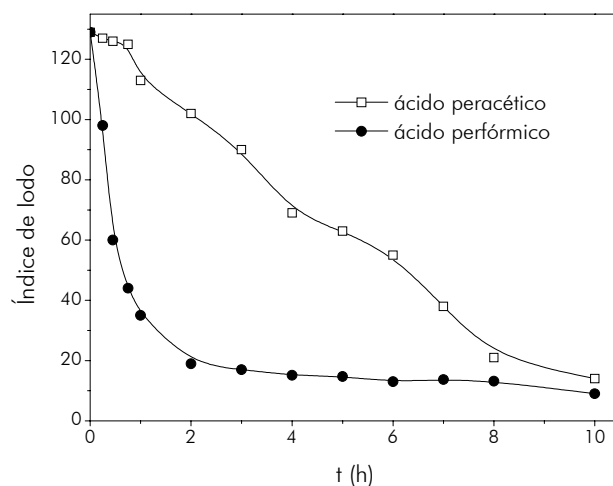
**Figura 25.** Etapas envolvidas na epoxidação de olefinas com ácido perfórmico.

No método adotado no presente trabalho dispensou-se a utilização de solventes e de catalisadores ácidos, comuns em processos industriais. Os catalisadores promovem a formação do perácido e normalmente são utilizados devido às grandes quantidades de reagentes envolvidas na produção em grande escala. O solvente tem a função de melhorar a miscibilidade dos reagentes, além de ajudar na dissipação do calor gerado no decorrer da reação.

As reações de epoxidação de óleo de soja foram conduzidas empregando razões molares de duplas ligações : ácido carboxílico : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iguais a 1 : 0,5 : 1,1. No início, o óleo de soja e o ácido carboxílico (fórmico ou acético) foram adicionados ao vaso

reacional e mantidos sob intensa agitação. Em seguida, o peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente. Pelo fato da reação ser altamente exotérmica, durante a primeira hora realizou-se o controle da temperatura utilizando-se um banho de gelo. Esse procedimento evitou o superaquecimento da mistura reacional e reduziu consideravelmente a formação de subprodutos, como dióis e oligômeros.

A Figura 26 mostra o acompanhamento da epoxidação de óleo de soja com perácidos de cadeia curta. A reação foi monitorada através da variação do índice de iodo em função do tempo.



**Figura 26.** Variação do índice de iodo em função do tempo na epoxidação de óleo soja com ácido peracético e ácido peracético.

É possível constatar que os dois procedimentos adotados – uso de ácido peracético ou ácido peracético – levam a produtos com índices de iodo próximos. A principal diferença entre os métodos é que a conversão das duplas ligações em grupos epóxido ocorre mais rapidamente na presença de ácido peracético. Também é possível notar a existência de um pequeno período de indução quando a reação foi realizada com ácido peracético.

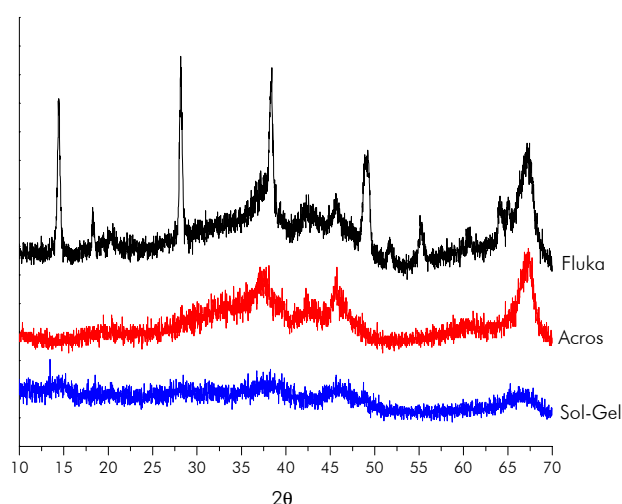
A epoxidação de uma mistura de ésteres metílicos obtidos de óleo de soja com ácido peracético foi conduzida para que fosse possível a quantificação dos produtos por

cromatografia em fase gasosa. Os produtos obtidos apresentaram um índice de iodo de 3,5 e um valor de oxirano de 6,2. O rendimento em epóxidos foi de 89 %.

#### 4.1.2. Epoxidação com $\text{H}_2\text{O}_2$ catalisada por aluminas

As análises texturais da alumina sol-gel (SG) preparada indicaram tratar-se de um material não-poroso com área superficial de  $297 \text{ m}^2/\text{g}$ . A alumina Fluka possui uma área superficial de 195 e volume médio de poros de 5,1 nm. Não foram realizadas análises texturais para a alumina Acros.

Os difratogramas de raios-X (Figura 27) mostram a presença de  $\gamma$ -alumina em  $2\theta = 67^\circ$  nas três aluminas, havendo predominância desta fase nas aluminas SG e Acros. A alumina Fluka é uma mistura de boehmita e  $\gamma$ -alumina.

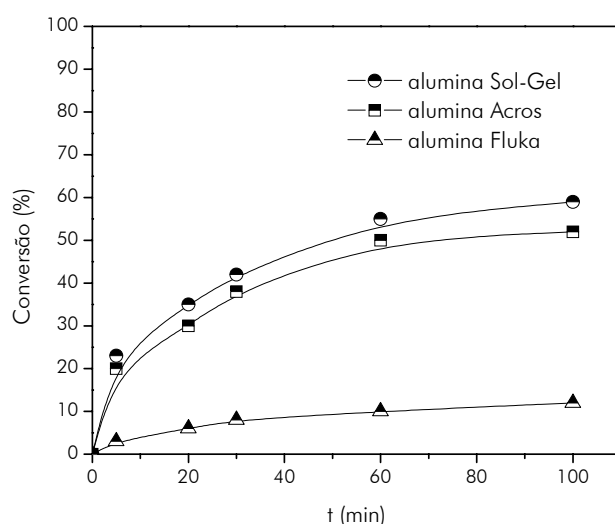


**Figura 27.** Difratogramas de raios-X das aluminas Fluka, Acros e Sol-Gel.

Em estudos de adsorção de piridina em aluminas, Toledo *et al.*<sup>181</sup> demonstraram, através do acompanhamento por espectroscopia na região do infravermelho, que materiais ricos em  $\gamma$ -alumina contêm uma elevada densidade de sítios ácidos.

Para avaliar a concentração de sítios ácidos nas aluminas, foram realizadas reações de desidratação de 1,4-butanodiol (Figura 28) <sup>[182]</sup>. Trata-se de uma desidratação em fase

líquida, na qual tetraidrofurano é produzido com elevada seletividade ( $> 99\%$ ). Essas reações foram realizadas em duplicata e o erro médio das medidas foi de  $\pm 3\%$ .

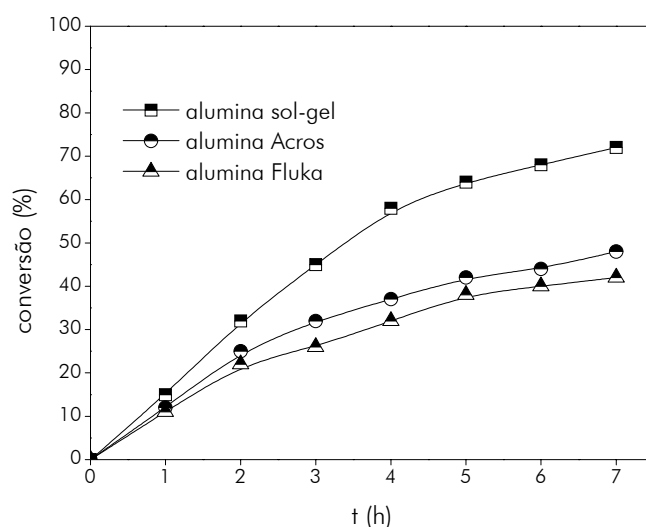


**Figura 28.** Conversões na desidratação de 1,4-butanodiol catalisada por diferentes aluminas. Condições: 300 mg de catalisador, 20 mmol de 1,4-butanodiol, 30 mL de dioxano, 210°C.

As conversões moderadas para as aluminas SG e Acros na desidratação de 1,4-butanodiol podem ser explicadas em função da força e/ou densidade dos sítios ácidos presentes. A alumina Fluka, por outro lado, apresentou baixa atividade nas condições estudadas. Os resultados obtidos são coerentes com dados de acidez apontados nas especificações das aluminas comerciais. A alumina Fluka é descrita como neutra e a alumina Acros é ácida.

A epoxidação catalítica de oleato de metila, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, foi conduzida na presença de duas aluminas comerciais e da alumina SG. Na Figura 29 é apresentada uma comparação entre os desempenhos dos catalisadores em reações nas quais se empregou uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2$  : de oleato de metila 1 : 2.





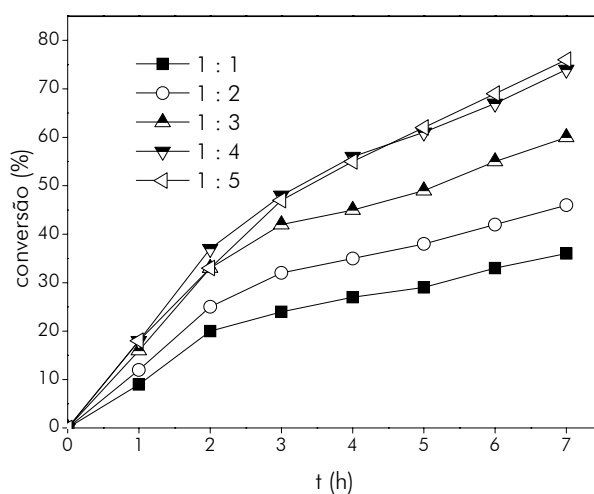
**Figura 29.** Desempenho das aluminas na epoxidação de oleato de metila. Condições: 300 mg de catalisador, razão molar oleato de metila :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) = 1 : 2, acetato de etila, 80 °C.

A reação catalisada com a alumina SG atingiu conversão de 70 % após 7 h, um desempenho bastante superior ao observado para as outras aluminas (Acros: 48,5 %; Fluka: 41 %). Em todas as reações, foram observadas elevadas seletividades (> 97 %) para o epóxido.

A ordem de atividade catalítica na epoxidação de oleato de metila (SG > Acros > Fluka) segue a mesma tendência observada na reação de desidratação de 1,4-butanodiol. Tais resultados indicam que há, aparentemente, uma relação entre a acidez dos materiais e as atividades das aluminas na epoxidação de compostos graxos. O solvente empregado na maior parte dos experimentos foi o acetato de etila. Também foram realizados ensaios com acetonitrila e acetona, bem como sem solvente; porém, observaram-se baixas conversões.

Embora a alumina SG tenha apresentado melhores resultados, muitos ensaios foram realizados com a alumina Acros, que apresentou um desempenho intermediário. Essa escolha foi feita em razão da maior disponibilidade dessa alumina comercial no laboratório.

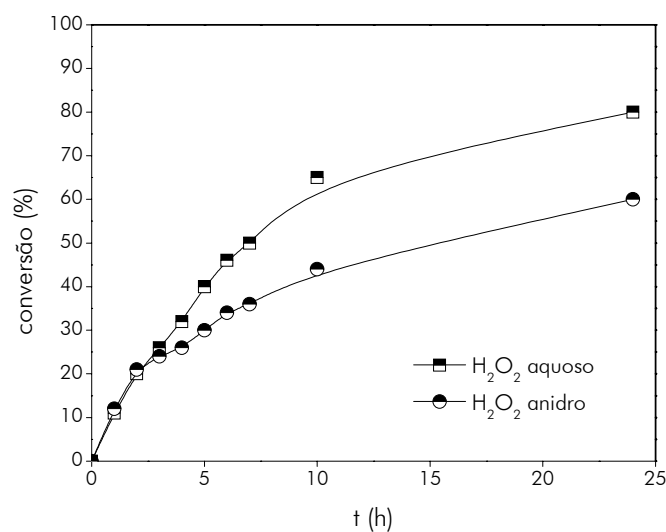
A razão molar oleato :  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi outra variável estudada na epoxidação de oleato de metila catalisada pela alumina Acros. Os resultados são mostrados na Figura 30.



**Figura 30.** Efeito da razão molar oleato de metila : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) em reações de epoxidação catalisadas pela alumina Acros. 300 mg de catalisador, acetato de etila, 80 °C.

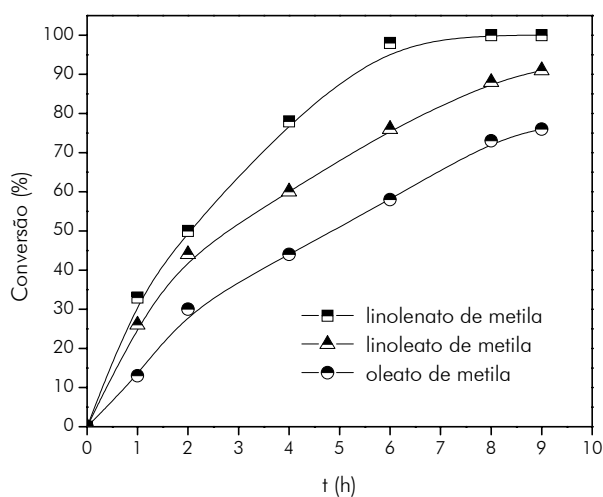
Nota-se que um aumento na quantidade de peróxido progressivamente leva a conversões maiores. Entretanto, há uma estabilização nas conversões quando razões molares peróxido : oleato acima de 4 são utilizadas, uma evidência do caráter catalítico da reação na presença de aluminas. Um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é necessário porque parte do oxidante é decomposta pelo catalisador, gerando oxigênio e água.

A Figura 31 apresenta um estudo sobre o uso de peróxido de hidrogênio anidro (solução 24 % em acetato de etila) e aquoso. Nas primeiras três horas, observou-se um comportamento semelhante nas duas reações. Entretanto, no decorrer da epoxidação o peróxido de hidrogênio aquoso mostrou uma eficiência maior na re-hidratação da superfície da alumina, mantendo elevado o número de sítios catalíticos. Apesar de a água dificultar a aproximação do substrato graxo, o peróxido aquoso leva a uma maior conversão durante longos períodos de reação devido a uma desativação mais lenta da superfície da alumina <sup>[169,171,183]</sup>.



**Figura 31.** Epoxidação de oleato de metila com peróxido de hidrogênio aquoso e anidro. Condições: 300 mg de alumina Fluka; razão molar oleato de metila : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 2; 80 °C.

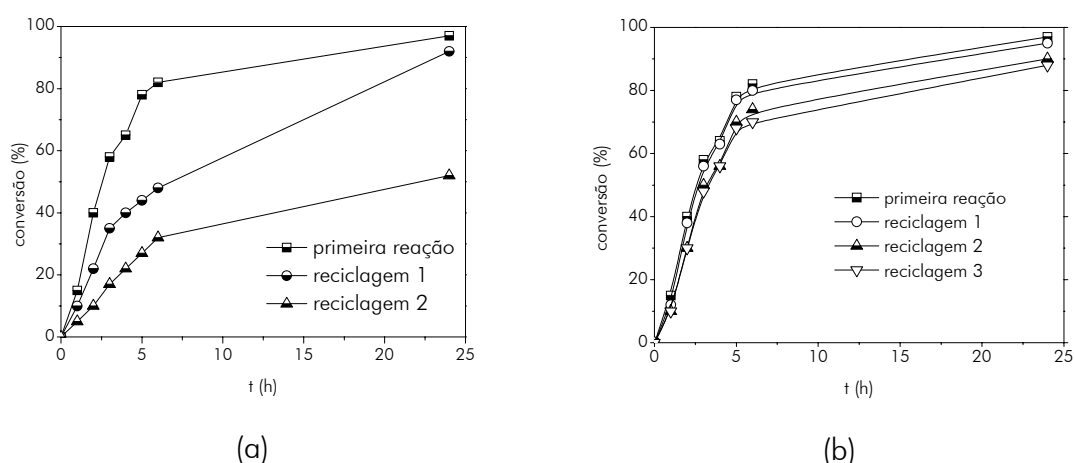
Os resultados obtidos na epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja são apresentados na Figura 32, que mostra separadamente as conversões de cada éster graxo insaturado determinadas através de cromatografia em fase gasosa.



**Figura 32.** Epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja com alumina Acros. Condições: razão molar duplas ligações : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) = 1 : 4; 300 mg de catalisador; acetato de etila; 80 °C.

O linolenato de metila presente foi completamente epoxidado após 6 h de reação; a conversão do linoleato foi de aproximadamente 87 % após 9 h. A seletividade para os epóxidos foi maior que 97 % para todos os ésteres metílicos.

A Figura 33 mostra resultados obtidos na reutilização das duas aluminas mais ativas. Foram realizadas três reações consecutivas com a alumina Acros e quatro com a alumina SG.



**Figura 33.** Reciclagem na epoxidação de oleato de metila catalisada por aluminas. (a) alumina Acros; (b) alumina sol-gel. Condições: 300 mg de alumina;  $H_2O_2(aq)$  : oleato = 4; 80 °C.

A alumina comercial mostra uma nítida perda de atividade já na segunda reação e após a terceira reação a conversão cai para aproximadamente 50 %. A alumina sol-gel foi utilizada em 4 reações sem perda significativa na atividade, com conversão próxima de 90 % após 24 h na quarta reação. A seletividade > 97 % foi mantida em todas as reações.

A comparação dos resultados obtidos nesses estudos com outros sistemas heterogêneos mostram que as aluminas são promissoras. Hoelderich *et al.* [88], por exemplo, conduziram experimentos de epoxidação de oleato de metila com a peneira molecular Ti-MCM-41, usando *tert*-butil-hidroperóxido como oxidante em reações conduzidas a 70 °C e 5 % de catalisador em relação a massa de substrato. Nestas condições, os autores observaram conversões de oleato de metila na faixa de 50 a 60 % após 24 h.

Na Tabela 5 é apresentada uma comparação, quanto ao rendimento e seletividade, entre os três sistemas empregados na epoxidação de óleo de soja. Tanto os rendimentos quanto as seletividades foram bastante próximos em todos os tipos de epoxidação, com um desempenho um pouco melhor para o processo químico-enzimático.

**Tabela 5.** Comparação entre os diferentes métodos adotados na epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja.

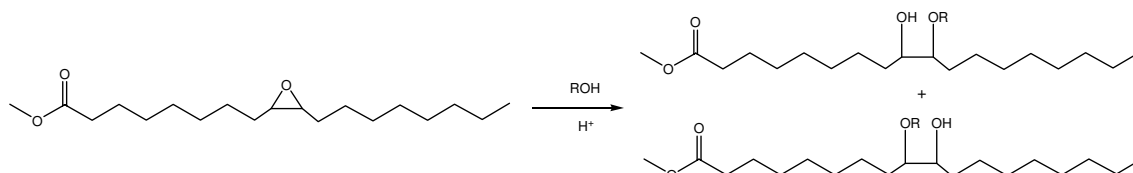
|                           | Epoxidação       |                                            |        |
|---------------------------|------------------|--------------------------------------------|--------|
|                           | Ácido Perfórmico | Alumina SG / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Lipase |
| Rendimento <sup>a</sup>   | 89 %             | 90 %                                       | 91 %   |
| Seletividade <sup>b</sup> | 95 %             | 96 %                                       | 97 %   |

16 h de reação. <sup>a</sup> obtido pelo índice de iodo. <sup>b</sup> análise cromatográfica de ésteres metílicos.

Os resultados obtidos através do sistema catalítico mostram que a epoxidação de compostos graxos insaturados com aluminas é viável. A alumina sintetizada através do método sol-gel apresentou uma ótima atividade catalítica na epoxidação de oleato de metila e de ésteres metílicos de óleo de soja com peróxido de hidrogênio aquoso. O catalisador mostrou-se estável e pôde ser utilizado pelo menos em quatro reações consecutivas.

## 4.2. Adição de álcoois a epóxidos graxos

Após a discussão de diferentes métodos para a epoxidação de ésteres graxos monoalquílicos e de óleo de soja, apresenta-se a seguir o uso dos epóxidos obtidos como substratos para a adição de álcoois (Figura 34).



**Figura 34.** Adição de álcool a oleato de metila epoxidado.

Os produtos dessas reações são hidroxi-ésteres vicinais, obtidos como uma mistura de régio-isômeros.

A estratégia adotada nessa pesquisa foi analisar a adição de diferentes álcoois a oleato de metila epoxidado, óleo de soja epoxidado e a uma mistura comercial de ésteres metílicos epoxidados (EDENOL 3205, Cognis). Nestas reações foram utilizados catalisadores homogêneos e heterogêneos.

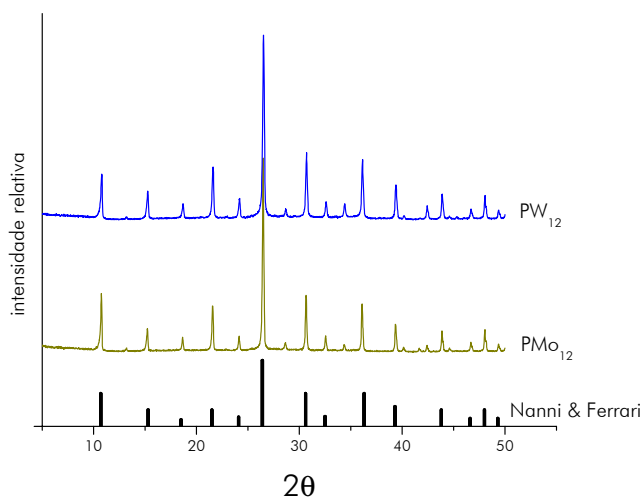
### 4.2.1. Caracterização dos catalisadores

#### 4.2.1.1. Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foram preparados de acordo com o método de Poltebnova *et al.*, com rendimentos em torno de 90 %, e foram analisados por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos a partir dos sais de amônio dos HPAs, de modo que os padrões de difração pudessem ser comparados com o difratograma do sal  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , construído a partir de dados de um estudo realizado por Ferrari e

Nanni <sup>[184]</sup>. A Figura 35 mostra que os difratogramas dos dois HPAs apresentam intensidades e distâncias esperadas para um composto com estrutura Keggin,



**Figura 35.** Difratogramas dos sais  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  comparados com o difratograma obtido a partir de dados de Nanni e Ferrari.

As análises de espectroscopia de emissão ótica foram utilizadas para determinar a proporção molar de átomos metálicos por unidade Keggin. Para o HPA  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , obteve-se uma proporção molar de 12,4, e para o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , a proporção encontrada foi de 12,2. Os valores foram muito próximos do esperado, em ambos casos, confirmando que a eficiência da síntese dos catalisadores.

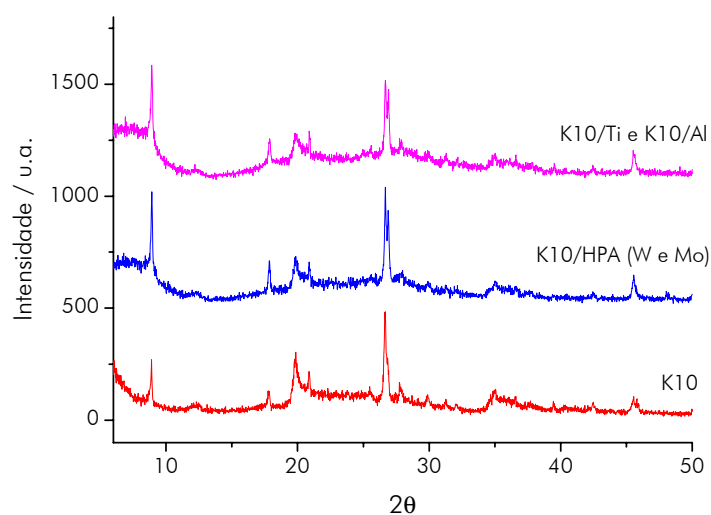
#### 4.2.1.2. Argilas

A argila montmorilonita K10 é um aluminossilicato lamelar que apresenta área superficial próxima de 200 m<sup>2</sup>/g. A composição química do material é mostrada na Tabela 6 <sup>[6]</sup>.

**Tabela 6.** Composição química da montmorilonta K10.

| componente                     | % em massa |
|--------------------------------|------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 73         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,2        |
| MgO                            | 1,3        |
| Na <sub>2</sub> O              | 3,9        |
| CaO                            | 0,2        |
| K <sub>2</sub> O               | 1,8        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,5        |
| MnO                            | 0,14       |
| outros                         | 1,96       |

A argila K10 e as argilas modificadas com Ti, Al e HPAs foram analisadas por difração de raios-X (Figura 36). No difratograma da argila K10, o primeiro pico é atribuído ao plano de reflexão basal (plano 001;  $2\theta = 8,9^\circ$ ). Os picos em  $20^\circ$  e  $35^\circ$  são referentes aos planos hk<sup>[185]</sup>. Os difratogramas das argilas modificadas são bastante parecidos entre si e indicam que a incorporação dos HPAs e das espécies catiônicas de Ti e Al não levou a alterações significativas na estrutura original da argila. Em todas as argilas modificadas, houve o surgimento de um pico em aproximadamente  $26,9^\circ$ , atribuído às espécies metálicas incorporadas.



**Figura 36.** Difratogramas obtidos para as argilas estudadas.



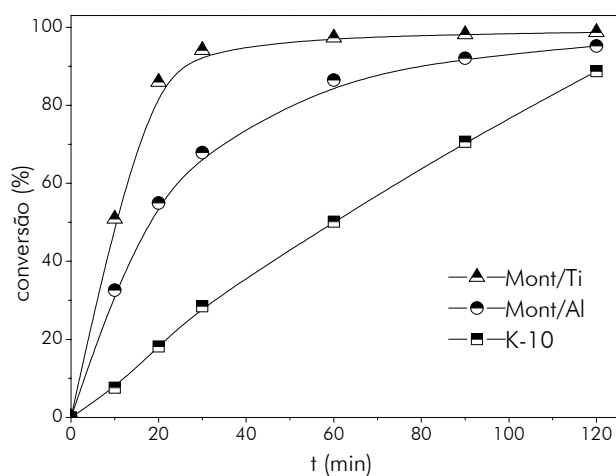
#### 4.2.2. Abertura de oleato de metila epoxidado com metanol e isopropanol

A abertura de oleato de metila epoxidado com metanol foi a reação escolhida para a otimização das condições reacionais. Nesses estudos preliminares, foram empregados os ácidos dodecamolibdofosfórico e dodecatungstofosfórico em fase homogênea e as reações foram conduzidas a 60 °C, utilizando uma massa de catalisador de 0,5 % em relação à massa de oleato epoxidado. Observou-se a conversão completa do substrato após 5 min e o produto 9(10)-metóxi-10(9)-hidroxi octadecanoato de metila foi obtido com seletividade de 92 % na presença dos dois catalisadores.

Nos testes em branco se constatou que a reação de abertura do oleato epoxidado com metanol não ocorre na ausência de um catalisador, mesmo em temperaturas acima de 80 °C.

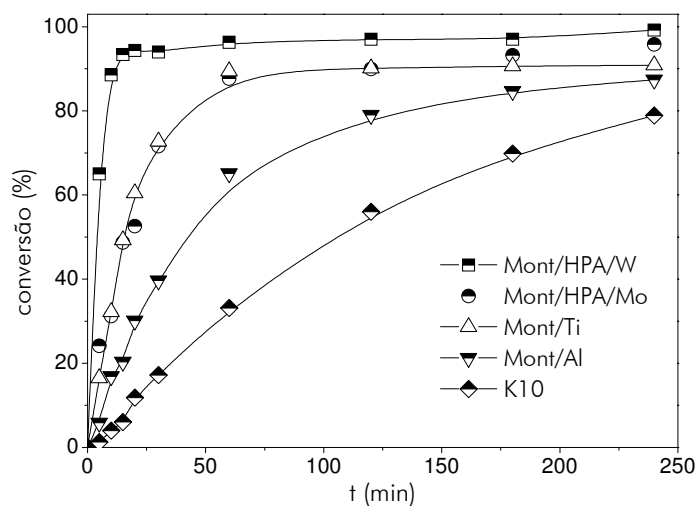
Antes de serem utilizados nas reações, os catalisadores baseados em argilas foram mantidos em estufa a 120 °C durante 1 h. Este procedimento foi realizado porque a água adsorvida nas regiões interlamelares da argila provoca diminuição na acidez de Brønsted do material.

A Figura 37 mostra desempenho da montmorilonita K10 e das argilas modificadas por troca iônica (Mont/Al e Mont/Ti) na reação entre oleato de metila epoxidado e metanol. Nestas reações utilizou-se uma relação catalisador/substrato igual a 1/20 (m/m). As duas argilas obtidas por troca iônica apresentaram atividade bastante superior à da argila original. Após 1 h a argila contendo titânio havia convertido cerca de 97 % do substrato, enquanto a argila original converteu apenas 50 %. Após 3 h, os três catalisadores estudados levaram a conversão total do substrato e a seletividade foi maior que 98% em todos os casos. O principal subproduto observado foi a cetona formada pela isomerização do epóxido do oleato de metila em meio ácido.



**Figura 37.** Adição de metanol a oleato de metila epoxidado catalisada por diferentes argilas. Condições: 5 g de epóxido, 12 mL de metanol, 250 mg de catalisador, 70 °C.

Estudos com todos os catalisadores preparados foram realizados utilizando-se isopropanol (Figura 38). O fato de tratar-se de um álcool secundário torna a adição aos grupos oxirânicos mais difícil. Nestas reações, as argilas preparadas através de troca iônica também se mostraram mais ativas que a argila original.

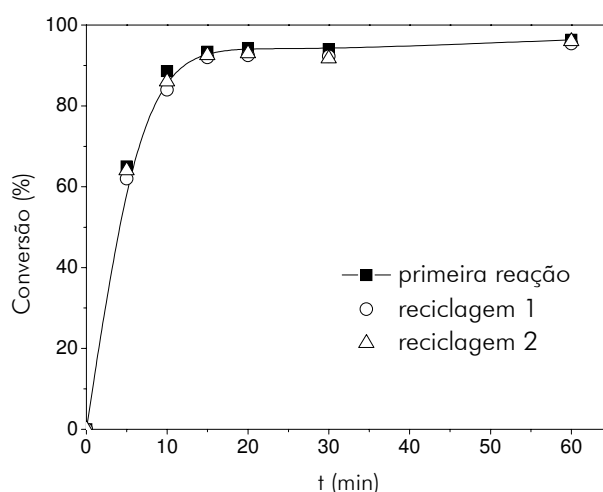


**Figura 38.** Adição de isopropanol a oleato de metila catalisada por diferentes argilas. Condições: 5 g de epóxido, 12 mL de isopropanol, 250 mg de catalisador, 70 °C.

O catalisador Mont/HPA-Mo apresentou atividade catalítica semelhante a do material obtido através de troca iônica com titânio. A reação envolvendo o catalisador mais ativo – argila modificada com o ácido dodecatungstofosfórico – atingiu conversão > 98 % após 3 horas.

Em todas as reações com isopropanol catalisadas pelas argilas modificadas a seletividade foi superior a 97 % para os  $\beta$ -hidroxi éteres e não foram observados subprodutos provenientes de transesterificação.

A argila modificada com o ácido dodecatungstofosfórico (Mont/HPA-W) foi testada em ensaios de reciclagem e a Figura 39 resume os resultados obtidos nestas reações. Não houve perda significativa da atividade catalítica do material em três corridas. Apesar de parte do heteropoliácido solubilizar-se no álcool reagente, a atividade catalítica foi mantida provavelmente devido à elevada quantidade de HPA presente na argila (20 % m/m). Outro fator relevante para a ótima atividade catalítica observada para o material é que a argila atua como um suporte reativo, além de contribuir para uma boa dispersão dos heteropoliácido.



**Figura 39.** Reutilização do catalisador Mont/HPA-W na adição de isopropanol a de oleato de metila epoxidado. Condições: 5 g de epóxido, 12 mL de isopropanol, 250 mg de catalisador, 70 °C.

As viscosidades cinemáticas obtidas para reagentes e produtos utilizados na adição de álcoois a oleato de metila são mostradas na Tabela 7. Também foram obtidos os

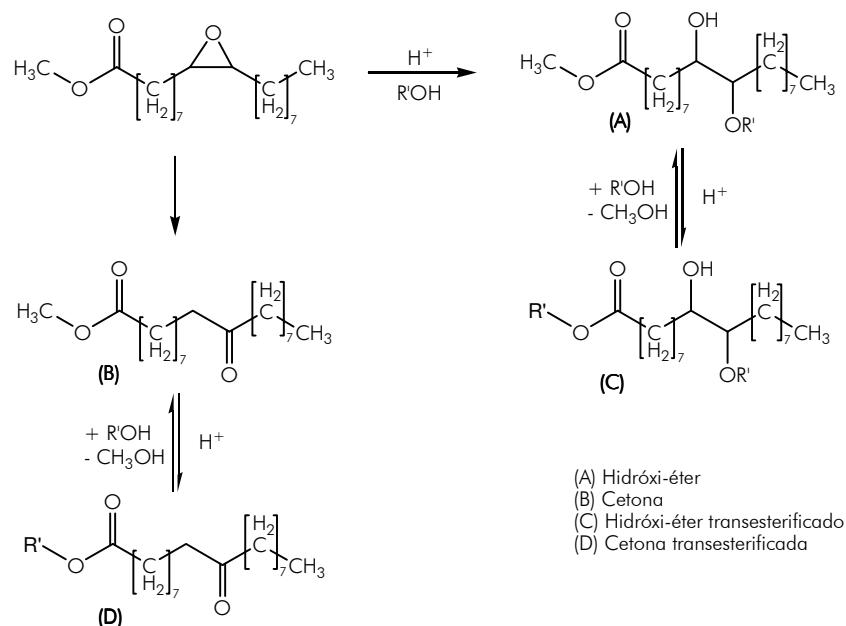
dados para óleo de soja e óleo de soja epoxidado. Tanto a epoxidação quanto as reações de abertura de epóxidos com metanol e isopropanol acarretam em consideráveis aumentos nas viscosidades.

**Tabela 7.** Viscosidades cinemáticas para reagentes e produtos.

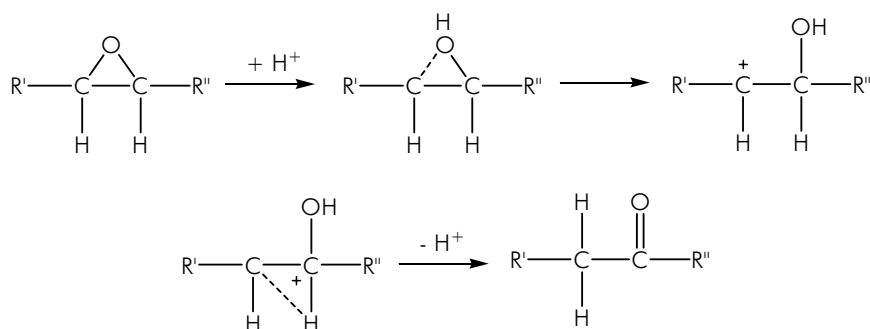
| Composto                                                      | Viscosidade cinemática<br>(40 °C)/cSt |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Óleo de soja                                                  | 33,7                                  |
| Óleo de soja epoxidado                                        | 171,3                                 |
| Mistura de ésteres metílicos de<br>óleo de soja               | 3,9                                   |
| Oleato de metila                                              | 3,3                                   |
| Oleoto de metila epoxidado                                    | 13,5                                  |
| 9(10)-metóxi-10(9)-hidroxi<br>octadecanoato de metila         | 39,3                                  |
| 9(10)-isopropóxi-10(9)-hidroxi<br>octadecanoato de isopropila | 34,1                                  |

A Figura 40 mostra as reações laterais que podem ocorrer no meio reacional quando um álcool diferente de metanol é utilizado como reagente. De acordo com Rios <sup>[6]</sup>, a formação da cetona ocorre através da migração de um hidreto para o carbocátion gerado na abertura do epóxido em meio ácido (Figura 41). Tal reação é influenciada principalmente pela acidez do catalisador empregado e pela temperatura reacional. Nos estudos realizados no presente trabalho, as condições reacionais favoreceram a formação dos hidroxi-éteres.

As elevadas seletividades nas reações com isopropanol sugeriram que os catalisadores preparados podem ser empregados em reações com triglicerídeos epoxidados. O fato de os catalisadores não promoverem reações de transesterificação permite, por exemplo, que se faça uma abertura dos anéis oxirânicos presentes em óleo de soja epoxidado, de modo que a estrutura dos triglicerídeos seja preservada. Assim, pode-se obter um poliol adequado para a produção de poliuretanas com alto grau de reticulação, bem como lubrificantes biodegradáveis com elevadas viscosidades.



**Figura 40.** Possíveis reações envolvidas na adição de álcoois a oleato de metila epoxidado.



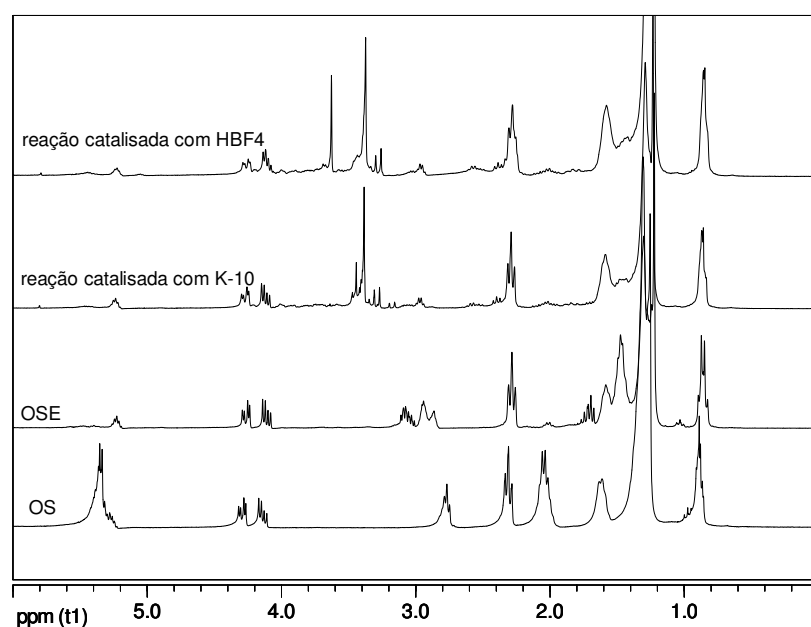
**Figura 41.** Rearranjo de um epóxido graxo em meio ácido.

#### 4.2.3. Abertura de óleo de soja epoxidado com metanol

A reação de abertura de epóxidos derivados de óleos vegetais tipicamente é realizada com ácidos homogêneos, como o tetrafluorobórico ( $\text{HBF}_4$ )<sup>[186,187]</sup>. Entretanto, o uso de catalisadores heterogêneos, como as argilas estudadas nessa tese, facilita muito o isolamento do produto. Ao término da reação, faz-se apenas a centrifugação do catalisador e evapora-se o álcool não reagido. A reação catalisada por ácido

tetrafluorobórico, por outro lado, ainda requer uma etapa de neutralização do produto, tipicamente realizada com resinas básicas.

Na Figura 42 são apresentados espectros de RMN- $^1\text{H}$  obtidos para o óleo de soja (OS), óleo epoxidado (OSE) e para os produtos da adição de metanol ao óleo epoxidado, catalisada por  $\text{HBF}_4$  e montmorilonita K10. O ácido tetrafluorobórico foi utilizado na concentração de 0,2 % em relação à massa de óleo de soja epoxidado. Na reação com a argila K10 empregou-se a relação catalisador/substrato de 1/10 (m/m) e excesso de metanol para facilitar a difusão dos reagentes.



**Figura 42.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  para óleo de soja (OS), óleo epoxidado (OSE) e para os produtos da adição de metanol obtidos na presença de montmorilonita K10 e  $\text{HBF}_4$ .

Em relação ao espectro de RMN- $^1\text{H}$  do óleo epoxidado, pode-se notar o desaparecimento dos sinais relativos aos átomos de hidrogênio olefínicos presentes no óleo de soja na região entre 5,2 e 5,4 ppm. No espectro do óleo epoxidado, os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos dos grupos epóxido aparecem entre 2,8 e 3,1 ppm. Outro indício da eficiência da epoxidação está no desaparecimento de sinais em 2 ppm presentes no espectro do óleo de soja, relativos aos hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  vizinhos às duplas ligações.

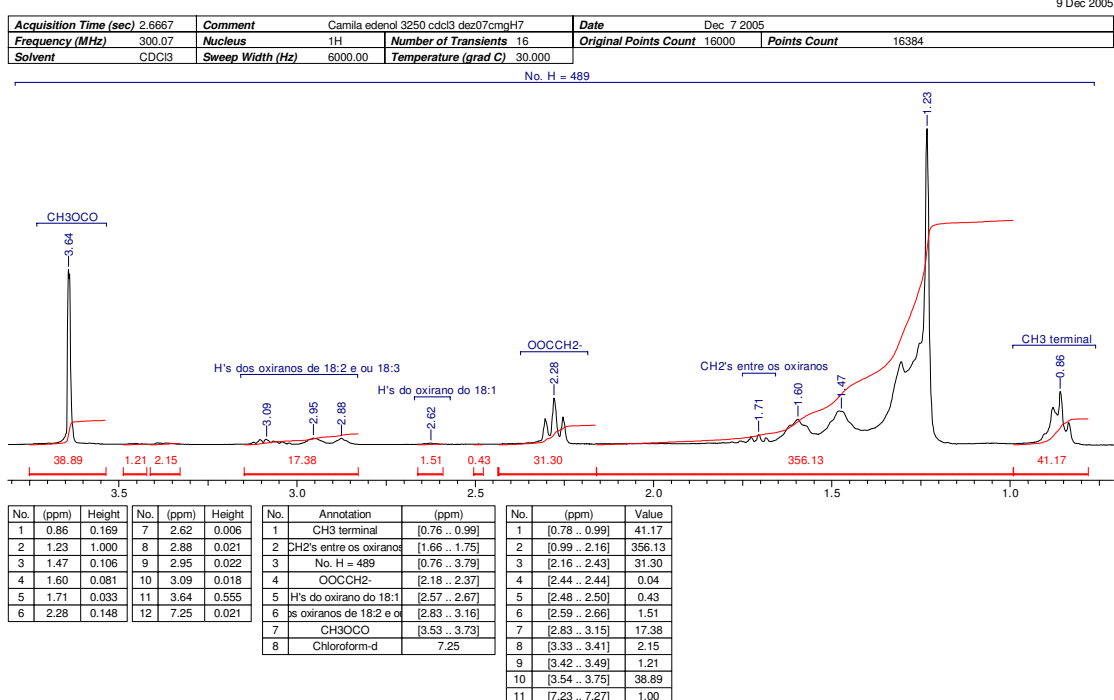
Nos espectros de RMN- $^1\text{H}$  dos produtos das reações de óleo epoxidado com metanol, catalisadas por ácido tetrafluorobórico e por montmorilonita K10, há o desaparecimento dos sinais relativos aos hidrogênios dos grupos epóxido e dos vicinais a estes grupos. Há também o surgimento de sinais na região entre 3,2 e 3,5 relativos aos átomos de hidrogênio dos grupos  $-\text{OCH}_3$  (grupos metóxidos vicinais às hidroxilas), bem como sinais entre 2,9 e 3,0 ppm relativos aos hidrogênios  $-\text{CH}-\text{OH}$  e  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ . Tais resultados são evidências diretas da formação dos  $\beta$ -hidroxi éteres. No entanto, o espectro do produto obtido com o uso de  $\text{HBF}_4$  mostra um sinal em 3,6 ppm, que indica a formação de ésteres metílicos, ou seja, o catalisador também promove a transesterificação do substrato. Esta reação paralela não foi observada quando se utilizou a montmorilonita, indicando maior seletividade na presença deste catalisador.

#### 4.2.4. Abertura de uma mistura comercial de ésteres graxos epoxidados com etilenoglicol

Em reações de abertura de epóxidos, a utilização de um diol, como o etilenoglicol, permite que duas ou mais cadeias alquílicas sejam ligadas entre si, levando a um produto reticulado com alta massa molar.

A Figura 43 mostra o espectro de RMN- $^1\text{H}$  de uma mistura comercial de ésteres graxos epoxidados (EDENOL 3205, Cognis). As atribuições são indicadas sobre os respectivos sinais.

### Edenol 3205 (1H-RMN)



**Figura 43.** Espectro parcial de RMN-<sup>1</sup>H do produto comercial EDENOL 3205.

Trata-se de um produto obtido da transesterificação de óleo de soja e subsequente epoxidação das duplas ligações presentes. Segundo a especificação do fabricante, o índice de oxirano do produto fica entre 5 e 5,5 %.

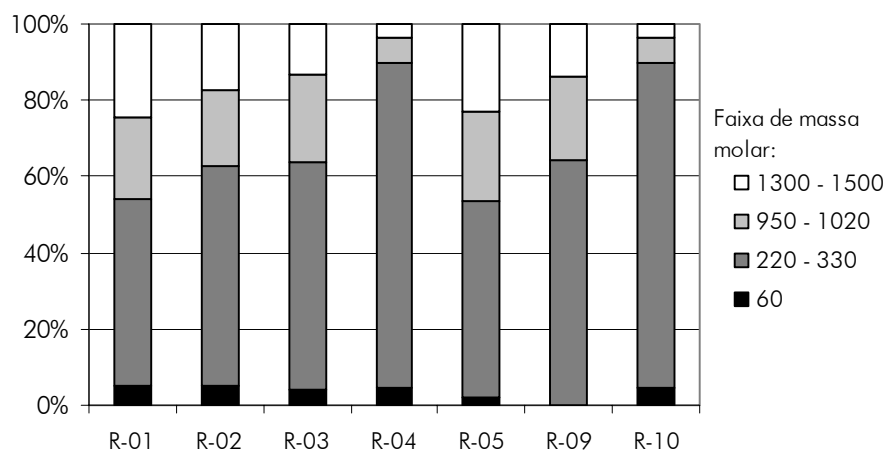
Para promover a reação entre etilenoglicol e os anéis oxirânicos presentes no EDENOL, foram utilizados os catalisadores montmorilonita K10 e Mont/HPA-W, bem como o ácido dodecamolibdofosfórico em fase homogênea. A Tabela 8 resume informações sobre os ensaios realizados e os resultados obtidos nas análises de GPC. A Figura 44 mostra as distribuições de massa molar para os produtos obtidos.

As razões molares EDENOL : etilenoglicol foram calculadas de modo que houvesse uma razão equimolar entre os anéis oxirânicos e os grupos hidroxila, ou seja, para cada mol de grupos oxirânicos foi utilizado 0,5 mol de etilenoglicol.



**Tabela 8.** Faixa de massas molares para os produtos de reações entre etilenoglicol e EDENOL.

| Ensaio | Porcentagem de produtos na faixa de massa molar |           |            |             | Comentários                                                                        |
|--------|-------------------------------------------------|-----------|------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|        | 60                                              | 220 - 330 | 950 - 1020 | 1300 - 1500 |                                                                                    |
| R-01   | 4,95                                            | 48,96     | 21,51      | 24,58       | Etilenoglicol : EDENOL 1:12 (m/m), Mont/HPA-W (5 %) acetato de etila refluxo, 2 h. |
| R -02  | 5,1                                             | 57,65     | 20,16      | 17,1        | Etilenoglicol : EDENOL 1:12 (m/m), Mont/HPA-W (5 %) acetona, refluxo, 2 h.         |
| R -03  | 4,15                                            | 59,81     | 22,89      | 13,15       | Etilenoglicol : EDENOL 1:12 (m/m), K10 (5 %), acetato de etila, refluxo, 2 h.      |
| R -04  | 4,37                                            | 85,25     | 6,99       | 3,39        | Branco: etilenoglicol / EDENOL 1/12 (m/m), acetato de etila, refluxo, 18 h.        |
| R -05  | 2,04                                            | 51,65     | 23,38      | 22,92       | EDENOL, acetato de etila, K10 (5 %), refluxo, 18 h.                                |
| R -06  | 0                                               | 64,18     | 22,07      | 13,74       | Etilenoglicol : EDENOL 1:12 (m/m), HPA-W (1 %) acetona, refluxo, 1 h.              |
| R -07  | 4,4                                             | 85,36     | 6,73       | 3,51        | Controle: EDENOL 3205                                                              |

**Figura 44.** Distribuição de massas molares nos produtos obtidos da reação entre etilenoglicol e EDENOL. Os códigos R-0X referem-se aos ensaios mostrados na Tabela 8.

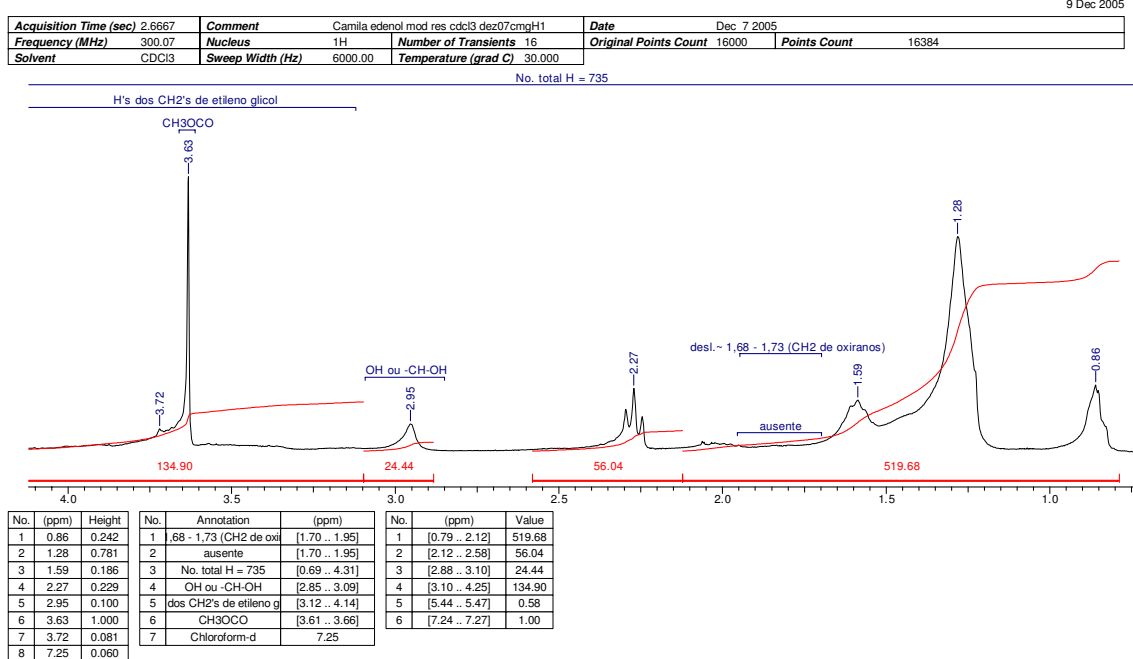
Nestas reações também foi necessário o emprego de um solvente – hexano, acetato de etila ou acetona – devido à elevada viscosidade dos reagentes. As reações foram conduzidas na temperatura de refluxo. Hexano não foi apropriado devido ao fato de ser imiscível com etilenoglicol, mesmo na temperatura de refluxo. Nas reações em que se utilizou acetona e acetato de etila observou-se boa miscibilidade e difusão dos reagentes no catalisador sólido.

A maior parte dos ensaios foi conduzida durante 2 h e o seu progresso pôde ser constatado pela diferença na coloração, que foi de amarelo para alaranjado, com um concomitante aumento na viscosidade.

Realizou-se uma reação em branco (R-04) por um período mais extenso que o empregado nas reações normais (18 h) e não houve qualquer alteração na distribuição de massa molar em comparação com o produto original (R-07).

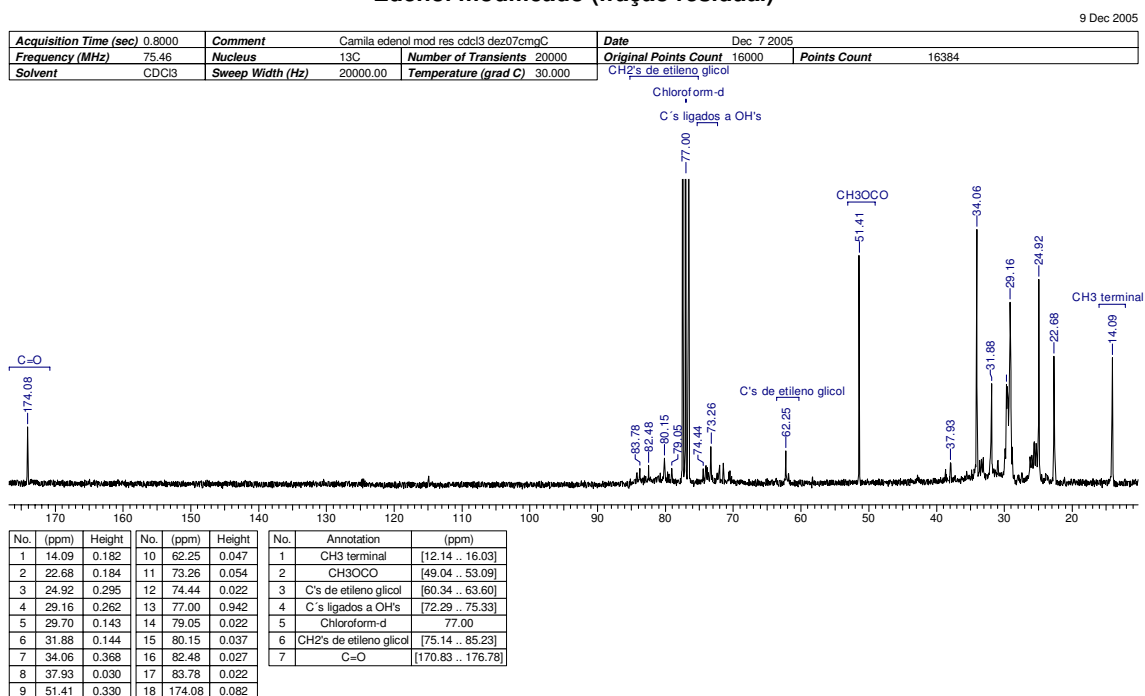
Na reação conduzida sem o etilenoglicol (R-05), também por um período de 18 h, a argila K10 original levou ao consumo dos grupos epóxido e à formação de produtos com massa molar elevada (oligomerização). Essa reação indica que as argilas também podem atuar como um catalisador para a polimerização catiônica de substratos que contenham grupos epóxido. A argila Mont/HPA-W mostrou ser um catalisador bastante eficiente (R-01), levando a um aumento na concentração de produtos na faixa de 950 a 1500 de 9,81 % para 46,09 %. Pelo fato de o EDENOL possuir em sua composição epóxidos de oleato (24,5 %), linoleato (54,5 %) e linolenato (6,6 %), a gama de produtos possíveis é enorme. Podem ser formados dímeros e trímeros, entre outras espécies de alta massa molar. Isso justifica a presença de produtos com massas molares na faixa de 950 a 1020 e de 1300 a 1500. O produto obtido na reação catalisada por Mont/HPA-W foi destilado para a separação da fração leve e foram obtidos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C da fração residual (Figuras 45 e 46).

### Edenol modificado (fração residual)



**Figura 45.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da fração com alta massa molar do EDENOL modificado com etilenoglicol.

### Edenol modificado (fração residual)



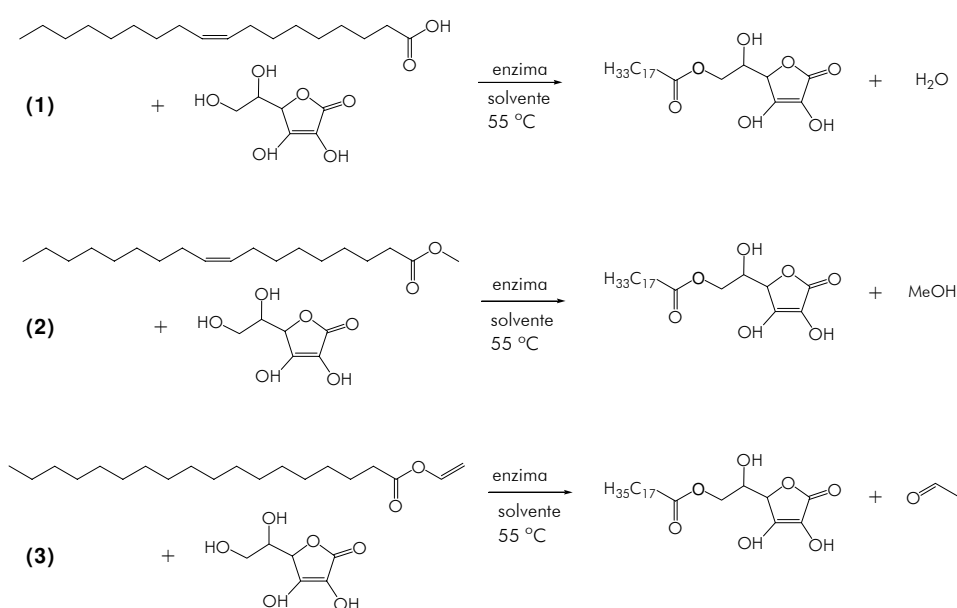
**Figura 46.** Espectro de RMN-<sup>13</sup>C da fração com alta massa molar do EDENOL modificado com etilenoglicol.

Através do espectro de RMN- $^1\text{H}$  é possível constatar o consumo dos grupos oxirânicos (desaparecimento dos sinais presentes no produto original na região entre 2,6 e 3,1 ppm e dos sinais em 1,7 ppm, relativos aos  $\text{CH}_2$  vizinhos aos grupos oxirânicos). No produto modificado houve o surgimento de um sinal em 3,7, atribuído aos  $\text{CH}_2$  do etilenoglicol ligados às cadeias alquílicas. O espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do produto modificado também é bastante esclarecedor em relação à incorporação do etilenoglicol nas cadeias graxas, devido ao surgimento de um conjunto de sinais entre 79 e 84 ppm, relativos aos  $\text{CH}_2$  do etilenoglicol, e de sinais relativos a carbonos ligados a grupos OH (73,2 e 74,4 ppm).

Em todas as reações não foram observados sinais para produtos de transesterificação dos ésteres graxos com etilenoglicol.

### 4.3. Síntese de ésteres graxos do ácido ascórbico

A produção de ésteres graxos de ácido ascórbico (EGAAs) foi estudada utilizando diferentes catalisadores e substratos. Foram adotadas duas estratégias: (i) esterificação, através da reação entre ácido oléico e ácido ascórbico, que de fato é um álcool polihídrico, e (ii) transesterificação, pela reação de oleato de metila ou estearato de vinila com ácido ascórbico (Figura 47). A Tabela 9 resume informações sobre os rendimentos de EGAA obtidos em reações conduzidas com catalisadores enzimáticos e químicos.



**Figura 47.** Reações envolvidas na produção de ésteres graxos de ácido ascórbico: (1) esterificação com ácido oléico; (2) transesterificação com oleato de metila e (3) transesterificação com estearato de vinila.

**Tabela 9.** Rendimentos de EGAA em reações com diferentes catalisadores e substratos.

| Catalisador                    | Redimentos (%) |                  |                     |
|--------------------------------|----------------|------------------|---------------------|
|                                | Ácido oléico   | Oleato de metila | Estearato de vinila |
| Novozym <sup>®</sup> 435       | 6 %            | 11 %             | 75 %                |
| Lipozyme <sup>®</sup> TL IM    | 18 %           | 20 %             | 68 %                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5 %            | 17%              | 43 %                |
| Lewatit                        | —              | 6 %              | 34 %                |

substrato : ácido ascórbico 3 : 1 (mol:mol); solvente: *terc*-butanol; 55 °C; 24 h.

É possível constatar a superioridade dos preparados enzimáticos em promover esterificação e transesterificação envolvendo substratos graxos e o ácido ascórbico. A produção de EGAAs catalisada por preparados enzimáticos apresenta elevada seletividade pois as reações ocorrem apenas na hidroxila primária do ácido ascórbico. O ácido sulfúrico concentrado e a resina ácida Lewatit apresentaram desempenhos bastante insatisfatórios em relação a rendimentos e seletividades nas reações envolvendo ácido oléico e oleato de metila. Com o substrato vinílico, os rendimentos, ainda que insatisfatórios, foram consideravelmente maiores na presença desses catalisadores.

Outro ponto relacionado com os dados apresentados na Tabela 9 é a maior reatividade do estearato de vinila. Neste caso, o álcool vinílico formado no decorrer da transesterificação tautomeriza-se para acetaldeído, um composto bastante volátil. A liberação do acetaldeído suprime a reação reversa, o que leva a um aumento na conversão, tanto nas reações em que atuam catalisadores químicos quanto nas que envolvem os preparados enzimáticos. O fato de o estearato de vinila ser um éster saturado também pode estar relacionado com os rendimentos obtidos.

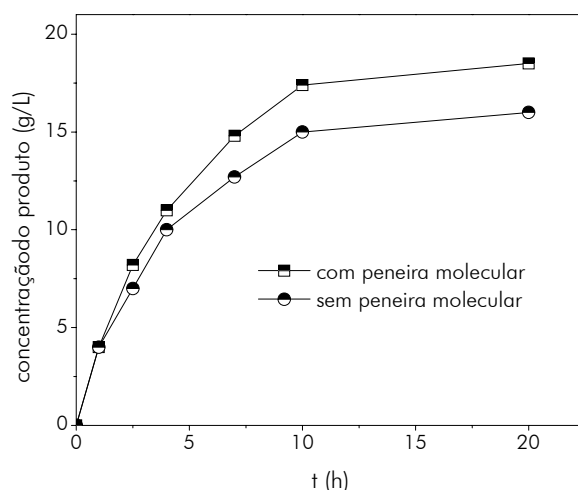
Este procedimento permite a obtenção de EGAAs com elevada pureza, fato confirmado pelos espectros de RMN obtidos para os produtos. A lavagem da mistura reacional bruta com água permite a remoção do ácido ascórbico não reagido e, no caso da reação com estearato de vinila, leva à degradação parcial do éster vinílico em seu respectivo ácido carboxílico. A subsequente extração com hexano permite separar os EGAAs do ácido carboxílico e do estearato de vinila não reagido, uma vez que o produto de interesse permanece insolúvel neste solvente. O procedimento permitiu a obtenção de ésteres de ácido ascórbico com pureza > 98 % e mostrou-se especialmente eficiente para o isolamento dos produtos da reação com estearato de vinila. O fato de os produtos das reações envolvendo oleato de metila e ácido oléico serem pastosos dificultou um pouco o isolamento, que foi realizado por centrifugação ao invés de filtração.

A determinação das atividades lipolíticas das preparações enzimáticas foi realizada pelo método de hidrólise do azeite de oliva, descrito por Soares e colaboradores <sup>[188]</sup>.

As atividades das enzimas Lipozyme<sup>®</sup> TL IM e Novozym<sup>®</sup> 435 foram 210 e 37 U/mg de amostra, respectivamente. A unidade de atividade (U) foi definida como a quantidade de enzima que libera 1  $\mu$ mol de ácido graxo por minuto de reação a 37 °C (emulsão água/óleo 50 %, pH 7,0).

Apesar da atividade do preparado enzimático Lipozyme<sup>®</sup> TL IM ser bastante superior a do Novozym<sup>®</sup> 435, este último levou a rendimentos maiores na reação envolvendo estearato de vinila. Isso pode, em parte, ser explicado pelas diferenças de polaridade dos suportes utilizados na imobilização das lipases. A Novozym<sup>®</sup> 435 é suportada em um material hidrofóbico, que provavelmente evita a adsorção do ácido ascórbico no biocatalisador e favorece o alcance de maiores rendimentos. Esses argumentos, porém, não explicam o fato de a Lipozyme<sup>®</sup> TL IM levar a melhores resultados com substratos insaturados.

Nas esterificações enzimáticas, uma concentração adequada de água no meio reacional favorece a manutenção da configuração ativa da enzima. Porém, quando presente em excesso, a água impede o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do produto<sup>[189]</sup>. Para verificar o efeito da presença água na síntese, uma esterificação enzimática foi conduzida na presença de peneira molecular (Figura 48).



**Figura 48.** Efeito da presença de peneira molecular na síntese de EGAs. Condições: ácido oléico : ácido ascórbico 3 : 1(mol:mol); catalisador: Lipozyme; solvente: álcool terc-amílico; 55 °C, 24 h.

A remoção da água formada no decorrer da reação permitiu um leve aumento na conversão e a concentração do produto atingiu 17,5 g/L (27 % em EGAA) após 10 h de reação na presença de peneira molecular com diâmetro de poro 3 Å.

Um outro aspecto importante na síntese de ésteres graxos de ácido ascórbico é a escolha do solvente, que deve ser capaz de promover uma boa solubilização do ácido ascórbico, que é altamente hidrofílico, e do substrato graxo.<sup>[190]</sup> Além disso, o solvente não deve afetar a atividade da enzima. Na Tabela 10 é mostrada a influência do solvente nas sínteses.

**Tabela 10.** Rendimentos obtidos com diferentes solventes e substratos.

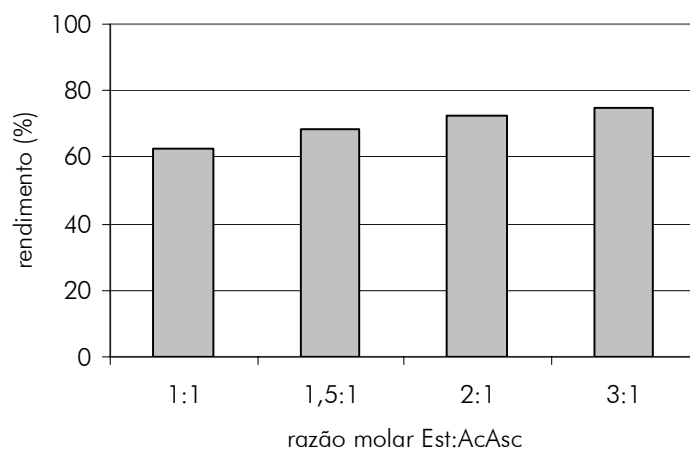
| Solvente                    | Substrato    |                  |                     |
|-----------------------------|--------------|------------------|---------------------|
|                             | Ácido oléico | Oleato de metila | Estearato de vinila |
| acetona                     | 13 %         | 15 %             | 60 %                |
| <i>terc</i> -butanol        | 18 %         | 20 %             | 68 %                |
| álcool <i>terc</i> -amílico | 25 %*        | 27 %*            | 72 %                |

catalisador: Lipozyme , 55 °C, 24 h; \* na presença de peneiras moleculares.

Os álcoois terciários utilizados (*terc*-butílico e *terc*-amílico) possuem características adequadas para simultaneamente manter a água afastada dos sítios ativos da enzima e solubilizar satisfatoriamente o ácido ascórbico. A utilização simultânea do álcool *terc*-amílico e de peneiras moleculares permitiu aumentar o rendimento de EGAA insaturados tanto nas reações na transesterificação quanto na esterificação.

A Figura 49 mostra o efeito da variação da razão molar estearato de vinila : ácido ascórbico no rendimento de estearato de ascorbila.





**Figura 49.** Efeito da razão molar estearato de vinila : ácido ascórbico no rendimento de EEGA (catalisador: Novozym® 435; solvente: terc-butanol; 55 °C; 24 h).

Teoricamente, uma razão equimolar entre ácido ascórbico e estearato de vinila seria suficiente para atingir elevadas conversões. Apesar do erro nas medidas ser de 5,4 %, observou-se um pequeno aumento no rendimento da reação quando a razão estearato : ácido ascórbico passou de 1:1 para 3:1 (rendimentos de 63 % e 75 % respectivamente).

Embora seja mais caro que os outros substratos graxos avaliados nesse estudo, o estearato de vinila permitiu a obtenção de bons rendimentos e um fácil isolamento de ésteres de ácido ascórbico com elevada pureza.

#### 4.4. Síntese da babaçuamidopropil betaína

Durante a realização das pesquisas envolvidas nessa tese, nosso grupo de pesquisa foi contatado por uma empresa, que manifestou interesse em produzir surfactantes anfóteros a partir de óleo de babaçu, um insumo disponível em grande quantidade no Brasil. Havia o interesse específico de avaliar a substituição de óleo de coco pelo óleo de babaçu na produção de amidopropil betaínas (APB).

Visando aproveitar o conhecimento adquirido em relação à preparação e caracterização de derivados de óleos vegetais e considerando que o óleo de babaçu apresenta uma composição graxa semelhante ao óleo coco (Tabela 11), realizou-se uma breve pesquisa sobre o assunto.

**Tabela 11.** Distribuição de ácidos graxos presentes nos óleos de coco e babaçu <sup>[15]</sup>.

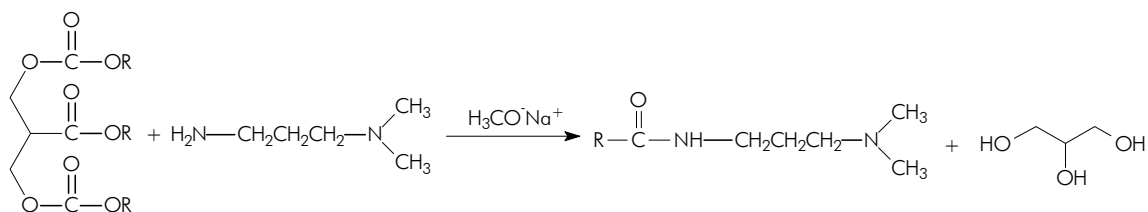
| Óleo vegetal | Faixa de composição em ácidos graxos (% em massa) |           |         |         |          |           |         |         |
|--------------|---------------------------------------------------|-----------|---------|---------|----------|-----------|---------|---------|
|              | 8 : 0*                                            | 10 : 0    | 12 : 0  | 14 : 0  | 16 : 0   | 18 : 0    | 18 : 1  | 18 : 2  |
| coco         | 8 - 9,5                                           | 4,5 - 9,7 | 44 - 51 | 13 - 18 | 7,5 - 11 | 1 - 3     | 5 - 8,2 | 1 - 2,6 |
| babaçu       | 4,1 - 4,8                                         | 6,6 - 7,8 | 44 - 45 | 15 - 16 | 6 - 8,5  | 2,5 - 5,5 | 12 - 16 | 1,4 - 3 |

\* número de átomos de carbono : insaturações.

O maior desafio encontrado nesse estudo foi a inexistência de procedimentos técnicos para produção de APBs na literatura científica. Desta forma, o estudo das condições reacionais para a obtenção do produto foi bastante empírico.

O óleo de babaçu foi utilizado sem qualquer modificação. O primeiro passo da reação é a formação de uma amida de ácido graxo (Figura 50). Para tanto, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMPDA) foi reagida com os triglicerídeos presentes, na presença de metóxido de sódio (catalisador). A concentração de 1 % de metóxido em relação à massa do óleo revelou-se suficiente para promover a amidação completa do substrato. Devido ao aumento na viscosidade da mistura reacional durante a síntese, foi necessário um sistema de agitação mecânica.

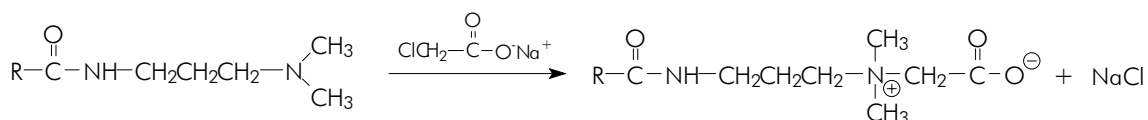
Como o material de partida é um óleo vegetal, glicerol é formado como um co-produto e permanece no produto final. Na maioria das aplicações isso não causa nenhum efeito negativo.



**Figura 50.** Amidação de óleo de babaçu catalisada por metóxido de sódio. Os grupos R referem-se aos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, listados na Tabela 11.

Na síntese otimizada foi utilizada uma razão molar óleo de babaçu : DMPDA de 1 : 6, no sentido de tornar completa a conversão dos substratos em amidoamidas. O excesso de DMPDA foi facilmente eliminado a 120 °C e com a pressão reduzida a 10 mbar.

O passo seguinte da síntese é uma carboximetilação, conduzida em meio aquoso na presença de cloroacetato de sódio (Figura 51). Esta reação foi realizada no mesmo vaso reacional utilizado na primeira etapa, logo após a eliminação do excesso de DMPDA.



**Figura 51.** Etapa de carboximetilação na síntese de APBs. Os grupos R referem-se aos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, listados na Tabela 11.

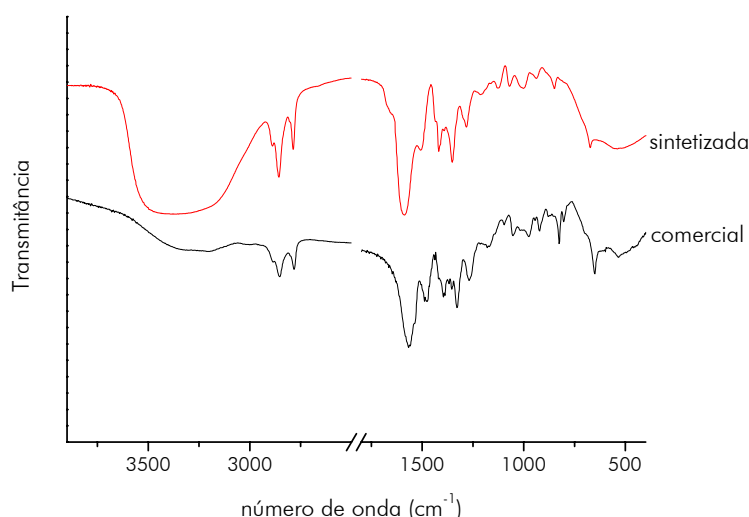
O cloroacetato de sódio foi adicionado em quantidade equimolar em relação às amidas presentes, para evitar a formação de subprodutos indesejáveis, como o ácido glicólico. Alguns minutos após a adição de cloroacetato de sódio, a mistura reacional tornou-se bastante viscosa, adquirindo aspecto pastoso.

Após o resfriamento do sistema, fez-se ajuste de pH utilizando uma solução de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>. Com esse ajuste, a massa viscosa inicial adquiriu características bastante diferentes. O produto foi obtido como solução aquosa translúcida, com concentração de, aproximadamente, 30 % (m/m), pH = 5,5 e conteúdo de cloreto de sódio de 6 a

9 %. A esperada característica de formar uma grande quantidade de espuma ao ser agitado também foi observada no produto obtido.

A babaçuamidopropil betaína sintetizada foi comparada com uma amostra comercial de cocoamidopropil betaína (Aveda). O aspecto da aminopropil betaína obtida diferiu um pouco do observado para a amostra comercial. A betaína de óleo de coco apresenta uma coloração amarela e a sintetizada é alaranjada. Essa diferença de aspecto pode estar relacionada com subprodutos formados em reações laterais com ácidos graxos insaturados, presentes em quantidades relativamente maiores no óleo de babaçu (até 19 %) que no de coco (até 10,8 %).

A Figura 52 apresenta os espectros na região do IV obtidos após a desidratação dos dois produtos. As atribuições são mostradas na Tabela 12.

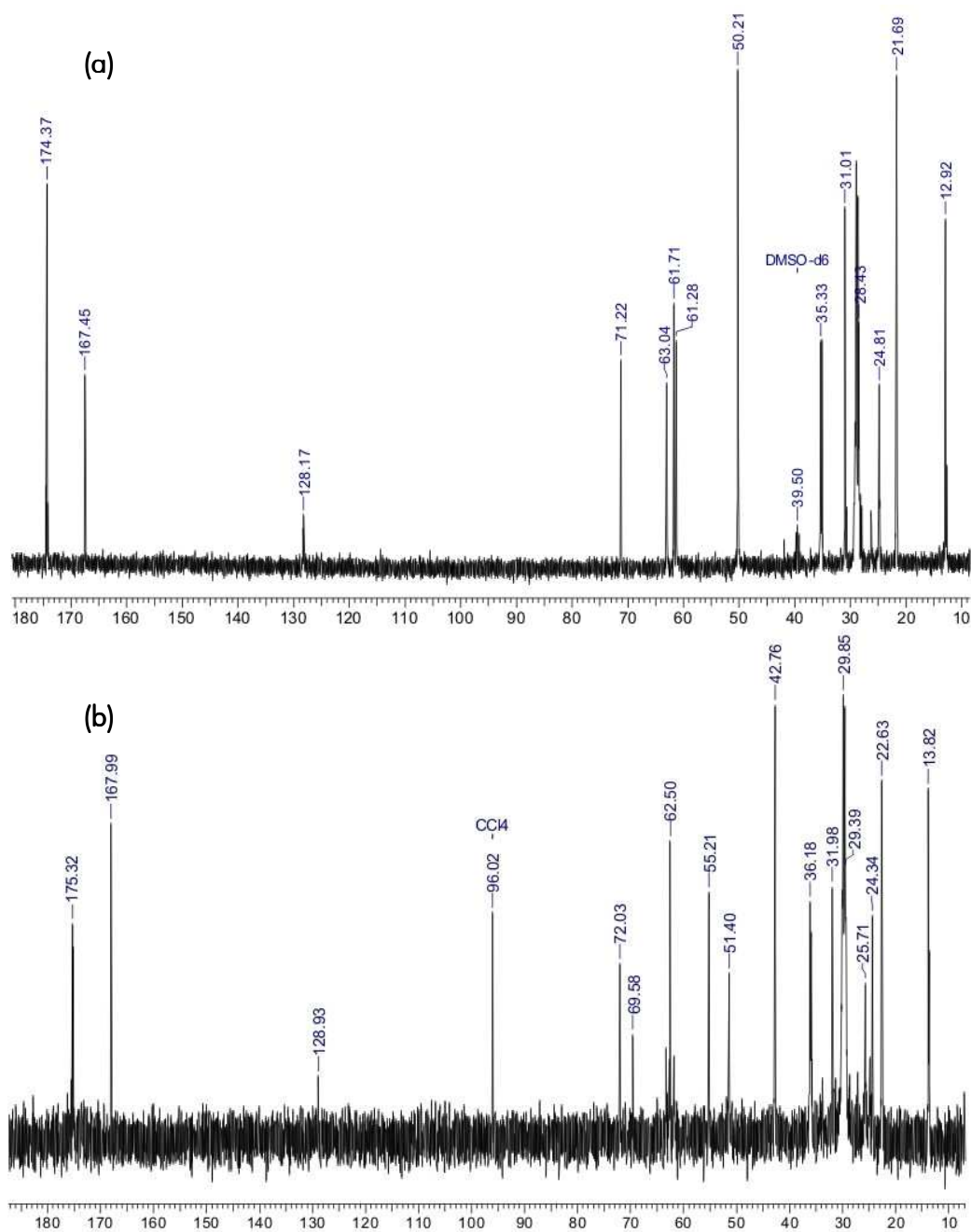


**Figura 52.** Espectros na região do infravermelho (filme sobre janela de KBr) obtidos para as amidopropil betaínas.

Há boa concordância entre as bandas observadas nas duas amostras. A principal diferença reside na banda larga e intensa acima  $3000\text{ cm}^{-1}$  presente no produto sintetizado. Tal banda foi atribuída à presença do glicerol, gerado como um co-produto na etapa de amidação dos triglicerídeos presentes no óleo de babaçu. A baixa intensidade dessa banda no produto comercial pode ser um indício de que ele foi

sintetizado a partir de ésteres metílicos de óleo de coco ou que, no caso de ter sido utilizado o óleo, houve separação do glicerol por decantação após a amidação.

Na Figura 53 são apresentados os espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  das betaínas e as atribuições para os sinais são mostradas na Tabela 12.



**Figura 53.** Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  da amostra comercial (a) e do produto sintetizado (b).

O espectro de RMN-<sup>13</sup>C do produto sintetizado mostra que houve a formação da betaína, justificada pela presença do sinal em 62,5, atribuído ao carbono vicinal ao nitrogênio quaternário, entre outros sinais característicos. No entanto, os sinais em 42,8 e 55,2 ppm, atribuídos respectivamente a CH<sub>3</sub> ligados a nitrogênio e CH<sub>2</sub> vizinhos a esse nitrogênio, indicam a presença de amidas terciárias.

Existem duas possibilidades para que a carboximetilação não tenha sido completa. A primeira delas é que a quantidade de cloretoacetato de sódio foi insuficiente para reagir com as amidas presentes. Outra justificativa plausível seria a variação de pH que ocorre durante a carboximetilação<sup>[191]</sup>. Como as amins terciárias são consumidas durante essa etapa da síntese, o valor do pH é reduzido consideravelmente. A velocidade da reação diminui proporcionalmente, não só pelo consumo das amins livre, mas também pela protonação envolvida na formação dos nitrogênios quaternários. Assim, para promover uma reação mais completa e rápida seria interessante conduzi-la de um modo que o pH se mantenha constante.

**Tabela 12.** Atribuições relativas aos espectros na região do IV e de RMN-<sup>13</sup>C obtidos para as amidopropil betaínas.

|                           | Atribuições                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                           | IV (cm <sup>-1</sup> )                                                                                                                        | RMN- <sup>13</sup> C (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Babaçuamidopropil betaína | 3345 (v, O-H), 2924 e 2853 (v, C-H), 1634 (v, C=O e δ, N-H), 1555 (δ, (C=O) <sub>2</sub> ), 1400 (δ, C-N), 1330 (δ, N-H e C-N), 721 (δ, C-H). | 175,32 (C carboxílico); 167,99 (C carbonila da amida); 128,93 (C e C <sub>17</sub> carbonos vinílicos); 96,02 (CCl <sub>4</sub> ) 72,03 (C α-carbonílico); 69,58 (carbono glicerínico); 62,50 (C α-nitrogênio quaternário); 51,40 (C e C) 36,18; (C α-carbonílico - amida); 31,98 (C α-amida); 30,00 – 22,69 (carbonos metilênicos) e 13,82 (C metílico). |
| Cocoamidopropil betaína   | 3397 (v, O-H), 2924 e 2853 (v, C-H), 1635 (v, C=O e δ, N-H), 1553 (δ, (C=O) <sub>2</sub> ), 1399 (δ, C-N), 1340 (δ, N-H e C-N), 721 (δ, C-H). | 174,37 (C carboxílico); 167,45 (C carbonila da amida); 71,22 (C α-carbonílico); 61,71 (C α-nitrogênio quaternário); 50,21 (C e C) 35,07; (C α-carbonílico - amida); 31,01 (C α-amida); 29,00 – 21,69 (carbonos metilênicos) e 12,92 (C metílico).                                                                                                         |

Outro aspecto interessante para a melhoria da síntese seria a utilização de ésteres metílicos do óleo de babaçu como reagente, que permitiria a obtenção de um produto livre de glicerol. A utilização de ésteres hidrogenados também levaria a um melhor aspecto em relação à coloração do produto.

Considerando as características gerais da babaçuamidopropil betaína obtida, é possível dizer que o óleo de babaçu é uma matéria-prima adequada para a produção de APBs. Ainda que não totalmente otimizada, a metodologia empregada dispensa o uso de solventes e pode ser conduzida em um período razoável, levando a um produto com concentração comparável à do comercial.

## 5. Conclusões



As três estratégias adotadas na epoxidação de compostos graxos levaram a resultados semelhantes em relação ao rendimento dos produtos desejados. A epoxidação químio-enzimática apresentou seletividade um pouco maior que a observada para o método envolvendo perácidos de cadeia curta e o método catalítico. Apesar de ser um método limpo e eficiente a epoxidação catalisada por lipases suportadas tem como principal desvantagem o elevado preço do catalisador.

A ordem de atividade observada na epoxidação de compostos graxos catalisada por aluminas foi: alumina sol-gel > alumina Acros > alumina Fluka. A seqüência é a mesma observada na desidratação de 1,4-butanodiol, indicando que a quantidade e/ou densidade de sítios ácidos nos materiais pode estar relacionada com a atividade na epoxidação. Pelos resultados obtidos, o sistema catalítico  $H_2O_2$ /alumina apresenta potencial para ser utilizado em grande escala na epoxidação de compostos graxos, uma vez que envolve um catalisador relativamente barato e reciclável, além de dispensar a utilização de ácidos homogêneos, evitando assim gastos em tratamentos de efluentes.

Considerando a produção de hidroxí-éteres vicinais, tanto os heteropoliácidos quanto os catalisadores baseados em argila modificada foram eficientes nas reações de abertura de epóxidos com álcoois. Os catalisadores preparados mostram excelentes conversões e seletividades nas reações com metanol, isopropanol e etilenoglicol e o catalisador mais ativo (Mont/HPA-W) foi utilizado em quatro reações seguidas, sem perdas significativas em conversão e seletividade. A atividade catalítica superior apresentada pelas argilas modificadas pode ser atribuída a uma maior acidez de Brønsted. Entretanto, a acidez dos materiais foi adequada para evitar reações laterais, como transesterificação e formação de cetonas. Nas reações envolvendo etilenoglicol foram obtidos compostos graxos com elevada massa molar (dímeros e trímeros), com potencial para atuarem como *binders*, lubrificantes biodegradáveis, entre outras aplicações.

Em relação à síntese de ésteres graxos de ácido ascórbico catalisada por preparados enzimáticos, os melhores resultados foram observados com o substrato vinílico; estearato de ascorbila foi obtido com bom rendimento e com elevada pureza. As tentativas de obter ésteres insaturados foram frustradas pelos baixos rendimentos, tanto com catalisadores químicos quanto enzimáticos. Em geral, os produtos insaturados foram obtidos com maior rendimento nas transesterificações catalisadas por lipases.

Os resultados obtidos na síntese da amidopropil betaína mostraram que o óleo de babaçu é um substrato adequado para a preparação deste tipo de surfactante. Ainda que a síntese possa ser otimizada, as características gerais do produto obtido mostram-se semelhantes às do produto comercial, utilizado como parâmetro.

## 6. Referências

- [1] J.O. Metzger, M. Eissen; *C. R. Chimie* **7** (2004) 569.
- [2] K.G. Steinhäuser, S. Richter, P. Greiner, J. Penning, M. Angrick; *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **11** (2004) 284.
- [3] S. Warwel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz, M. Rüschen, Klaas; *Chemosphere* **43** (2001) 39.
- [4] B. Brackman, J. Knaut, P. Wallscheid; *Oleochemicals*, Henkel KGaA, Dusseldorf, 1984.
- [5] F.D. Gunstone; *An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides*, Chapman & Hall, London, 1967, 2.
- [6] L.A. Rios; *Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols*, Tese de Doutorado, Technischen Hochschule Aachen, 2003.
- [7] F.A. Carey; *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1992, 1015.
- [8] E. L. Molteberg, G. Vogt, A. Nilsson, W. Frolich; *Cereal Chem.* **72** (1995) 88.
- [9] J. Lin, I. Blank; *J. Agric. Food Chem.* **51** (2003) 4364.
- [10] A. Mandl, G. Reich, W. Lindner; *Eur. Food Res. Technol.* **209** (1999) 400.
- [11] S. L. Abidi; *J.f Chromatogr. A* **935** (2001) 173.
- [12] K.-H. Wagner, F. Wotruba, I. Elmadfa; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** (2001) 746.
- [13] N.V. Yanishlieva, E.M. Marinova; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** (2001) 752.
- [14] A. Cert, W. Moreda, M.C. Pérez-Camino; *J. Chromatogr. A* **881** (2000) 131.
- [15] F.D. Gunstone, F.B. Padley, (Eds.); *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
- [16] F.D. Gunstone, (Ed.); *Structured and Modified Lipids*, Marcel Dekker, Inc., New York 2001, 1.
- [17] A.J. Kinney; *Fett/Lipid* **100** (1998) 173.
- [18] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M.R. Klaas, H.J. Schäfer, M.P. Schneider; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **39** (2000) 2206.
- [19] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebelein, J. Falbe; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 41.
- [20] E.D. Casebolt, B.E. Mote, D.L. Trumbo; *Prog. Org. Coat.* **44** (2002) 147.
- [21] [www.brecorder.com](http://www.brecorder.com)
- [22] A. Guo, I. Javni, Z. Petrovic; *J Appl Polym Sci* **77** (2000) 467.
- [23] L.A. Rios, P.P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich; *Applied Catal. A-Gen.* **284** (2005) 155.
- [24] K.M. Doll, S.Z. Erhan; *Green Chem.* **7** (2005) 849.
- [25] B.K. Sharma, A. Adhvaryu, Z.S. Liu, S.Z. Erhan; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **83** (2006) 129.
- [26] A. Adhvaryu, Z. Liu, S.Z. Erhan; *Ind. Crop. Prod.* **21** (2005) 113.
- [27] P. Ni, F.N. Jones; *J. Coat. Technol.* **73** (2001) 57.

- [28] S.N. Khot, J.J. LaScala, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R.P. Wool; *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 703.
- [29] R.P. Wool, S.N. Khot, J.J. LaScala, S.P. Bunker, J. Lu, W. Thielemans, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams; *Advancing Sustainability through Green Chemistry and Engineering*, ACS Symposium Series **823** (2002) 177.
- [30] Y. Chen, L. Zhang, L. Du; *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 6786.
- [31] S. Sensoz, I. Kaynar; *Ind. Crop. Prod.* **23** (2006) 99.
- [32] W.N. He, W.D. Tian, G. Zhang, G.Q. Chen, Z.M. Zhang; *FEMS Microbiology Letters* **169** (1998) 45.
- [33] M. Flieger, M. Kantorova, A. Prell, Rezanka, J. Votruba; *Folia Microbiol.* **48** (2003) 27.
- [34] R. Sambanthamurthi, K. Sundram, Y.A. Tan; *Prog. Lipid. Res.* **39** (2000) 507.
- [35] I.J.M. Viegas, A.A. Müller, (Eds.), *A cultura do dendezeiro na Amazônia brasileira*. Editora Embrapa, Belém, 2000.
- [36] J. Henderson, D.J. Osborne; *Endeavour* **24** (2000) 63.
- [37] F.D. Gunstone; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** (2001) 447.
- [38] G.J. Piazza, T. A. Foglia; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** (2001) 450.
- [39] J. Wehlmann; *Fett/Lipid* **101** (1999) 249.
- [40] H. Wagner, R. Luther, T. Mang; *Applied Catal. A-Gen.* **221** (2001) 429.
- [41] F. Ahsan, J.J. Arnold, E. Meezan, D.J. Pillion; *Int. J. Pharm.* **251** (2003) 195.
- [42] D.C. Standnes, T. Austad; *Colloid Surface A* **218** (2003) 161.
- [43] K. Hill; *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1255.
- [44] L. Spitz; *Soap Technology for the 1990's*, AOCS, Champaign, Illinois, 1990.
- [45] K. Hill, O. Rhode; *Fett-Lipid* **101** (1999) 25.
- [46] S.F. Thames, H. Yu, R. Subramanian; *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 8.
- [47] D. Teomim, A. Nyska, A.J. Domb; *J. Biomed. Mater. Res.* **45** (1999) 258.
- [48] H. Kim, Y. Jang, C.T. Hou; *Enzyme Microb. Tech.* **30** (2002) 752.
- [49] Z. H. Yi, H.H. Rehm; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **30** (1988) 327.
- [50] D.A. Konen, R.J. Maxwell, L.S. Silbert; *J. Am. Org. Chem.* **44** (1976) 3594.
- [51] L. Hinkamp, H.J. Schäfer, B. Wippich; *Liebigs Ann. Chem.* (1992) 559.
- [52] M. Naudet, E. Ucciani; *Topics Lip. Chem.* **2** (1971) 99.
- [53] G.R. Waitkins, C.W. Clark; *Chem. Reviews* **36** (1945) 235.
- [54] C. Adams, E.N. Frankel, J.H.R. Utley; *J. Chem. Soc. Perk. Trans.* **1** (1979) 353.
- [55] A.J. Stirton; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **39** (1962) 490.
- [56] H.B. Watson; *Chem. Rev.* **7** (1930) 180.
- [57] P.E. Pfeffer, L.S. Silbert; *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1256.
- [58] M.W. Rathke, J. Deitch; *Tetrahedron Lett.* (1971) 2953.
- [59] N.O.V. Sonntag, in R.W. Johnson, E. Fritz (Eds.), *Fatty Acids in Industry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988. pp. 23–72.
- [60] U.R. Kreutzer; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61** (1984) 343.
- [61] H.W. Kircher; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **41** (1964) 351.
- [62] C. Scrimgeour, in F. Shahidi (Ed.); *Chemistry of Fatty Acids - Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, New York, 2005.

- [63] J.S. Shepard, J.S. Showell; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **46** (1969) 479.
- [64] R. C. Larock, X. Dong, S. Chung, C. K. Reddy, L. E. Ehlers; *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **78** (2001) 447.
- [65] J. Baltes, B. Cornils, C.D. Frohning; *Chem. Ing. Tech.* **47** (1975) 522.
- [66] W.T. Koetsier, in F.D. Gunstone, F.B. Padley (Eds.), *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997, pp. 265–303.
- [67] L. Rebrovic, F. D. Gunstone; *Lipid Technol.* **8** (1996) 135.
- [68] S. Warwel, M. Rüschen. Klass; *Lipid Technol.* **9** (1997) 10.
- [69] M. Rüschen. Klass, S. Warwel, in G. Knothe, J. T. P. Derksen (Eds.); *Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1999, pp. 167–173.
- [70] R. Toreki; *Organometallic HyperTextBook*, (2002).Disponível em <http://www.ilpi.com/organomet/olmetathesis.html>.
- [71] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs; *Organometallics* **20** (2001) 5314.
- [72] T.M. Trnka, J.P. Morgan, M.S. Sanford, T.E. Wilhelm, M. Scholl, T.L. Choi, S. Ding, M.W. Day, R.H. Grubbs; *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 2546.
- [73] J. Yun, E.R. Martinez, R.H. Grubbs; *Organometallics* **23** (2004) 4172.
- [74] M.B. Dinger, J.C. Mol; *Adv. Synth. Catal.* **344** (2002) 671.
- [75] J.C. Mol; *Green Chem.* **4** (2002) 5.
- [76] S. Elings; *Solid acid catalysed reactions with epoxides and allyl aryl ethers*, Tese de Doutorado, Delft University Press, Delft, 1997.
- [77] F.A. Carey; *Advanced organic chemistry*, Academic Press, New York, 1990.
- [78] K.B. Sharpless; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 2024.
- [79] S. Warwel, M. Rüschen. Klaas; *J. Mol. Cat. B: Enzym.* **1** (1995) 29.
- [80] M. Rüschen. Klaas, S. Warwel; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 1453.
- [81] M. Rüschen. Klaas, S. Warwel; *Ind. Crop. Prod.* **9** (1999) 125.
- [82] S. Warwel, C. Demes, G. Steinke; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **39** (2001) 1601.
- [83] K. B. Sharpless, S.S. Woodard, M.G. Finn; *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1823.
- [84] M. Bartok, K.L. Lang, "Oxiranes" in: S. Patai; *The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulfur analogues*, J. Wiley & Sons, New York, Part 2, 1980, 609.
- [85] B. Plesnicar, *Oxidation with peroxy acids and other peroxides* in N.S. Trahanovsky: *Oxidation in organic chemistry*, 5, Part C, Academic Press, New York, 1978, 211.
- [86] R.A. van Santen, H.P.C.E. Kuipers, *Adv. Catal.* **35** (1987) 265
- [87] R.A. Sheldon, J. Dakka; *Catal. Today* **19** (1994) 215.
- [88] L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich; *J. Catal.* **232** (2005) 19.
- [89] M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia; *Chem. Commun.* (1997) 795.
- [90] J.M. Sobczak, J.J. Ziolkowski; *Applied Catal. A-Gen.* **248** (2003) 261.
- [91] G. Grigoropoulou, J.H. Clark, J.A. Elings; *Green Chem.* **5** (2003) 1.
- [92] B. Notari; *Adv. Catal.* **41** (1996) 253.
- [93] D.E. de Vos, B.F. Sels, M. Reynaers, Y.V. Subba Rao, P. Jacobs; *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 3221.

- [94] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 905.
- [95] I.V. Kozhevnikov, G.P. Mulder b, M.C. Steverink-de Zoete b, M.G. Oostwal; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **134** (1998) 223.
- [96] W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, H. Ding, W.R. Thiel, H. Glas; *J. Organomet. Chem.* **555** (1998) 293.
- [97] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, U. Arnold, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **168** (2001) 165.
- [98] G. Franz., R.A. Sheldon in B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Eds.); *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987, Vol. A18
- [99] P.D. Bartlett; *Rec. Chem. Prog.* **11** (1950) 47.
- [100] A.E. Bailey; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5th ed., John Wiley: New York, 1996, Vol. 3.
- [101] Z.W. Wicks in J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant (Eds.); *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1993, Vol. 8, 519.
- [102] R.H. Hall; *Food for Naught - The Decline in Nutrition*, Harper & Row, Maryland, 1974.
- [103] E.N. Frankel; *Food Chem.* **57** (1996) 51.
- [104] P.W. Atkins; *Moléculas*, 1ª ed., Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000, 60.
- [105] J. Sanhueza, S. Nieto, A. Valenzuela; *JAOCS* **77** (2000) 933.
- [106] S.Duan, X.C. Weng, X.W. Dong, Y.P. Liu, H.P. Li, J.R. Jin, *Food Chem.* **61** (1998) 101.
- [107] A.A.M. Botterweck, H. Verhagen, R.A. Goldbohm, J. Kleinjans, J., P.A. van den Brandt; *Food Chem. Toxicol.* **38** (2000) 599.
- [108] B. Sun, M. Fukuhara; *Toxicol.* **122** (1997) 61.
- [109] C.C. Yeh, J.G. Chung, H.C. Wu, Y.C. Li, Y.M. Lee, C.F. Hung; *Food Chem. Toxicol.* **38** (2000) 977.
- [110] K. Nakagawa, M. Ninomiya, T. Okubo, N. Aoi, L.R. Juneja, M. Kim, K. Yamanaka, T. Miyazawa; *J. Agric. Food Chem.* **47** (1999) 3967.
- [111] X. Wang, P.J. Quinn; *Prog. Lipid Res.* **38** (1999) 309.
- [112] N.M. Bandarra, R.M. Campos, I. Batista, M.L. Nunes, J.M. Empis; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76** (1999) 905.
- [113] N.V. Yanishlieva, E.M. Marinova; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** (2001) 752.
- [114] S.K. Mendiratta, A.S.R. Anjaneyulu, V. Lakshmanan, B.M. Naveena, G.S. Bisht; *J. Food Sci. Tech.-Mys.* **37** (2000) 651.
- [115] M.G. Simic, M. Karel; *Autoxidation in Food and Biological Systems*, Plenum Press, New York, 1980.
- [116] W. Robert; 1952, US Patent, 2599299.
- [117] D. Coulon, M. Girardin, M. Ghoul; *Proc. Biochem.* **34** (1999) 913.
- [118] C. Humeau, M. Girardin, B. Rovel, A. Miclo; *J. Mol. Catal. B: Enz.* **5** (1998) 19.
- [119] T. Garcia, N. Sanchez, M. Martinez, J. Aracil; *Enzyme Microb. Tech.* **25** (1999) 584.

- [120] Y.C. Yan, U.T. Bornscheuer, R.D. Schmid; *Biotechnol. Lett.* **21** (1999) 1051.
- [121] R. T. Otto, U. T. Bornscheuer, H. Scheib, J. Pleiss, C. Sylts, R. D. Schmid; *Biotechnol. Lett.* **20** (1998) 1091.
- [122] S. Park, F. Viklund, K. Hulta, R.J. Kazlauskas; *Green Chem.* **5** (2003) 715.
- [123] H.E. Hoydonckx, D.E. De Vos, S.A. Chavan, P.A. Jacobs; *Top. Catal.* **27** (2004) 1.
- [124] R. Sharma, Y. Chisti, U.C. Banerjee; *Biotechnol. Adv.* **19** (2001) 627.
- [125] J. Ottosson, *Enthalpy and Entropy in Enzyme Catalysis – A Study of Lipase Enantioselectivity*, Universitetservice US AB, Stockholm, 2001.
- [126] A.V. de Paula, J.C.S. Barboza, H.F. de Castro; *Quim. Nova* **28** (2005) 792.
- [127] R. Lotie; *Biotechnol. Advances* **15** (1997) 1.
- [128] L. Cao, U.T. Bornscheuer, R.D. Schmid; *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **6** (1999) 275.
- [129] F. Chamouleau, D. Coulon, M. Girardin, M. Ghoul; *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **11** (2001) 949.
- [130] R.S. Varma; *Tetrahedron* **58** (2002) 1235.
- [131] M.P. Hart, D.R. Brown; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **212** (2004) 315.
- [132] T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda; *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 8329.
- [133] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui; *Int. J. Mol. Sci.* **4** (2003) 548.
- [134] N.C. Brady, R.R. Weil, *The Nature and Properties of Soils*, Prentice Hall, 13<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 2002.
- [135] J.T. Klopogge, L.V. Duong, R.L. Frost; *Environ Geol.* **47** (2005) 967.
- [136] M. Misono; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **29** (1987) 269.
- [137] I.V. Kozhevnikov; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **37** (1995) 311.
- [138] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono; *Adv. Catal.* **41** (1996) 113.
- [139] H. Hayashi, J.B. Moffat; *J. Catal.* **77** (1982) 473.
- [140] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, M. Misono; *J. Catal.* **83** (1983) 121.
- [141] P.-Y. Gayraud, N. Essayem, J.C. Védrine; *Catal. Lett.* **56** (1998) 35.
- [142] M. Misono, N. Nojiri; *Appl. Catal.* **64** (1990) 1.
- [143] A. Corma; *Chem. Rev.* **95** (1995) 559.
- [144] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono; *Adv. Catal.* **41** (1996) 113.
- [145] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 400.
- [146] G.D. Yadav, J.J. Nair; *Micropor. Mesopor. Mater.* **33** (1999) 1.
- [147] Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe; *J. Catal.* **84** (1983) 402.
- [148] J. Mrowiec-Bialon, W. Turek, A.B. Jarzebski; *React.Kinet.Catal.Lett.* **76** (2002) 213.
- [149] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandberger, H. van Bekkum; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **114** (1996) 287.
- [150] H. Kim, P. Kim, K.-Y. Lee, S.H. Yeom, J. Yi, I.K. Song; *Catal. Today* **111** (2006) 361.

- [151] P. Dupont, J.C. Védrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebvre; *Appl. Catal. A* **129** (1995) 217.
- [152] T. Blasco, A. Corma, A. Martinez, P. Martinez-Escolano; *J. Catal.* **177** (1998) 306.
- [153] P.J. Sharma, S. Vyas, A. Patel; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **214** (2004) 281.
- [154] K. Saito, M. Nimura, S. Ohgoshi, Y. Akai, in: Symposium on Solid Superacids: Synthesis Characterization and Catalysis, 214<sup>th</sup> National Meeting, American Chemical Society, Nevada, 7–11 September, 1997.
- [155] K. Nomiya, H. Murasaki, M. Miwa; *Polyhedron* **5** (1986) 1031.
- [156] M. Hasik, W. Turek, E. Stochmal, M. Lapowski, A. Pron; *J. Catal.* **147** (1994) 544.
- [157] G.D. Yadav, N. Kirthivasan; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **203** (1995). (f) G.D. Yadav, N.S. Doshi; *Org. Proc. Res. Dev.* **6** (2002) 263.
- [158] G.D. Yadav, V.V. Bokade; *Appl. Catal. A* **147** (1996) 299.
- [159] G.D. Yadav, N. Kirthivasan; *Appl. Catal. A* **154** (1997) 29.
- [160] G.D. Yadav, N.S. Doshi; *Catal. Today* **60** (2000) 263.
- [161] G.D. Yadav, N.S. Doshi; *Appl. Catal. A* **236** (2002) 129.
- [162] G.K. Kabalka, R.M. Pagni; *Tetrahedron* **56** (1997) 7999.
- [163] M. Trueba, S.P. Trasatti; *Eur. J. Inorg. Chem.* **17** (2005) 3393.
- [164] U. Schubert, N. Hüsing; *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, pp.192.
- [165] D.A. Ward, E.I. Ko; *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 421.
- [166] W. Dasler, C.D. Bauer; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18** (1946) 52.
- [167] J.E. Lefler, D.W. Miller; *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 480.
- [168] J. Rebek, R. McCready; *Tetrahedron Lett.* **45** (1979) 4337.
- [169] R. Rinaldi, U. Schuchardt; *J. Catal.* **236** (2005) 335.
- [170] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon; *Green Chem.* **3** (2001) 243.
- [171] R.G. Cesquini, J.M.D.E. Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt; *Adv. Synth. Catal.* **344** (2002) 911.
- [172] R. Rinaldi, U. Schuchardt; *J. Catal.* **227** (2004) 109.
- [173] N.A. Polotebnova, N. Vancheu, V.V. Kal'nibolotskaya; *Russ. J. Inorg. Chem.* **18** (1973) 216.
- [174] H.J. Chae, I-S. Nam, S.B. Hong; *Catal. Today* **68** (2001) 31.
- [175] G.D. Yadav, V. V. Bokade; *Appl. Catal. A-Gen.* **147** (1996) 299.
- [176] G.D. Yadav, R.D. Bhagat; *Org. Process Res. Dev.* **8** (2004) 879.
- [177] N. Baccan, J.C. Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora da UNICAMP, Campinas, 1979.
- [178] D. Firestone; *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society*, AOCS, Champaign, IL (USA), 1998.
- [179] M. Rüschen, K. Klaas, S. Warwel; *J. Mol. Catal. A* **117** (1997) 311.



- [180] D. Urioste; *Produção de Biodiesel por Catálise Enzimática do Óleo de Babaçu com Álcoois de Cadeia Curta*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEQUI, Lorena –SP, 2004.
- [181] (a) J. Sanchez-Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo; *Appl. Catal. A-Gen.* **264** (2004) 175; (b) L.M. Rodriguez, J. Alcaraz, M. Hernandez, M. Dufaux, Y. Ben Taârit, M. Vrinat; *Appl. Catal. A-Gen.* **189** (1999) 55.
- [182] N. Yamamoto, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui; *Catal. Commun.* **6** (2005) 480.
- [183] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt; *Adv. Synth. Catal.* **346** (2004) 281.
- [184] A. Ferrari, O. Nanni; *Gazz. Chim. Ital.* **69** (1939) 301.
- [185] H.J. Chae, I.S. Nam, S.W. Ham, S.B. Hong; *Catal. Today* **68** (2001) 31.
- [186] A. Zlatanovic, Z.S. Petrovic, K. Dusek; *Biomacromol.* **3** (2002) 1048.
- [187] F.H. Walker, J.B. Dickenson, C.R. Hegedus, F.R. Pepe, R. Keller; *J. Coat. Technol.* **74** (2002) 33.
- [188] C.M.F. Soares, H.F. Castro, F.F. Moraes, G. M. Zanin; *Appl. Biochem. Biotechnol.* **77/79** (1999) 745.
- [189] T. Maugard, J. Tudella, M.D. Legoy; *Biotechnol. Prog.* **16** (2000) 358.
- [190] S.-J. Kou, K.L. Parkin; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 1427.
- [191] H.I. Leidreiter, B. Grüning, D. Kaseborn; *Int. J. Cosmet. Sci.* **19** (1997) 239.

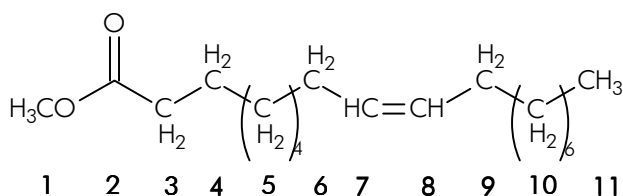
## 7. Anexos

# Anexo 01

## Ressonância Magnética Nuclear

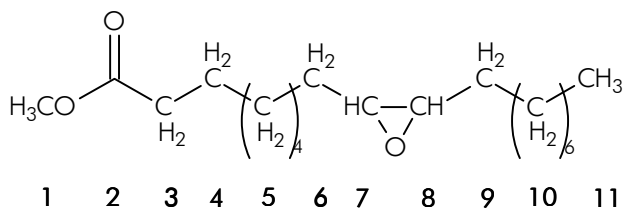
Nas atribuições, os números entre parênteses referem-se aos mostrados para cada grupo de átomos na estrutura da molécula e as letras são relativas às multiplicidades (m = multipleteo; s = singleteo; t = tripleteo).

### Oleato de metila



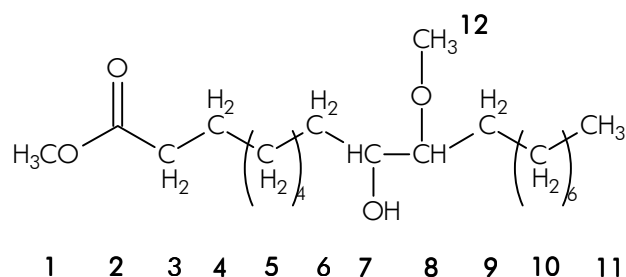
RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 5,4 (m, 7,8); 3,6 (s, 1); 2,3 (t, 3); 2,0 (m, 6,9), 1,7 (m, 4); 1,3 (m, 5,10); 0,9 (t, 11)

### Oleato de metila epoxidado



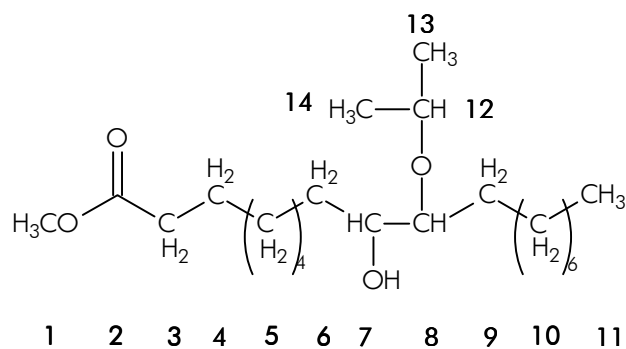
RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3,6 (s, 1); 2,9 (m, 7,8); 2,3 (t, 3), 1,6 (m, 4); 1,45 (m, 5,10); 1,3-1,1 (m, 5,10); 0,9 (t, 11)

**9(10)-metóxi-10(9)-hidroxi octanoato de metila**



RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3,6 (s, 1); 3,5 (m, 8); 3,3 (s, 12), 3,0-2,9 (m, 7); 2,3-2,2 (t, 3); 1,6 (m, 4); 1,5-1,2 (m, 5, 6,9,10); 0,9-0,8 (t, 11)

**9(10)-metóxi-10(9)-hidroxi octanoato de metila**

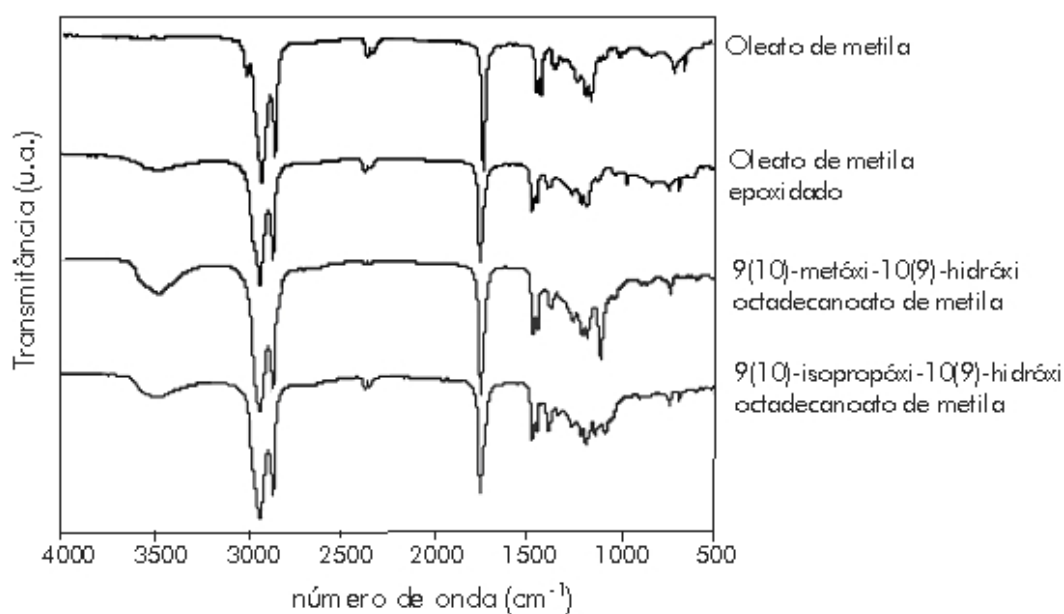


RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3,6 (s, 1); 3,4 (m, 8); 3,3 (s, 12), 3,1 (m, 7); 2,3-2,2 (t, 3); 1,6-1,2 (m, 4,5, 6,9,10); 0,9 (t, 11); 1,1 (d, 13,14); 0,90-8 (t,11)

## Anexo 02

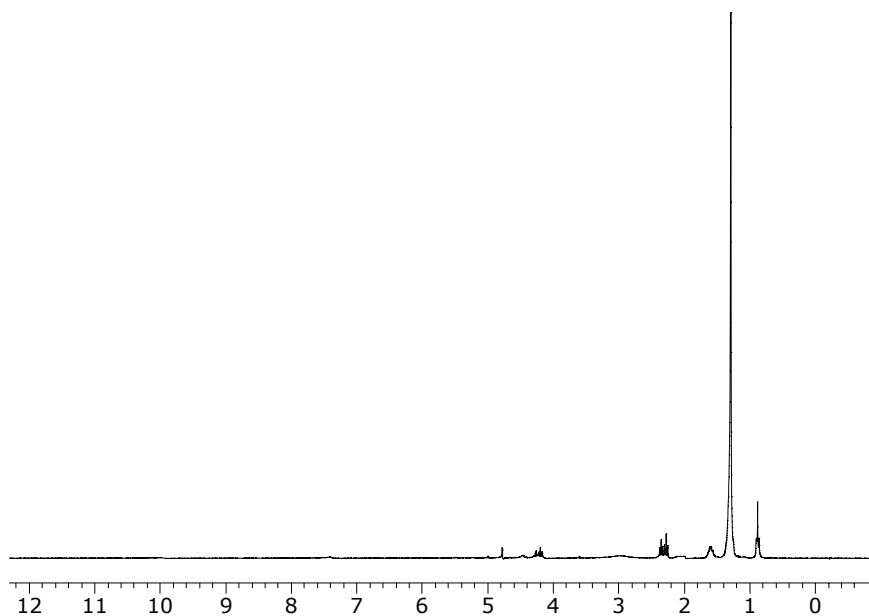
### Espectros na região do IV para reagentes e produtos da adição de álcoois a oleato de metila epoxidado

Com exceção do oleato de metila, os espectros na região do IV dos produtos não apresentam a banda na faixa entre  $3040$  e  $3010\text{ cm}^{-1}$ , característica dos grupos olefínicos. Os produtos obtidos nas reações de adição de álcoois apresentam uma banda larga entre  $3600$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  característica de grupos  $\text{-OH}$  presentes em pontes de hidrogênio e uma banda na faixa de  $1150$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$ , característica de um grupo éter.

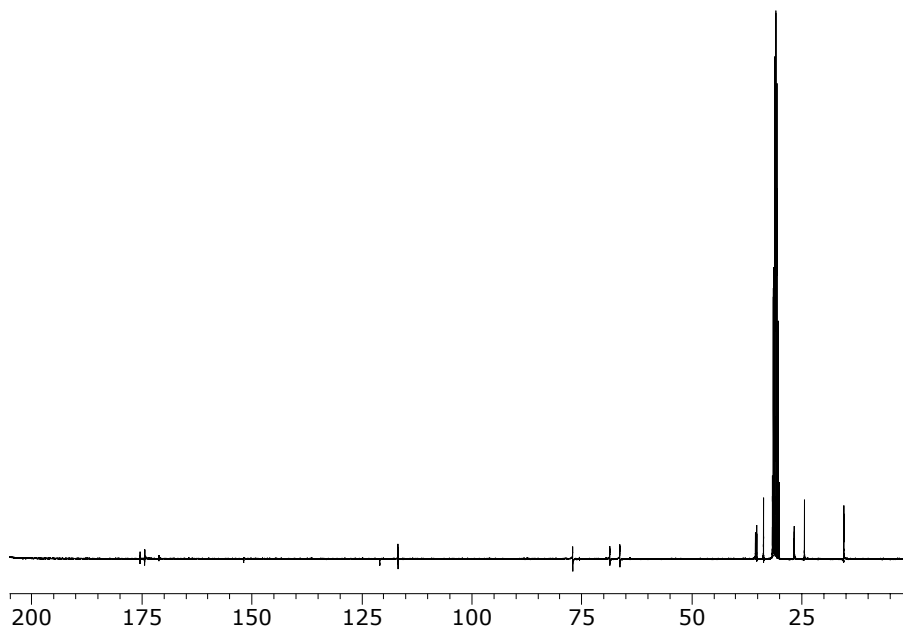


## Anexo 03

### Espectros de RMN- $^1\text{H}$ do estearato de ascorbila



### Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$ do estearato de ascorbila

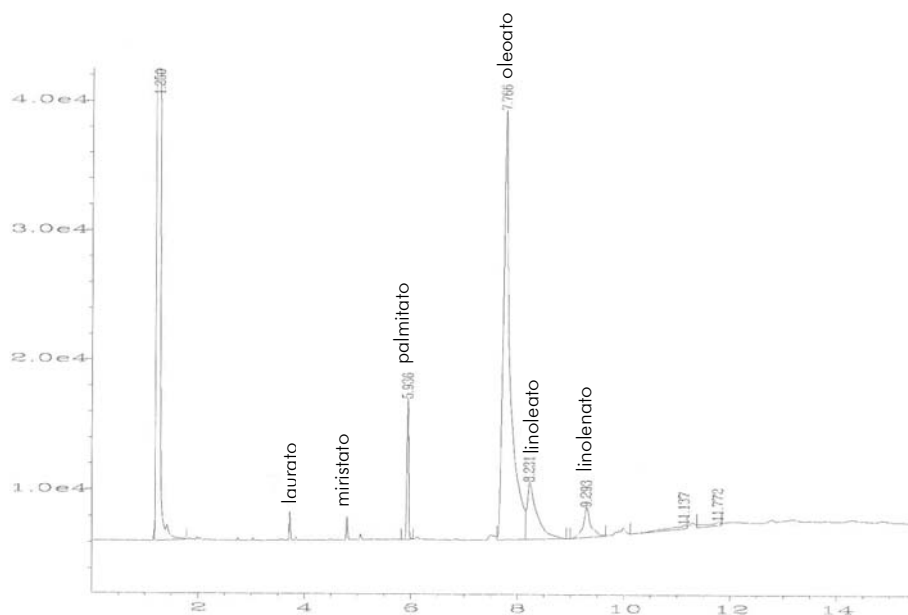


## Anexo 04

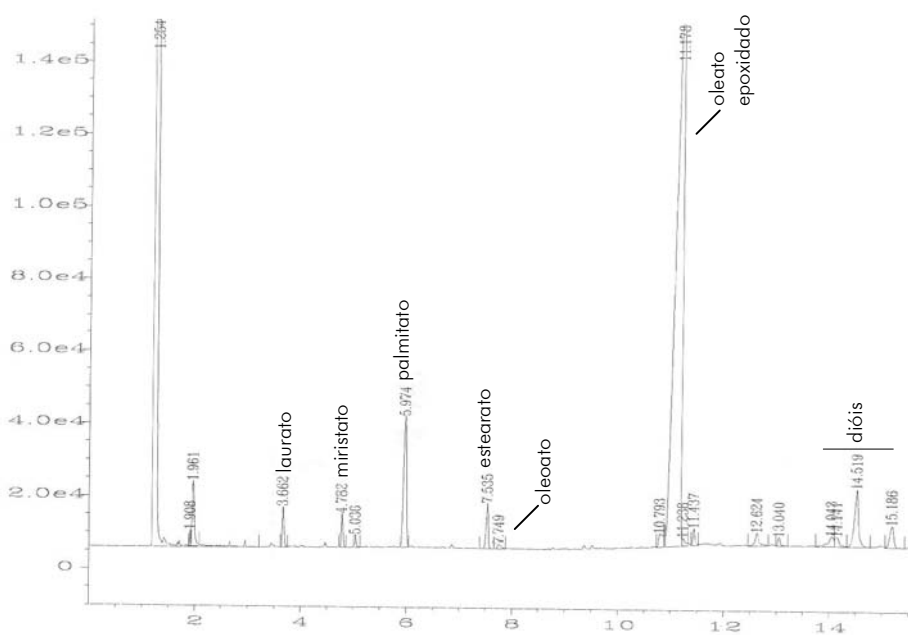
### Cromatogramas típicos da epoxidação de oleato de metila com $\text{H}_2\text{O}_2$ na presença de alumina.

Coluna AT-Wax ( $0,25\ \mu\text{m} \times 0,25\ \text{mm} \times 30\ \text{m}$ ); Condições:  $140\ ^\circ\text{C}$ , 1 min,  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $220\ ^\circ\text{C}$ , 3 min,  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $270\ ^\circ\text{C}$ , 5 min (injetor:  $270\ ^\circ\text{C}$ ; detector:  $275\ ^\circ\text{C}$ ).

(a) Início



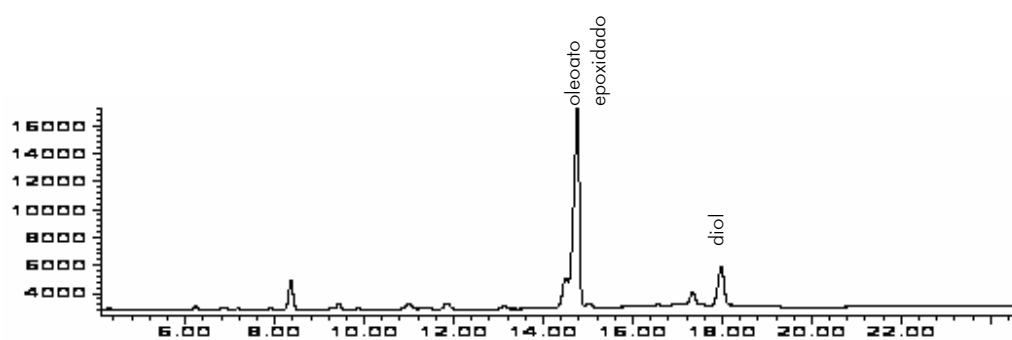
(b) Após 24



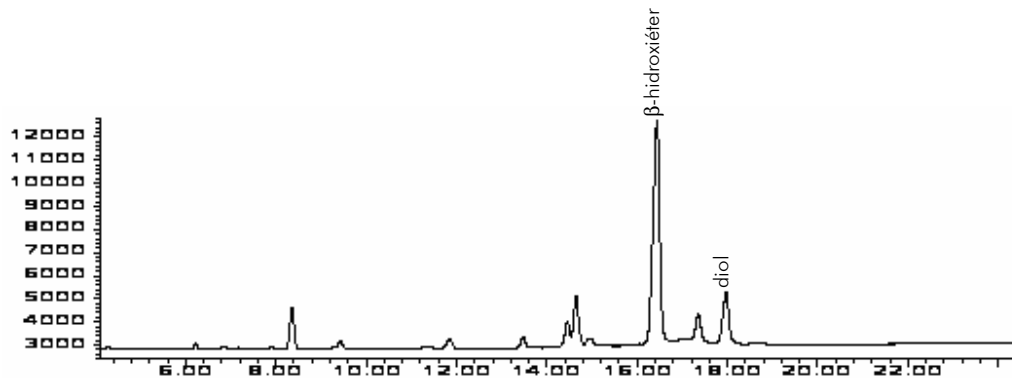
## Anexo 05

Cromatogramas típicos da reação entre oleato de metila epoxidado e metanol catalisada por argilas.

(a) Início



(b) Após 10 min



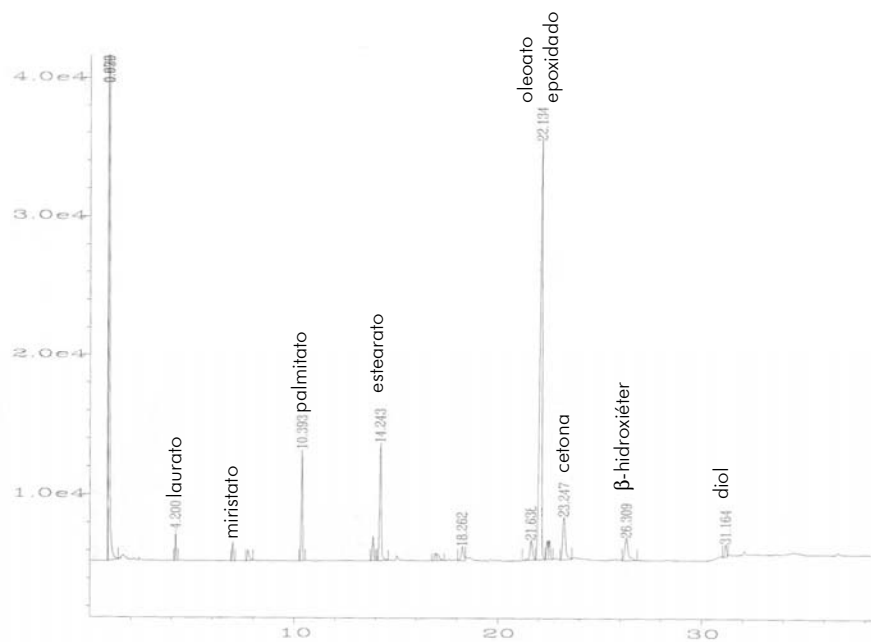


## Anexo 06

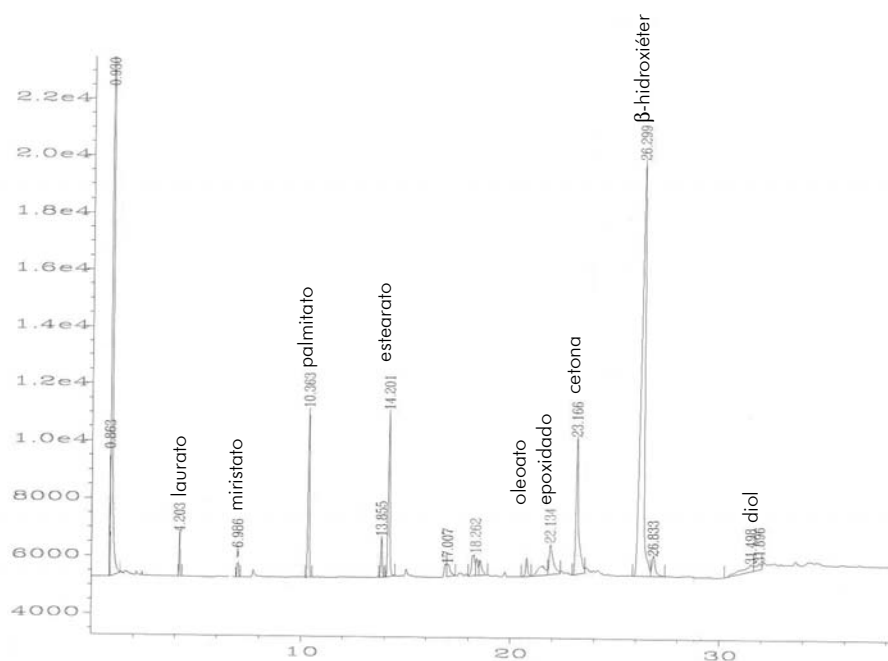
**Cromatogramas típicos da abertura de oleato de metila epoxidado com isopropanol catalisada pela argila K10 modificada com ácido dodecatungstofosfórico.**

Coluna AT-Wax (0,25  $\mu\text{m}$  x 0,25 mm x 30 m); Condições: 140  $^{\circ}\text{C}$ , 1 min, 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 220  $^{\circ}\text{C}$ , 3 min, 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 270  $^{\circ}\text{C}$ , 5 min (injetor: 270  $^{\circ}\text{C}$ ; detector: 275  $^{\circ}\text{C}$ ).

(a) Início



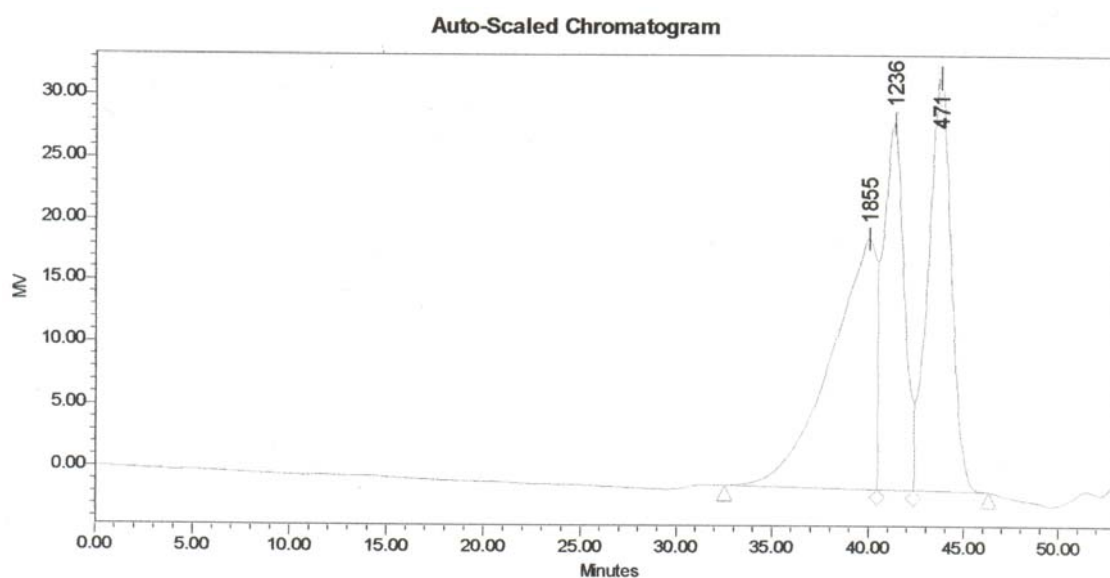
(b) Após 24



## Anexo 07

### Cromatograma típico dos produtos da reação entre Edenol 3205 e etilenoglicol

Colunas de GPC Styragel HR (faixa de massa molar de  $10^2$  a  $10^4$ ), tetraidrofurano como eluente (fluxo de 0,5 mL/min) a 30 °C



# Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide

Jorge Sepulveda<sup>1</sup>, Sergio Teixeira, Ulf Schuchardt<sup>\*</sup>

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

Received 12 July 2006; received in revised form 31 October 2006; accepted 5 November 2006

Available online 6 December 2006

## Abstract

Two commercial aluminas and one produced by the sol–gel process were compared for the epoxidation of unsaturated fatty esters using anhydrous or aqueous hydrogen peroxide as oxidant and ethyl acetate as solvent. The aluminas show a good catalytic activity and excellent selectivity towards the epoxides. The sol–gel alumina was more efficient and when using aqueous hydrogen peroxide could be recycled several times.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Epoxidation; Methyl oleate; Alumina; Hydrogen peroxide; Vegetable oils

## 1. Introduction

The application of modified vegetable oils in the chemical industry is becoming more and more important because of their availability from renewable resources. Epoxidized vegetable oils play an important role as building blocks for the preparation of chemical intermediates that are the basis for a wide variety of consumer products [1]. Epoxidized oils can be used as PVC-plasticizers and stabilizers, reactive diluents for paints, intermediates in the production of polyurethane-polyols, as well as components of lubricants and adhesives [2].

The catalytic epoxidation of oleochemicals has been the subject of many academic and industrial investigations [3,4]. However, the only commercial source of epoxidized oils is the Prileshajev reaction which uses short chain percarboxylic acids [5]. Other methods for the epoxidation of unsaturated fatty compounds include the use of dioxiranes [6], the generation of peracids from aldehydes and molecular oxygen [7], chemo-enzymatic “self-epoxidation” catalyzed by immobilized

Novozym 435<sup>®</sup> [8], and transition metal catalyzed C=C epoxidations using alkylhydroperoxides [9].

The use of hydrogen peroxide as oxidant in epoxidation is attractive both from the environmental and the economic standpoint. It is cheap, readily available and gives water as the only by-product. Many different catalytic systems for the epoxidation using hydrogen peroxide as oxidant have been developed in recent years. Catalysts based on titanium [10], manganese [11], tungsten [12] and rhenium [13] have been described.

In recent papers [14,15] good activity and selectivity in the epoxidation of limonene, cyclohexene, 1-octene and pinene by anhydrous and aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by alumina were reported. However, no detailed work was conducted with bulk substrates such as methyl oleate. In the present work a comparison of different aluminas in the epoxidation of fatty esters with anhydrous and aqueous hydrogen peroxide is reported.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents/materials

Ethyl acetate (Quimis, p.a.), methanol (Quimis, p.a.), *sec*-butanol (Merck, HPLC grade), oleic acid (Merck, extra pure), hydrogen peroxide (Interlox, 70%, w/w aqueous solution),

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +55 19 3788 3071; fax: +55 19 3788 3023.

E-mail address: [ulf@iqm.unicamp.br](mailto:ulf@iqm.unicamp.br) (U. Schuchardt).

<sup>1</sup> On leave from the Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE-(UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina.

aluminum oxide for chromatography (Fluka, 0.05–0.15 mm), aluminum oxide for column chromatography (Acros Organics, activated, acidic, 0.1–0.5 mm), aluminum tri-*sec*-butoxide (Aldrich, 99.99%), oxalic acid (Synth, p.a.), di-*n*-butyl ether (Fluka, >99%) and soybean oil (Cargill) were used as received. The solution of anhydrous hydrogen peroxide (24%, w/w) in ethyl acetate was prepared from aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70%, w/w) in ethyl acetate by azeotropic distillation with a Dean-Stark apparatus [14].

## 2.2. Methods

The products were identified by gas chromatography–mass spectroscopy (GC–MS) using a Hewlett-Packard 5890 gas chromatograph equipped with a AT-Wax column and interfaced with a Hewlett-Packard 5971A mass spectrometer. Helium was used as the carrier gas. A similarly equipped Hewlett-Packard 5890 gas chromatograph using nitrogen as the carrier gas and a flame ionization detector was used for product quantification, with the help of calibration curves.

The aluminas were analyzed by XRD with a Shimadzu XD-3A diffractometer, using Cu K $\alpha$  radiation, with a step size of 0.02° and counting time of 1 s. The surface area was determined in a Micrometrics ASAP 2010 device by nitrogen adsorption–desorption at 77 K, using the BET method.

## 2.3. Synthesis of the sol–gel alumina

The sol–gel alumina was obtained by hydrolysis of aluminum *sec*-butoxide (10.0 g, 40.6 mmol) dissolved in 15 mL of *sec*-butanol [16]. To this suspension an aqueous solution of oxalic acid (7.5 mL, 0.75 mol L<sup>−1</sup>) was added dropwise under vigorous stirring. The mixture was refluxed for 3 h and the gel obtained was dried at 70 °C for 24 h and then treated under a flow of synthetic air at 100, 200 and 400 °C, for 24 h each, generating  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2.4. Esterification of oleic acid

28.2 g (0.1 mol) of oleic acid and 100 mL (2.36 mol) of methanol saturated with gaseous HCl (ca. 8%, w/w) were refluxed for 1 h. The mixture was cooled, transferred to an extraction funnel and washed with a saturated aqueous solution of NaCl until the pH of the washings was neutral and, finally, washed twice with distilled water. The ester obtained was dried with anhydrous magnesium sulfate and distilled in a Kugelrohr apparatus (180 °C, 10 mbar). Yield: 98%.

## 2.5. Epoxidation of methyl oleate with alumina

In a typical experiment 300 mg of alumina, 10 mmol of hydrogen peroxide, 5 mmol of methyl oleate and 10 mL ethyl acetate were mixed in a 50 mL round bottom flask. The reaction was carried out at 80 ± 2 °C under vigorous stirring and samples were taken at regular periods for GC analysis. An initial amount of methyl palmitate in the starting material was used as an internal standard.

## 2.6. Epoxidation of methyl esters of soybean oil

A mixture of methyl esters of soybean oil (2.5 g = 14.6 mmol of double bonds), aqueous hydrogen peroxide (60 mmol), di-*n*-butyl ether (10 mmol, internal standard), and ethyl acetate (10 mL) was heated under reflux with magnetic stirring. A sample was taken and the reaction started by addition of the alumina (300 mg). The products were quantified by GC analysis.

## 2.7. Dehydration of 1,4-butanediol

Liquid phase catalytic dehydration of 1,4-butanediol was employed in order to study the acidic sites of alumina. The experiments were carried out in a Parr autoclave (Parr Instruments Co.). Alumina (300 mg), 20 mmol of 1,4-butanediol and 30 mL of 1,4-dioxane (solvent) were placed into the reactor. The mixture was heated to 210 °C under vigorous stirring to start the reaction. The products of the reaction were quantified by GC analysis, using calibration curves and di-*n*-butyl ether (10 mmol) as internal standard.

# 3. Results and discussion

## 3.1. Characterization of the alumina catalysts

The behavior of alumina in the dehydration of 1,4-butanediol has been monitored in order to evaluate the acidic character of the solids [17,18]. This reaction is essentially a liquid phase dehydration and tetrahydrofuran (THF) is produced with high selectivity (>99%) at 210 °C. The good conversion observed for sol–gel and Acros aluminas (Fig. 1) in the dehydration can be explained by the higher density and/or strength of the acidic sites. Fluka alumina was not very active under these conditions and no catalytic activity was observed at lower reaction temperatures (100–160 °C).

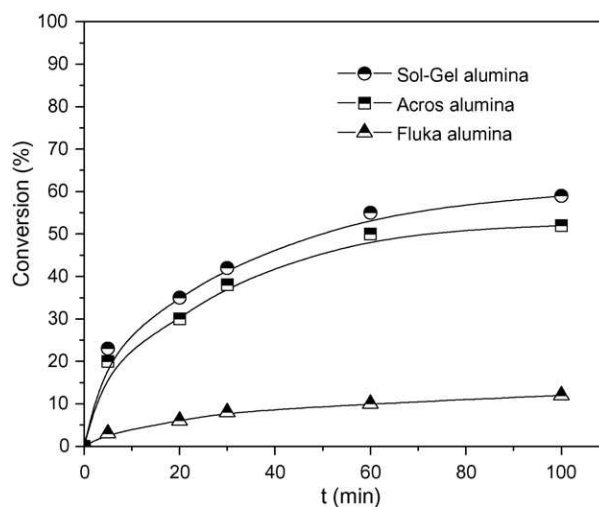


Fig. 1. Dehydration of 1,4-butanediol catalyzed by aluminas. Conditions: 300 mg of catalyst; 20 mmol of 1,4-butanediol; 30 mL of 1,4-dioxane; 210 °C.

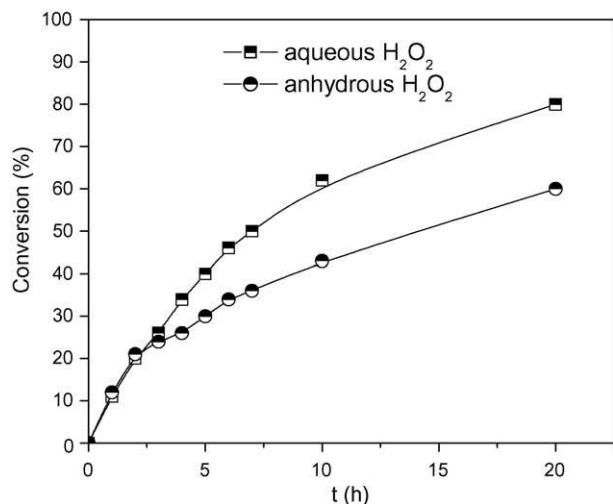


Fig. 2. Epoxidation of methyl oleate using Fluka alumina with anhydrous and aqueous hydrogen peroxide. Conditions:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{oleate} = 2$  (mol/mol); methyl oleate/catalyst = 5 (w/w);  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Epoxidation of methyl oleate

The results for the epoxidation of methyl oleate with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant in the presence of Fluka alumina are shown in Fig. 2. From the profile of the epoxidation with aqueous (70%, w/w) and anhydrous (24%, w/w) hydrogen peroxide it is clear that the aqueous solution is the better choice.

At the beginning of the reaction, the conversion of methyl oleate is similar when aqueous 70 wt% or anhydrous 24 wt% hydrogen peroxide are used. However, aqueous hydrogen peroxide is more efficient in the rehydration of the surface, maintaining the number of catalytic sites high. The effect of water on the surface of alumina has already been discussed in early papers [16,19].

Fig. 3 shows the results for different aluminas in the epoxidation of methyl oleate with aqueous hydrogen peroxide. The activities of the materials in the epoxidation follows the

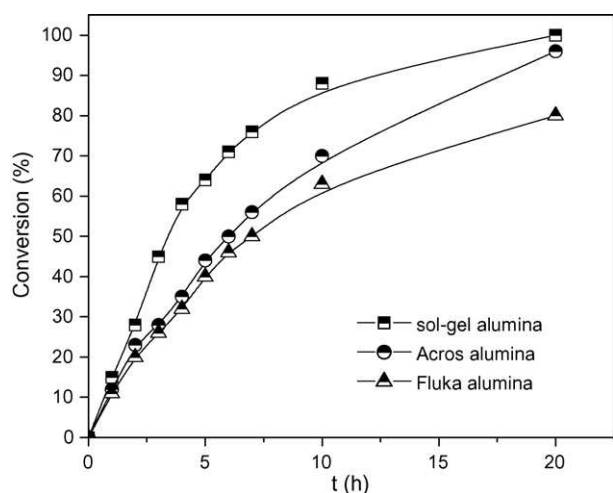


Fig. 3. Epoxidation of methyl oleate using different aluminas. Conditions: aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{oleate} = 2$  (mol/mol); methyl oleate/catalyst = 5 (w/w);  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Table 1

BET surface area of the aluminas and initial activity in the epoxidation of methyl oleate

| Alumina | BET surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Initial activity (% conv. $\text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) |
|---------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Sol-gel | 280                                             | 0.179                                                     |
| Acros   | 200                                             | 0.193                                                     |
| Fluka   | 195                                             | 0.174                                                     |

same order as observed in the dehydration of 1,4-butanediol. As shown in a proceeding paper [20], weak to moderate acidic sites are responsible for the catalysis. The different activities can be explained by the different BET surface areas of the aluminas. When calculating the initial activities of the aluminas per  $\text{m}^2$  and hour (Table 1), we find that the activity for epoxide production is in the same range for commercial and sol-gel aluminas, which means that only the available surface area is responsible for the different conversions. A similar result was already obtained in the epoxidation of several olefins with hydrogen peroxide in the presence of different commercial aluminas [15], where the conversion was found to be independent of the type of alumina used. The same selectivity for epoxides (>97%) was observed for all aluminas.

### 3.3. Effect of the molar ratio methyl oleate:hydrogen peroxide

The influence of the molar ratio methyl oleate:aqueous hydrogen peroxide on the conversion is shown in Fig. 4. A molar ratio of 1:4 is sufficient to guarantee an appropriate conversion. The excess of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is necessary because part of it is decomposed by the catalyst to water and oxygen [19].

### 3.4. Epoxidation of methyl esters of soybean oil

The catalytic results for the epoxidation of methyl esters of soybean oil with Acros alumina are presented separately for

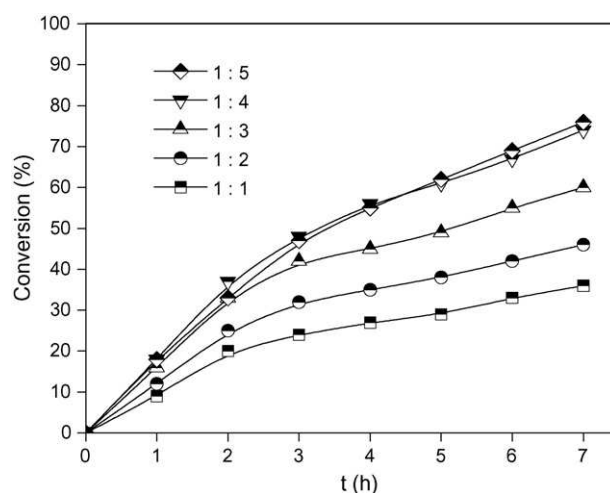


Fig. 4. Effect of substrate:aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratio in the epoxidation of methyl oleate with Acros alumina. Conditions: methyl oleate/catalyst = 5 (w/w);  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

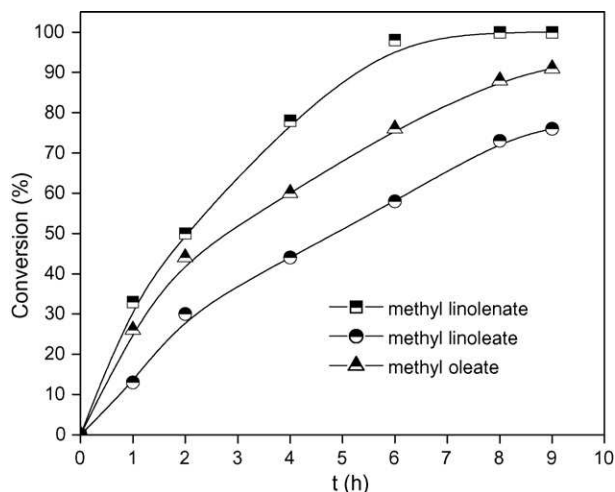


Fig. 5. Epoxidation of methyl esters of soybean oil with Acros alumina. Conditions: aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$ /soybean methyl esters = 4 (mol/mol); 2.5 g of methyl esters; substrate/catalyst = 8 (w/w);  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

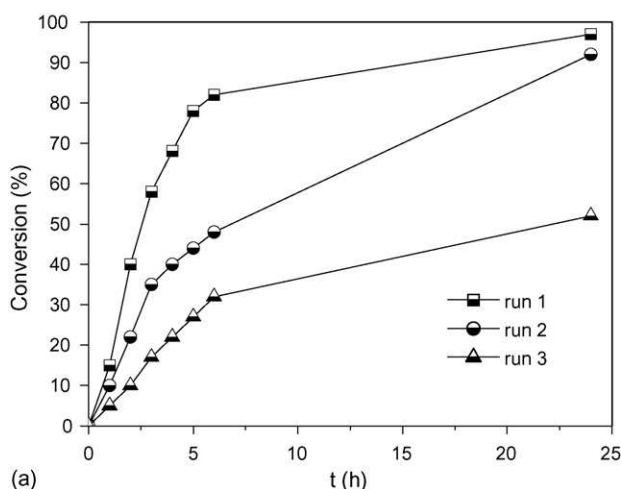
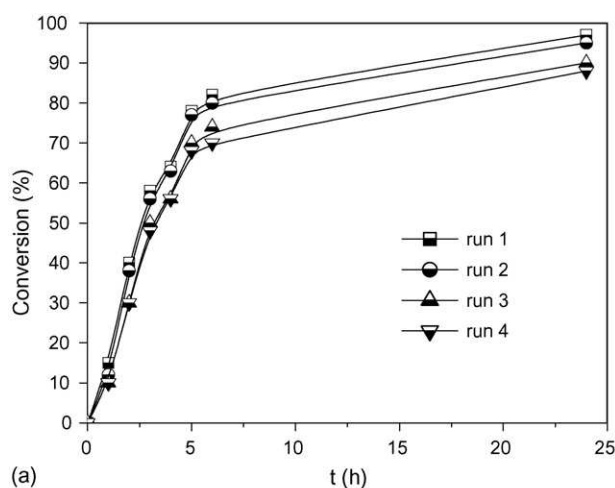


Fig. 6. Recycling of the sol-gel alumina (a) and Acros alumina (b) in the epoxidation of methyl oleate. Conditions: substrate/catalyst = 5 (w/w); aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$ /oleate = 4 (mol/mol);  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

each unsaturated ester in Fig. 5. The methyl linolenate present was totally epoxidized after 6 h; the conversion of methyl linolenate was 87% after 9 h. The selectivity for epoxides was better than 97% for all methyl esters. The conversion using the alumina catalyst was higher than that obtained by Hoelderich and coworkers [3] with Ti-MCM-41 and *tert*-butyl hydroperoxide at  $70^\circ\text{C}$  and oleate/catalyst ratio of 20 g/g. They observed a conversion of only 50–60% after 24 h.

### 3.5. Recycling tests

The recycling of the catalyst was evaluated for three and four cycles for Acros and sol-gel aluminas, respectively. In these experiments the catalyst was filtered after each experiment. In our previous work [19] we already demonstrated that the stability of the catalyst with aqueous 70 wt% hydrogen peroxide was higher than with anhydrous hydrogen peroxide, allowing the production of 47.4 g of cyclooctene oxide per g of alumina. With methyl oleate, the sol-gel alumina was used four times with small loss in conversion efficiency and no significant changes on selectivity (Fig. 6a). On the other hand, Acros alumina deactivated more rapidly, reaching a conversion of 50% after three reactions (Fig. 6b).

## 4. Conclusions

Alumina synthesized by the sol-gel method is shown to be an inexpensive and efficient catalyst in the epoxidation of methyl oleate and soybean oil methyl esters with aqueous hydrogen peroxide as oxidant. A conversion of 95% and selectivity >97% for the epoxide were obtained after 24 h without the use of any kind of homogeneous acid. After four cycles, a conversion of 87% was obtained. These results show that sol-gel alumina is an alternative catalyst for the epoxidation of vegetable oils.

## Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## References

- [1] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Luhs, G. Machmuller, J.O. Metzger, M.R. Klaas, H.J. Schafer, M.P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 2206.
- [2] F.D. Gunstone, in: F.D. Gunstone, F.B. Padley (Eds.), *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1997, p. 759.
- [3] L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich, *J. Catal.* 232 (2005) 19.
- [4] R.E. Harry-O'kuru, S.H. Gordon, A. Biswas, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82 (2005) 207.
- [5] Z.S. Petrovic, A. Zlatanovic, C.C. Lava, S. Sinadinovic-Fiser, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 293.
- [6] T.A. Foglia, P.E. Sonnet, A. Nunez, R.L. Dudley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75 (1998) 601.
- [7] M.C. Kuo, T.C. Chou, *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990) 831.

- [8] S. Warwel, M.R. Klaas, J. Mol. Catal. B: Enz. 1 (1995) 29.
- [9] J.M. Sobczak, J.J. Ziolkowski, Appl. Catal. A-Gen. 248 (2003) 261.
- [10] B. Notari, Adv. Catal. 41 (1996) 253.
- [11] D.E. de Vos, B.F. Sels, M. Reynaers, Y.V. Subba Rao, P. Jacobs, Tetrahedron Lett. 39 (1998) 3221.
- [12] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1997) 905.
- [13] W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, H. Ding, W.R. Thiel, H. Glas, J. Organomet. Chem. 555 (1998) 293.
- [14] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, Appl. Catal. A-Gen. 219 (2001) 209.
- [15] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, Green Chem. 3 (2001) 243.
- [16] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 227 (2004) 109.
- [17] S.H. Vaidya, V.M. Bhandari, R.V. Chaudhari, Appl. Catal. A-Gen. 242 (2003) 321.
- [18] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Yamamoto, Catal. Commun. 5 (2004) 397.
- [19] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 281.
- [20] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, W. Hölderich, U. Schuchardt, J. Catal. 244 (2006) 92.