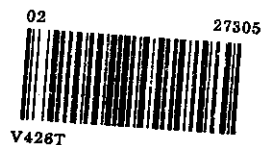


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Transesterificação de óleos vegetais, catalisada por bases não-iônicas, em
fases homogênea e heterogênea.*

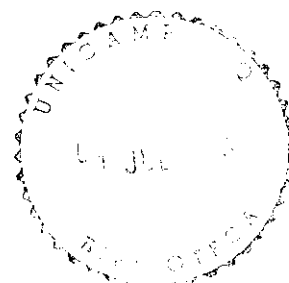
Rogério Matheus Vargas

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt



**Tese para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências,
na área de Química Orgânica.**

**Campinas, S.P.
março, 1996**



AMPALE 10
V. CHAMADA
7/UNICAMP
12/1966
V. 10
T. DO BOM FASE
P. 1. 2. 3. 4.
C. 1. 2. 3. 4.
P. 1. 2. 3. 4.
D. 1. 2. 3. 4.
N.º CDU

CM-00026190-1

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

V426t Vargas, Rogério Matheus
Transesterificação de óleos vegetais, catalisada por bases não-iônicas, em fases homogênea e heterogênea. / Rogério Matheus Vargas. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Ulf Schuchardt.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Óleos vegetais. 2. Guanidinas. 3. Catálise. I. Ulf Schuchardt. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

CURRICULUM VITAE

Rogério Matheus Vargas

Nascido em 15 de junho de 1968, em Campinas, S.P.

Formação Acadêmica

• Doutor em Ciências, na Área de Química Orgânica.

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Março de 1996.

• Bacharel em Química Tecnológica.

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Dezembro de 1990.

Estágios no Exterior

• Estagiário no grupo de pesquisas do Dr. Georges Gelbard - *Laboratoire des Matériaux Organiques* (L.M.O. - CNRS), Lyon, França.

De outubro de 1992 a julho de 1993.

Artigos Publicados em Periódicos Científicos Especializados, com Corpo Editorial

• Schuchardt, U., Vargas, R.M., Gelbard, G. em "Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes", *J. Mol. Catal.*, no prelo.

• Gelbard, G., Brès, O., Vargas, R.M., Vieulfaure, F. e Schuchardt, U. em "¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, 72, 1239.

• Schuchardt, U., Vargas, R.M. e Gelbard, G. em "Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil", *J. Mol. Catal.*, **1995**, 99, 65.

Número de Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais

Internacionais: 03

Nacionais: 04

Para meus pais e irmãos, pelos ensinamentos que fundamentaram meus conceitos morais...

Para a Andréia, pelo apoio, carinho, dedicação e amor...

Para o Ulf, pela amizade, confiança e valiosa orientação...

Agradecimentos

- À Direção e aos funcionários do Instituto de Química - UNICAMP, pelas facilidades proporcionadas durante a execução desse trabalho;

- À Profa. Dra. Regina Buffon, pelas sugestões, revisões do manuscrito, e por toda a atenção dispensada;

- Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida durante o desenvolvimento da Tese;

- Ao Dr. Georges Gelbard, do *Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS*, pela orientação durante meu estágio em Lyon, França;

- Aos amigos e colegas, Marcello "Axé", Mário (?) Guerreiro, Malu, Dalmo, Marcelo "Pinhal", Ricardo "PL", Rick, Estevam, Márcia, Wagner, Priscila, Adilson, Cristiane, Alexandre "Xá", Luís "Atropelo" Passoni, Fernando "Kiko" de Oliveira, Émerson "ET", Martin... enfim, a todos do *Laboratório de Catálise*, pela agradável convivência durante todos esses anos.

"A ciência ensina ao homem o amor e o respeito pela verdade, a idéia do dever e a necessidade do trabalho, não como um castigo mas como o mais elevado meio de empregar sua atividade." (Marcelin Berthelot)

Índice Geral

Conteúdo

• Índice de figuras	II
• Índice de Tabelas	VIII
• Abreviações e Definições	IX
• Resumo	X
• Summary	XI
• Capítulo I - Introdução	1
• Capítulo II - Objetivos	32
• Capítulo III - Parte Experimental	33
• Capítulo IV - Resultados e Discussão	52
• Capítulo V - Conclusões	103
• Bibliografia	105
• Repercussão do Trabalho	111
• Apêndices	112
• Coletânea das estruturas moleculares dos catalisadores homogêneos	134
• Coletânea das estruturas moleculares dos catalisadores heterogeneizados	135

Figura 1:	Equação geral para um processo de transesterificação.	2
Figura 2:	Transesterificação de tereftalato de dimetila com etileno glicol: uma das etapas da produção de polietileno tereftalato (PET). Condições: 100-150°C, 10-70 bar; catalisador: Zn(OAc) ₂ .	2
Figura 3:	Obtenção de derivados do ácido acrílico através da transesterificação de acrilato de metila com álcoois diversos, sob catálise ácida. R = Me-, Et-, Pr-, Bu-, hexil-, heptil-, octil-, nonil-, dodecil-.	3
Figura 4:	Obtenção da (-)-mintlactona e (+)-isomintlactona. Exemplos de sínteses que envolvem transesterificação intramolecular em uma das etapas.	3
Figura 5:	Macrolactonizações envolvendo transesterificação intramolecular. Etapas de preparação dos macrolídeos (±)-zearalenona e (±)-recifeiolídeo.	4
Figura 6:	Equação geral do processo de transesterificação de óleos vegetais.	5
Figura 7:	Etapas da transesterificação de óleos vegetais. TG, triglicerídeo; DG, diglicerídeo; MG, monoglicerídeo.	5
Figura 8:	Exemplos de aplicações dos ésteres metílicos de ácidos graxos.	6
Figura 9:	Principais aplicações da glicerina.	7
Figura 10:	Esquema típico de uma planta industrial utilizada para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.	10
Figura 11:	Representação simplificada do mecanismo de transesterificação de óleos vegetais, catalisada por ácidos de Brønsted.	12
Figura 12:	Formação competitiva de ácidos carboxílicos em processos de alcoólise de óleos vegetais.	13
Figura 13:	Reação de hidróxidos de metais alcalinos com álcoois: introdução de água no meio reacional de transesterificação de óleos vegetais.	14
Figura 14:	Reação de saponificação de ésteres.	14
Figura 15:	Reação de K ₂ CO ₃ com metanol.	15
Figura 16:	Estruturas moleculares de algumas bases orgânicas não-iônicas.	17

Figura 17: Síntese de DMAP.	17
Figura 18: Utilização de DMAP como catalisador de processos de acilação. Trietilamina atua como base auxiliar. Catalisador aplicado na proporção de, aproximadamente, 10 mol% em relação ao álcool.	18
Figura 19: Utilização de DMAP como catalisador de fosforilação de aminas. Trietilamina atua como base auxiliar. Catalisador aplicado na proporção de, aproximadamente, 10 mol% em relação ao fosfato de dietila.	19
Figura 20: DMAP atuando com base de Brønsted em processos de acilação.	19
Figura 21: DMAP atuando como nucleófilo em processos de acilação.	20
Figura 22: Transesterificações de β -ceto-ésteres catalisadas por DMAP. Condições: 30 mol% de catalisador, tolueno (solvente), refluxo, 42h.	20
Figura 23: Transesterificação de acetoacetato de etila, catalisada por DMAP. Ilustração da formação do intermediário cetênico.	21
Figura 24: Preparação de DBU e DBN a partir de lactamas.	21
Figura 25: Exemplos de reações de de-hidro-halogenação, condensação aldólica e alquilação, catalisadas por DBU e DBN.	22
Figura 26: Exemplos de esterificações de ácidos carboxílicos, e transesterificação catalisadas por DBU.	23
Figura 27: Estruturas moleculares da guanidina e derivados de ocorrência natural.	24
Figura 28: Rota sintética para preparação de BEMP (11).	31
Figura 29: Heterogeneização de TMG e TBD em PS; "A": TMG, KI, DMF, 70°C, 60h; "B": TBD, KI, DMH, 70°C, 48h.	41
Figura 30: Introdução da função guanidina em poli(estireno) linear, P.	44
Figura 31: Deslocamentos químicos (δ) de diversos grupos de hidrogênios, presentes nos ésteres metílicos de ácidos graxos, e nos glicerídeos (mono-, di- ou triglicerídeos).	56
Figura 32: Índice de refração de misturas padrão óleo vegetal / "produto de reação de transesterificação", em função do conteúdo em ésteres metílicos.	57

- Figura 33: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para o óleo de colza puro (0% em ésteres metílicos). 58
- Figura 34: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3, obtêm-se 16,38% de ésteres metílicos. 58
- Figura 35: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3, obtêm-se 42,85% de ésteres metílicos. 59
- Figura 36: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3, obtêm-se 89,06% de ésteres metílicos. 59
- Figura 37: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais a 3,68 e 2,3 ppm, obtêm-se >99% de ésteres metílicos. 60
- Figura 38: Representação mecanística das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com metanol, considerando-se a catálise básica. R^1 , R^2 , R^3 , grupos alquila; B, base (catalisador). 61
- Figura 39: Formas mesoméricas de amidinas, guanidinas e triamino(imino)fosforanos protonados. R= alquil, fenil ou hidrogênio. 63
- Figura 40: Conversão de óleo de colza em função do tempo. Desempenho catalítico de guanidinas, amidinas e triamino(imino)fosforanos. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 mol% de catalisador. Temperatura: 70°C. 64
- Figura 41: Conversão de óleo de colza em função do tempo. Desempenho catalítico de guanidinas e triamino(imino)fosforanos. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 2 mol% de catalisador. Temperatura: 70°C. 65
- Figura 42: Localização dos sítios catalíticos do TBD (7), BEMP (11) e "Me₇P" (15). 66
- Figura 43: Mecanismo hipotético de transesterificação de óleos vegetais com metanol, pelo qual as guanidinas, amidinas e triamino(imino)fosforanos atuariam como nucleófilos e não como bases. 67

- Figura 44: Formação de uma “pseudo-amida” a partir de oleato de metila e TBD; R: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$. 68
- Figura 45: Exemplos de “esponjas de prótons”. 68
- Figura 46: Conversão de óleo de colza em função do tempo. Comparação entre TBD (7) e NaOH. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 ou 2 mol% de catalisador. Temperatura: 70°C. 69
- Figura 47: Conversão do óleo de colza em função do tempo. Atividade catalítica de diversas alquilguanidinas. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 mol % de catalisador; 70°C. 72
- Figura 48: Conversão do óleo de colza em função do tempo. Atividade catalítica de diversas alquilguanidinas. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 2 mol % de catalisador. 73
- Figura 49: Representação tridimensional da estrutura molecular do TBD-H⁺, baseada em modelagem computacional. Os elementos assinalados por setas, correspondem aos átomos de nitrogênio coplanares. 74
- Figura 50: Formas canônicas do cátion TBD-H⁺. 74
- Figura 51: A interação repulsiva entre os hidrogênios metílicos da posição 7, com o hidrogênio 1, promove uma ligeira distorção da coplanaridade dos átomos de nitrogênio. 75
- Figura 52: Formas canônicas do sistema MTBD-H⁺ 75
- Figura 53: Formas canônicas para TMG-H⁺ 76
- Figura 54: Formas canônicas para DCPG-H⁺ 76
- Figura 55: Reação de quaternização entre TMG ancorado, e grupos CH₂Cl residuais. 81
- Figura 56: Reações de troca iônica entre íons Cl⁻ e Br⁻: verificação da ocorrência de reações de quaternização entre TMG ancorada e grupos -CH₂Cl residuais. 82
- Figura 57: a) Similaridades estruturais entre os catalisadores 24, 29 e PMG. b) Conversão de óleo de soja em função do tempo. Condições: Em fase homogênea, utilizando PMG (19): 1 eq de óleo de soja, 2,3 eq. de metanol e 3 mol% de catalisador a 70°C; Usando 24 e 29: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C. 84

Figura 58: Comparação entre as estruturas moleculares de 25 , 30 e MTBD (13).	85
Figura 59: Conversão de óleo de soja em função do tempo. Condições: Em fase homogênea, utilizando MTBD (13): 1 eq de óleo de soja, 2,3 eq. de metanol e 3 mol% de catalisador a 70°C; Usando 25 e 30 : 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C.	86
Figura 60: Estruturas moleculares dos catalisadores 28 , 32 e DCOG (16).	87
Figura 61: Conversão de óleo de soja em função do tempo. Condições: Em fase homogênea, utilizando DCOG (16): 1 eq de óleo de soja, 2,3 eq. de metanol e 3 mol% de catalisador a 70°C; Usando 28 e 32 : 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C.	88
Figura 62: Estruturas moleculares de DBU e BEMP ligados a poli(estireno / 2% DVB) clorometilado.	90
Figura 63: Conversão de óleo de soja em função do tempo, utilizando-se 25 , 28 , PS-BEMP ou PS-DBU. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C.	90
Figura 64: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 24 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C.	91
Figura 65: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 25 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C.	92
Figura 66: Mecanismo sugerido para a lixiviação das guanidinas dos suportes.	93
Figura 67: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 28 em função do número de ciclos catalíticos Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. ⊗ capacidade determinada por titulação.	94
Figura 68: Reação de quaternização entre a base ancorada e grupos -CH ₂ Br residuais.	95
Figura 69: Esquema representativo da reativação do polímero 28 , após tratamento com base.	95
Figura 70: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 28 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. Em linhas tracejadas, capacidades (Δ) e conversões (●) observadas com o sistema reativado.	96

-
- Figura 71: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de **29** em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. **98**
- Figura 72: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de **30** em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. **99**
- Figura 73: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de **32** em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. **100**
- Figura 74: Os polímeros **29** e **30** não podem ser reativados através de tratamento com base. **101**

Tabela 1:	Composição do óleo de colza e tempos de retenção dos ésteres derivados.	54
Tabela 2:	Composição do óleo de soja e tempos de retenção dos ésteres derivados.	55
Tabela 3:	Basicidade relativa e valores de pKa de guanidinas, amidinas e triamino(imino)fosforanos.	63
Tabela 4:	Frequências de <i>turnover</i> observadas na transesterificação de óleo de colza com metanol. Cond.: 8,00 g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00 g (62,5 mmol) de metanol e 1 mol% de catalisador; 1 h, 70°C.	65
Tabela 5:	Transesterificação de óleo de colza com metanol, em presença de DMAP, piridina ou trietilamina como catalisador. Cond.: 8,00 g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00 g (62,5 mmol) de metanol, 1 h, 70°C.	69
Tabela 6:	Transesterificação de óleo de colza com metanol, em presença de TBD (7) ou K ₂ CO ₃ como catalisador. Cond.: 8,00 g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00 g (62,5 mmol) de metanol, 1 h, 70°C.	70
Tabela 7:	Separação de guanidinas quanto ao número de substituintes.	71
Tabela 8:	Conversão do óleo de colza, após 1h de reação, utilizando-se diversas guanidinas.	73
Tabela 9:	Conversão do óleo de colza em função do tempo, empregando-se 2 mol% de catalisador. Análise do comportamento catalítico da série homóloga PMG, TMBG e TMOG.	77
Tabela 10:	Conversão do óleo de colza em função do tempo, utilizando-se DCOG e TCG. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 ou 2 mol % de catalisador.	78
Tabela 11:	Análises elementares e graus de funcionalização de todos os polímeros sintetizados.	80
Tabela 12:	Análises elementares e capacidades em guanidina para os polímeros 22 e 23, antes e depois das reações de troca iônica.	82
Tabela 13:	Frequências de <i>turnover</i> observadas com os catalisadores heterogeneizados, na transesterificação de óleo de soja com metanol: comparação de suas atividades catalíticas.	89
Tabela 14:	Análises elementares de 28 após 1° ciclo de reação de transesterificação.	97
Tabela 15:	Frequências de <i>turnover</i> (após 60 min de reação), e números de <i>turnover</i> total, observados com os catalisadores heterogeneizados, na transesterificação do óleo de soja com metanol.	102

BEMP:	2- <i>t</i> -butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-perhidro-1,3,2-diazafosforano.
CG:	cromatografia a gás.
CG-EM:	cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas.
DBN:	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno.
DBU:	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-5-eno.
DCC:	1,3-dicicloexilcarbodiimida.
DCOG:	1,3-dicicloexil-2- <i>n</i> -octilguanidina.
DCPG:	1,2-dicicloexil-3-piperidilguanidina.
DMAP:	4-dimetilaminopiridina.
DMF:	N,N-dimetilformamida.
DPG:	1,2-difenilguanidina.
DVB:	divinilbenzeno.
Et₃N:	triethylamina.
FTIR:	infravermelho com transformada de Fourier.
G:	guanidina.
“Me₂P”:	tris(dimetilamino)metiliminofosforano.
MTBD:	7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.
P:	poli(estireno)linear.
p.a.:	para análise.
PMG:	1,1,2,3,3-pentametilguanidina.
PS:	poli(estireno/divinilbenzeno) clorometilado.
Py:	piridina.
RMN:	ressonância magnética nuclear.
TBD:	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.
TCG:	1,2,3-tricicloexilguanidina.
THF:	tetrahidrofurano.
TMBG:	2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.
TMG:	1,1,3,3-tetrametilguanidina.
TMOG:	2-octil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.
TMU:	tetrametiluréia.
A.V.:	“valor de acidez” - número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres, presentes em 1g do óleo vegetal.
Conv.(%):	porcentagem de conversão - indica a quantidade molar de óleo vegetal convertida à mistura de ésteres metílicos durante o processo de transesterificação de óleos vegetais. Os valores de conversão correspondem aos “rendimentos em ésteres metílicos”.
Frequência de turnover:	número de <i>turnover</i> expresso em unidades de tempo (h).
Número de turnover:	número de moles de produtos formados / número de moles de catalisador.

Transesterificação de óleos vegetais, catalisada por bases não-iônicas, em fases homogênea e heterogênea

Autor: Rogério Matheus Vargas

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx. Postal 6154, 13083-970 Campinas - SP

A transesterificação de óleos vegetais com metanol foi estudada na presença de diversas bases não-iônicas como catalisadores homogêneos, ou heterogeneizados em poliestirenos modificados. Os testes catalíticos em fase homogênea foram executados em reações de batelada, a 70°C, utilizando-se uma razão molar óleo (colza ou soja) / metanol, 1:2,3 (valores calculados a partir da massa molar média dos ácidos graxos esterificados), e de 1 a 5 mol% de catalisador. As reações foram monitoradas por espectroscopia de RMN de ¹H. Numa primeira etapa de estudos, comparou-se a atividade catalítica de algumas aminas, amidinas, guanidinas e triamino(imino)fosforanos. A guanidina 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) apresentou a melhor performance catalítica, levando à formação de 90% em ésteres metílicos após 1 h de reação, mesmo quando aplicada na proporção de apenas 1 mol%. Nas mesmas condições, as demais bases, testadas nessa primeira série, não permitiram a obtenção de conversões superiores a 66%. Na etapa seguinte, estudou-se a atividade catalítica de 11 guanidinas diferentemente substituídas, constatando-se que o número de substituintes, padrão de substituição do catalisador, e facilidade do mesmo em gerar um cátion guanidínio planar, são os principais fatores que influenciam suas propriedades catalíticas. As guanidinas mais básicas foram, também, as mais ativas na catálise da transesterificação. Na última etapa do trabalho, estudou-se a atividade catalítica das guanidinas heterogeneizadas. TBD e 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) foram ancoradas em diferentes tipos de poli(estireno/divinilbenzeno) clorometilados, bem como em poliestireno linear após introdução de um "braço-espaçante". Os demais polímeros contendo a função guanidina foram sintetizados a partir da reação de p-(6-aminoexil)poliestirenos com DCC (1,3-dicicloexilcarbodiimida). Os testes catalíticos foram realizados de maneira análoga às reações efetuadas em fase homogênea, empregando-se uma razão molar óleo / metanol 1:6,9, e 5 mol% de base ancorada. As guanidinas heterogeneizadas em poli(estireno/divinilbenzeno) clorometilado tipo gel, com 1 meq Cl/g, apresentaram atividade catalítica ligeiramente inferior a de seus análogos homogêneos, porém, permitiram a obtenção das mesmas porcentagens de conversão, em tempos prolongados de reação. Entretanto, nos experimentos de reciclagem desses catalisadores, observou-se que as bases ancoradas lixiviam dos polímeros, permitindo apenas 9 ciclos catalíticos. As guanidinas heterogeneizadas em poli(estireno) linear foram menos ativas. Além disso, sofrem reações de substituição, formando sais de guanidínio hexa-substituídos, os quais apresentam-se cataliticamente inativos na transesterificação.

Transesterification of vegetable oils, catalyzed by non-ionic bases in homogeneous and heterogeneous phase.**Author:** Rogério Matheus Vargas**Supervisor:** Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Cx. Postal 6154, 13083-970 Campinas - SP

The transesterification of vegetable oils with methanol has been studied in the presence of several non-ionic bases in homogeneous phase, or heterogenized on modified polystyrenes as catalysts. The catalytic tests were performed in batch reactors, at 70°C, using an oil / methanol molar ratio of 1:2.3 (calculated from the average molecular weight of esterified fatty acids), and 1 to 5 mol% of the catalysts. The reactions were monitored by ¹H-NMR spectroscopy.

In a first series of studies, the catalytic activity of some amines, amidines, guanidines, and triamino(imino)phosphoranes was compared. The guanidine 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) shows the best catalytic performance, allowing the production of 90% of methyl esters after 1 h of reaction time, even if applied at only 1 mol%; the amines, amidines and phosphoranes do not allow more than 66% of conversion under the same conditions. In a second series, the catalytic activity of 11 different substituted alkylguanidines was studied. It is shown that the number of substituents, substitution pattern, and the ability of the catalyst to form a planar guanidinium cation are the main factors that influence their catalytic properties. The most basic guanidines are also the most active catalysts for transesterification. In the last part of this work, the catalytic performance of the heterogenized guanidines was studied. TBD and 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG) were heterogenized on different chloromethylated poly(styrene/ divinylbenzene), as well as on linear polystyrene after introduction of a "spacer-arm". Furthermore, polymeric 2,3-dicyclohexylguanidines were synthesized by the reaction of p-(6-aminohexyl)polystyrenes with 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). The catalytic tests were performed in the same way as the homogeneous reactions, using an oil / methanol molar ratio of 1:6.9, and 5 mol% of heterogenized base. The guanidines heterogenized on gel-type poly(styrene/divinylbenzene) with 1 meq Cl / g showed a slightly lower activity than their homogeneous analogue but reached the same high conversions after prolonged reaction time. On the other hand, in recycling experiments the grafted bases slowly leached from the polymers, allowing only nine catalytic cycles. The guanidines heterogenized on linear polystyrene with the use of a "spacer-arm" were less active. Furthermore, they suffered substitution reactions during the recycling experiments to form inactive hexasubstituted guanidinium compounds.

INTRODUÇÃO

Conteúdo

1. Transesterificação	2
1.1. Apresentação	2
1.2. Transesterificação de Óleos Vegetais	5
1.2.1 Ésteres alquílicos de ácidos graxos como substitutos do óleo diesel	8
2. Catalisadores convencionais para a transesterificação de óleos vegetais	11
2.1. Processos catalisados por ácidos	11
2.2. Processos catalisados por bases	13
3. Catalisadores alternativos e potenciais para a Transesterificação de Óleos Vegetais	15
3.1. Lipases	15
3.2. Bases orgânicas não-iônicas	16

1. Transesterificação

1.1. Apresentação

Transesterificação é o termo geral utilizado para designar uma série de reações químicas de relevante importância em síntese orgânica, pelas quais há a troca do grupamento alcoólico de um determinado éster, convertendo-o em outro [1] (Figura 1):

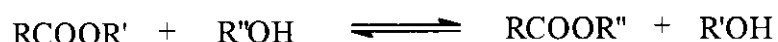


Figura 1: Equação geral para um processo de transesterificação.

Uma vez que a reação é um processo de equilíbrio, a transformação ocorre simplesmente pela mistura dos reagentes. Entretanto, a presença de catalisadores ácidos (Brønsted e Lewis) ou básicos acelera significativamente a obtenção dos produtos [1].

A aplicabilidade das reações de transesterificação não se restringe à escala laboratorial. Inúmeros processos industriais utilizam essa excelente metodologia, a fim de produzir os mais diversos tipos de compostos [1]. A produção de PET (polietileno tereftalato, um dos mais importantes tipos de poliéster), por exemplo, envolve uma etapa na qual tereftalato de dimetila é transesterificado com etileno glicol [2] (Figura 2).

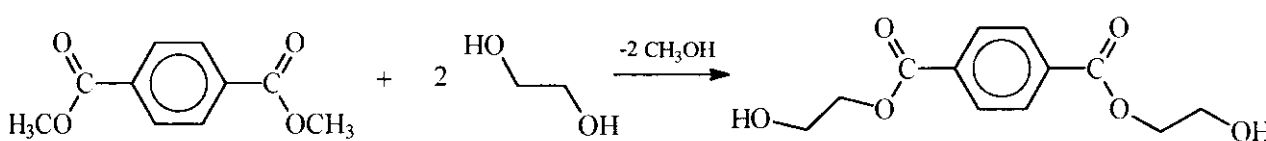


Figura 2 : Transesterificação de tereftalato de dimetila com etileno glicol: uma das etapas da produção de polietileno tereftalato (PET). Condições: 100-150°C, 10-70 bar; catalisador: Zn(OAc)₂.

Muitas vezes, o processo é chamado de alcoólise, devido à decomposição do éster original pelo álcool utilizado.

Da mesma maneira, pode-se obter uma série de derivados do ácido acrílico (um dos substratos mais utilizados na indústria de polímeros), fazendo-se reagir acrilato de metila com os mais diversos álcoois, em presença de H₂SO₄ ou ácido p-tolueno sulfônico como catalisador [3-6] (Figura 3).

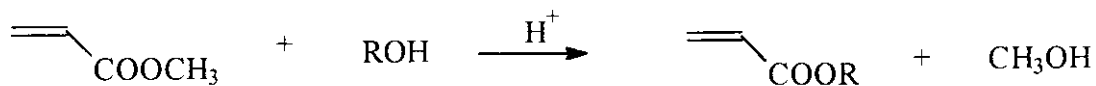
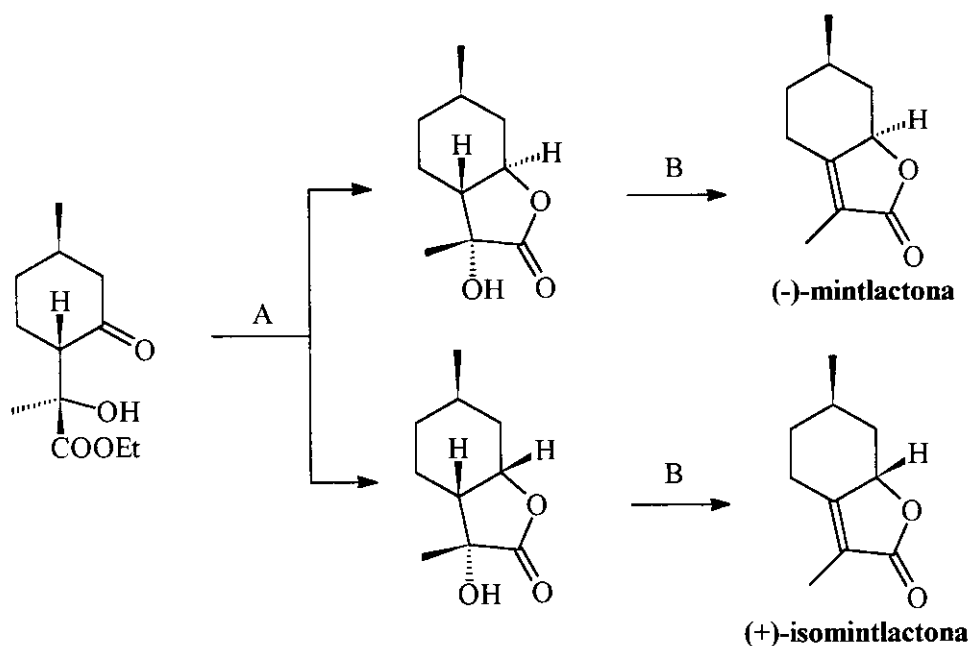


Figura 3: Obtenção de derivados do ácido acrílico através da transesterificação de acrilato de metila com álcoois diversos, sob catálise ácida, R = Me-, Et-, Pr-, Bu-, hexil-, heptil-, octil-, nonil-, dodecil-.

Se as funções álcool e éster estiverem presentes numa mesma molécula, as reações de transesterificação também podem ocorrer de maneira intramolecular, dando origem à formação de lactonas simples [7,8] ou de macrolídeos [9,10], como podemos observar nas Figuras 4 e 5, respectivamente.



A= i) Me₄NBH(OAc)₃ ou Zn(BH₄)₂ ; ii) ácido p tolueno sulfônico.

B= desidratação com POCl₃

Figura 4: Obtenção da (-)-mintlactona e (+)-isomintlactona. Exemplos de sínteses que envolvem transesterificação intramolecular em uma das etapas [7].

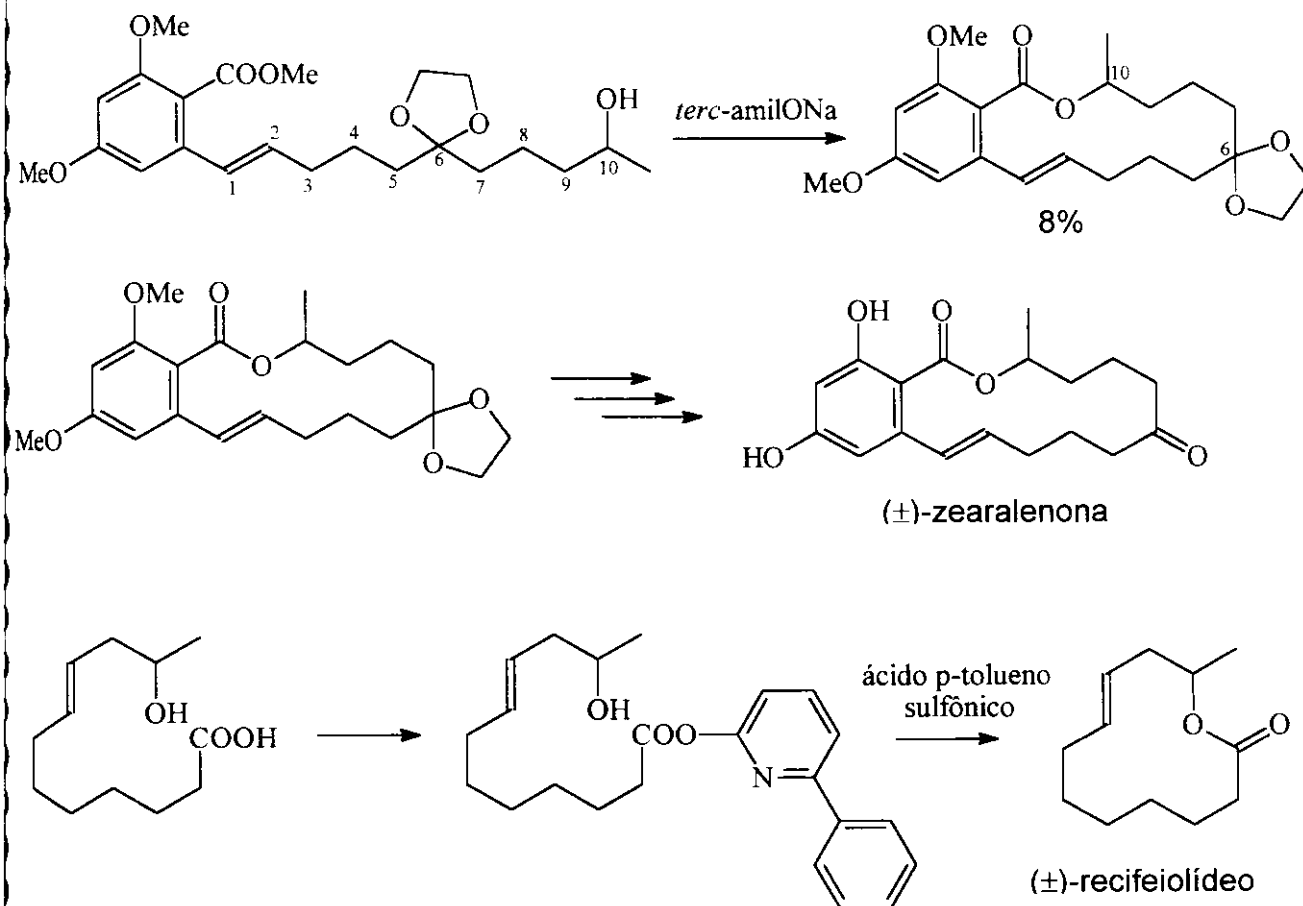


Figura 5: Macrolactonizações envolvendo transesterificação intramolecular. Etapas de preparação dos macrolídeos (+)-zearalenona* [9] e (+)-recifeiolídeo** [10].

Existem inúmeros outros exemplos de reações de transesterificação, nas quais os mais diversos tipos de catalisadores (ácidos ou básicos) são empregados [1]. Dentre esses, destacam-se os alcóxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos [11-16], $\text{Al}(\text{PrO})_3$ [17-19], $\text{Ti}(\text{OR})_4$ [20-22] e alcóxidos de triálquilestanho ($\text{R}_3\text{SnOR}'$) [23,24].

No próximo item, daremos enfoque ao processo de Transesterificação de Óleos Vegetais, abordando seus principais aspectos.

* metabólito de um fungo patogênico;

** macrolídeo de ocorrência natural, isolado do fungo *Cephalosporium recifei*

2. Transesterificação de Óleos Vegetais

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação catalisada por ácidos ou bases fortes, na qual um triglicerídeo reage com um álcool, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina [25,26] (Figura 6).

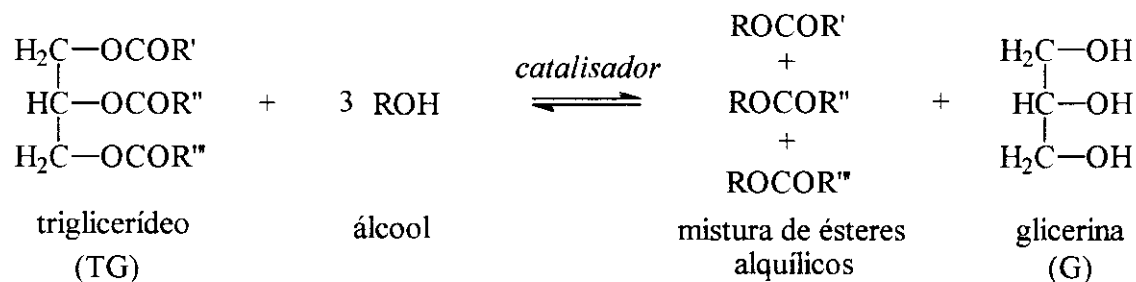


Figura 6: Equação geral do processo de transesterificação de óleos vegetais

O processo global ocorre em três etapas, consecutivas e reversíveis, nas quais se formam mono- e diglicerídeos intermediários [26] (Figura 7):

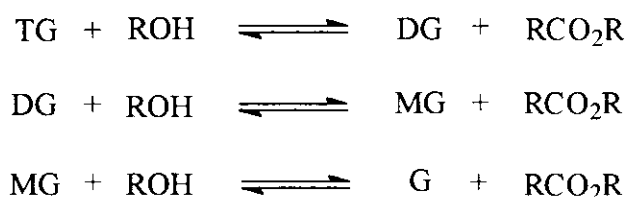


Figura 7: Etapas da transesterificação de óleos vegetais. TG, triglicerídeo; DG, diglicerídeo; MG, monoglicerídeo.

Há muito tempo, este tem sido o principal processo para a preparação de ésteres alquílicos de ácidos graxos [26], os quais possuem importantes aplicações. Os ésteres metílicos, por exemplo, podem ser utilizados como simples derivados de óleos e gorduras, para respectivas análises cromatográficas [27-30] e espectrométricas [31], ou como insumos básicos de fundamental importância para diversas outras aplicações [32]. Na Figura 8, citamos alguns exemplos.

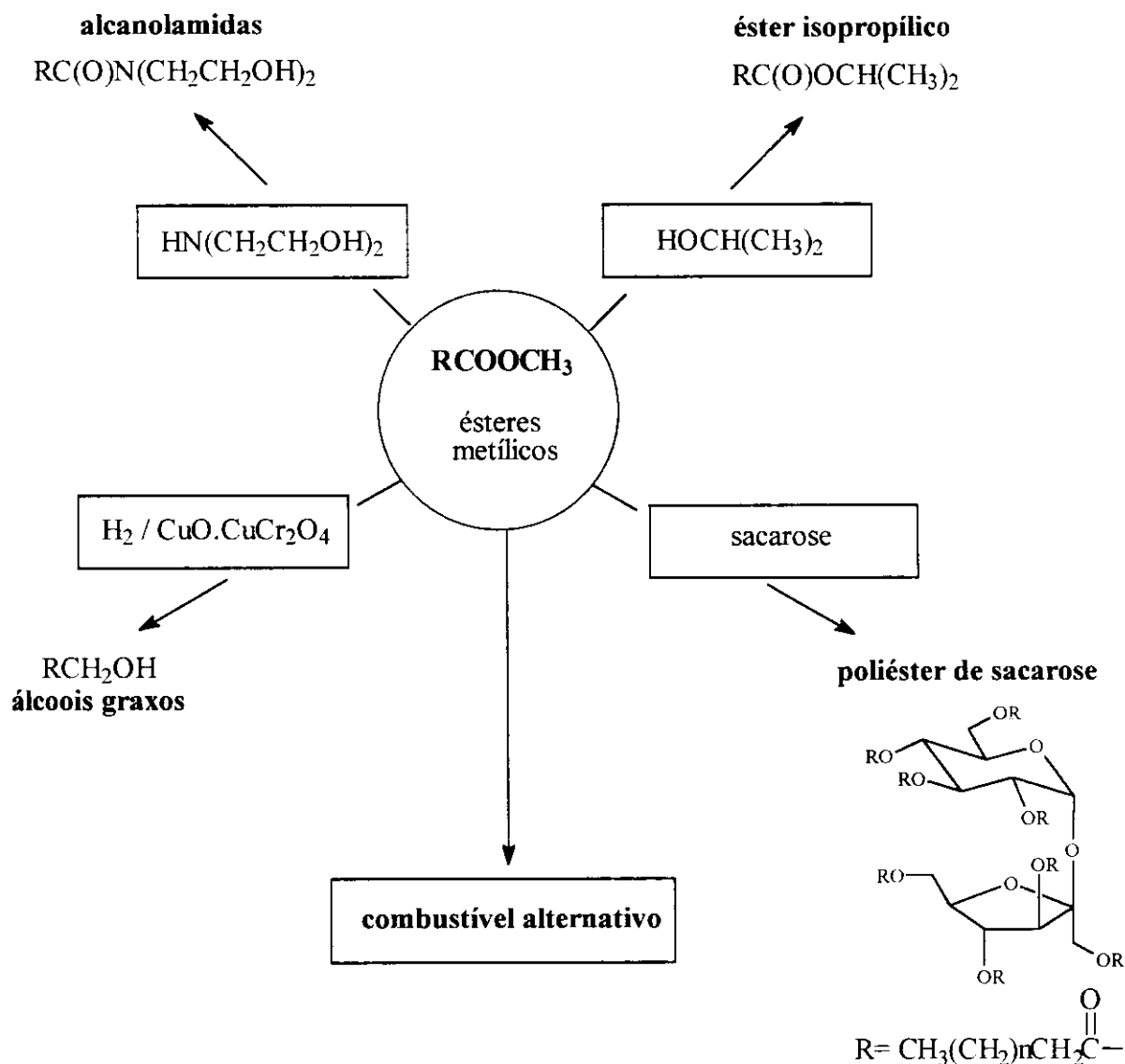


Figura 8: Exemplos de aplicações dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

As *alcanolamidas*, cuja preparação consome a maior parte dos ésteres metílicos produzidos mundialmente, possuem aplicação direta como detergentes não-iônicos, espessantes, emulsificantes, plastificantes, etc [32]. Os *álcoois graxos*, dependendo do número de átomos de carbono, são aplicados como plastificantes e lubrificantes (C_6-C_{11}), surfactantes, emulsificantes e antioxidantes ($C_{12}-C_{14}$), e como base de produtos farmacêuticos e cosméticos ($C_{16}-C_{18}$) [32].

Os *ésteres isopropílicos*, os quais não podem ser fabricados de maneira conveniente a partir da esterificação de ácidos graxos (devido à formação de azeótropo entre a água e o

álcool isopropílico, a reciclagem deste é bastante dificultada), são aplicados, principalmente, como plastificantes e emolientes [32].

Os ésteres metílicos são, também, utilizados na preparação de *poliésteres de carboidratos*. Estes compostos, em especial os poliésteres de sacarose, dependendo do grau de substituição, podem atuar como surfactantes não-iônicos, ou como óleos comestíveis para dietas não-calóricas” [33-36].

Outra aplicação que tem sido alvo de extensivos estudos ao longo dos últimos anos, refere-se à utilização dos ésteres metílicos de ácidos graxos como combustível alternativo, substituto do óleo diesel (“bio-diesel”) [26, 37-46]. Devido à sua grande importância, esse tópico será tratado separadamente (seção I.1.2.1).

A glicerina, um dos principais produtos obtidos nos processos de transesterificação de óleos vegetais (ver Figura 6), também possui importantes aplicações (Figura 9). Dentre essas, sua utilização na produção de resinas alquídicas (um dos principais componentes encontrados nas formulações de lacas, tintas e vernizes) e cosméticos aparece como sendo a principal [47].

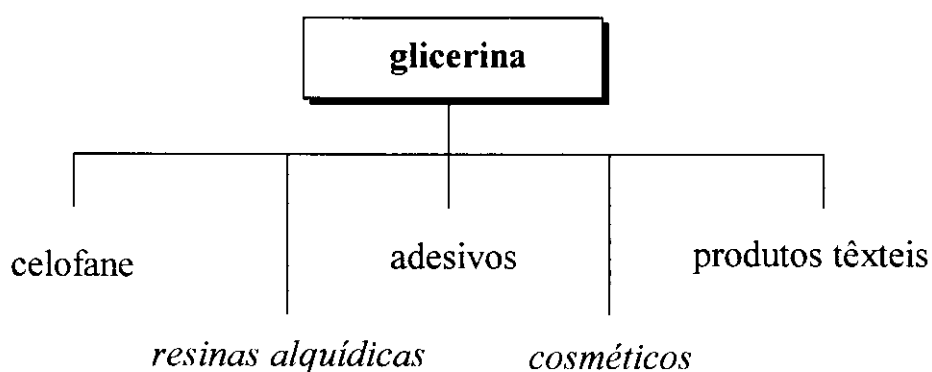


Figura 9: Principais aplicações da glicerina

O termo “grau de substituição” refere-se ao número de hidroxilas do carboidrato que foram esterificadas no processo.

Os poliésteres de sacarose são extremamente resistentes à ação da lipase pancreática não sendo, portanto, absorvidos pelo trato intestinal.

1.2.1. Ésteres alquílicos de ácidos graxos como substitutos do óleo diesel

Atualmente, com exceção dos sistemas hidroelétricos, a maior parte da energia consumida em todo o mundo provem do petróleo, carvão e gás natural. Porém, tais fontes são limitadas, podendo estar exauridas até o final do próximo século [44]. Assim sendo, torna-se de vital importância a pesquisa sobre novas fontes de energia, procurando-se substituir algumas das convencionais por outras possuindo caráter renovável e inesgotável. Dentre essas fontes alternativas, destacam-se os óleos vegetais.

Produzidos em larga escala em inúmeros países (inclusive o Brasil) a partir da biomassa, os óleos vegetais são recursos renováveis e possuem conteúdo energético próximo ao do óleo diesel [48]. A combinação dessas características permitiu que os estudos sobre a viabilidade técnica de sua utilização como combustível emergencial se tornassem freqüentes.

Historicamente, acredita-se que as pesquisas com relação à utilização de óleos vegetais como substitutos do óleo diesel começaram por volta de 1900, com o próprio Rudolph Diesel [48]. Nos anos e décadas que se seguiram, os estudos foram se aprofundando sistematicamente, tornando-se cada vez mais minuciosos.

Apesar de energeticamente favorável, a utilização direta dos óleos vegetais em motores diesel é bastante problemática. Devido à sua elevada viscosidade, cerca de 11 a 17 vezes superior à do óleo diesel [48], e à baixa volatilidade, os óleos vegetais não queimam completamente em motores convencionais. Isto acarreta uma considerável formação de depósitos nos anéis e bicos injetores, diminuindo a vida útil do motor; além disso, pode haver formação de acroleína (substância altamente tóxica), devido à decomposição térmica da glicerina [42,49-53].

Inúmeros processos têm sido propostos para reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais:

- diluição do óleo vegetal com o próprio óleo diesel (25 partes do óleo vegetal / 75 partes de óleo diesel) [42];
- formação de microemulsões com álcoois de cadeia carbônica reduzida (etanol ou metanol) [42];

- decomposição térmica, pela qual obtêm-se alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos e aromáticos [53];
- hidrocraqueamento catalítico [50], pelo qual são produzidos alcanos, cicloalcanos e alquilbenzenos, e
- transesterificação com etanol ou metanol [54,55].

Dentre as diversas alternativas, o processo de transesterificação aparece como sendo o melhor, visto que as características físico-químicas dos ésteres produzidos são bem próximas das do óleo diesel [42], e o processo apresenta-se relativamente simples.

Além disso, os ésteres etílicos ou metílicos dos óleos vegetais podem ser queimados diretamente nos motores diesel, não havendo formação de depósitos além dos níveis considerados normais [39,43,45,46,48].

Diversos tipos de óleos vegetais, com as mais variadas composições em ácidos graxos esterificados (saturados ou não), podem ser empregados nos processos de transesterificação. Dentre os mais utilizados, podemos citar os óleos de soja [26,37,42,50], colza [38,45,46], girassol [40] e dendê [39,41], todos amplamente produzidos no Brasil. Todavia, não há razão aparente (a não ser no que diz respeito à facilidade de produção) que impeça a pesquisa com relação à viabilidade da utilização de outros tipos de óleo.

Considerando o tipo de álcool (etanol ou metanol), o emprego de metanol apresenta-se mais vantajoso, pois permite a obtenção dos ésteres metílicos com separação simultânea da glicerina. A correspondente reação com etanol é mais complicada pois, para se obter a separação da glicerina, requer a utilização de etanol absoluto (>99,8%), bem como de um óleo vegetal com baixo teor de umidade (<1%) [56].

A Figura 10 mostra um esquema simplificado de uma planta industrial para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos [32].

Metanol, catalisador e o óleo vegetal (refinado) são colocados, simultaneamente, num reator. Após reação, a mistura heterogênea é bombeada para um tanque de decantação, no qual os ésteres metílicos e a glicerina são separados. A glicerina bruta é processada, a fim de melhorar sua qualidade, e o metanol, recuperado e reciclado. Os ésteres são, então,

lavados com água, a fim de se remover as quantidades residuais de metanol, glicerina e catalisador, e colocados numa coluna para secagem.

Após secos, os ésteres metílicos estão prontos para utilizações subsequentes*.

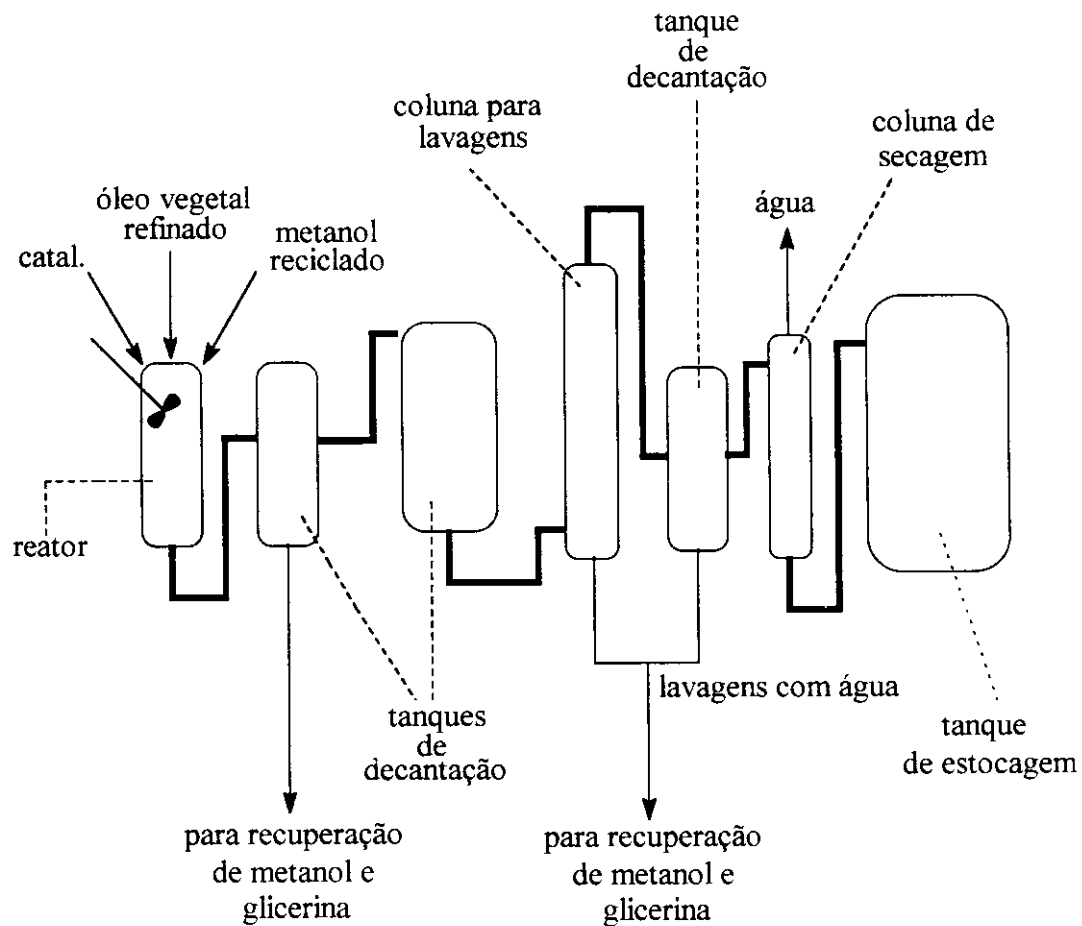


Figura 10: Esquema típico de uma planta industrial utilizada para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos [32].

* Dependendo da aplicação a que se destinam, os ésteres metílicos podem ser separados em seus componentes individuais (através de destilação fracionada) ou utilizados na forma de mistura. Para fins combustíveis, por exemplo, não há necessidade de efetuar sua separação.

Diversos aspectos influenciam o curso de uma reação de transesterificação convencional, dentre eles: tipo de catalisador (ácido ou básico), razão molar álcool / óleo vegetal, pureza dos reagentes (principalmente no que se refere ao conteúdo de água), teor de ácidos graxos livres presentes no triglicerídeo e temperatura.

No próximo item, abordaremos esses aspectos de uma maneira geral, dando ênfase, principalmente, ao tipo de catalisador (ácido ou básico) utilizado.

2. Catalisadores convencionais para a transesterificação de óleos vegetais com álcoois monoídricos.

2.1. Processos catalisados por ácidos:

Como vimos no item 1.2, o processo de transesterificação de óleos vegetais pode ser acelerado pela presença de catalisadores ácidos. Dentre esses, os principais são os ácidos sulfônico [57] e sulfúrico [26,40,41].

Apesar da utilização desses catalisadores permitir a obtenção de elevados rendimentos em ésteres alquílicos, as reações são tipicamente lentas, requerendo, muitas vezes, mais de 3 h para se completar [37].

Apenas para citar um exemplo, Pryde e colaboradores [26] demonstraram que a metanólise do óleo de soja, conduzida a 65°C, na presença de 1 mol% de H₂SO₄, e com uma razão molar álcool / óleo de 30:1, só é completa após 50 h de reação; a butanólise (a 117°C) e etanólise (a 78°C), com as mesmas quantidades de catalisador e álcool, levam, respectivamente, 3 e 18 h para chegar ao seu final (> 99% de conversão do óleo vegetal).

A razão molar álcool / óleo é uma das principais variáveis que afetam o curso da reação de transesterificação. A estequiometria da reação requer 3 mol de álcool para cada 1 mol de triglicerídeo. Excessos de álcool favorecem os deslocamentos dos equilíbrios de reação (Figura 7, pg. 5) para a obtenção dos produtos; entretando, quantidades demasiadas prejudicam a separação da glicerina por decantação [26]. Contudo, as proporções ideais são estabelecidas empiricamente, considerando cada processo individual. A razão 30:1,

utilizada no exemplo anterior, foi estabelecida após serem verificadas diversas outras proporções álcool / triglicerídeo, sendo aquela que apresentou os melhores resultados.

O mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácidos Brønsted está representado na Figura 11. Para maior simplicidade, consideramos a molécula de um monoglicerídeo (**A**); entretanto, o raciocínio pode e deve ser estendido aos di- e triglicerídeos [27].

Primeiramente, há a protonação da carbonila do éster gerando a espécie I, que se rearranja para formar o carbocátion II; a seguir, através do ataque nucleofílico do álcool, há a formação do intermediário tetraédrico III. Este, após regeneração do catalisador e saída da glicerina, produz o novo éster.

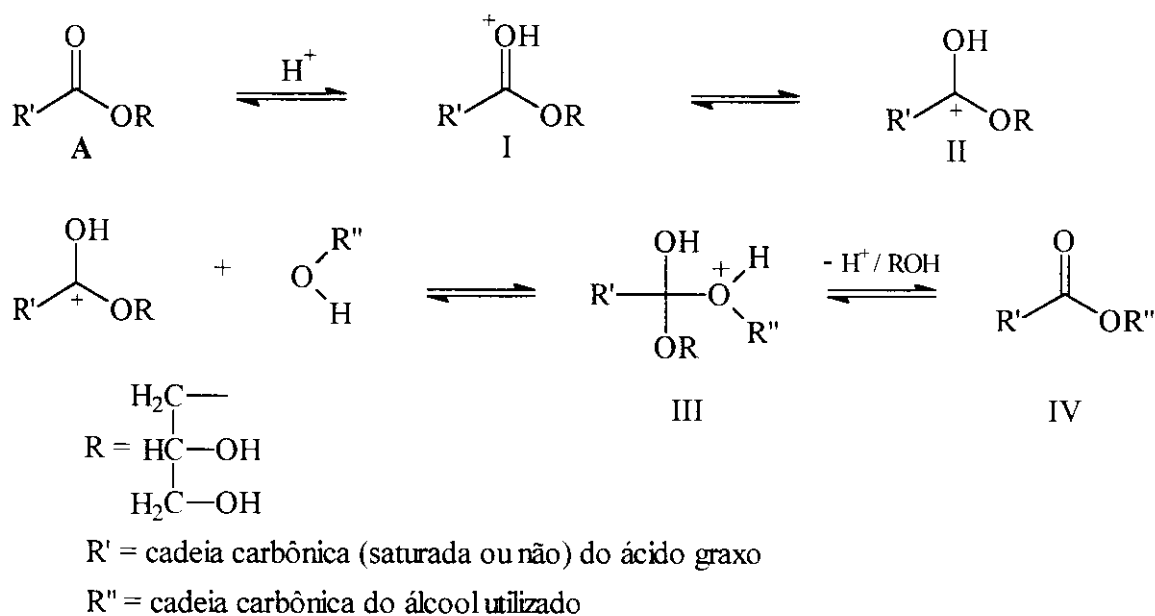


Figura 11: Representação simplificada do mecanismo de transesterificação de óleos vegetais, catalisada por ácidos de Brønsted.

De acordo com o mecanismo apresentado, verifica-se que a presença de água no meio reacional pode provocar uma formação competitiva de ácidos carboxílicos a partir do carbocátion II (Figura 12) [27]. Isto sugere que os processos de alcoólise, catalisados por

ácidos, devam ser efetuados em meio anidro, a fim de se evitar uma diminuição nos rendimentos em ésteres alquílicos.

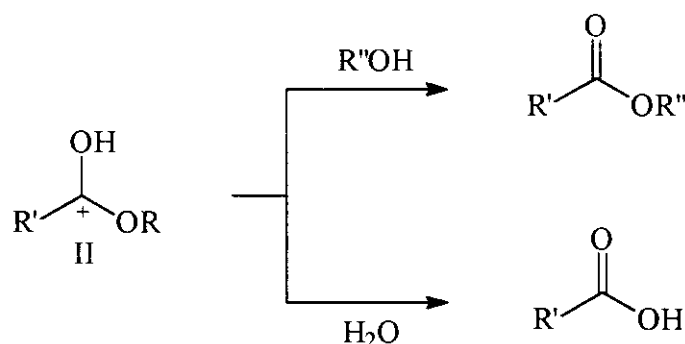


Figura 12: Formação competitiva de ácidos carboxílicos em processos de alcoólise de óleos vegetais.

2.2. Processos catalisados por bases:

A catálise básica, cujo mecanismo será tratado em detalhes na seção IV.3 (pg. 61), procede de maneira muito mais rápida que a catálise ácida [26,37]. Devido a este motivo, bem como pelo fato dos catalisadores básicos serem menos corrosivos, são preferencialmente utilizados nos processos industriais.

Dentre os principais catalisadores básicos, podemos citar os alcóxidos [26,37,42] e hidróxidos [41,44,58-60] de metais alcalinos, e carbonatos de sódio ou potássio [39,45,61].

Indubitavelmente, os alcóxidos metálicos são os mais ativos, visto fornecerem conversões dos óleos vegetais da ordem de 98%, a baixas proporções (0,5 mol%), permitindo o emprego de uma baixa relação molar álcool / óleo (6:1) [37].

Embora alguns artigos mencionem que as reações de transesterificação catalisadas por bases possam ser efetuadas à temperatura ambiente [25,62], a temperatura de refluxo do álcool empregado propicia maiores velocidades de reação.

Apesar de extremamente eficientes, os alcóxidos metálicos requerem condições anidras de reação para que não ocorra sua decomposição. Essa condição exige tratamentos rigorosos do óleo e álcool, encarecendo os custos do processo [37].

Com razões molares inferiores, as porcentagens de conversão decrescem consideravelmente.

Os hidróxidos alcalinos (KOH e NaOH), mais baratos que os alcóxidos metálicos, aparecem como alternativa pois, embora um pouco menos ativos, podem fornecer as mesmas elevadas conversões do óleo vegetal, simplesmente pela adição de quantidades adicionais de catalisador.

Entretanto, mesmo que se utilize uma mistura álcool / óleo isenta de água, esta é introduzida no meio reacional através da reação apresentada na Figura 13.

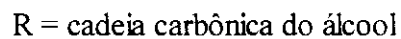
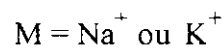
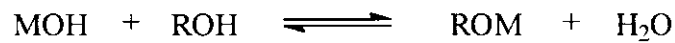


Figura 13: Reação de hidróxidos de metais alcalinos com álcoois: introdução de água no meio reacional de transesterificação de óleos vegetais.

A presença de água no sistema provoca a hidrólise dos ésteres formados, com uma conseqüente formação de sabão (Figura 14):

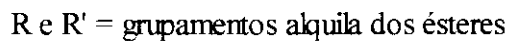
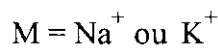
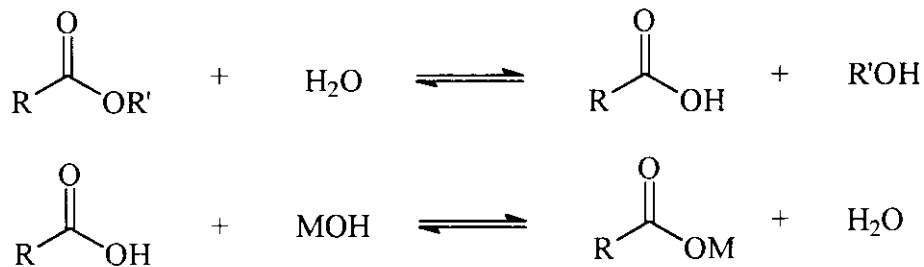


Figura 14: Reação de saponificação de ésteres

A reação de saponificação reduz os rendimentos em ésteres alquílicos, além de interferir consideravelmente na separação da glicerina, devido à formação de emulsões [37].

A utilização de K_2CO_3 , que também fornece elevados rendimentos de reação, diminui sensivelmente a formação de sabões [45]. A esse respeito, sugere-se que a reação do K_2CO_3 com o álcool (exemplificado aqui para o metanol, Figura 15) se processe de maneira pouco extensiva; assim sendo, pequenas quantidades de água seriam introduzidas no meio reacional, tornando as reações de hidrólise (e saponificação) pouco efetivas.

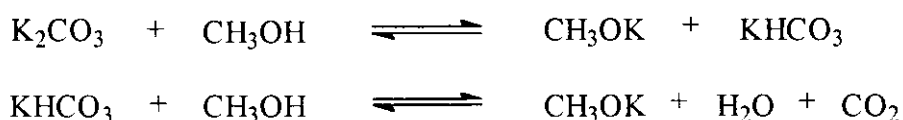


Figura 15: Reação de K_2CO_3 com metanol.

3. Catalisadores alternativos e potenciais para a Transesterificação de Óleos Vegetais

3.1. Lipases

Enzimas são catalisadores que permitem a execução de reações químicas em organismos vivos sob condições extremamente brandas. Paralelamente, as mesmas reações, executadas em plantas industriais, podem requerer a utilização de sistemas tecnicamente complexos, bem como condições muito mais drásticas.

O uso de enzimas em tecnologias industriais permitiria o desenvolvimento de processos sob condições bem mais próximas daquelas observadas em sistemas naturais.

A indústria alimentícia, há muito tempo, utiliza a ação enzimática em diversos processos rotineiros como, por exemplo, na manufatura de queijos e iogurtes, e no beneficiamento de alguns tipos de carne [63].

As enzimas ainda encontram enorme aplicação na indústria de surfactantes [64] sendo, atualmente, encontradas com muita freqüência nas formulações de detergentes e sabões em pó.

Embora a utilização de enzimas em processos de transesterificação de óleos vegetais ainda não seja empregada comercialmente, há consideráveis avanços nessa área. Existe um grande número de artigos e patentes [63,65-70] nos quais estão descritas as mais amplas variações operacionais possíveis. O aspecto comum desses trabalhos consiste na otimização das condições reacionais (solvente, temperatura, pH, tipo de microorganismo gerador da enzima, longevidade dos sistemas heterogeneizados, etc) para viabilizar sua aplicação industrial. Embora alguns parâmetros reacionais (principalmente as temperaturas e tempos de reação) representem uma economia nos custos dos processos, os rendimentos e tempos de reação ainda estão longe de serem ideais.

3.2. Bases Orgânicas Não-iônicas

A fim de simplificar manipulações, e abrandar as condições reacionais de inúmeros processos, uma série de bases orgânicas não-iônicas têm sido desenvolvidas e utilizadas, ao longo dos anos, como catalisadores ou reagentes [71,72]. Em geral, todas se caracterizam por apresentar elevada afinidade por prótons, mais que por quaisquer outras espécies, devido a fatores inerentes às suas estruturas moleculares particulares (principalmente impedimento estérico e efeito mesomérico) [71].

Dentre essas diversas bases, podemos destacar as aminas, trietilamina (**1**), piperidina (**2**), 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina (**3**), piridina (**4**), 2,6-di-*t*-butilpiridina (**5**) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP, **6**); as guanidinas, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD, **7**) e 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG, **8**); as amidinas, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, **9**) e 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN, **10**), e o iminofosforano, *t*-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-perhidro-1,3,2-diazafosforano (BEMP, **11**). As estruturas dessas substâncias estão apresentadas na Figura 16 e, também, na página 134.

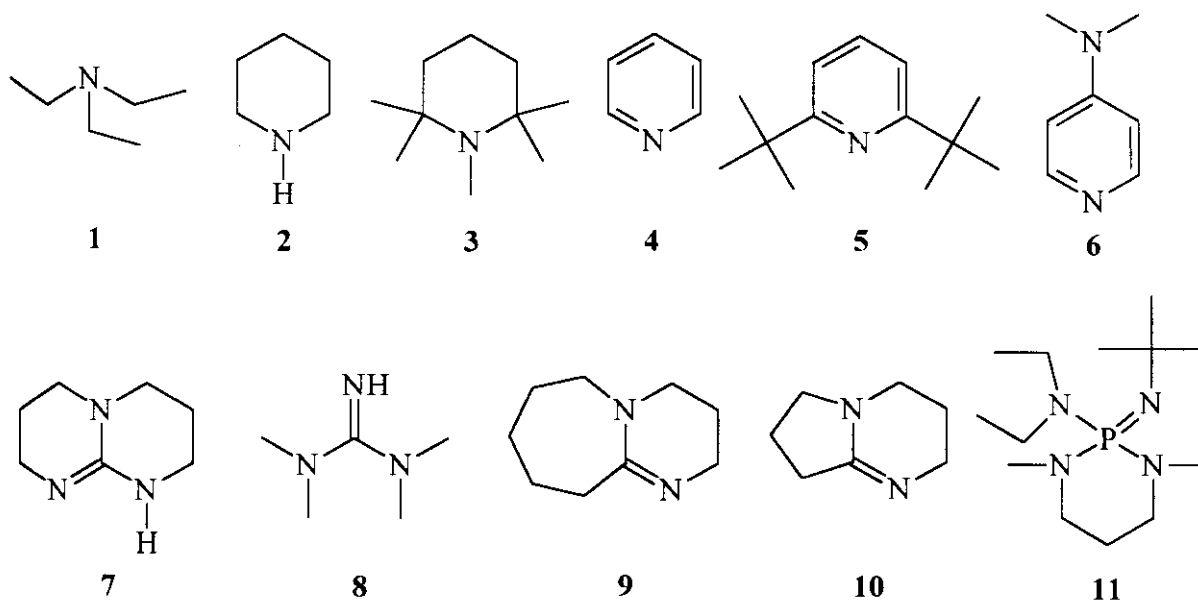


Figura 16: Estruturas moleculares de algumas bases orgânicas não-iônicas.

DMAP (6), cuja preparação está esquematizada na Figura 17 [73], atua como excelente catalisador para processos de acilação de álcoois e fenóis (Figura 18) [73], e fosforilação de aminas (Figura 19) [73].

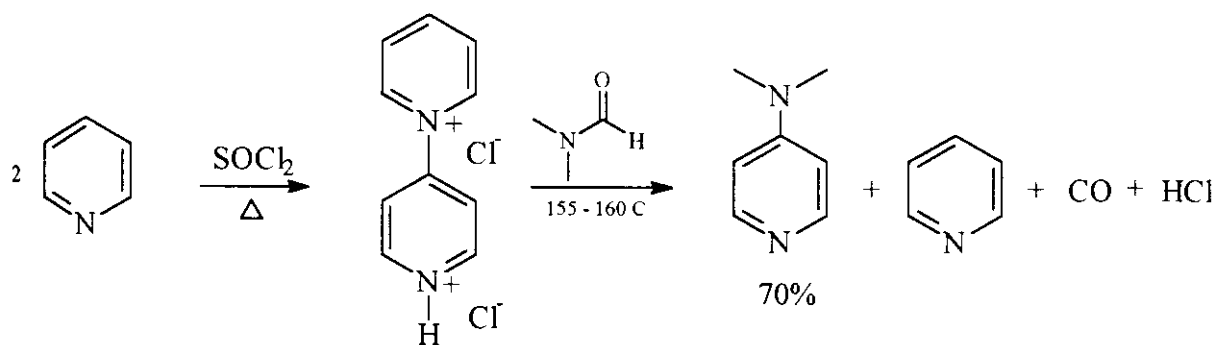
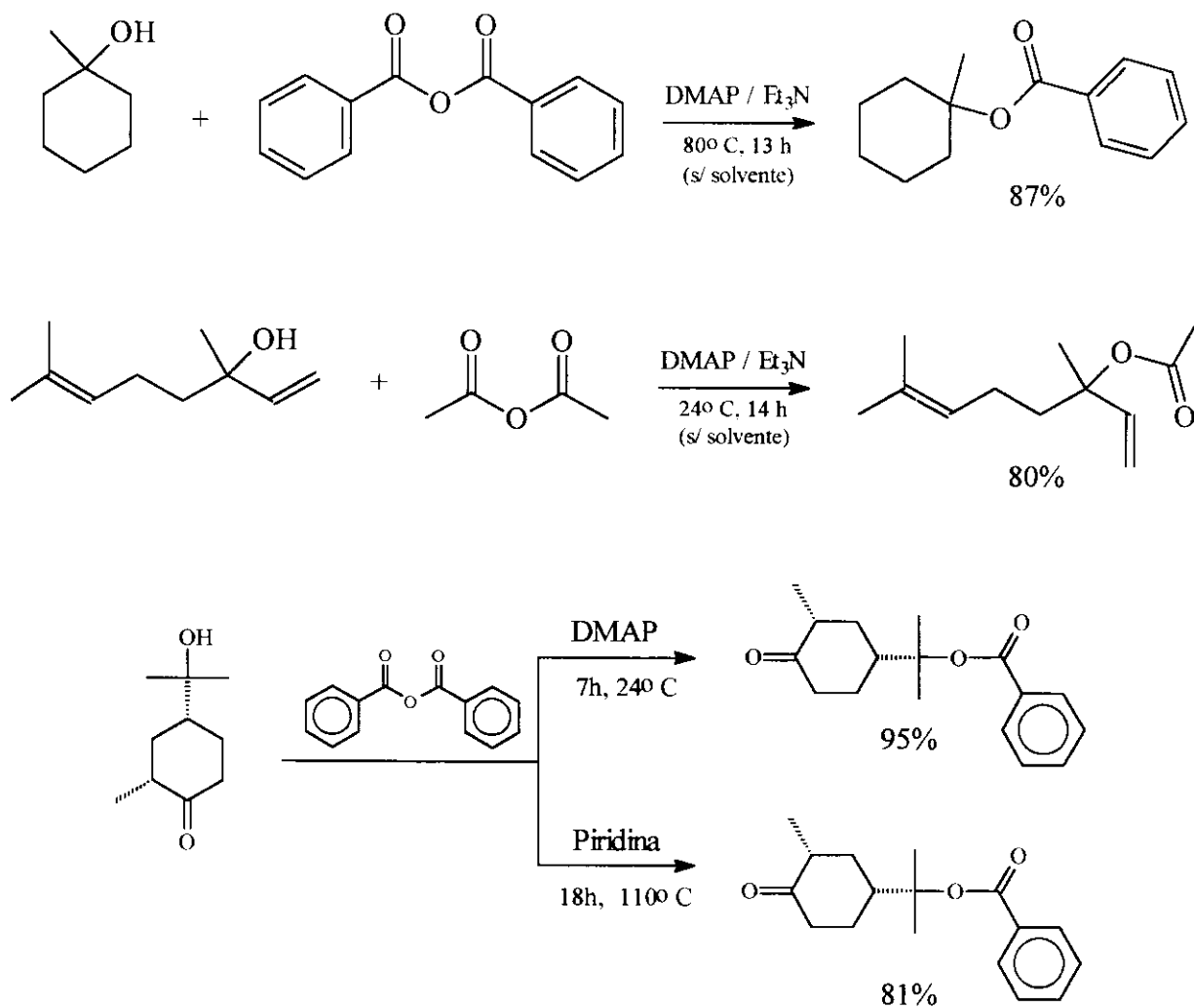


Figura 17: Síntese de DMAP [73]

Acilação de álcoois



Acilação de fenóis

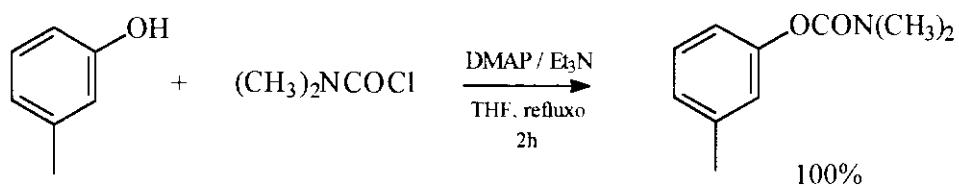


Figura 18: Utilização de DMAP como catalisador de processos de acilação [73]. Trietilamina atua como base auxiliar. Catalisador aplicado na proporção de, aproximadamente, 10 mol% em relação ao álcool.

Fosforilação de aminas

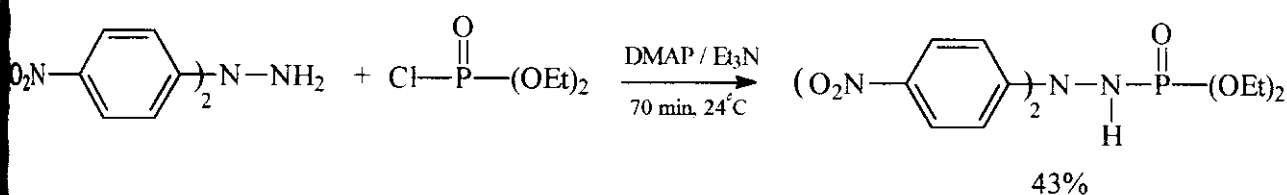


Figura 19: Utilização de DMAP como catalisador de fosforilação [73] de aminas. Trietilamina atua como base auxiliar. Catalisador aplicado na proporção de, aproximadamente, 10 mol% em relação ao clorofosfato de dietila.

Nesses processos, a atividade do DMAP (**6**) pode ser atribuída a uma combinação de efeitos, os quais são originados da atuação do catalisador como base e nucleófilo [73]. Assim sendo, temos que:

Primeiramente, DMAP atua como base de Brønsted, produzindo o ânion Y^- a partir do substrato $Y-H$ (álcool); Y^- , por ser um nucleófilo melhor que seu ácido conjugado, reage de maneira muito mais rápida com os agentes acilantes (eletrófilos). As equações envolvidas estão representadas na Figura 20.

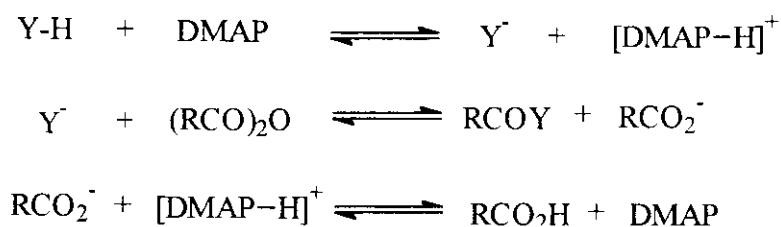


Figura 20: DMAP atuando com base de Brønsted em processos de acilação.

Simultaneamente, devido ao seu poder nucleofílico considerável, DMAP ataca o agente acilante formando um *pseudo-sal* que, devido à sua carga positiva, transfere o resíduo acila muito mais facilmente que o próprio anidrido (Figura 21):

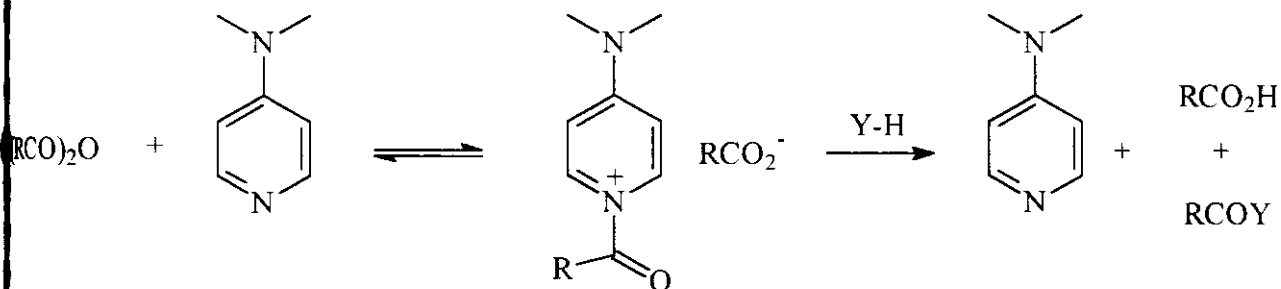


Figura 21: DMAP atuando como nucleófilo em processos de acilação.

Nos processos de acilação de fenóis, pudemos observar que DMAP apresentou atividade catalítica muito superior à piridina (4) (ver Figura 18, pg. 18). Essa maior atividade pode ser atribuída a uma maior basicidade, a qual é verificada pelos respectivos valores de pK_a (DMAP, pK_a 9,7; piridina, pK_a 5,3).

Quando aplicado como catalisador para processos de transesterificação de β -ceto-ésteres, podemos observar que DMAP fornece excelentes rendimentos [1,74] (Figura 22).

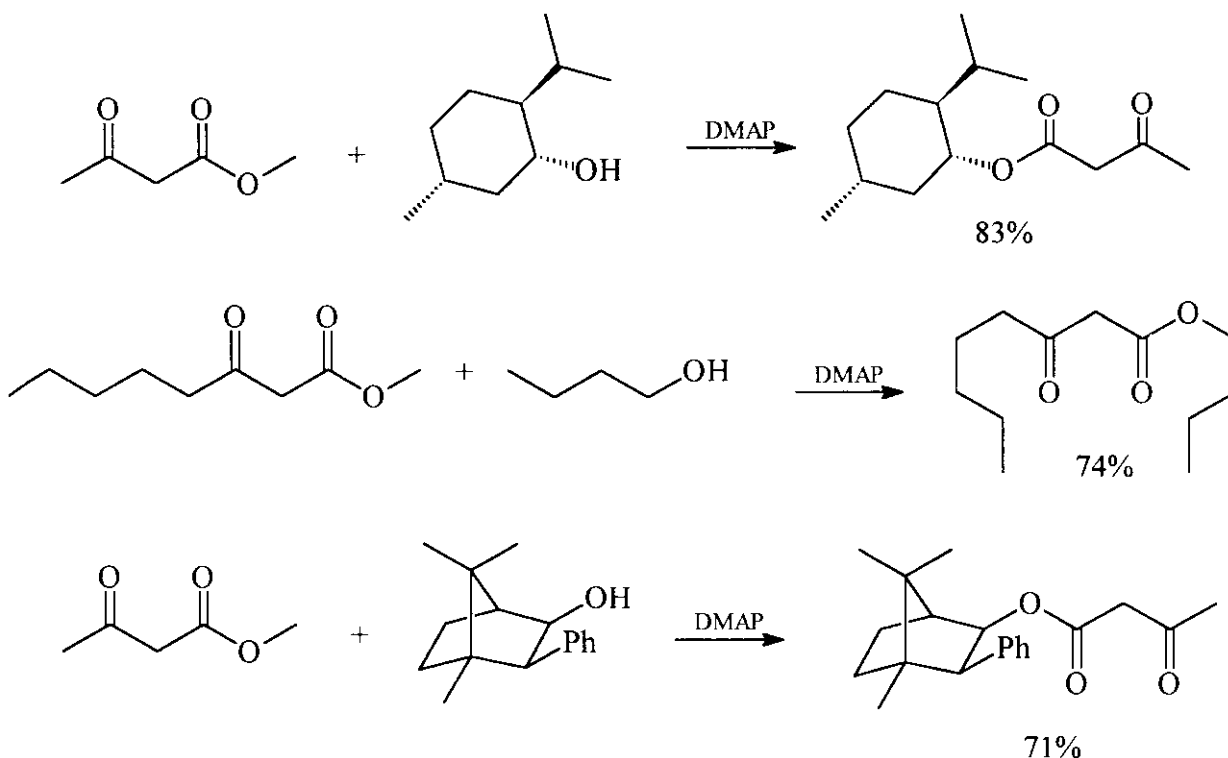


Figura 22: Transesterificações de β -ceto-ésteres catalisadas por DMAP. Condições: 30 mol% de catalisador, tolueno (solvente), refluxo, 42h [74].

Entretanto, o processo é restrito aos β -ceto-ésteres enolizáveis [1], sugerindo que a reação passe por um intermediário cetênico (Figura 23); de fato, através de análises cinéticas e de infravermelho, Witzerman [75] comprovou sua existência.

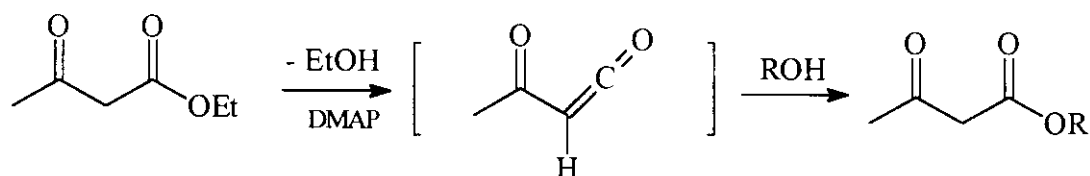


Figura 23: Transesterificação de acetoacetato de etila, catalisada por DMAP. Ilustração da formação do intermediário cetênico.

DBU (9) e DBN (10) [76], amidinas preparadas a partir de lactamas (Figura 24), são conhecidas por catalisarem, eficientemente, uma série de reações químicas. Dentre essas, podemos citar: reações de de-hidro-halogenação (eliminação β), condensações aldólicas e oxilações de fenóis [76]; reações de alquilação [77]; esterificações de ácidos carboxílicos [78,79], e transesterificações [1,80].

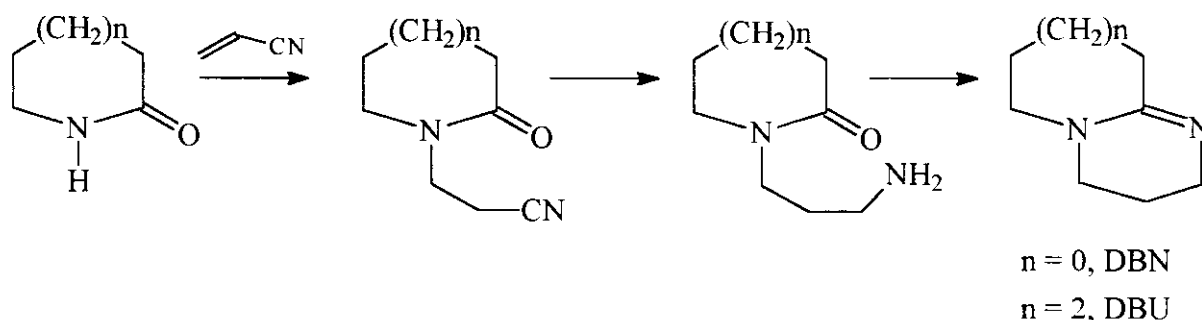
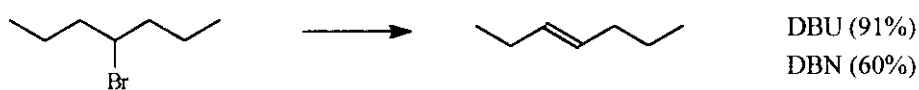
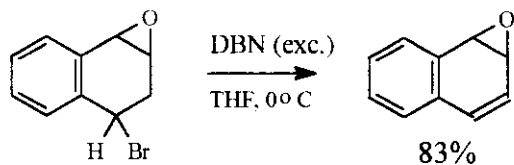
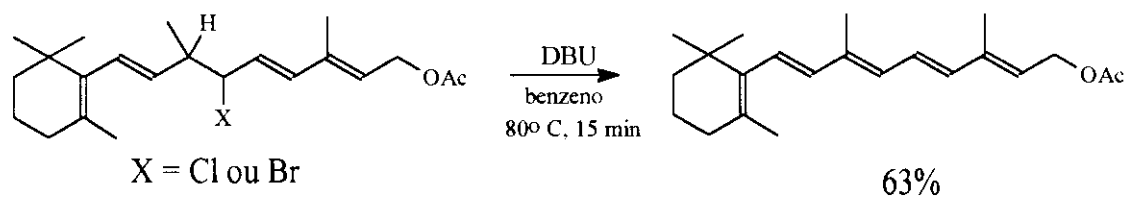


Figura 24: Preparação de DBU e DBN a partir de lactamas [76]

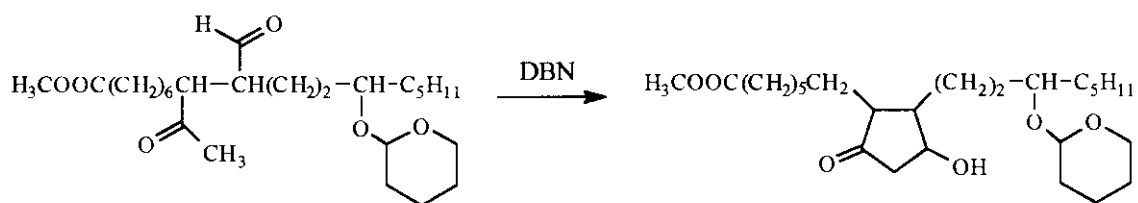
Em todos os processos citados anteriormente, e ilustrados a seguir (Figuras 25 e 26), a eficiência catalítica dessas amidinas decorre de seus elevados valores de pKa (DBU, pKa 24,32; DBN, pKa 23,79 [72]), ou seja, de suas basicidades intrínsecas.

Valores de pKa em acetonitrila.

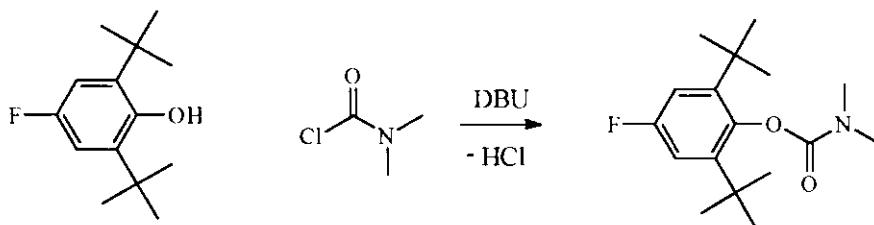
Reações de de-hidro-halogenação



Condensação aldólica



Acilação de fenóis



Alquilações

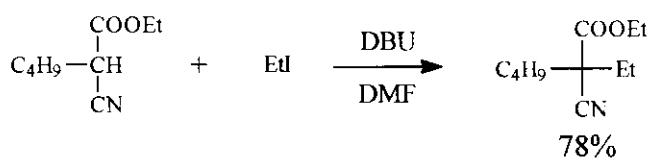
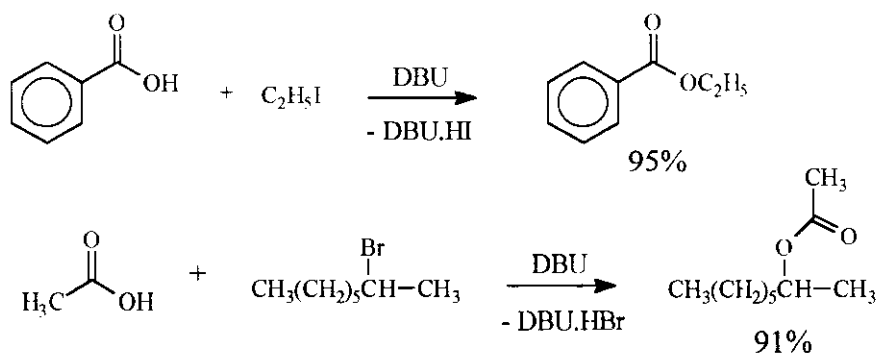


Figura 25: Exemplos de reações de de-hidro-halogenação, condensação aldólica e alquilação, catalisadas por DBU e DBN.

Esterificações de ácidos carboxílicos



Transesterificações

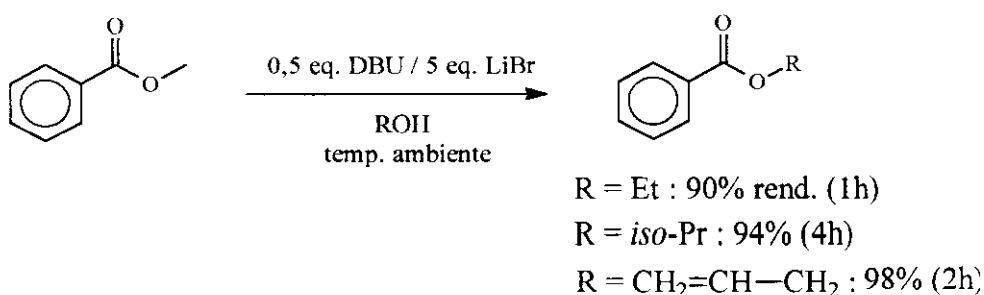


Figura 26: Exemplos de esterificações de ácidos carboxílicos, e transesterificação catalisadas por DBU.

A exemplo das aminas e amidinas, as guanidinas também podem ser utilizadas como catalisadores, ou reagentes especiais, para uma série de reações orgânicas. Contudo, antes de apresentarmos exemplos de aplicações práticas, faremos uma breve descrição de suas principais características.

O termo “guanidinas” é utilizado para designar uma série de compostos, os quais podem ser considerados derivados substituídos da guanidina (**12**, Figura 27). A essas substâncias, dá-se o nome de alquil- ou aril-guanidinas, as quais podem ser cíclicas ou acíclicas, como TBD (**7**) e TMG (**8**), respectivamente (Figura 16) [81].

A guanidina (**12**) foi isolada pela primeira vez por Strecker, em 1861, através da degradação da guanina (Figura 27) [82]. Base de Brønsted de elevado valor de pKa (13,65),

apresenta-se na forma de cristais incolores fortemente higroscópicos, os quais possuem ponto de fusão inferior a 50°C.

Embora a guanidina, ou seus sais, ocorra na natureza somente em quantidades pequenas, muitos de seus derivados, como a própria guanina, arginina e creatina (Figura 27), constituem importantes componentes de organismos vivos [82]. Devido a esse fato, desde muito tempo, diversos pesquisadores têm dedicado intensivos estudos a respeito de métodos sintéticos e aplicações farmacológicas de diversas alquilguanidinas. Apenas para citar alguns exemplos, Leth e colaboradores [83], ainda na década de 60, apresentaram os resultados de suas pesquisas, nas quais prepararam 84 derivados da guanidina, a fim de estudarem suas propriedades anti-hipertensivas. Mais recentemente, Islam e colaboradores [84] escreveram as sínteses de diversas alquilguanidinas bicíclicas, as quais se apresentam como potenciais agentes anti-HIV.

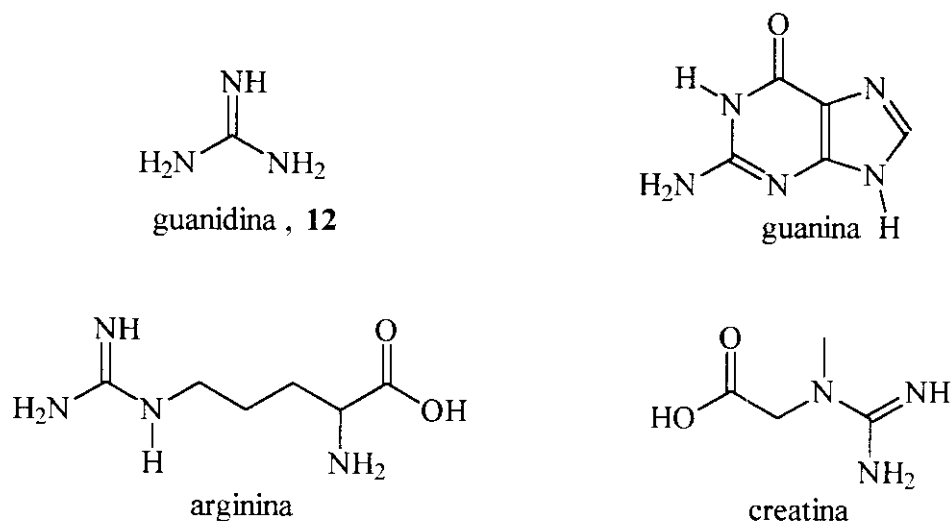
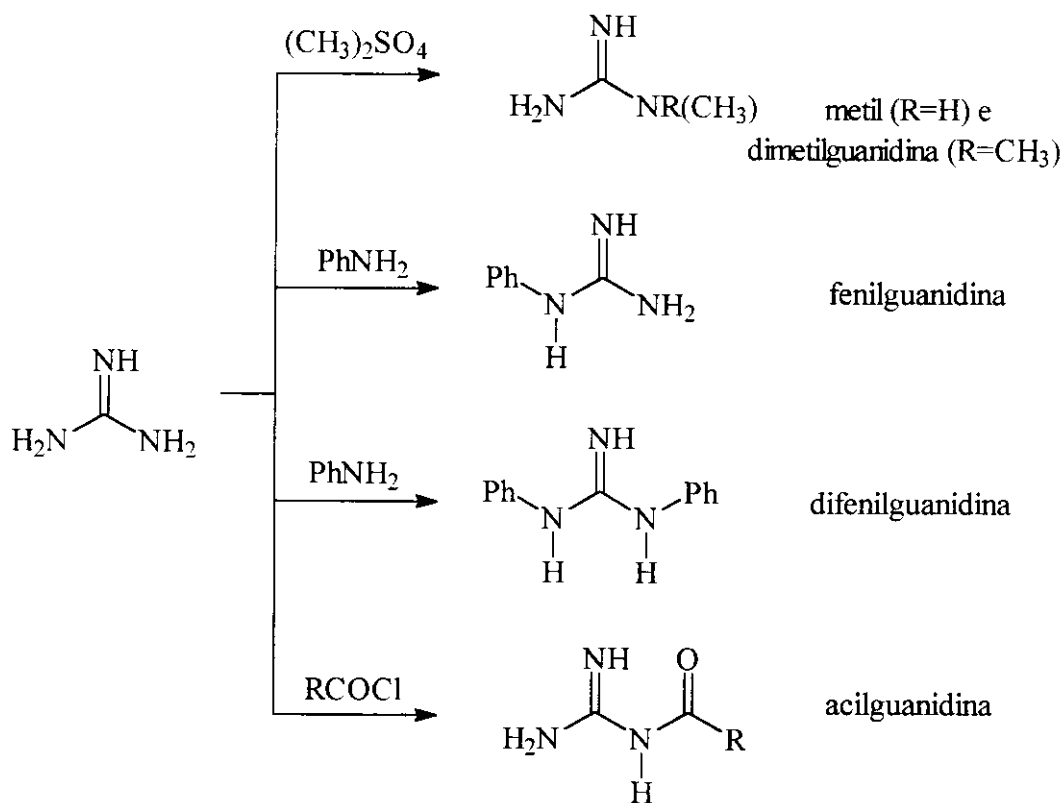


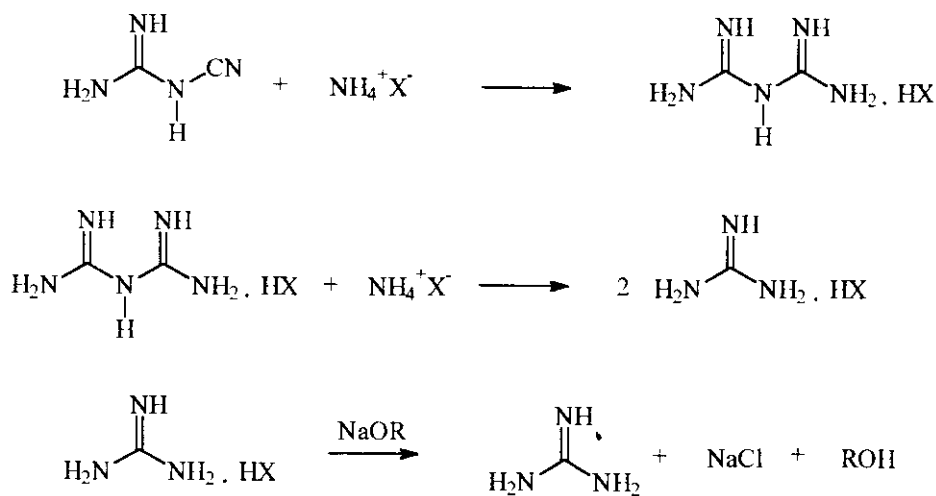
Figura 27: Estruturas moleculares da guanidina e derivados de ocorrência natural.

Alguns dos principais métodos de preparação de alquilguanidinas estão sumarizados a seguir:

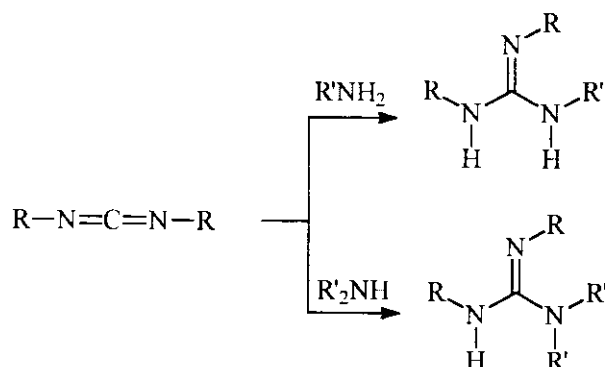
Obtenção de guanidinas substituídas a partir da alquilação, acilação ou arilação de guanidina (12) [82]:



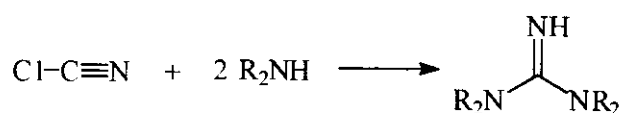
Guanidina, por sua vez, pode ser preparada a partir da reação de cianoguanidina [85] com um sal de amônio, segundo as reações abaixo [82]:



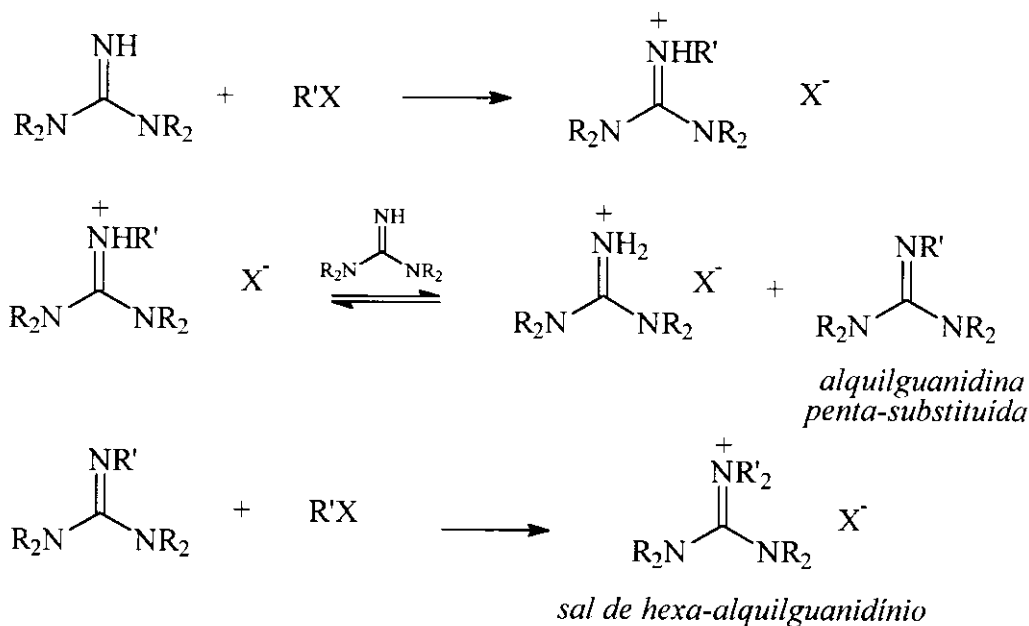
Alquilguanidinas tri- ou tetra-substituídas a partir da reação de aminas primárias ou secundárias com carbodiimidas [86-89]:



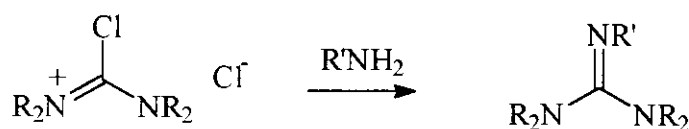
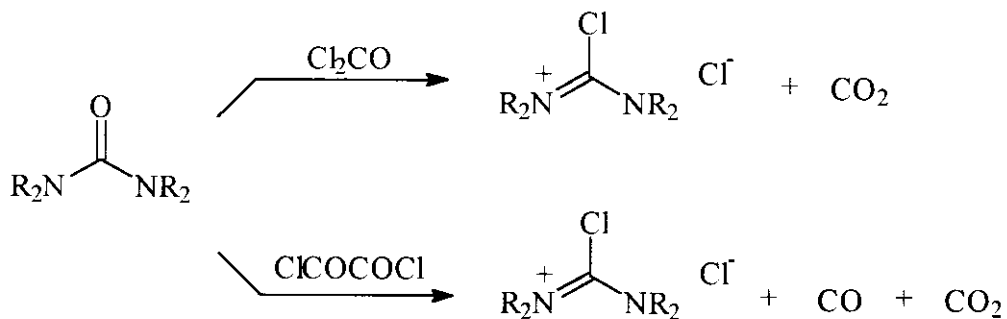
Alquilguanidinas tetra-substituídas (como TMG, **8**) a partir da reação de cloreto de cianogênio e aminas secundárias [82]:



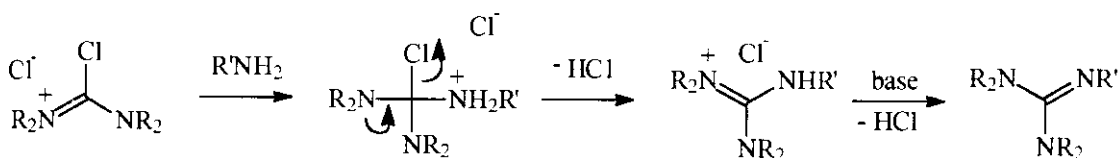
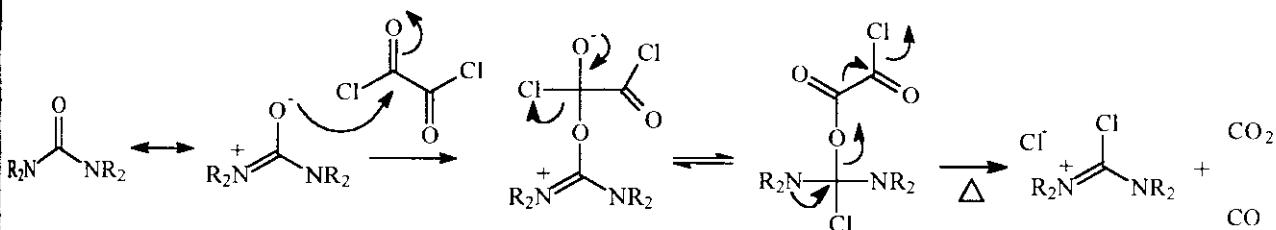
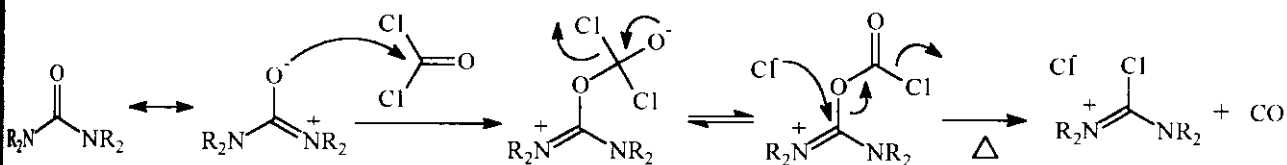
Alquilguanidinas penta-substituídas e sais de hexa-alquilguanidínios a partir da alquilação de guanidinas tetra-substituídas [90,91]:



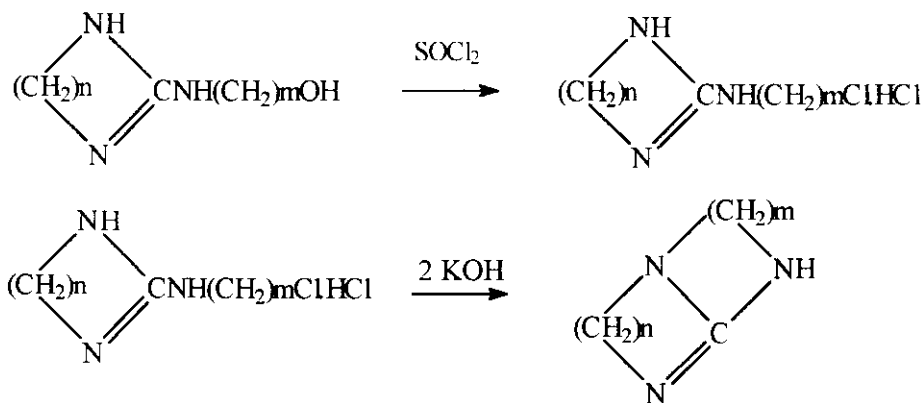
Alquilguanidinas penta-substituídas a partir da reação de aminas primárias com sais de Pilsmeier [92-94]:



Mecanismos:

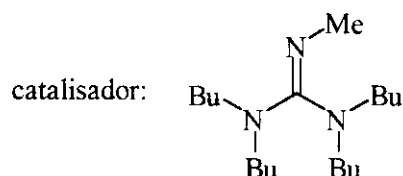
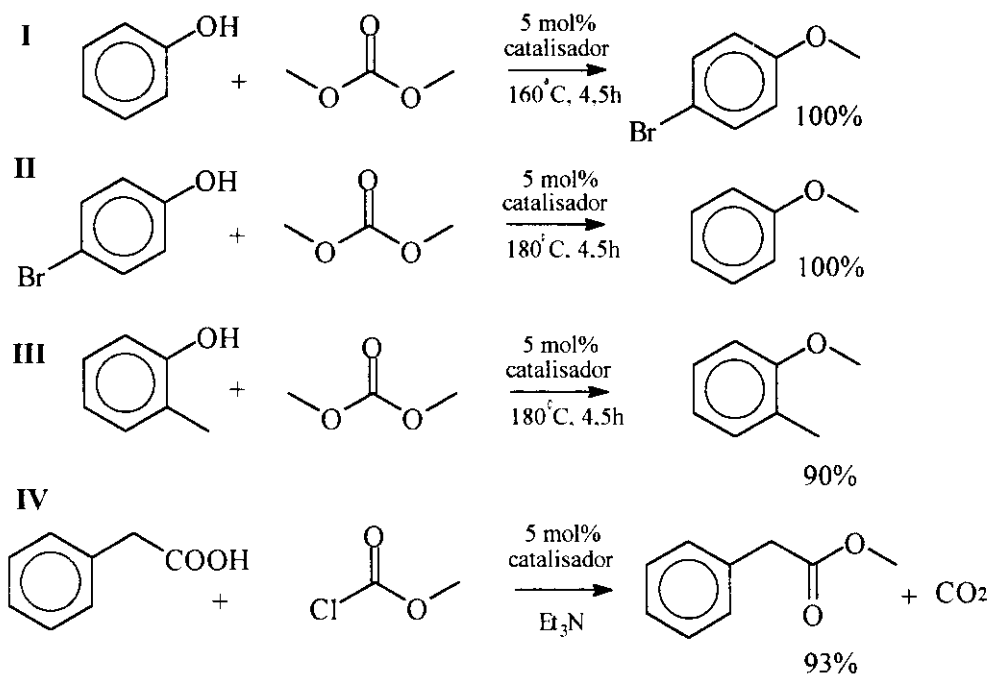


Alquilguanidinas bicíclicas (como TBD, 7) [95]



Quanto às aplicações das alquilguanidinas como catalisadores, podemos citar alguns exemplos nos quais fornecem elevados rendimentos de reação:

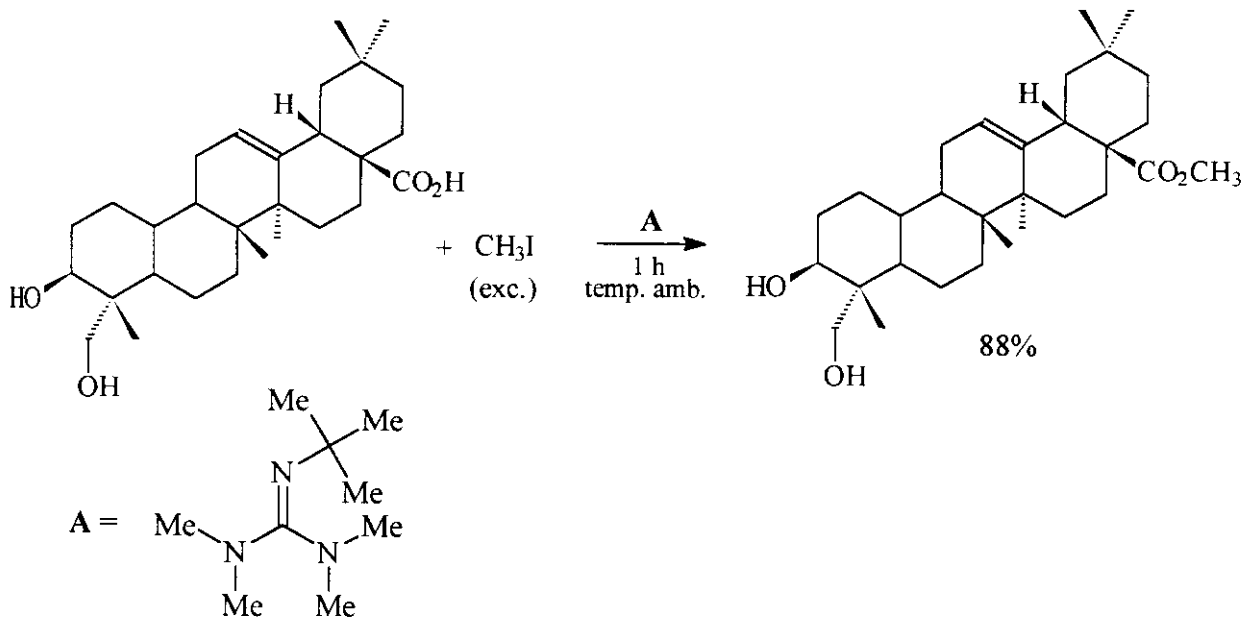
Metilação de fenóis e esterificações de ácidos carboxílicos [94]:



2-metil-1,1,3,3-tetrabutilguanidina

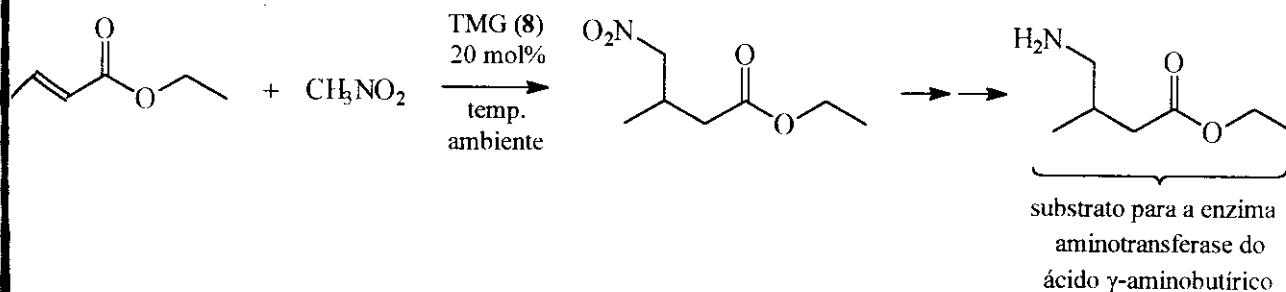
DMAP, quando aplicado no processo I, nas mesmas condições indicadas (exceto temperatura, 140°C), fornece apenas 27% de rendimento.

Alquilação de ácidos carboxílicos impedidos estericamente [93]

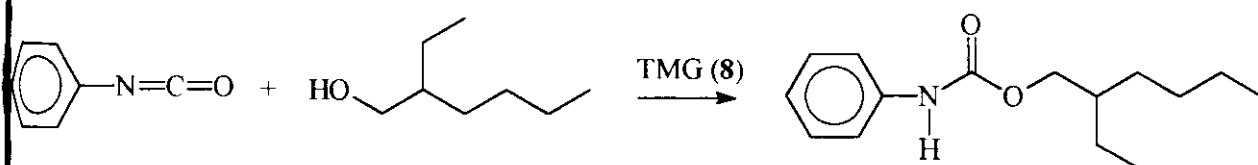


Nesse processo particular, a guanidina **A** (2-*t*-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina), não foi utilizada em quantidades catalíticas; aliás, foi empregada com um excesso de 33% em relação ao ácido.

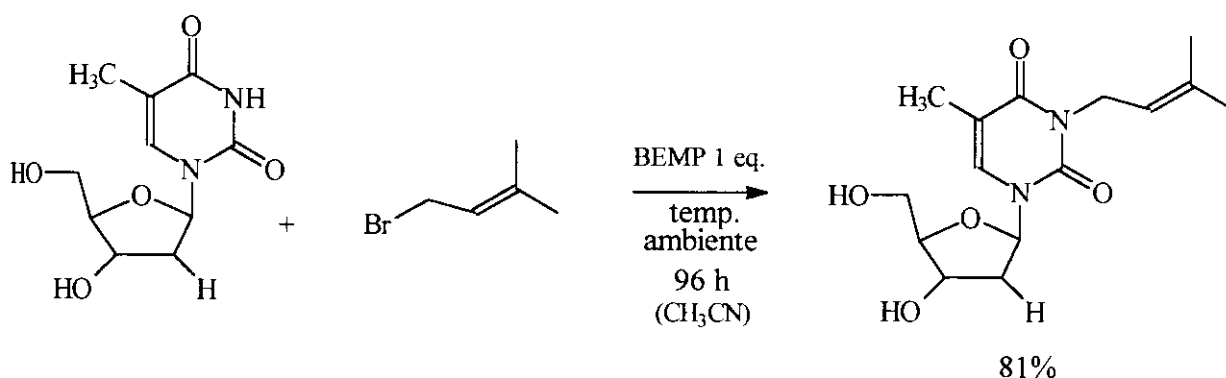
Adição de nitroalcanos a compostos α,β -insaturados [96-97]:



Reações de álcoois com isocianatos [98]:



O iminofosforano BEMP (11), cuja basicidade é cerca de 2000 vezes superior a do DBU (9), apresenta-se como excelente reagente para processos de alquilação. A reação de imidina com brometo de prenila, em presença de quantidades estequiométricas de BEMP, fornece o produto de N-alquilação com mais de 80% de rendimento [71]:



Essa mesma reação, executada na presença de K₂CO₃ / catalisador de transferência de fase (18-coroa-6), nas mesmas condições, não fornece rendimentos superiores a 55%.

BEMP (cujo método de preparação está ilustrado na Figura 28), devido à sua elevada basicidade e estabilidade química, possui enorme potencial para ser aplicado em reações de condensação aldólica, ou quaisquer outras envolvendo hidrogênios lábeis, atuando como substituto de hidróxidos alcalinos [71].

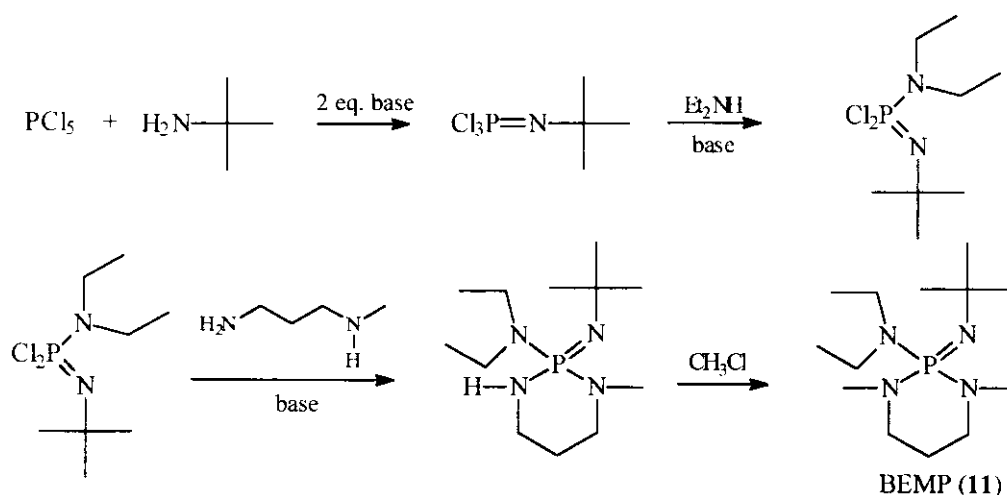


Figura 28: Rota sintética para preparação de BEMP (11) [71].

Muitas das bases orgânicas apresentadas anteriormente, ainda possuem a enorme vantagem de poderem ser facilmente heterogeneizadas em suportes poliméricos. Na literatura, existem alguns exemplos nos quais DBU (9), DBN (10) e TBD (7) são heterogeneizados em poliestireno clorometilado [99,100], e aplicados como catalisadores para reações de alquilação e esterificação; o mesmo acontece com BEMP (11) [71], o qual pode ser ancorado em resinas de Merrifield, formando catalisadores (ou reagentes) extremamente estáveis e potencialmente versáteis [71].

O uso de suportes poliméricos data de meados da década de 30, quando foram desenvolvidas as primeiras resinas de troca iônica para fins catalíticos e cromatográficos; entretanto, o principal avanço tecnológico foi dado apenas nos anos 60, com os trabalhos de Merrifield sobre síntese de peptídeos em fase sólida [101-103]. Desde então, os suportes poliméricos têm sido empregados para inúmeros fins: separação e purificação de substâncias, catálise, síntese orgânica, imunologia, etc [101]. A base de todas essas aplicações, consiste na ancoragem de determinadas espécies às partículas insolúveis do polímero, principalmente através de ligações iônicas ou covalentes. As espécies insolubilizadas são, então, facilmente removidas do meio reacional através de simples filtração. Subsequentemente à separação, o sistema heterogeneizado pode ser reutilizado (se catalisador), ou separado em seus componentes principais (suporte / espécie ancorada).

OBJETIVOS

Baseado nos conceitos apresentados no Capítulo I, foram estabelecidos os seguintes objetivos:

- Preparar e determinar a atividade catalítica, em fase homogênea, de guanidinas diferentemente substituídas, na transesterificação de óleos vegetais com metanol;
- Comparar a atividade catalítica das guanidinas sintetizadas, bem como de algumas disponíveis comercialmente, com a de outras bases orgânicas não-iônicas (aminas, amidinas e triamino(imino)fosforanos), e com os catalisadores clássicos (NaOH e K_2CO_3);
- Desenvolver métodos de heterogeneização das guanidinas em poliestirenos modificados;
- Determinar a atividade e eficiência dos catalisadores heterogeneizados preparados, procurando-se fazer comparações com os sistemas homogêneos análogos;
- Estudar a possibilidade de reutilização das guanidinas heterogeneizadas, procurando-se maximizar o número de ciclos de reação nas quais podem ser empregadas com eficiência.

PARTE EXPERIMENTAL

Conteúdo

1.	Informações gerais	35
2.	Bases orgânicas de origem comercial ou fornecidas	36
3.	Preparação de guanidinas	36
1.1.	Guanidinas preparadas pela reação de aminas primárias ou secundárias com carbodiimidas	36
1.1.1.	1,3-dicicloexil-2-n-octilguanidina (16, DCOG)	36
1.1.2.	1,2,3-tricicloexilguanidina (17, TCG)	37
1.1.3.	1,2-dicicloexil-3-piperidilguanidina (18, DCPG)	38
2.	Guanidinas preparadas <i>via</i> sais de Vilsmeier	38
2.1.	1,1,2,3,3-pentametilguanidina (19, PMG)	38
2.2.	2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina (20, TMBG)	39
2.3.	2-n-octil-1,1,3,3-tetrametilguanidina (21, TMOG)	40
3.	Heterogeneização de guanidinas em matrizes poliméricas	41
1.	Heterogeneização de TBD e TMG em poli(estireno/DVB) clorometilado	41
1.1.	TMG ancorada a PS (macroporoso - 4,4 meq Cl/g) - 22	42
1.2.	TMG ancorada a PS (tipo gel - 4,15 meq Cl/g) - 23	42
1.3.	TMG ancorada a PS (tipo gel - 1 meq Cl/g) - 24	43
1.5.	TBD ancorado a PS (tipo gel - 1 meq Cl/g) - 25	43
2.	Preparação de guanidinas heterogeneizadas por funcionalização de poli(estireno) linear (Aldrich, massa molar média 45.000)	44
2.1.	Poli[p-(6-bromoexil)estireno] - 26	45
2.2.	Poli[p-(6-aminoexil)estireno] - 27	45

Conteúdo (continuação)

4.2.3.	DCC incorporado a poli[p-(6-aminoexil)estireno] - 28	46
4.2.4.	TMG ancorada a poli[p-(6-bromoexil)estireno] - 29	46
4.2.5.	TBD ancorado a poli[p-(6-bromoexil)estireno] - 30	46
4.2.6.	Poli[p-(6-metilaminoexil)estireno] - 31	47
4.2.7.	DCC incorporado a poli[6-(metilaminoexil)estireno] - 32	47
5.	Determinação do grau de funcionalização por titulação ácido-base	48
6.	Transesterificação de óleos vegetais com metanol	48
6.1.	Análise dos óleos vegetais utilizados	48
6.1.1.	Determinação do valor de acidez (A.V.)	48
6.1.2.	Determinação da composição dos óleos vegetais por cromatografia gasosa	49
6.2.	Testes catalíticos de transesterificação em fase homogênea	50
6.3.	Testes catalíticos de transesterificação utilizando-se bases heterogeneizadas	50
6.4.	Testes de reutilização dos polímeros básicos	51

1. Informações gerais

- Os espectros no infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer 1600 - FTIR ou, então, num espectrofotômetro Nicolet FTIR - SX-20, utilizando-se filme de poliestireno como referência (banda em 1601 cm^{-1});
- Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em espectrômetros Bruker, com Transformada de Fourier, a 300 ou 250 MHz ou, então, num espectrômetro Varian, Gemini-300 (300 MHz). Os espectros de RMN de ^{13}C também foram obtidos nesses instrumentos, a 75 ou 62,5 MHz. Os deslocamentos químicos estão apresentados em δ ; os espectros foram obtidos em solução de CDCl_3 utilizando-se, quando especificado, TMS como padrão interno.
- Os espectros de massas foram obtidos por CG-EM, a 70 eV. Para as análises, utilizou-se um cromatógrafo a gás HP-5890 II, equipado com uma coluna capilar HP-1 (dimetilsiloxano) e detector de ionização em chama, acoplado a um detector de massas HP-5970B.
- As análises refratométricas foram executadas num refratômetro ATAGO, equipado com banho termostático e controle digital de temperatura, a $30,0 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$;
- Medidas de ponto de fusão foram obtidas num aparelho Mettler FP-5;
- As amostras de óleo de colza refinado foram adquiridas junto à Robbie Compagnie (França) e são, prontamente, disponíveis no mercado europeu;
- As amostras de óleo de soja refinado (produzidas pela Siméia Comercial S/A) foram adquiridas no mercado nacional;
- Todos os reagentes p.a., utilizados na preparação dos catalisadores e precursores, foram utilizados sem tratamento prévio, salvo quando especificado.
- As análises elementares foram realizadas num analisador elementar PE-2400 (IQ-Unicamp), ou executadas pelo *Service Central D'Analyse - CNRS* (Vernaison, França).

2. Bases orgânicas de origem comercial ou fornecidas

As aminas trietilamina (**1**, Et₃N, Merck, 99%), piridina (**4**, Py, Merck, 99%) e 4-dimetilamino-piridina (**6**, DMAP, Aldrich, 99%); as guanidinas 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (**7**, TBD, Fluka, > 98%), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (**13**, MTBD, Fluka, > 98%), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (**8**, TMG, Aldrich, 99%) e 1,3-difenilguanidina (**14**, DPG, Aldrich, 97%), foram utilizadas sem tratamento prévio. Guanidina na forma livre (**12**, G) foi preparada pela reação de cloridrato de guanidina (Aldrich, 99%) com quantidade estequiométrica de metóxido de sódio em metanol [104]. As amidinas 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (**9**, DBU, Aldrich, 98%) e 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (**10**, DBN, Aldrich, 95%), bem como os triamino(imino)fosforanos 2-*t*-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-perhidro-1,3,2-diazafosforano (**11**, BEMP, Fluka, > 98%) e tris(dimetilamino)metiliminofosforano (**15**, "Me₇P", fornecido pelo *Laboratoire des Matériaux Organiques - LMO*, CNRS, França, 99%) e as bases heterogeneizadas PS-DBU e PS-BEMP, **9** e **11** ancorados em poli(estireno/DVB) clorometilado (fornecidos pelo *LMO*), também foram utilizados sem tratamento prévio.

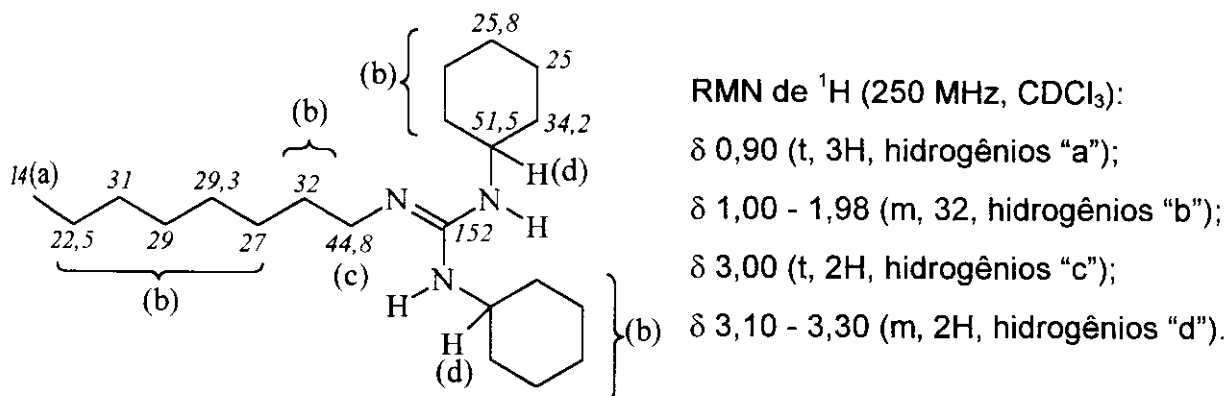
3. Preparação de guanidinas

3.1. Guanidinas preparadas pela reação de aminas primárias ou secundárias com carbodiimidas [86-89]:

3.1.1. 1,3-dicicloexil-2-*n*-octilguanidina (**16**, DCOG) - Método padrão

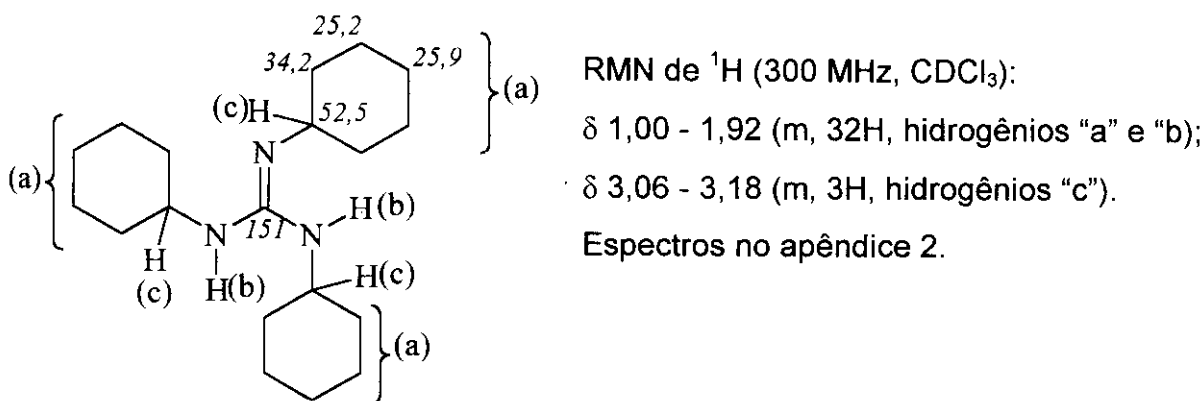
A um balão de duas bocas de 100 mL, equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 20 mL de *t*-butanol, 2,06g (10 mmol) de 1,3-dicicloexilcarbodiimida (DCC, Aldrich, 99%) e 2,58g (20 mmol) de *n*-octilamina. A

mistura foi mantida a 100°C, sob atmosfera inerte, por 19 h. O solvente foi evaporado e o produto destilado a 172°C / 0,1 Torr. Rendimento: 3,1 g (91,0%). Análise elementar: Calc.: C 75,2%, H 12,2%, N 12,5%; Enc.: C 75,0%, H 12,3%, N 12,7%. IV (filme): 1647 cm^{-1} (ν C=N). Os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , em *itálico>) e RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) estão apresentados a seguir. Espectros no apêndice 1.*



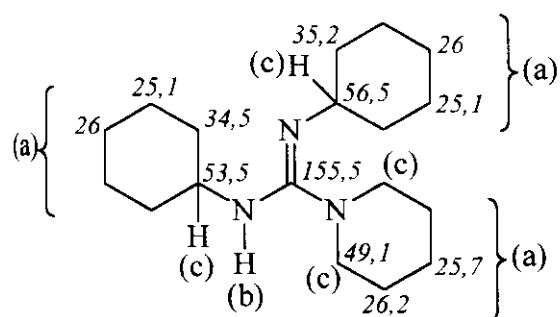
3.1.2. 1,2,3-tricicloexilguanidina (17, TCG)

Preparada de acordo com o método descrito no item anterior, utilizando-se 2,0 g (20 mmol) de cicloexilamina e 2,06 g (10 mmol) de DCC. Após evaporação do solvente, obteve-se um sólido branco, o qual foi recristalizado com *t*-butanol. Ponto de fusão: 94 - 95°C. Rendimento: 3,1 g (75,0%). Análise elementar: Calc.: C 74,7%, H 11,5%, N 13,8%; Enc.: C 74,1%; H 11,4%; N 13,9%. IV (KBr): 3248 cm^{-1} (ν N-H), 1621 cm^{-1} (ν C=N); Os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , em *itálico>) e RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) estão apresentados a seguir.*



3.1.3. 1,2-dicicloexil-3-piperidilguanidina (18, DCPG)

Preparada de acordo com o método padrão, utilizando-se 1,03 g (5 mmol) de DCC e 0,85 g (10 mmol) de piperidina. Produto isolado por destilação (p.e.: 200°C / 0,1 Torr). Rendimento: 1,2 g (78,5%). Análise elementar: Calc.: C 74,1%, H 11,3%, N 14,4%; Enc.: C 74,0%; H 11,3%; N 14,5%. Os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3 , em *itálico>*) e RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3) estão apresentados a seguir. Espectros no apêndice 3.



RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3)

δ 0,90 - 2,00 (m, 27H, hidrogênios "a" e "b")

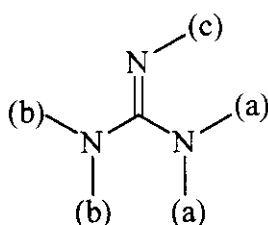
δ 2,80 - 3,06 (m, 6H, hidrogênios "c").

3.2. Guanidinas preparadas via sais de Vilsmeier [94]:

3.2.1. 1,1,2,3,3-pentametilguanidina (19, PMG)

A um balão de duas bocas de 250 mL, equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 50 mL de 1,2-dicloroetano anidro e 4,65g (40 mmol) de tetrametiluréia (TMU). Cloreto de oxalila (5,7 mL, 64,8 mmol) foi adicionado à temperatura ambiente e a mistura aquecida a 60°C por 2 h. O solvente foi evaporado, e o sólido amarelo residual (cloreto de N,N,N',N' - tetrametilcloroformamidínio) solubilizado em 20 mL de acetonitrila anidra. A conversão da tetrametiluréia ao respectivo sal de Vilsmeier foi quantitativa. Adicionou-se, gota a gota, uma solução de 11,0 g (354,8 mmol) de metilamina em 30 mL de acetonitrila anidra, mantendo-se a

temperatura em torno de 0°C. A mistura reacional foi mantida sob agitação vigorosa à temperatura ambiente por 12 h e, então, refluxada por mais 1 h. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo, tratado com 100 mL de solução aquosa 30% de NaOH. A fase orgânica foi extraída com éter, seca com sulfato de magnésio anidro e o solvente, evaporado. Após destilação (100°C / 20 Torr), obtiveram-se 3,22 g (62,3%) de produto. Análise elementar: Calc. C 55,8%, H 11,7%, N 32,5%; Enc. C 55,5%, H 12,0%, N 32,0%. RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ 2,64 (s, 6H, hidrogênios "a"); δ 2,75 (s, 6H, hidrogênios "b"); δ 2,93 (s, 3H, hidrogênios "c"). IV (filme): 1620 cm^{-1} (ν C=N). Espectros no apêndice 4.



3.2.2. 2-butyl-1,1,3,3-tetrametilguanidina (20, TMBG)

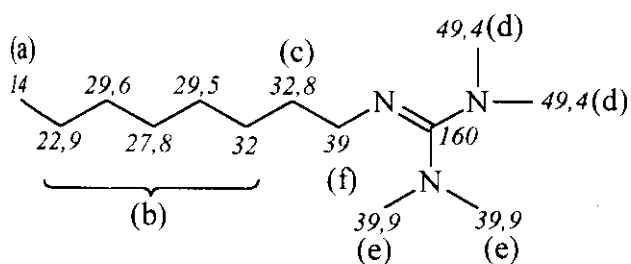
O método descrito anteriormente foi modificado desta forma:

A um balão de 2 bocas de 250 mL, equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 40 mL de 1,2-dicloroetano anidro e 4,7 g (40,3 mmol) de TMU. Adicionaram-se, gota a gota, 6,0 mL (68,2 mmol) de cloreto de oxalila, mantendo-se temperatura ambiente. Após adição, a mistura foi aquecida a 60°C, e mantida nessa temperatura por 2 h, sob agitação vigorosa. O solvente foi evaporado e o sólido amarelo residual (cloreto de N,N,N',N' - tetrametilcloroformamidínio), solubilizado em 40 mL de acetonitrila anidra. Adicionou-se, gota a gota, uma solução de 2,93 g (40 mmol) de n-butilamina e 8,1 g (80 mmol) de trietilamina em 40 mL de acetonitrila anidra, a 0°C. Permitiu-se a elevação da temperatura até a ambiente e, então, refluxou-se a mistura por 15 h. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo, tratado com solução aquosa 30% de NaOH. A fase orgânica foi extraída com éter, seca com sulfato de magnésio anidro e o solvente, evaporado. O produto foi

isolado por destilação (p.e: 94°C/ 5 Torr). Rendimento: 4,1 g (60,0%). Análise elementar: Calc. C 63,2%, H 12,3%, N 24,6%; Enc.: C 63,2%, H 12,3%, N 24,5%. IV (filme): 1622 cm^{-1} (ν C=N); EM (70 eV) - m/z (intensidade relativa %): 71 (100), 83 (8,5), 85 (65), 127 (10,5), 171 (M^+ , 10), 173 (M^++2 , 2,5). Espectros no apêndice 5.

3.2.3. 2-n-octil-1,1,3,3-tetrametilguanidina (21, TMOG)

Preparada de acordo com o método anterior, utilizando-se 4,65 g (40 mmol) de TMU, 5,7 mL (64,8 mmol) de cloreto de oxalila, 5,16 g (40,6 mmol) de n-octilamina e 8,10 g (80,2 mmol) de trietilamina. O produto foi isolado por destilação (110°C / 5 Torr). Rendimento: 7,7g (91,0%). Análise elementar: Calc.: C 68,7%, H 12,8%, N 18,5%; Enc.: C 68,8 %, H 12,5%, N 18,7%; IV (filme): 1624 cm^{-1} (ν C=N); EM (70 eV) - m/z (intensidade relativa %): 57 (8,5), 71 (100), 85 (70), 100 (16,7), 115 (5,5), 140 (10), 183 (7,4), 184 (7,4), 227 (M^+ , 13), 229 (M^++2 , 3,7). Os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , em *itálico*) e RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 e TMS como padrão interno) estão apresentados a seguir. Espectros no apêndice 6.



RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 e TMS)

- δ 0,90 (t, 3H, hidrogênios "a"),
- δ 1,35 (sinal largo, 10H, hidrogênios "b"),
- δ 1,55 (quinteto, 2H, hidrogênios "c"),
- δ 2,69 (s, 6H, hidrogênios "d"),
- δ 2,78 (s, 6H, hidrogênios "e"),
- δ 3,10 (t, 2H, hidrogênios "f").

4. Heterogeneização de guanidinas em matrizes poliméricas

4.1. Heterogeneização de TBD (7) e TMG (8) em poli(estireno/DVB) clorometilado

Foram utilizados 3 tipos de poli(estireno/DVB) clorometilado (PS): PS macroporoso (4,4 meq Cl/g, precursor de A 27', Rhom & Haas, 10% de DVB), PS tipo gel (4,15 meq Cl/g, Aldrich, 2% DVB, 200-400 Mesh), e PS tipo gel (1 meq Cl/g, Aldrich, 2% DVB, 200-400 Mesh). A Figura 29 apresenta um esquema sucinto das rotas empregadas na preparação desses catalisadores.

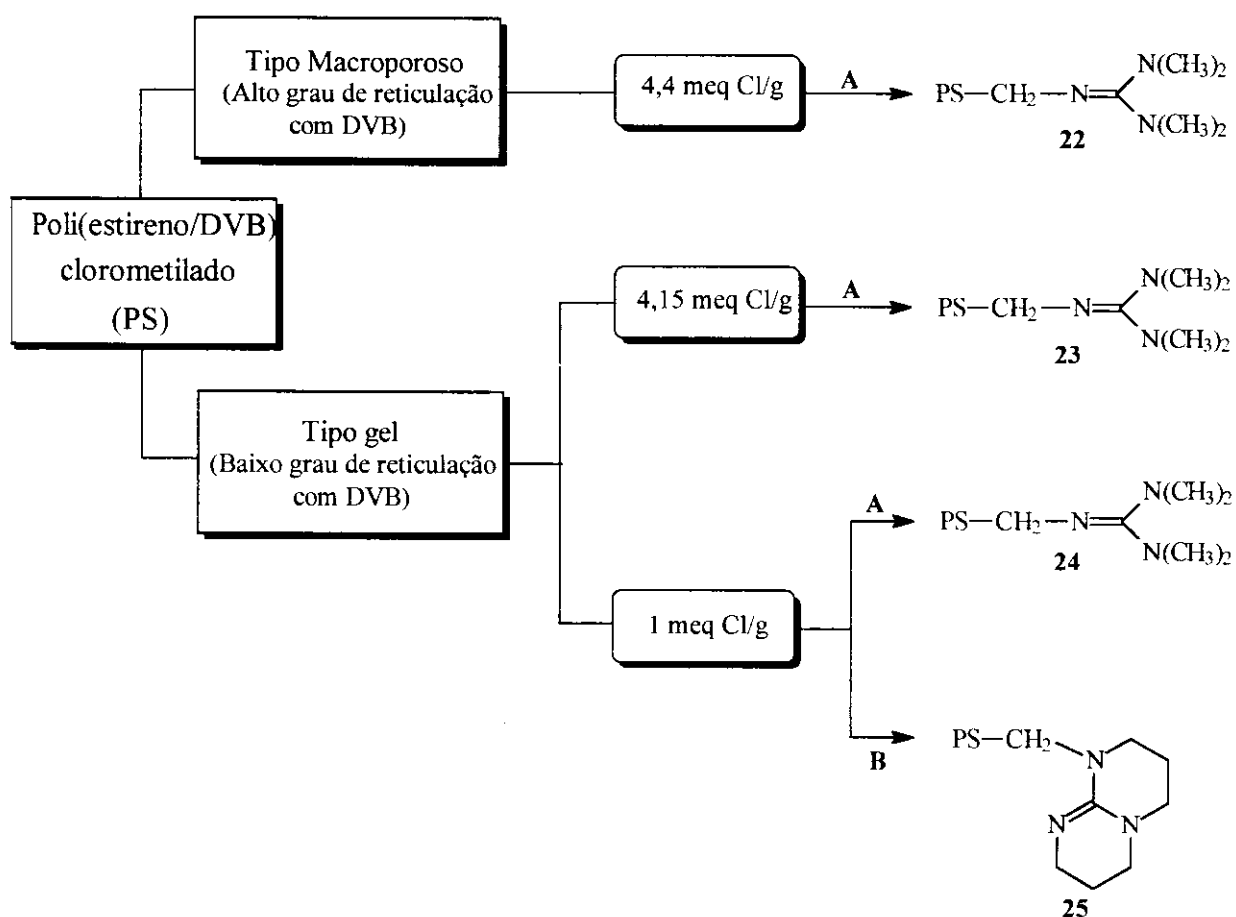


Figura 29: Heterogeneização de TMG e TBD em PS; "A": TMG, KI, DMF, 70°C, 60h; "B": TBD, KI, DMF, 70°C, 48h.

4.1.1. TMG ancorada a PS (macroporoso - 4,4 meq Cl/g) - 22:

A um balão de duas bocas de 500 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e entrada de argônio, foram adicionados 150 mL de DMF anidro, 11,4g (50 mmol de Cl) de poli(estireno/10% DVB) clorometilado (PS com 4,4 meq Cl/g), 28,8g (250 mmol) de TMG (**8**) e 3,32g (20 mmol) de KI. A mistura foi mantida sob atmosfera inerte e agitação vigorosa, a 70°C, por 60 h. O polímero foi separado por filtração, lavado com metanol (2x50 mL), solução 15% (v/v) de trietilamina em metanol (2x50 mL), e THF (3x50 mL). O polímero foi seco sob pressão reduzida, a 80°C, até massa constante. A análise elementar forneceu C 71,0%, N 6,8%, Cl 3,3%, correspondendo a uma capacidade de 1,62 meq de guanidina / g polímero (37% de substituição). Uma pequena amostra (100 mg) desse polímero foi tratada sucessivamente com excesso de solução de CH₃ONa / CH₃OH, CH₃OH (3x50 mL), solução 2 mol/L de NaBr, água (até não se observar presença de halogênio nas águas de lavagem - teste com AgNO₃), e, novamente, CH₃OH (3x50 mL). Após secagem, a amostra foi submetida à análise elementar, que forneceu: C 70,0%, N 6,6%, Cl 1,2% e Br 12,0%. A introdução de bromo foi relacionada com a presença de sais de guanidínio hexa-substituídos (ver item IV.5, Figura 56, pg. 82).

4.1.2. TMG ancorada a PS (tipo gel - 4,15 meq Cl/g) - 23:

Preparado de maneira análoga à descrita no item anterior, utilizando-se 20,0g (83 mmol de Cl) de poli(estireno/2% DVB) clorometilado (PS com 4,15 meq Cl/g), 47,8g (415 mmol) de TMG (**8**), 5,5g (33,2 mmol) de KI, e 150 mL de DMF como solvente. A análise elementar forneceu C 71,0%, N 8,3%, Cl 3,1%, correspondendo a uma capacidade de 1,98 meq de guanidina / g (47,7% de substituição). Após tratamento de 100 mg desse polímero com soluções de CH₃ONa / CH₃OH e NaBr (da mesma maneira descrita anteriormente), obteve-se a seguinte análise elementar: C 65,5%, N 7,7%, Cl 0,89% e Br 13,9%.

4.1.3. TMG ancorada a PS (tipo gel - 1 meq Cl/g) - 24:

Em um balão de 250 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e entrada de argônio, foram adicionados 100 mL de DMF anidro, 5,2 g (5,2 meq Cl) de poli(estireno/DVB) clorometilado (PS com 1 meq Cl/g), 3,0 g (26,1 meq) de TMG (3) e 0,3 g (2 mmol) de KI. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa, a 70°C, por 48 h. O polímero foi, então, filtrado, lavado com metanol (2x50 mL), THF (2x50 mL), acetona (2x50 mL), e suspenso em 100 mL de 1,4-dioxano. Adicionaram-se à suspensão, 100 mL de solução metanólica 20% de NaOH, mantendo-se a mistura sob agitação vigorosa, à temperatura ambiente, durante 2,5 h. O polímero foi separado por filtração, lavado com água até se observar completa ausência de íons Cl⁻ (teste utilizando-se AgNO₃) e pH ~ 7, metanol (2x50 mL), THF (2x50 mL) e, finalmente, acetona (2x50 mL). O polímero foi seco sob pressão reduzida, a 70°C, até massa constante. A análise elementar forneceu C 86,9%, H 7,5% e N 2,2 %, correspondendo a uma capacidade de 0,51 meq de guanidina / g (51,0% de substituição).

O Teor de Cl residual foi determinado por adaptação do método descrito por Tomoi e Ford [105]:

Suspendeu-se 0,5g do polímero em 20 mL de trietilamina (recém-destilada), mantendo-se refluxo intenso por 2 horas. O polímero foi separado por filtração, lavado com metanol anidro (5 x 30 mL), e suspenso em 15 mL de DMF. Manteve-se agitação vigorosa por 30 min, à temperatura ambiente. Adicionou-se, então, 4 mL de ácido nítrico concentrado. Após 2 h, a mistura foi diluída com água, e titulada pelo método de Volhard, utilizando Fe(NH₄)(SO₄)₂.12 H₂O (alúmen férrico) como indicador. Conteúdo de Cl⁻: 0,50 meq/g.

4.1.4. TBD ancorado a PS (tipo gel - 1 meq Cl/g) - 25:

Preparado de maneira análoga ao item anterior, utilizando-se 3,6g (3,6 mmol Cl) de poli(estireno/ 2% DVB) clorometilado (PS com 1 meq Cl/g), 1,0g (7,2 mmol) de TBD

(7), 0,3g (1,8 mmol) de KI, e 100 mL de DMF como solvente. A análise elementar forneceu C 88,0%, H 7,4% e N 3,8%, correspondendo a uma capacidade de 0,91 meq de guanidina / g polímero (91% de substituição). O teor de cloro residual (0,08 meq Cl/g) foi determinado da mesma maneira descrita anteriormente.

4.2. Preparação de guanidinas heterogeneizadas por funcionalização de poli(estireno) linear (Aldrich, massa molar média 45.000).

A Figura 30 mostra um esquema resumido das rotas sintéticas empregadas na preparação dos catalisadores **28**, **29**, **30** e **32**.

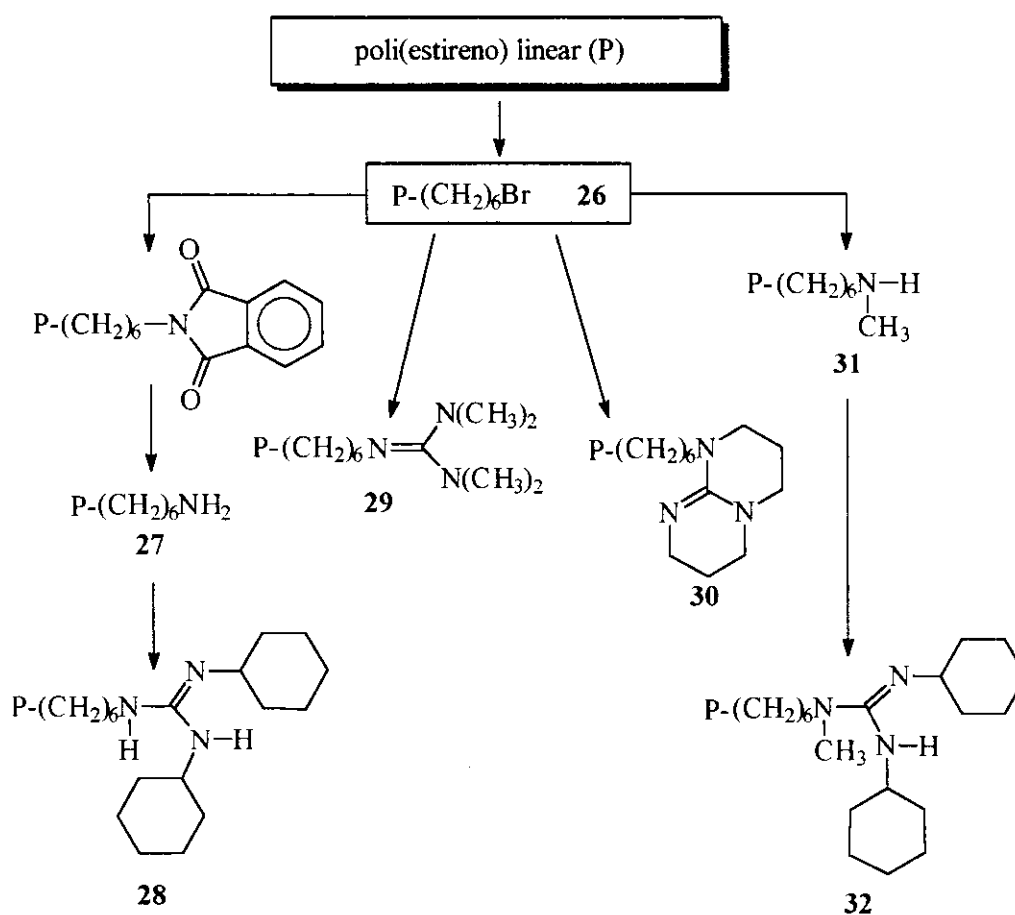


Figura 30: Introdução da função guanidina em poli(estireno) linear, P.

4.2.1. *Poli[p-(6-bromoexil)estireno]* - **26** [106]:

A um balão de 3 bocas de 500 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e entrada de argônio, foram adicionados 150 mL de nitrobenzeno, 1,9 g (20,4 mmol) de tolueno, 21,3 g (204,6 mmol) de poliestireno linear, 74,9 g (306,9 mmol) de 1,6-dibromo-hexano, e 100 mL (0,1 mol) de solução 1 mol/L de cloreto de alumínio em nitrobenzeno. A mistura foi mantida sob atmosfera inerte e agitação vigorosa, a 90°C, por 7 h. A mistura foi resfriada e adicionada, em pequenas porções, a um erlenmeyer contendo 1 L de metanol, mantendo-se agitação vigorosa. O polímero precipitado foi coletado por filtração, purificado em Soxhlet (500 mL de metanol) durante 3 horas, e seco sob pressão reduzida, a 80°C, até massa constante. Rendimento: 28,0 g. A análise elementar forneceu 10,7% de Br, o que corresponde a uma capacidade de 1,35 meq Br/g.

4.2.2. *Poli[p-(6-aminoexil)estireno]* - **27**:

A um balão de três bocas de 500 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação mecânica e entrada de argônio, foram adicionados 150 mL de DMF, 3,70 g (20 mmol) de ftalimida de potássio, e 8,0 g (10,80 meq) de **26**. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 36 h a 80°C. O polímero foi separado por filtração, lavado com DMF (2 x 70 mL), metanol (2 x 50 mL), água (2 x 50 mL), etanol (2 x 100 mL), e suspenso em 150 mL de etanol. Adicionaram-se 4,0 mL (80 mmol) de solução aquosa 98% de hidrazina e refluxou-se a mistura por 6 h. O polímero foi separado, lavado com etanol (2 x 75 mL), solução aquosa 5% de KOH (2 x 50 mL), água (2 x 50 mL), e purificado em Soxhlet (300 mL de etanol) por 4 h. O polímero foi seco sob pressão reduzida, a 60°C, por 4 h. A análise elementar forneceu 1,5% de N, correspondendo a uma capacidade de 1,1 meq de N/g (81% de substituição), e 3,4% (0,43 meq/g) de Br residual. A análise do produto por infravermelho (KBr) mostrou ausência de bandas em

1675 cm^{-1} (região de ν C=O de N-alkil-ftalimida), indicando total conversão da função imida para amina.

4.2.3. DCC incorporado a poli[*p*-(6-aminoexil)estireno] - 28:

A um balão de 250 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e entrada de argônio, foram adicionados 50 mL de *t*-butanol p.a., 3,0 g (4,23 meq de N) de **27** e 1,75 g (8,5 mmol) de 1,3-dicicloexilcarbodiimida (DCC, Aldrich, 99%). A mistura foi mantida sob refluxo por 4 dias. O polímero foi filtrado, purificado em Soxhlet (100 mL de metanol) e seco sob pressão reduzida, a 60°C, até massa constante. A análise elementar forneceu 3,4% de nitrogênio, correspondendo a uma capacidade de 0,61 meq de guanidina / g, e 3,3% (0,41 meq/g) de Br residual.

4.2.4. TMG ancorada a poli[*p*-(6-bromoexil)estireno] - 29:

Utilizou-se, basicamente, o mesmo método descrito para a preparação do catalisador **24**, empregando-se **26** como suporte. A análise elementar forneceu 1,2% de nitrogênio, correspondendo a uma capacidade de 0,28 meq de guanidina / g (21% de substituição). O teor de Br residual foi determinado de maneira análoga a descrita em 4.1.3 (pg. 43), sendo 1 meq Br/g.

4.2.5. TBD ancorado a poli[*p*-(6-bromoexil)estireno] - 30:

Preparado por adaptação do método descrito por Tomoi e colaboradores [99]:

A um balão de 250 mL, equipado com condensador de refluxo, agitação mecânica e entrada de argônio, foram adicionados 150 mL de THF anidro e 1,93 g (13,9 mmol) de TBD (**7**). A solução foi resfriada a -78°C, e 5,0 mL (12,5 mmol) de solução 2,5 mol/L de *n*-butil-lítio em hexano foram adicionados gota a gota, sob agitação vigorosa. Após a adição, a mistura foi mantida nessa temperatura por 2 h.

Então, foram adicionados 5,0 g (6,75 mmol) de **26**, em pequenas porções, através de um frasco especial para adição de sólidos. Permitiu-se a elevação da temperatura da mistura até a ambiente, na qual permaneceu sob agitação vigorosa durante 96 h. O polímero foi separado por filtração, lavado com metanol (2 x 50 mL), com uma mistura 1:1 (v/v) de THF / metanol (2 x 50 mL), diclorometano (2 x 50 mL), e seco sob pressão reduzida, a 70°C, por 5 h. A análise elementar forneceu 3,1% de nitrogênio, correspondendo a uma capacidade de 0,74 meq guanidina / g (55% de substituição), e 3,1% de Br residual (0,39 meq Br/g).

4.2.6. *Poli[p-(6-metilaminoexil)estireno]* - **31**:

A um balão de duas bocas de 500 mL, foram adicionados 250 mL de diclorometano anidro, e 4,0 g (5,4 meq Br) de **26**. A suspensão foi resfriada até 0-5°C e, então, adicionou-se metilamina, em fluxo lento, até saturação do meio. Após adição da amina, manteve-se a mistura sob agitação vigorosa, à temperatura ambiente, por 60 h. O polímero foi separado por filtração, lavado com diclorometano (3 x 50 mL), solução metanólica 10% de NaOH (até não se observar presença de Cl⁻ na água de lavagem), e seco sob pressão reduzida, a 70°C, por 4 h. A análise elementar forneceu 1,4 % de nitrogênio, correspondendo a uma capacidade de 1,0 meq N / g (74% de substituição), e 2,9% de Br residual (0,37 meq/g).

4.2.7. *DCC incorporado a poli[6-(metilaminoexil)estireno]* - **32**:

Preparado de maneira análoga à descrita para o catalisador **28** (item 4.2.3), utilizando-se o polímero **31** como suporte. A análise elementar forneceu 2,6% de nitrogênio, correspondendo a uma capacidade de 0,38 meq guanidina / g, e 2,8% de Br residual (0,35 meq Br/g).

6. Determinação do grau de funcionalização por titulação ácido - base

Em um erlenmeyer de 100 mL foram adicionados 100 mg do polímero contendo guanidina, 20 mL de solução metanólica 0,1 mol/L de HCl e 20 mL de 1,4-dioxano. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa, à temperatura ambiente, por 4 h. Após esse período, removeu-se 5 mL da solução sobrenadante, diluiu-se com 20 mL de água, e titulou-se com solução aquosa 0,01 mol/L de NaOH (previamente padronizada com biftalato de potássio), usando vermelho cresol como indicador. O teor de base foi calculado a partir das concentrações de HCl inicial e final.

6. Transesterificação de óleos vegetais com metanol

6.1. Análise dos óleos vegetais utilizados

6.1.1. Determinação do valor de acidez (A.V.)

Os teores de ácidos livres dos óleos de colza e soja foram determinados por adaptação do método padrão da IUPAC [107a]:

Solubilizaram-se cerca de 30 g do óleo vegetal em 150 mL de uma mistura de etanol e éter etílico (1:1 v/v). A solução foi, então, titulada com solução aquosa 0,01 mol/L de KOH, previamente padronizada, utilizando-se fenolftaleína como indicador. O valor de acidez foi calculado através da seguinte expressão:

$$A.V. = (56,1 \times M \times V) / m$$

onde V = volume (mL) da solução de KOH gasto na titulação; M , concentração (mol/L) exata da solução de KOH e, m , massa (g) de óleo vegetal utilizada na análise.

6.1.2. *Determinação da composição dos óleos vegetais por cromatografia gasosa*

Antes de proceder à análise cromatográfica, os óleos vegetais foram convertidos em seus respectivos ésteres metílicos, através de reação de transesterificação com metanol; essa transesterificação foi realizada empregando-se 4,0 g do óleo, 4,0 g de metanol e 0,20 g (5% m/m) de TBD como catalisador, a 70°C, por 1 h. Os ésteres metílicos oriundos do óleo de colza foram dissolvidos em éter etílico e analisados num cromatógrafo a gás HP - 5890II, equipado com uma coluna capilar HP-1 (25 m x 0,02 mm, dimetilsiloxano) e detector de ionização em chama. A temperatura do forno foi aumentada de 150 a 270°C com incrementos de 2°C / min, resultando num tempo total de análise de 60 min. Para quantificação, o mesmo fator de resposta foi considerado para todos os ésteres metílicos. A identidade dos picos foi verificada num cromatógrafo a gás HP - 5890II, acoplado a um detector de massas (HP - 5970B) a 70 eV, usando a mesma coluna. Já os ésteres metílicos oriundos do óleo de soja, após dissolução em éter etílico, foram analisados isotermicamente a 175°C, utilizando-se um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Sigma 3B, equipado com uma coluna Silar 10C (10% cianopropilsiloxano em Chromosorb W-HP), e detector de ionização em chama. Para quantificação, o mesmo fator de resposta foi considerado para todos os ésteres metílicos. A identidade dos picos foi verificada da mesma maneira empregada na análise do óleo de colza.

Pela determinação da composição dos óleos vegetais, através de seus ésteres metílicos derivados, pôde-se estimar a massa molar média dos ácidos graxos esterificados, para cada tipo de óleo. Esse valor, verificado e confirmado por equivalente de saponificação [107b], foi empregado nas relações estequiométricas dos testes catalíticos.

6.2. Testes catalíticos de transesterificação em fase homogênea

A um balão de duas bocas de 100 mL foram adicionados 8,00 g do óleo vegetal (27,2 mmol, para o óleo de colza, e 27,4 mmol, para o óleo de soja - valores calculados a partir da massa molar média dos ésteres metílicos), 2,00 g (62,5 mmol) de metanol e, tipicamente, 1 mol% de catalisador. A mistura foi refluxada a 70°C e a reação monitorada por RMN de ^1H (Bruker, 300 MHz). Tipicamente, 1,5 mL da mistura reacional foram removidos a cada 30 min, lavados com 2,0 mL de solução saturada de NaCl, a fase orgânica separada por decantação, seca com sulfato de magnésio anidro, e submetida à análise de RMN de ^1H (CDCl_3). A conversão do óleo vegetal para a mistura de ésteres metílicos foi determinada pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 (grupos metóxi dos ésteres metílicos) e δ 2,30 (grupos $-\text{CH}_2-$, em posição α -carbonila, de todos os derivados de ácidos graxos). Os valores de conversão, calculados pelos espectros de RMN de hidrogênio, foram confirmados pela determinação do índice de refração dos produtos, a 30°C, os quais dependem linearmente do conteúdo de ésteres metílicos presentes e variam de 1,4698 (0% em ésteres metílicos) a 1,4520 (100% em ésteres metílicos) - valores para o óleo de colza.

6.3. Testes catalíticos de transesterificação utilizando-se bases heterogeneizadas

Procedimento similar ao item 6.2 (transesterificação em fase homogênea), utilizando-se 13,6 mmol de óleo de colza (ou 13,7 mmol de óleo de soja), 93,7 mmol de metanol e 0,68 mmol de guanidina heterogeneizada, finamente dividida. O acompanhamento da reação foi feito da mesma maneira descrita anteriormente, removendo-se o polímero (presente na amostragem) por filtração, antes do tratamento da fase líquida.

6.4. Testes de reutilização dos polímeros básicos

Procedimento similar ao item 6.3. Após a reação de transesterificação (em geral, foram utilizados ciclos de 3 h de reação), o polímero foi separado por filtração, lavado com metanol, n-hexano, n-pentano e seco sob pressão reduzida, a 60°C. Após secagem, uma amostra foi submetida à análise elementar, e o restante, reutilizado em outra reação de transesterificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conteúdo

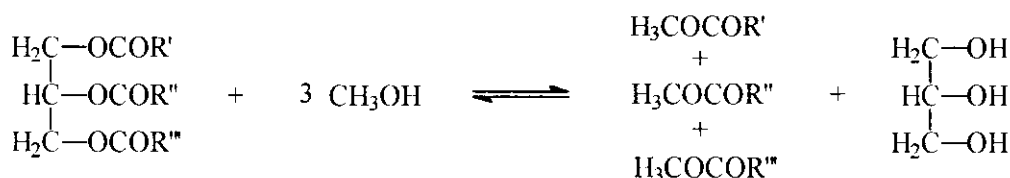
1. Considerações breves a respeito das análises dos óleos vegetais	53
2. Acompanhamento dos testes catalíticos de transesterificação por RMN de ^1H	55
3. Transesterificação de óleos vegetais com metanol: comparação da atividade catalítica de alquilguanidinas com a de outras bases	61
4. Alquilguanidinas como catalisadores da transesterificação de óleos vegetais	71
5. Guanidinas heterogeneizadas em matrizes poliméricas	79

1. Considerações breves a respeito das análises dos óleos vegetais

Os óleos vegetais (triglicerídeos) são ésteres formados a partir de ácidos graxos superiores (C₁₂-C₂₂) e glicerina. Contêm vários tipos de fragmentos alquílicos (saturados ou insaturados) distribuídos mais ou menos ao acaso, podendo haver uma molécula do triglicerídeo com três resíduos de ácido esteárico, outra com um de esteárico e dois de palmítico, outra com um de palmítico e dois de oléico, e assim por diante. Desta forma, as diversas moléculas de triglicerídeo, constituintes de um mesmo óleo vegetal, podem não apresentar a mesma massa molar. Assim sendo, torna-se necessário identificar (e quantificar) todos os ácidos graxos presentes nos triglicerídeos, a fim de se estabelecer sua massa molar e, ao invés de se trabalhar com valores exatos, utilizar valores médios.

As composições em ácidos graxos, para os óleos de soja e colza, foram determinadas fazendo-se o óleo vegetal reagir com metanol, em condições de transesterificação (ver item 6.1.2., pg. 49) e analisando os ésteres metílicos resultantes do processo. Após purificação, os ésteres foram identificados e semi-quantificados por CG-EM. Dessa análise, pode-se determinar a contribuição de cada ácido graxo componente na massa molar do respectivo óleo, através dos teores encontrados para seus respectivos ésteres metílicos.

Como a transesterificação de óleos vegetais com metanol, envolve a transformação



a massa molar do óleo vegetal pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$\text{Massa molar do óleo} = [3 \times (\text{Massa molar média dos ésteres}) - 4] \text{ g. mol}^{-1}$$

sendo

$$\text{Massa molar média dos ésteres} = (\sum_i A_i \times \text{MM}_i) / 100$$

onde, A_i = conteúdo (%) do componente "i"; MM_i = massa molar do componente "i".

Esse tipo de determinação torna-se de fundamental importância para se estabelecer as relações estequiométricas dos testes catalíticos. Nos experimentos que serão, posteriormente, descritos, utilizamos os valores de “massa molar média dos ésteres”, aos quais as proporções de metanol e catalisador foram relacionadas.

Os valores de “massa molar média” foram ainda verificados por outro método de análise, “equivalente de saponificação” (ou “índice de saponificação”) [107b]. Por este método, recomendado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os óleos vegetais também foram, primeiramente, convertidos a seus respectivos ésteres metílicos e estes, hidrolisados com KOH. Através da quantidade de base necessária para se obter a conversão total dos ésteres metílicos aos respectivos carboxilatos de potássio, pôde-se determinar sua massa molar média. Apesar do método utilizar uma etapa que consiste em titulação ácido-base visual, obtiveram-se valores bastante similares àqueles obtidos por CG, indicando boa aplicabilidade para ambos métodos.

Os teores em ácidos graxos livres (determinado pelo “valor de acidez” [107a]) também foram verificados. Um alto teor em ácidos graxos livres implicaria na necessidade de uma neutralização prévia do óleo, antes de quaisquer ensaios catalíticos. No entanto, os valores encontrados dispensaram essa prática.

As Tabelas 1 e 2 sumarizam os resultados obtidos nas análises dos óleos de colza e

Tabela 1: Composição do óleo de colza e tempos de retenção dos ésteres derivados.

t_R (min)	componente	conteúdo (%)
20,8	C16:0-OMe - palmitato de metila	6,5 %
27,5	C18:0-OMe - estereato de metila	1,5 %
27,6	C18:1-OMe - oleato de metila	62,2 %
27,9	C18:1-OMe - oleato de metila (<i>trans</i>)	4,7 %
28,1	C18:2-OMe - linoleato de metila	15,6 %
29,1	C18:3-OMe - linolenato de metila	8,8%
36,2	C20:0-OMe - eicosanoato de metila	0,4 %
37,5	C20:1-OMe - eicosenoato de metila	0,3 %
Total		100 %
massa molar média dos ésteres (por CG-EM)		293,9 g. mol ⁻¹
massa molar média dos ésteres (saponificação)		293 g. mol ⁻¹
teor em ácidos graxos livres (A.V.)		0,05

Tabela 2: Composição do óleo de soja e tempos de retenção dos ésteres derivados

t_R (min)	componente	conteúdo (%)
7,8	C16:0-OMe - palmitato de metila	11,3 %
12,8	C18:0-OMe - estereato de metila	3,4 %
15,1	C18:1-OMe - oleato de metila	23,9 %
19,4	C18:2-OMe - linoleato de metila	55,0 %
25,7	C18:3-OMe - linolenato de metila	6,4 %
Total		100 %
massa molar média dos ésteres (por CG-EM)		291,8 g. mol ⁻¹
massa molar média dos ésteres (saponificação)		290 g. mol ⁻¹
teor em ácidos graxos livres (A.V.)		< 0,05

2. Acompanhamento dos testes catalíticos de transesterificação por RMN de ¹H

A formação de ésteres metílicos de ácidos graxos, pela transesterificação de óleos vegetais com metanol, pode ser facilmente monitorada por RMN de ¹H [108]. Este método, rápido e confiável, é muito mais simples que os métodos cromatográficos usuais, CG e CLAE [109], e não exige derivatização das amostras. Consiste, simplesmente, na análise direta dos espectros de RMN de ¹H dos produtos de reação, observando-se as proporções relativas de certos sinais de hidrogênios específicos.

Na Figura 31, apresentamos um esquema mostrando os deslocamentos químicos de diversos tipos de hidrogênios, observados nas moléculas constituintes dos produtos de reação de transesterificação.

Observamos que o triplete em δ 2,3 (relativo a grupos -CH₂-, α -carbonila) aparece tanto nas moléculas dos monoglicerídeos (e também nas moléculas de di- e triglicerídeos) como nas dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Entretanto, o singlete em δ 3,7 (relativo aos hidrogênios do grupo -OCH₃) aparece única e exclusivamente nas moléculas dos ésteres metílicos. Desta forma, o teor em ésteres metílicos (que, nas reações de transesterificação, corresponde à porcentagem de conversão do óleo vegetal) pode ser facilmente determinado pela razão dos valores de integração desses dois conjuntos de sinais.

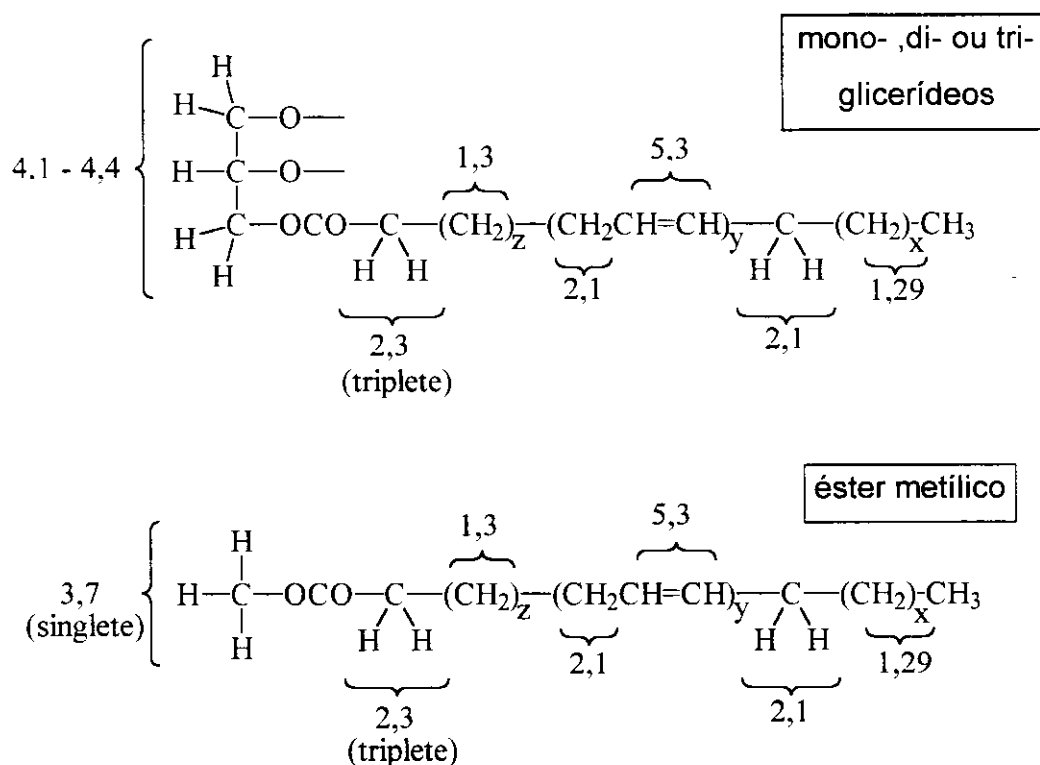


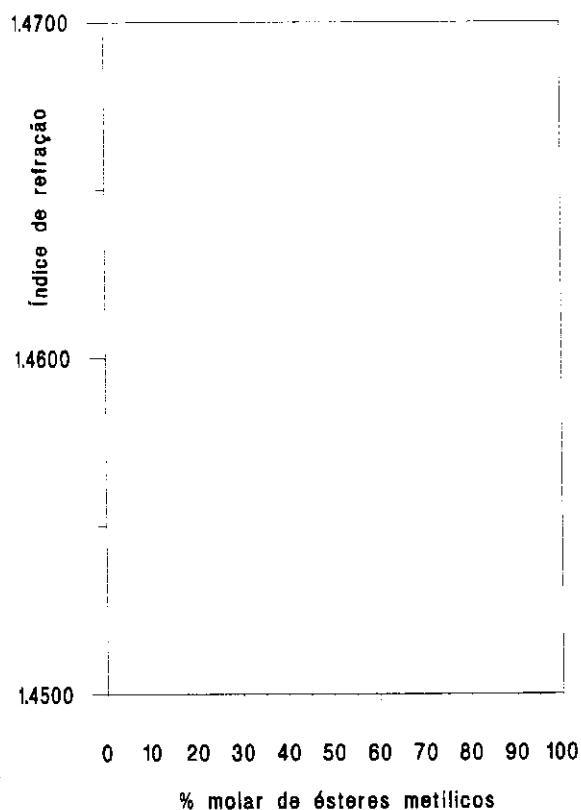
Figura 31: Deslocamentos químicos (em δ) de diversos grupos de hidrogênios, presentes nos ésteres metílicos de ácidos graxos, e nos glicerídeos (mono-, di- ou triglicerídeos).

Entretanto, para que essas medições possam ser efetuadas com o máximo de segurança, há a necessidade de se obterem espectros nos quais o triplete em δ 2,3 esteja bem separado do multiplete em δ 2,1 (relativo a hidrogênios alílicos). A separação desses sinais depende da resolução do espectrômetro utilizado, sendo bastante efetiva apenas em aparelhos que operam acima de 100 MHz [108].

Para verificar a validade do método, preparou-se uma série de amostras consistindo em misturas de quantidades conhecidas de óleo de colza, e de seu produto de completa reação de transesterificação* (utilizou-se o valor de 294 g. mol⁻¹ como a massa molar média dos ésteres metílicos e 878 g. mol⁻¹ como a massa molar do óleo de colza). Mediu-se,

*Essa reação de transesterificação foi realizada utilizando-se 4,00 g do óleo, 4,00 g de metanol e 0,20 g (5% m/m) de TBD (1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno), a 70°C por 1 h.

então, o índice de refração (a $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$) de cada uma das amostras e construiu-se uma curva padrão, relacionando "Índice de refração" e "% molar de ésteres metílicos" (Figura 32).



Índice de refração	% molar de ésteres metílicos
1,4698	0,00
1,4680	10,84
1,4665	19,61
1,4646	30,15
1,4631	39,27
1,4612	49,65
1,4594	60,07
1,4547	86,04
1,4520	100,00

Figura 32: Índice de refração de misturas padrão óleo vegetal / "produto de reação de transesterificação", em função do conteúdo em ésteres metílicos.

Para a confecção da curva padrão, consideramos a diferença entre o índice de refração dos mono- e diglicerídeos, com relação aos triglicerídeos, desprezível.

Diversas amostras de produtos de reação de transesterificação, cujos conteúdos em ésteres metílicos haviam sido previamente determinados por RMN de ^1H , foram submetidas à análise refratométrica. As Figuras de 33 -37 mostram os respectivos espectros de RMN de ^1H de algumas dessas amostras, e os valores encontrados para as porcentagens de ésteres metílicos determinados por ambos os métodos. Comparando-se os resultados das duas análises, observamos uma excelente concordância entre os valores, não havendo diferenças superiores a 1,2%.

Assim, sem conhecermos as quantidades dos intermediários mono- e diglicerídeos, é possível determinar o teor exato dos ésteres metílicos formados na reação de transesterificação. A precisão das medidas é a mesma da integração dos sinais observados no espectro de RMN de ^1H .

Índ. refr.
0%
em ésteres

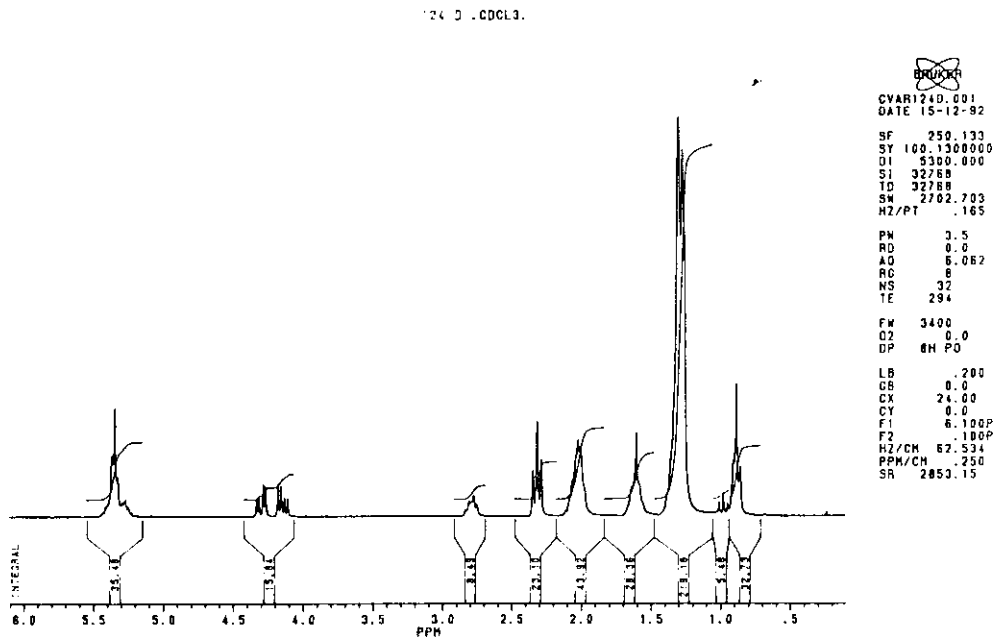


Figura 33: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para o óleo de colza puro (0% em ésteres metílicos).

Índ. refr.
17,56%
em ésteres

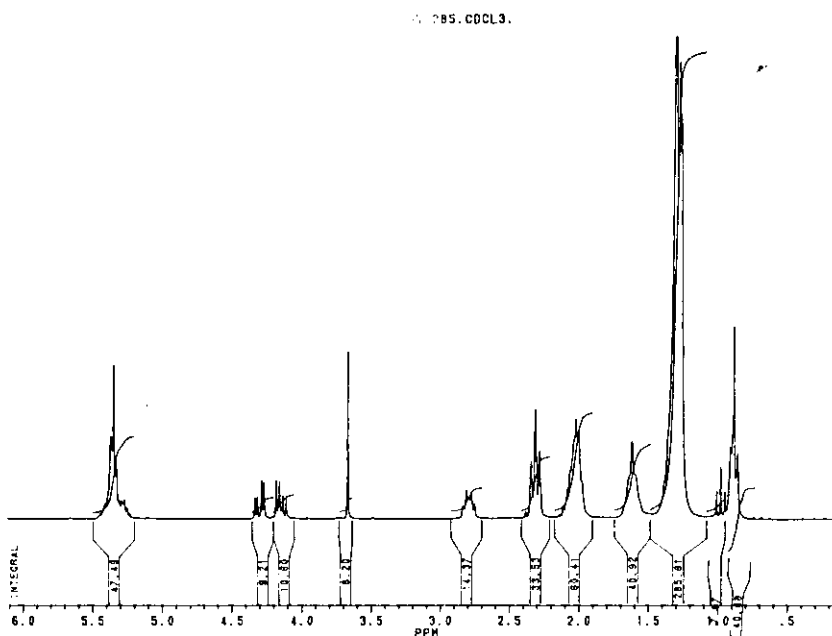


Figura 34: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3, obtêm-se 16,38% de ésteres metílicos.

Índ. refr.
42,55%
em ésteres

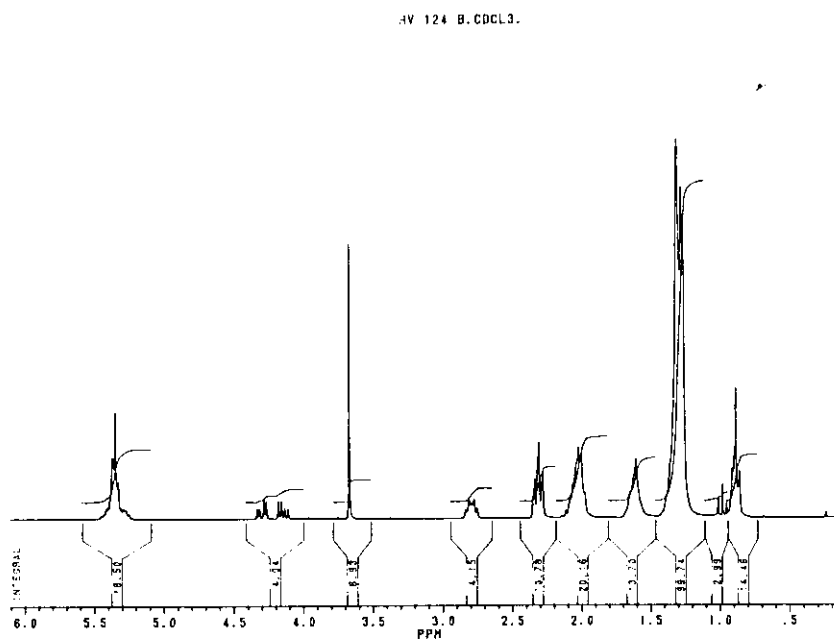


Figura 35: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3, obtêm-se 42,85% de ésteres metílicos.

Índ. refr.
89,10%
em ésteres

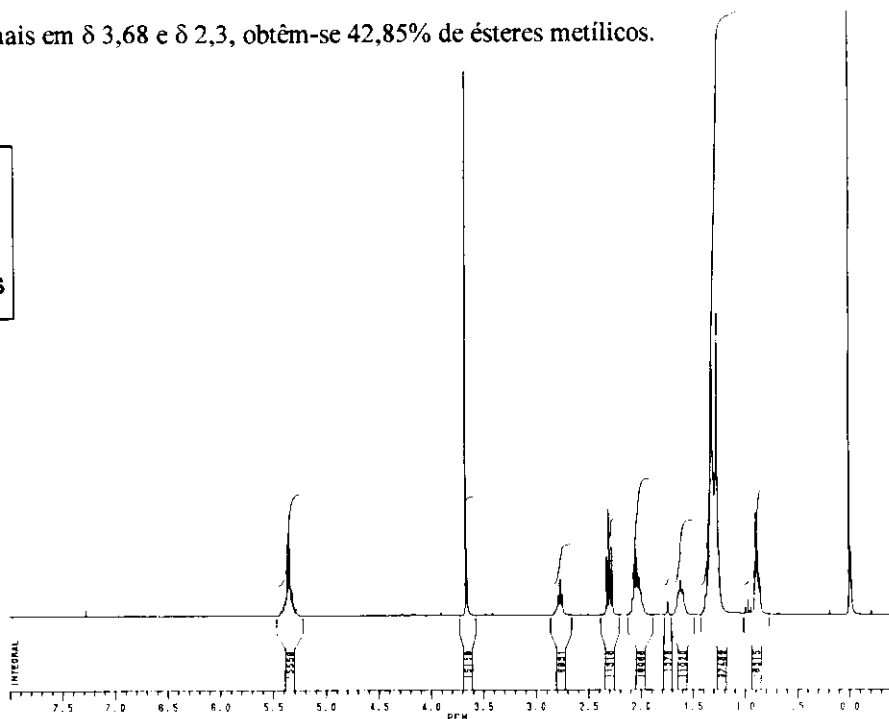


Figura 36: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3 ppm, obtêm-se 89,06% de ésteres metílicos.

Índ. refr.
99%
em ésteres

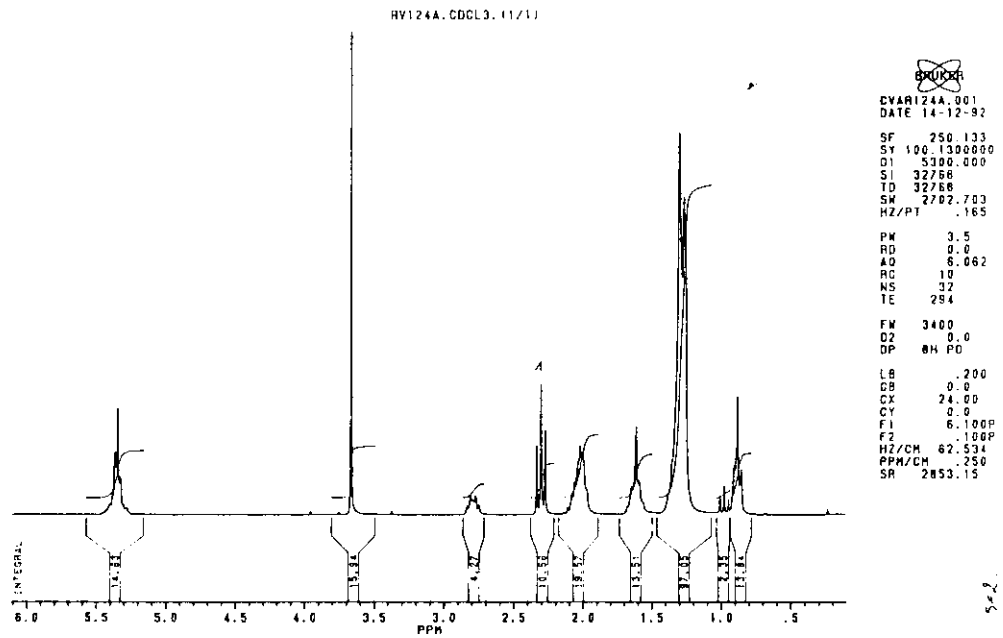


Figura 37: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) para produto de reação de transesterificação. Pela razão dos valores de integração dos sinais em δ 3,68 e δ 2,3, obtêm-se >99% de ésteres metílicos.

1. Transesterificação de óleos vegetais com metanol: comparação da atividade catalítica de alquilguanidinas com a de outras bases.

Como vimos na seção 1.2.2, as transesterificações de óleos vegetais com metanol podem ser efetuadas na presença de catalisadores básicos. Na Figura 38, apresentamos o mecanismo detalhado para esses processos, considerando uma base genérica, "B".

Mecanismo de transesterificação envolvendo catálise básica

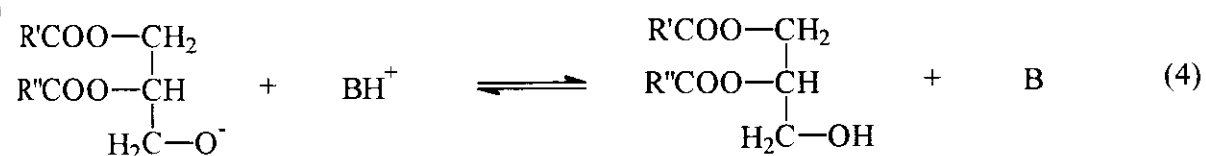
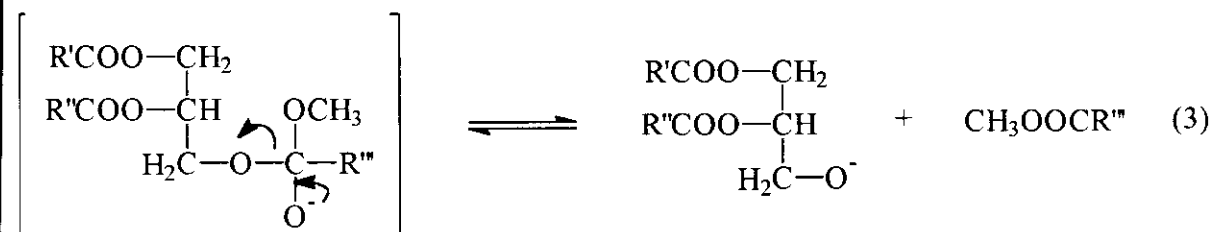
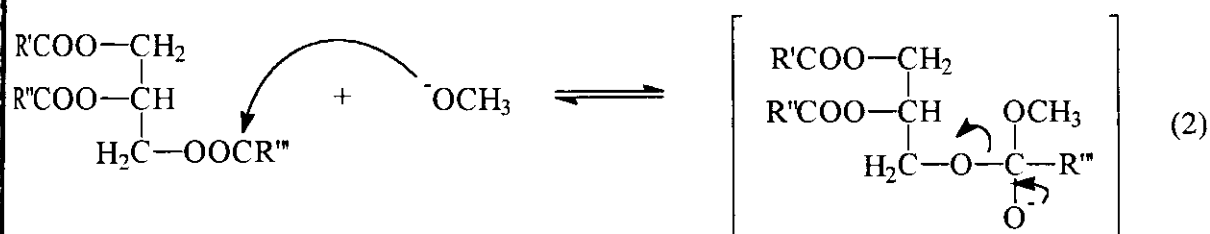
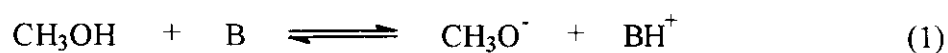


Figura 38: Representação mecanística das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com metanol, considerando-se a catálise básica. R', R'', R''', grupos alquila; B, base (catalisador).

A primeira etapa do processo (equação 1) consiste na reação da base com o metanol, formando o ânion CH_3O^- e o catalisador protonado; a seguir, há o ataque nucleofílico do grupamento metóxi à carbonila de um fragmento de ácido graxo esterificado,

formando um intermediário tetraédrico (equação 2) [11,110]; este, rearranja-se para formar a primeira molécula de éster metílico e o ânion correspondente ao diglicerídeo (equação 3); o catalisador é regenerado de acordo com a equação 4, podendo, então, reagir com uma segunda molécula de metanol, iniciando mais um ciclo de reação. Neste segundo ciclo, o substrato passa a ser o diglicerídeo e, no terceiro, o monoglicerídeo. Ao final, tem-se a mistura de ésteres metílicos e a glicerina.

Utilizando-se excesso de metanol, a glicerina é produzida em quantidades apreciáveis, e separa-se da mistura óleo vegetal / ésteres metílicos produzidos, melhorando os rendimentos de reação. Entretanto, a reação tende a ser completa apenas quando se utiliza um grande excesso do álcool (razão molar álcool / triglicerídeo >30:1). Em nossos experimentos, entretanto, optamos por utilizar uma razão molar inferior, 6,9:1¹, a fim de nos mantermos na faixa de aplicabilidade industrial, mesmo obtendo-se conversões inferiores a 98%.

No mecanismo de transesterificação (Figura 38), podemos observar que as etapas representadas pelas equações 1 e 4 são as únicas que envolvem diretamente a base. Ocorrem reações ácido-base típicas, nas quais a basicidade do catalisador, bem como sua suscetibilidade em permitir transferências de prótons de uma maneira rápida, são fundamentais para estabelecer sua atividade catalítica.

Dentre as diversas classes de bases orgânicas nitrogenadas (não-iônicas), citadas como catalisadores potenciais para a transesterificação de óleos vegetais (seção I.3.2, pg. 16), três delas merecem destaque especial: as amidinas, como DBU (9) e DBN, (10); os triamino(imino)fosforanos, como BEMP (11) e "Me₇P" (15); e as guanidinas, como TBD (7), MTBD (13) e TMG (8). Todas possuem elevada afinidade por prótons, a qual é conferida, principalmente, por efeitos estruturais e mesoméricos. Nesses compostos, a carga positiva gerada por protonação é estabilizada por ressonância (Figura 39), permitindo que atuem como bases eficientes.

¹A razão molar álcool / triglicerídeo de 6,9:1, equivale à estequiometria de 2,3 eq de álcool para cada um dos fragmentos de ácido graxo esterificados na glicerina (ver seção IV.1, página 54).

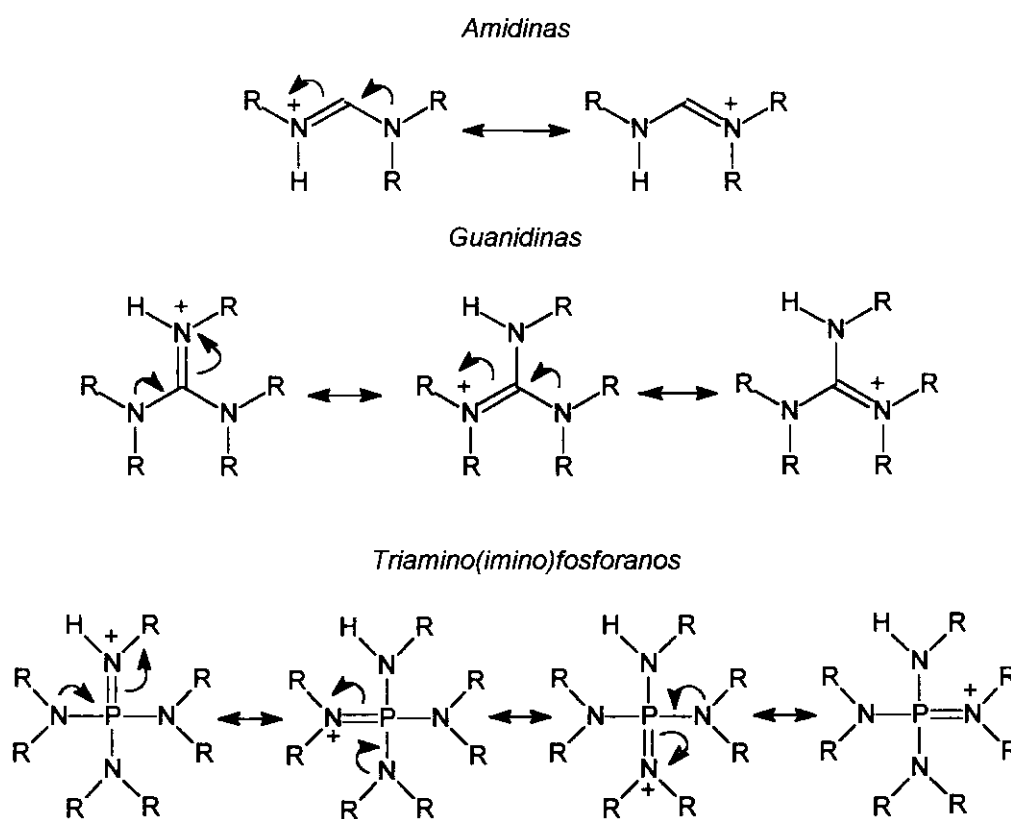


Figura 39: Formas mesoméricas de amidinas, guanidinas e triamino(imino)fosforanos protonados. R= alquil, fenil ou hidrogênio.

Devido aos valores de pKa desses compostos (Tabela 3) serem suficientemente elevados para interagirem com metanol, e por apresentarem excelente estabilidade química, foram testados como catalisadores para a transesterificação do óleo de colza com metanol (ou metanólise).

Tabela 3: Basicidade relativa [71] e valores de pKa [72] de guanidinas, amidinas e triamino(imino)fosforanos.

base	basicidade relativa	valor de pKa
BEMP 11	6873	não disponível
"Me ₇ P" 15	4762	27,52 (CH ₃ CN)
TBD 7	150	25,96 (CH ₃ CN)
MTBD 13	43,65	25,43 (CH ₃ CN)
TMG 8	0,95	23,30 (CH ₃ CN)
DBU 9	3,4	24,32 (CH ₃ CN)
DBN 10	1	23,79 (CH ₃ CN)

Os resultados dos testes catalíticos de transesterificação, utilizando-se 1 mol% das bases mencionadas na tabela 3, estão apresentados no gráfico da Figura 40.

Observa-se que, a 1 mol%, TBD (7) fornece mais de 90% em ésteres metílicos após 1 h de reação, enquanto que, nas mesmas condições, as outras bases da série não fornecem conversões superiores a 66%. As frequências de *turnover* (após 1 h), obtidas nos testes catalíticos a 1 mol%, estão apresentadas na Tabela 4.

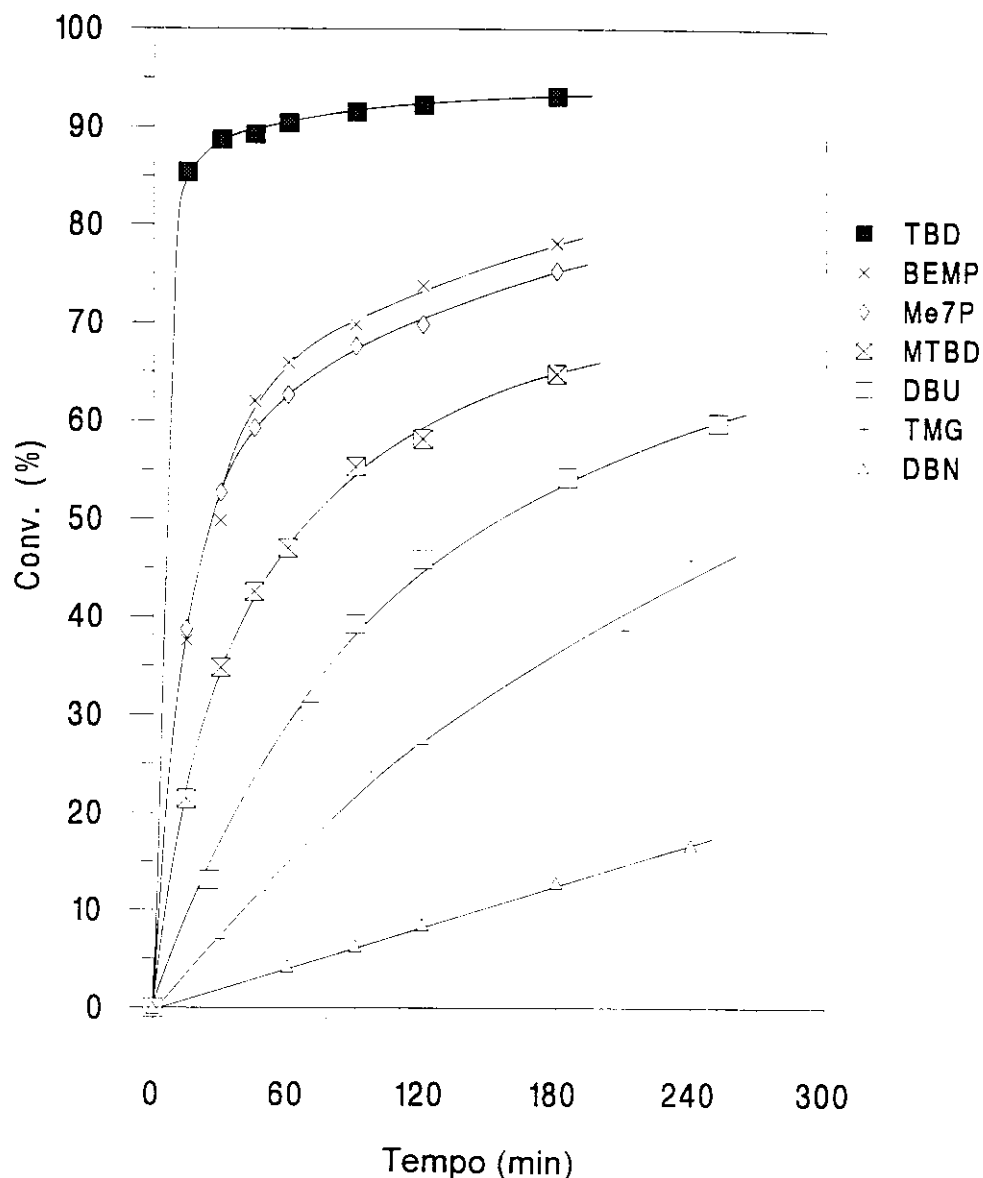


Figura 40: Conversão de óleo de colza em função do tempo. Desempenho catalítico de guanidinas, amidinas e amino(imino)fosforanos. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 mol% de catalisador. Temperatura: 70°C.

Tabela 4: Frequências de *turnover* observadas na transesterificação de óleo de colza com metanol. Cond.: 8,00 g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00 g (62,5 mmol) de metanol e 1 mol% de catalisador; 1 h, 70°C.

	catalisadores						
	TBD 7	BEMP 11	"Me ₇ P" 15	MTBD 13	DBU 9	TMG 8	DBN 10
Freq. <i>turnover</i> (h ⁻¹)	91	66	63	47	32	18	4,5

Aumentando-se a proporção molar de catalisador para 2%, os valores de conversão são ainda maiores, como mostra o gráfico da Figura 41. Nestas condições, BEMP (11), "Me₇P"(15) e MTBD (13) fornecem mais de 80% em ésteres metílicos, após 3h de reação, aproximando-se dos valores obtidos com o catalisador mais eficiente, TBD (7).

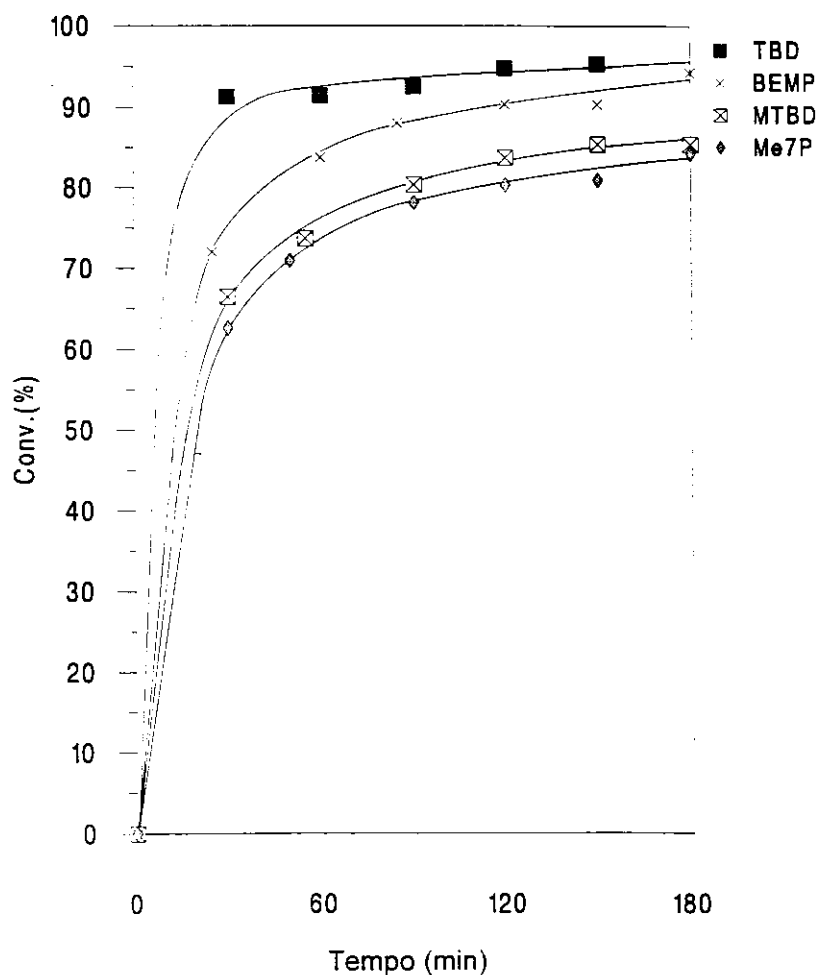


Figura 41: Conversão de óleo de colza em função do tempo. Desempenho catalítico de guanidinas e amino(imino)fosforanos. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 2 mol% de catalisador. Temperatura: 70°C.

A ordem de atividade catalítica observada, a saber, TBD (7) > BEMP (11) > "Me₇P" (15) > MTBD (13) > DBU (9) > TMG (8) > DBN (10), não está relacionada somente com a basicidade relativa desses compostos. Se assim fosse, os compostos mais ativos da série seriam BEMP e "Me₇P" (nesta ordem) cujas basicidades são, respectivamente, 46 e 32 vezes maiores que a de TBD. No entanto, essa "inversão" ocorre apenas para esses três compostos; para os demais, as atividades catalíticas observadas estão de pleno acordo com suas basicidades relativas.

Pode-se dizer que a relação entre basicidade e atividade catalítica só é perfeita quando se faz comparações entre os diversos catalisadores da mesma classe. Por exemplo, comparando-se a atividade catalítica de BEMP com a de "Me₇P", vemos que o catalisador mais básico é, também, o mais ativo. O mesmo acontece se compararmos TBD, MTBD e TMG, e as amidinas DBU e DBN.

De acordo com os resultados obtidos nos testes catalíticos, e pelas observações inerentes ao mecanismo da reação de transesterificação, podemos dizer que a razão da maior atividade de TBD (7), com relação a BEMP (11) e "Me₇P" (15), está relacionada com a atividade cinética dessas bases. O acesso ao sítio catalítico (par de elétrons desemparelhados dos fragmentos R₃P=N-) desses triamino(imino)fosforanos é bastante dificultado, dado o impedimento estérico conferido por suas estruturas particulares. No caso do TBD, isto não ocorre (Figura 42), permitindo que as etapas representadas pelas equações 1 e 4 (Figura 38, pg. 61) ocorram de uma maneira mais rápida.

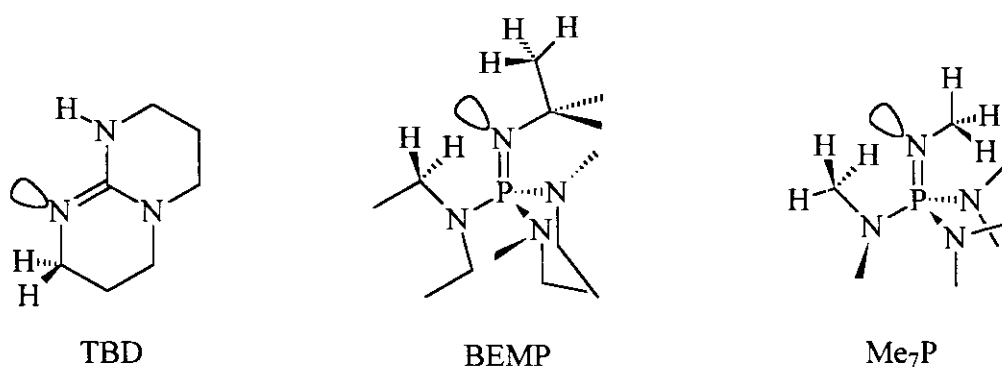


Figura 42: Localização dos sítios catalíticos do TBD (7), BEMP (11) e "Me₇P" (15)

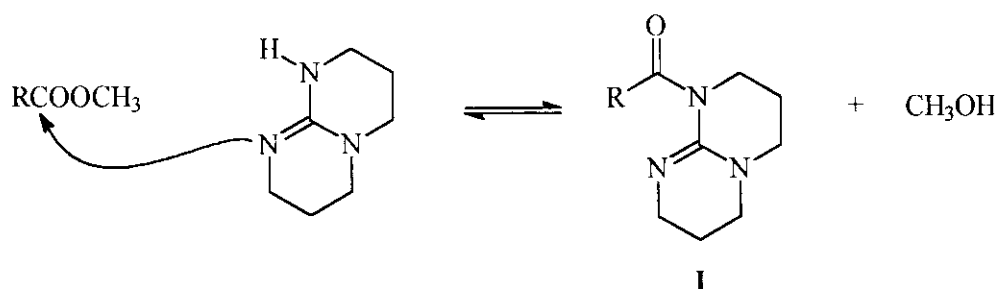


Figura 44: Formação de uma “pseudo-amida” a partir de oleato de metila e TBD; R: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$.

A ausência de atividade cinética de certas bases, frente às reações de transesterificação de óleos vegetais, já foi observada em oportunidades anteriores [111], nas quais “esponjas de prótons” [112-114] (Figura 45), compostos com elevados valores de $\text{p}K_a$, mostraram-se, praticamente, inativos.

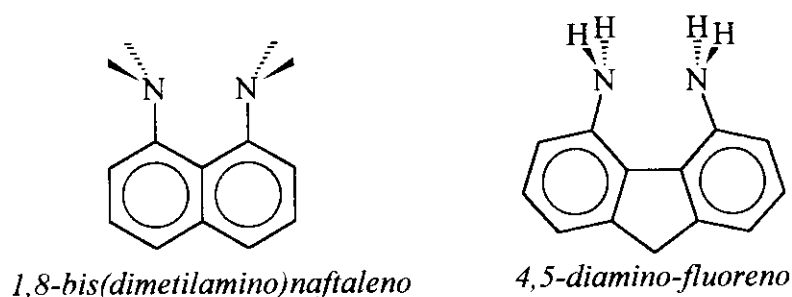


Figura 45: Exemplos de “esponjas de prótons”

Vimos que, dentre todos os catalisadores testados nesta série, TBD foi o que apresentou a maior atividade catalítica. BEMP e “Me₇P” podem, no entanto, fornecer as mesmas porcentagens de conversão do óleo vegetal, ou seja, apresentar a mesma eficiência catalítica, estendendo-se os tempos de reação, ou aumentando-se a quantidade de catalisador. As amidinas, porém, não apresentaram desempenho satisfatório.

Outras bases nitrogenadas, como DMAP (6), piridina (4) e trietilamina (1), também foram testadas, e não apresentaram resultados satisfatórios, mesmo quando aplicadas a 5 mol% (Tabela 5). A ordem de atividade observada corresponde, praticamente, às suas basicidades relativas.

Tabela 5: Transesterificação de óleo de colza com metanol, em presença de DMAP, piridina ou trietilamina como catalisador. Cond.: 8,00 g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00 g (62,5 mmol) de metanol, 1 h, 70°C.

catalisador	pKa (H ₂ O)[73]	1 mol%	3 mol%	5 mol%
DMAP (6)	9,70	5	17	20
Piridina (4)	5,29	0	0	10
Trietilamina (1)	10,25	4	15	17

Comparando-se o desempenho catalítico de TBD com o de NaOH, principal base utilizada em processos industriais, podemos comprovar o excelente desempenho catalítico dessa guanidina (Figura 46).

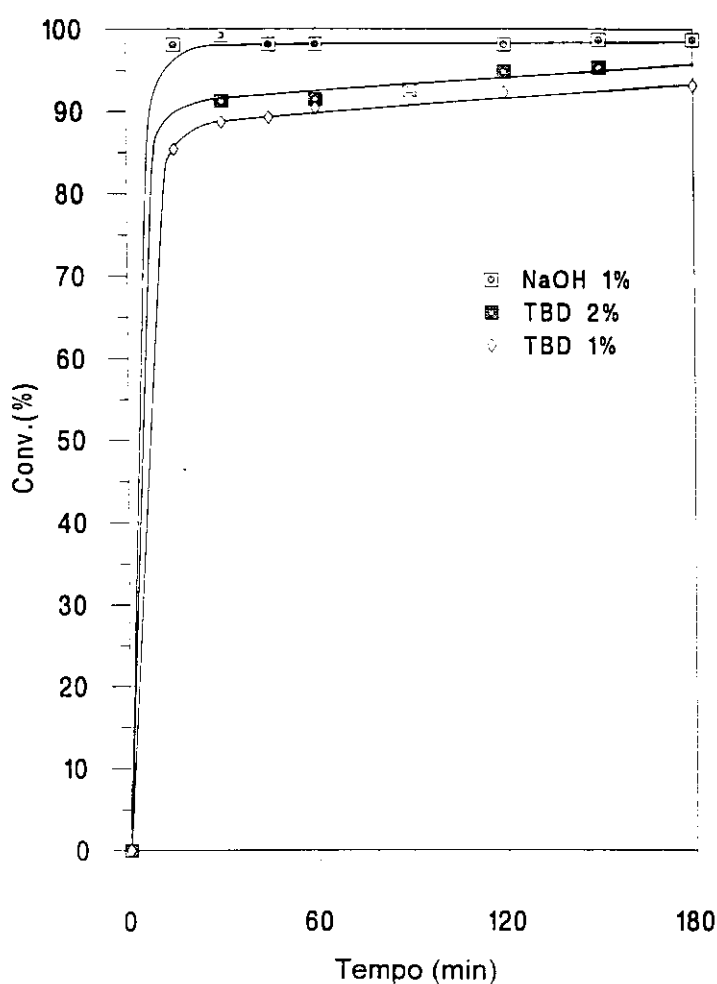


Figura 46: Conversão de óleo de colza em função do tempo. Comparação entre TBD (7) e NaOH. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 ou 2 mol% de catalisador. Temperatura: 70°C.

Apesar de menos ativo, TBD apresenta eficiência comparável: a 1 mol%, a porcentagem de conversão observada com TBD, 93,8% (3 h), não é muito distante daquela obtida com NaOH nas mesmas condições (98,7%). Essa menor eficiência pode ser compensada utilizando-se concentrações maiores de catalisador (a 2 mol%, TBD fornece 96% em ésteres metílicos).

Se, em termos quantitativos, a utilização de TBD ainda não parece tão vantajosa frente aos catalisadores clássicos, passa a se tornar quando se faz algumas considerações:

- TBD não produz reações secundárias indesejáveis, como saponificação do óleo ou dos ésteres produzidos (Figura 14), comumente observadas quando se utilizam hidróxidos alcalinos; além disso, a separação das fases, glicerina / ésteres metílicos, é imediata, visto que os sais de guanidínio dos ácidos graxos são solúveis no meio reacional, não ocasionando formação de emulsões.

- Quando comparado a K_2CO_3 , que produz sabões numa extensão inferior aos hidróxidos de sódio ou potássio (item I.2.2), TBD é mais ativo, como podemos observar na Tabela 6:

Tabela 6: Transesterificação de óleo de colza com metanol, em presença de TBD (7) ou K_2CO_3 como catalisador. Cond.: 8,00 g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00 g (62,5 mmol) de metanol, 1 h, 70°C.

catalisador	1 mol%	2 mol%	3 mol%
TBD	90,3	91,4	93
K_2CO_3	84,0	90,3	92,4

- É verdade que TBD é menos ativo que metóxido de sódio (a 0,5 mol%, CH_3ONa fornece mais de 98% em ésteres metílicos, após 30 min de reação); entretanto, a preparação e utilização deste requer condições anidras, o que o torna inapropriado à maioria das indústrias oleoquímicas; o emprego de TBD, não requer condição especial alguma;

- TBD pode ser facilmente suportado em polímeros orgânicos, como poliestirenos modificados [99], viabilizando o *design* de um catalisador heterogêneo para o processo.

Alquilguanidinas como catalisadores da transesterificação de óleos vegetais [115].

Devido ao excelente desempenho catalítico do TBD (7) durante a transesterificação do óleo de colza com metanol, decidimos investigar a atividade catalítica de outros compostos dessa classe, a fim de determinar os fatores que influenciam suas propriedades catalíticas. Para isso, algumas alquilguanidinas diferentemente substituídas foram preparadas e, juntamente com aquelas disponíveis comercialmente, aplicadas como catalisadores do processo.

Temos, então, uma série de composto que, de acordo com suas características estruturais, podem ser separados em grupos (Tabela 7):

Tabela 7: Separação de guanidinas quanto ao número de substituintes

Alquilguanidina	n° substituintes	obs.
MTBD (13)	5	cíclica
PMG (19)	5	acíclica
TMBG (20)	5	acíclica
TMOG (21)	5	acíclica
TBD (7)	4	cíclica
TMG (8)	4	acíclica
DCPG (18)	4	acíclica
DCOG (16)	3	acíclica
TCG (17)	3	acíclica
DPG (14)	2	acíclica
G (12)	0	acíclica

Inicialmente, testamos a atividade catalítica de 8 dos 11 compostos listados na tabela acima, a saber, MTBD, PMG, TBD, TMG, DCPG, DCOG, DPG e G.

Os gráficos das Figuras 47 e 48 mostram a conversão do óleo de colza em função do tempo, utilizando-se 1 e 2 mol% de catalisador, respectivamente, na presença de cada um desses 8 catalisadores.

Observa-se que, para os catalisadores mais reativos (7 e 13), as velocidades de reação utilizando-se 2 mol% de catalisador, são bastante similares àsquelas observadas com 1 mol%. Entretanto, as guanidinas menos eficientes (19, 21, 18, 8 e 12) produzem um forte aumento na conversão do óleo de colza, quando a concentração de catalisador é incrementada para 2 ou 3 mol% (Tabela 8). Porém, mesmo a concentrações maiores, nenhuma das guanidinas testadas se mostrou mais ativa que TBD (7).

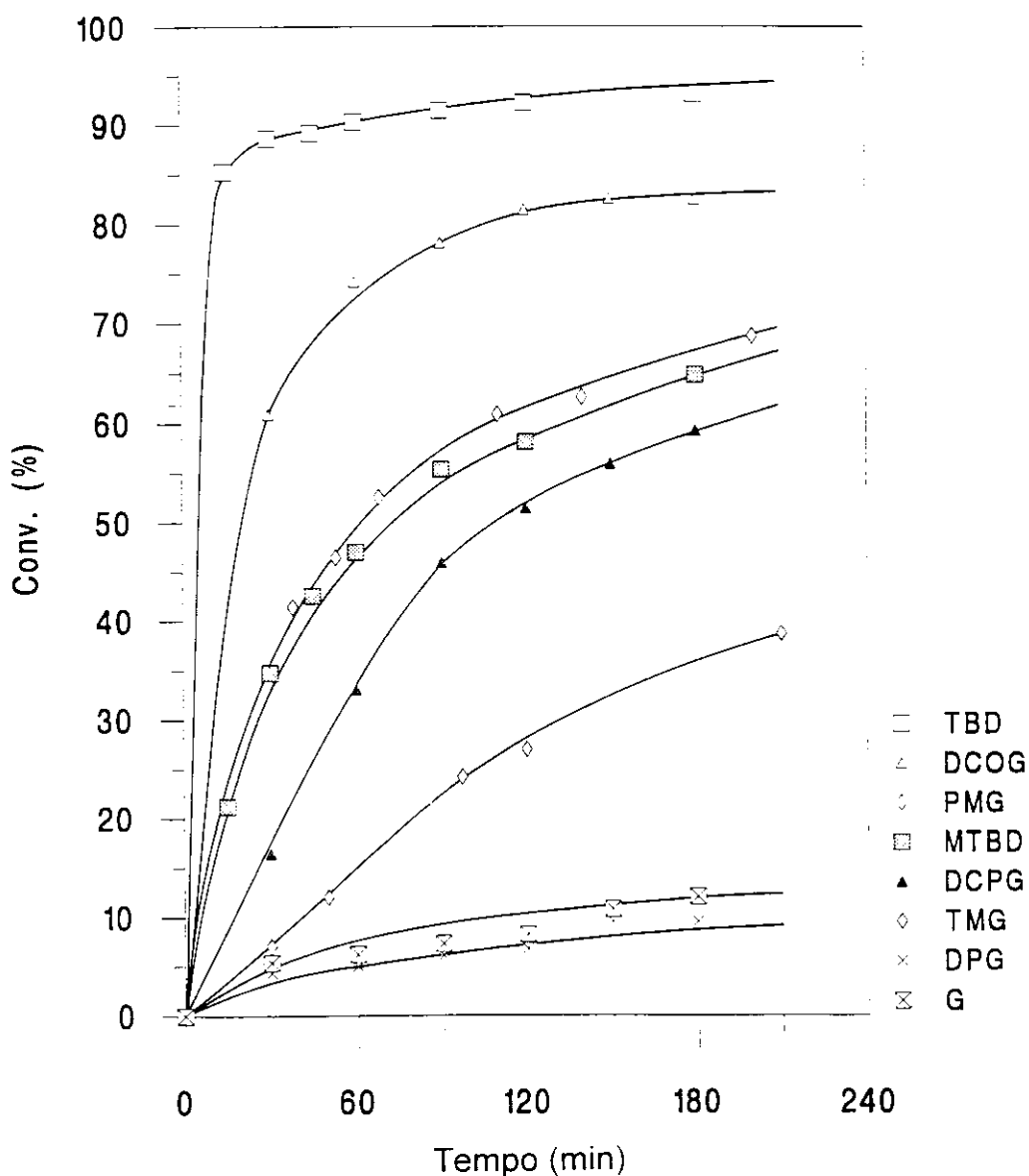


Figura 47: Conversão do óleo de colza em função do tempo. Atividade catalítica de diversas alquilguanidinas. Condições: 10g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 mol % de catalisador; 70°C.

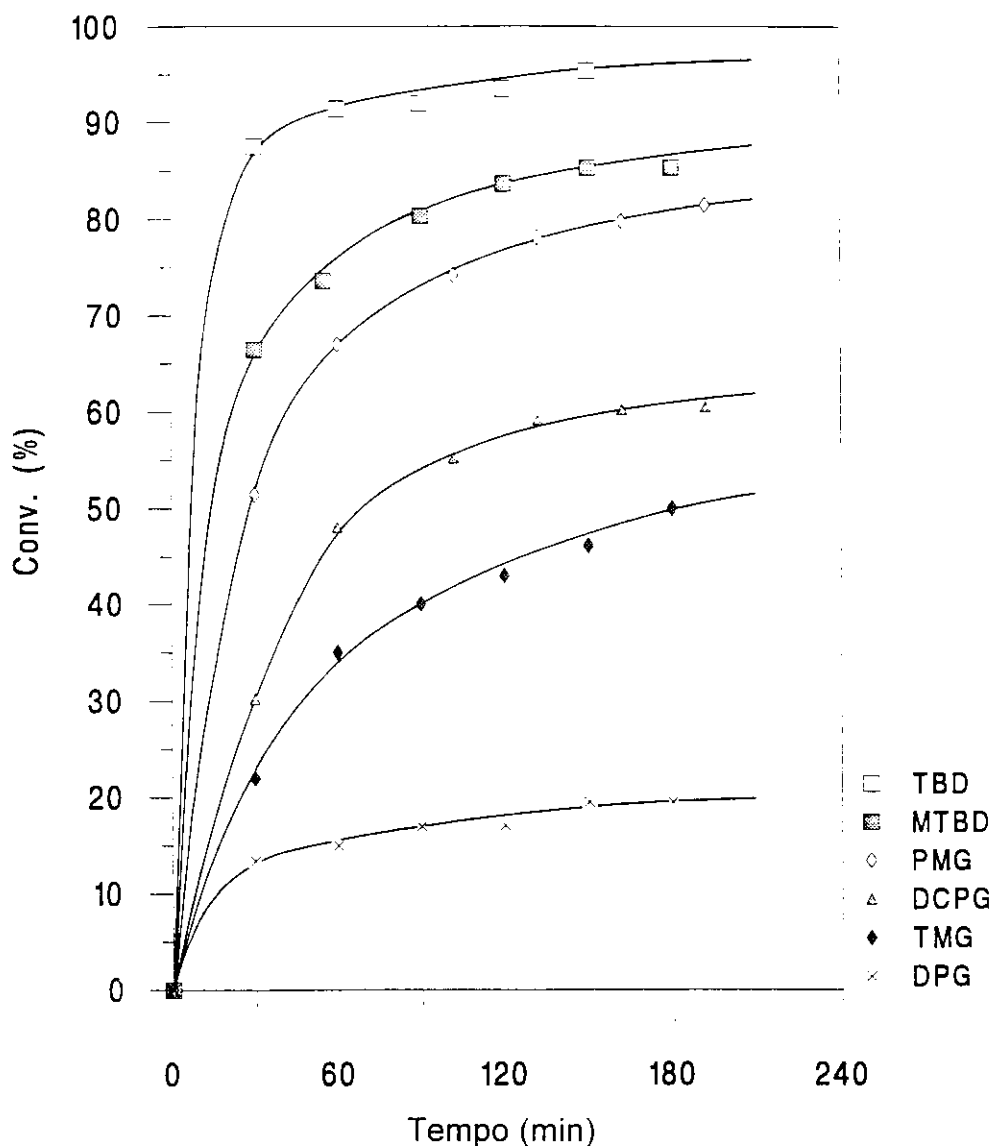


Figura 48: Conversão do óleo de colza em função do tempo. Atividade catalítica de diversas alquilguanidinas. Condições: 100g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 2 mol % de catalisador.

Tabela 8: Conversão do óleo de colza, após 1h de reação, utilizando-se diversas guanidinas.

catalisador	conversão (%)		
	1 mol %	2 mol%	3 mol%
TBD 7	90	91	93
DCOG 16	74	80	92
PMG 19	49	67	90
TMOG 21	20	66	87
DCPG 18	33	48	70
TMG 8	15	35	55
G 12	5	15	23

A ordem de atividade dos catalisadores, TBD (7) > MTBD (13) > PMG (19) > TMG (8), corresponde à ordem de suas basicidades relativas [71], as quais são consequência de efeitos inerentes às suas estruturas moleculares.

TBD possui estrutura rígida, na qual todos os átomos de nitrogênio tendem a se manter num mesmo plano, mesmo no sistema protonado (Figura 49). Há, portanto, uma

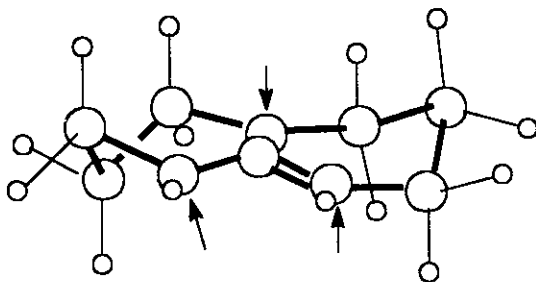


Figura 49: Representação tridimensional da estrutura molecular do TBD-H⁺, baseada em modelagem computacional [116]. Os elementos assinalados por setas, correspondem aos átomos de nitrogênio coplanares.

ativa interação de orbitais, resultando numa perfeita dispersão da carga positiva. Observa-se, também, que duas das três formas canônicas possíveis são exatamente iguais (Figura 50), fato que contribui consideravelmente para o aumento da energia de ressonância.

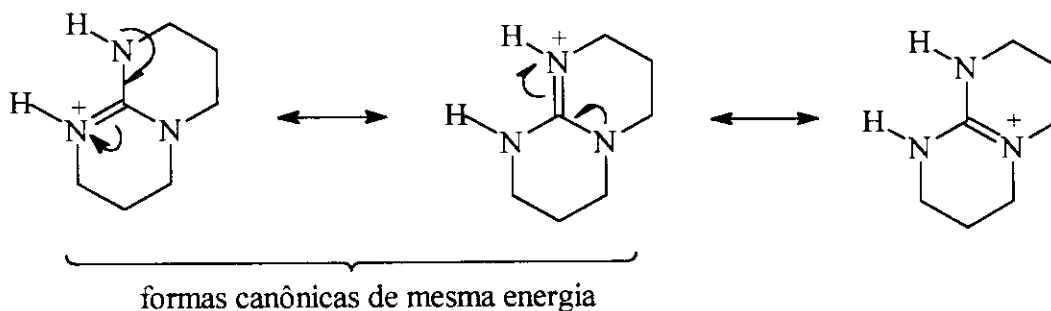


Figura 50: Formas canônicas do cátion TBD-H⁺.

Já no caso do MTBD, o grupo CH₃- na posição 7 faz com que haja uma ligeira distorção dessa coplanaridade, devido à interação repulsiva ilustrada na Figura 51.

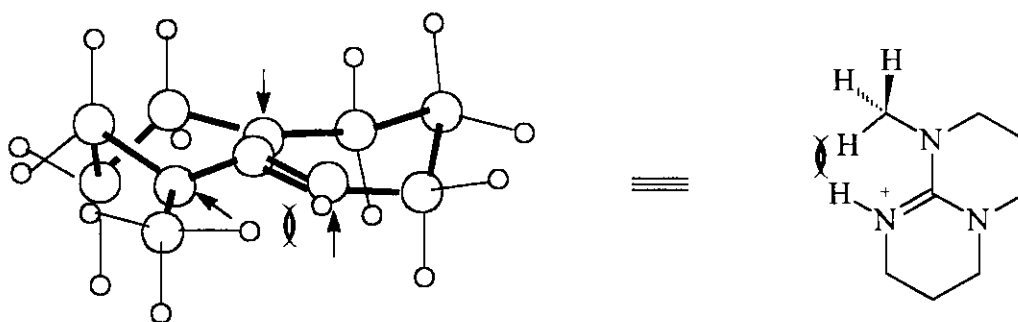


Figura 51: A interação repulsiva entre os hidrogênios metílicos da posição 7, com o hidrogênio 1, promove uma ligeira torção da coplanaridade dos átomos de nitrogênio.

Além disso, todas as formas canônicas do sistema MTBD-H⁺ possuem energias diferentes (Figura 52), o que, em comparação ao sistema TBD-H⁺, o torna menos estável.

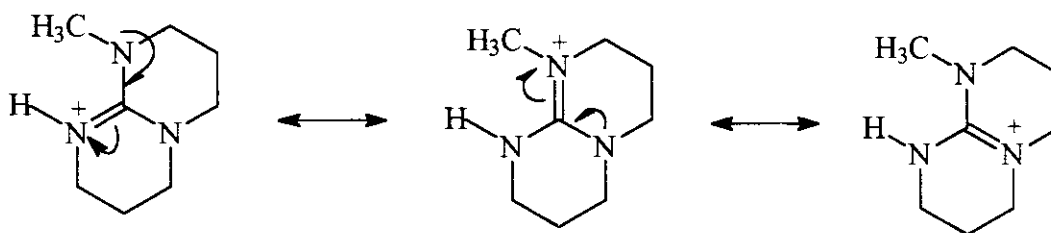


Figura 52: Formas canônicas do sistema MTBD-H⁺

A estrutura molecular de PMG (19), apesar de acíclica, é muito similar a do MTBD (ambos possuem o mesmo número de substituintes, distribuídos da mesma maneira), o que sugere uma mesma basicidade intrínseca, conseqüentemente, um mesmo desempenho catalítico. De fato, como pudemos observar nos gráficos das Figuras 47 e 48, os comportamentos catalíticos de PMG e MTBD foram muito parecidos. Houve, no entanto, uma ligeira vantagem para MTBD, o que pode ser explicado, mais uma vez, pelos efeitos de sua estrutura cíclica.

Comparando-se as estruturas de TMG e DCPG, podemos observar que ambos compostos são tetra-substituídos. Se apenas o número de substituintes alquila determinasse a basicidade dessas guanidinas acíclicas, os dois compostos deveriam apresentar o mesmo comportamento catalítico. Entretanto, isto não foi observado.

Aqui, a diferença de reatividade dessas bases pode ser explicada pelos respectivos padrões de substituição, analisando-se os sistemas protonados.

Em TMG-H⁺, o sistema 1,1,3,3- dá origem a três formas de ressonância sendo que, uma delas, não há estabilização da carga positiva por efeito indutivo +I dos substituintes alquila (Figura 53).

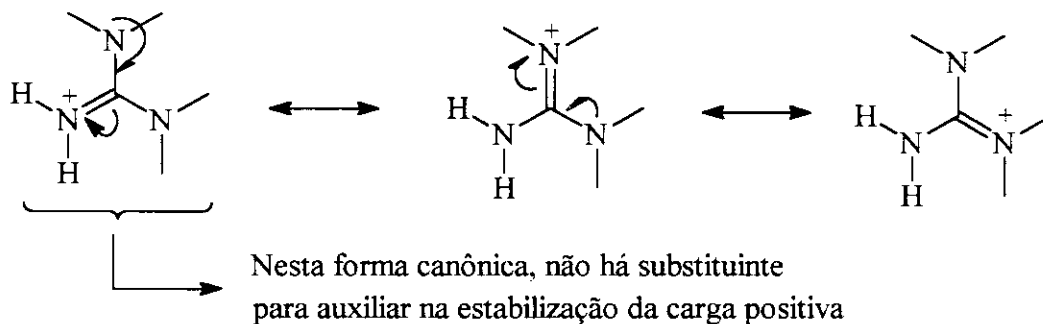


Figura 53: Formas canônicas para TMG-H⁺

Em DCPG-H⁺, o efeito indutivo estabilizante está presente em todas as formas canônicas (Figura 54), tornando esse cátion mais estabilizado que TMG-H⁺.

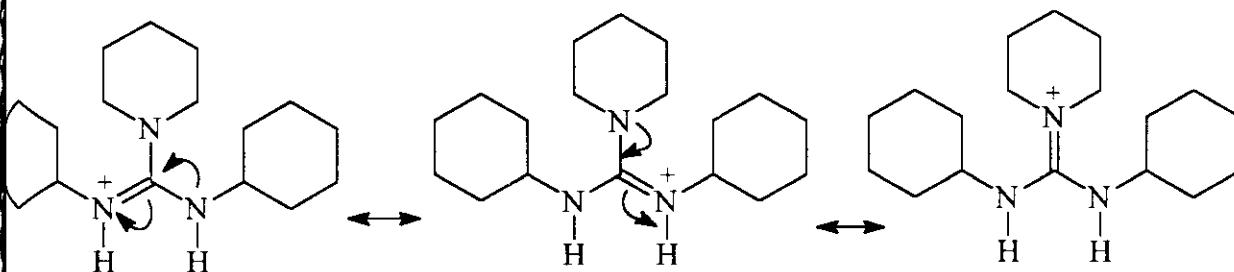
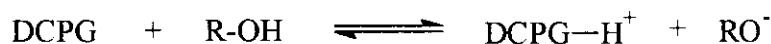
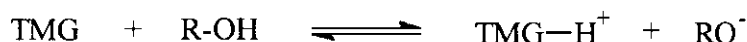


Figura 54: Formas canônicas para DCPG-H⁺

Como consequência, o equilíbrio



está mais deslocado para a direita que no caso de



Quando comparados a PMG, observamos que TMG e DCPG são menos ativos. Essa menor atividade pode ser explicada pelo número de substituintes alquila presentes: PMG, 5;

TMG e DCPG, 4. Assim sendo, seus respectivos cátions (TMG-H⁺ e DCOG-H⁺) tendem a ser menos estáveis que PMG-H⁺; conseqüentemente, TMG e DCPG são menos básicos que PMG, portanto, menos ativos na catálise.

Com relação a DCOG (16), a princípio, acreditávamos que sua excelente atividade catalítica era devida à presença do substituinte n-octil, que atuaria como um agente lipofílico, compatibilizando melhor o catalisador e o óleo vegetal. Entretanto, essa hipótese não é correta, já que PMG (19) e TMOG (21) apresentaram, praticamente, a mesma atividade catalítica quando utilizados na proporção de 2 e 3 mol% (Tabela 8).

Para confirmação da existência ou não de um "efeito lipofílico", fez-se uma análise do comportamento catalítico da série homóloga PMG (19), TMBG (20) e TMOG (21), utilizando-se 2 mol% de catalisador (Tabela 9).

Tabela 9: Conversão do óleo de colza em função do tempo, empregando-se 2 mol% de catalisador. Análise do comportamento catalítico da série homóloga PMG, TMBG e TMOG.

catalisador	tempo (min)					
	30	60	90	150	180	240
PMG 19	51%	67%	73%	77%	79%	-
TMBG 20	48%	62%	69%	73%	78%	85%
TMOG 21	51%	66%	77%	81%	87%	87%

Observa-se que a atividade e eficiência catalítica desses compostos permanecem na mesma ordem de grandeza, mesmo aumentando-se o tamanho do substituinte alquil de metil n-octil.

A atividade de DCOG (16) é, portanto, devida à sua elevada basicidade, conferida pelo respectivo padrão de substituição. Os três substituintes alquila, distribuídos pelas posições 1, 2 e 3, permitem que os três átomos de nitrogênio do respectivo cátion guanidínio sejam, praticamente, equivalentes. Assim sendo, há um aumento da energia de ressonância do cátion, tornando o sistema bastante estável. Esse raciocínio ganha respaldo quando se analisa os trabalhos de Angyal e Warburton [117], sobre a basicidade de diversas guanidinas metiladas; constataram que, dentre uma extensa série de compostos (mono-, di-,

e tetra-substituídos, com os mais diversificados padrões de substituição), a 1,2,3-trimetilguanidina apresentava o maior valor de pKa. A partir dessa consideração, investigamos a performance de uma guanidina igualmente substituída nas posições 1, 2 e 3, TCG (17).

A 1 mol%, a atividade catalítica de TCG (11) aproxima-se daquela observada com DCOG (16), embora um pouco inferior (Tabela 10).

Tabela 10: Conversão do óleo de colza em função do tempo, utilizando-se DCOG e TCG. Condições: 8,00g (27,2 mmol) de óleo de colza, 2,00g (62,5 mmol) de metanol e 1 ou 2 mol % de catalisador.

catalisador (mol %)	tempo (min)					
	30	60	90	120	150	180
TBD (7) 1%	89%	90%	91%	92%	93%	93%
DCOG (16) 1%	61%	74%	78%	81%	82%	82%
TCG (17) 1%	60%	64%	70%	72%	74%	76%
TCG (17) 2%	-	91%	-	93%	-	93%

A 2 mol%, as porcentagens de conversão observadas com TCG (17) são muito similares àsquelas obtidas com 1 mol% de TBD (7, catalisador mais ativo), confirmando que o padrão de substituição é responsável pela boa atividade catalítica observada.

As baixas atividades e eficiências catalíticas observadas para G, 12, e DPG, 14, (gráficos das Figuras 47 e 48) podem ser atribuídas à ausência de substituintes doadores de densidade eletrônica nesses compostos.

5. Guanidinas heterogeneizadas em matrizes poliméricas

Como vimos nos itens 3 e 4, as guanidinas, em fase homogênea, apresentam-se como excelentes catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais; são capazes de fornecer elevados rendimentos em ésteres metílicos, mesmo quando aplicadas em baixas concentrações molares, com a grande vantagem de não apresentarem qualquer tipo de inconveniente operacional. Suas atividades catalíticas decorrem de suas elevadas basicidades intrínsecas, as quais são consequência direta de características estruturais peculiares.

Neste item, discutiremos o comportamento de algumas guanidinas heterogeneizadas em poliestireno, procurando fazer comparações com os sistemas homogêneos análogos.

As guanidinas foram heterogeneizadas em quatro tipos de suporte, a saber:

- a) poli(estireno / 2% DVB) clorometilado com 1 meq Cl/g;
- b) poli(estireno / 2% DVB) clorometilado com 4,15 meq Cl/g;
- c) poli(estireno / 10% DVB) clorometilado com 4,4 meq Cl/g;
- d) poliestireno linear, modificado com 1,6-di-bromo-hexano.

Os poliestirenos clorometilados diferem, basicamente, no grau de reticulação com DVB, havendo polímeros tipo gel ("a" e "b") e macroporoso ("c"), e no conteúdo de Cl (elemento a ser substituído pela função guanidina).

Os poliestirenos tipo gel, os quais apresentam baixo grau de reticulação com DVB, possuem a propriedade de entumecer quando em presença de solventes como dioxano, clorofórmio, THF, benzeno e DMF; sua estrutura microporosa permite que as transformações químicas dos grupos funcionais, presentes na cadeia polimérica, ocorram somente em condições nas quais o suporte se mantém no estado entumecido. Já os poliestirenos macroporosos, independentemente do tipo de solvente, não entumecem de maneira considerável; suas regiões internas, altamente solvatadas, estão sempre disponíveis ao acesso de reagentes [101]. Essas características distintas

nos permitirão discernir qual desses tipos de suporte é mais adequado para proceder a ancoragem das guanidinas.

Poliestireno linear, modificado com 1,6-di-bromo-hexano, foi introduzido para se preparar suportes contendo um “braço-espaçante”, ou seja, suportes que permitam a introdução do catalisador numa posição distanciada da cadeia polimérica, aumentando a acessibilidade do substrato ao sítio catalítico.

As funções guanidina foram introduzidas nos suportes poliméricos através de reações de substituição nucleofílica (preparação dos catalisadores **22**, **23**, **24**, **25**, **29** e **30**) ou através de funcionalizações sucessivas (preparação dos catalisadores **28** e **32**), como mostrado nos esquemas das Figuras 29 e 30 (páginas 41 e 44, respectivamente).

Inicialmente, o grau de funcionalização dos polímeros preparados, determinado por análise elementar, foi confirmado por titulação ácido-base, de acordo com o procedimento descrito no item III.5, pg. 48. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos nessas duas análises.

Tabela 11: Análises elementares e determinação do grau de todos os polímeros sintetizados.

catalisador	análise elementar	teor de halogênio residual (meq/g)	conteúdo de base (meq/g)	
			análise elementar	titulação ácido-base
22	C 71,0% N 6,8% Cl 3,3%	0,93 (Cl)	1,62	0
23	C 71,0% N 8,3% Cl 3,1%	0,87 (Cl)	1,98	0
24	C 86,9% H 7,5% N 2,2% Cl 1,7%	0,50 (Cl)	0,51	0,49
25	C 88,0% H 7,4% N 3,8% Cl 0,3%	0,08 (Cl)	0,91	0,89
28	C 83,4% H 7,6% N 3,4% Br 3,3%	0,41 (Br)	0,61	0,59
29	C 84,5% H 7,0% N 1,2% Br 7,7%	0,96 (Br)	0,28	0,26
30	C 82,9% H 7,5% N 3,1% Br 3,1%	0,39 (Br)	0,74	0,75
32	C 86,8% H 7,3% N 2,6% Br 2,8%	0,35 (Br)	0,38	0,38

Os teores de guanidina heterogeneizada, para os diferentes tipos de polímero, foram sempre inferiores aos conteúdos originais de grupos funcionalizados. Para os polímeros **22** e **23** (preparados a partir de PS com mais de 4 meq Cl/g), os teores de

guanidina, calculados por análise elementar, mostraram que menos da metade dos átomos de cloro foram substituídos pela base, ao contrário do sugerido pelos respectivos valores de cloro residual; essa diferença pode ser atribuída à incorporação de iodeto, proveniente do KI utilizado para a ancoragem da TMG. Podemos observar, também, que a porcentagem de substituição obtida com PS tipo gel (preparação de **23**) foi 22% maior que aquela observada com o suporte macroporoso (preparação de **22**).

Entretanto, apesar dos altos valores de capacidade de guanidina, **22** e **23** não apresentaram propriedades básicas.

Devido às capacidades em Cl serem bastante elevadas nesses polímeros, os grupos $-CH_2Cl$ estão muito próximos uns dos outros. Assim sendo, a probabilidade de ocorrência de uma reação secundária entre a base suportada (que deve possuir basicidade superior à sua forma livre, devido ao maior número de substituintes alquila) e grupos $-CH_2Cl$ residuais, é considerável (Figura 55).

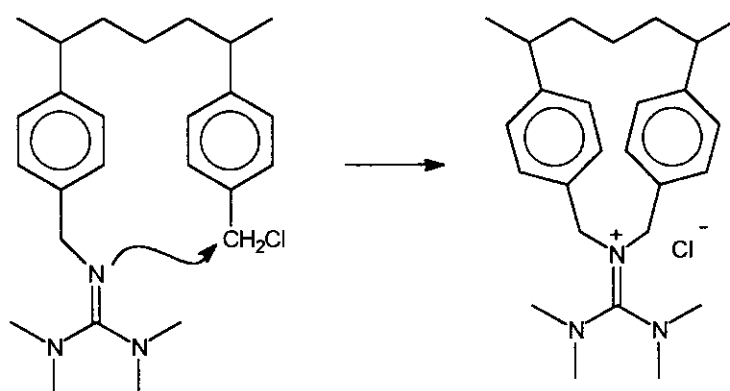


Figura 55: Reação de quaternização entre TMG ancorado, e grupos CH_2Cl residuais.

A verificação da ocorrência deste tipo de reação foi feita de acordo com a Figura 56. Através de reações de troca iônica, executadas de acordo com o procedimento descrito em III.4.1.1. (pg. 42), os íons Cl^- foram substituídos por íons Br^- . As capacidades em guanidina, antes e depois das lavagens com excesso de solução de metóxido de sódio e $NaBr$ 2 mol/L, mantiveram-se bastante próximas, como podemos observar pelos dados de análise elementar da Tabela 12.

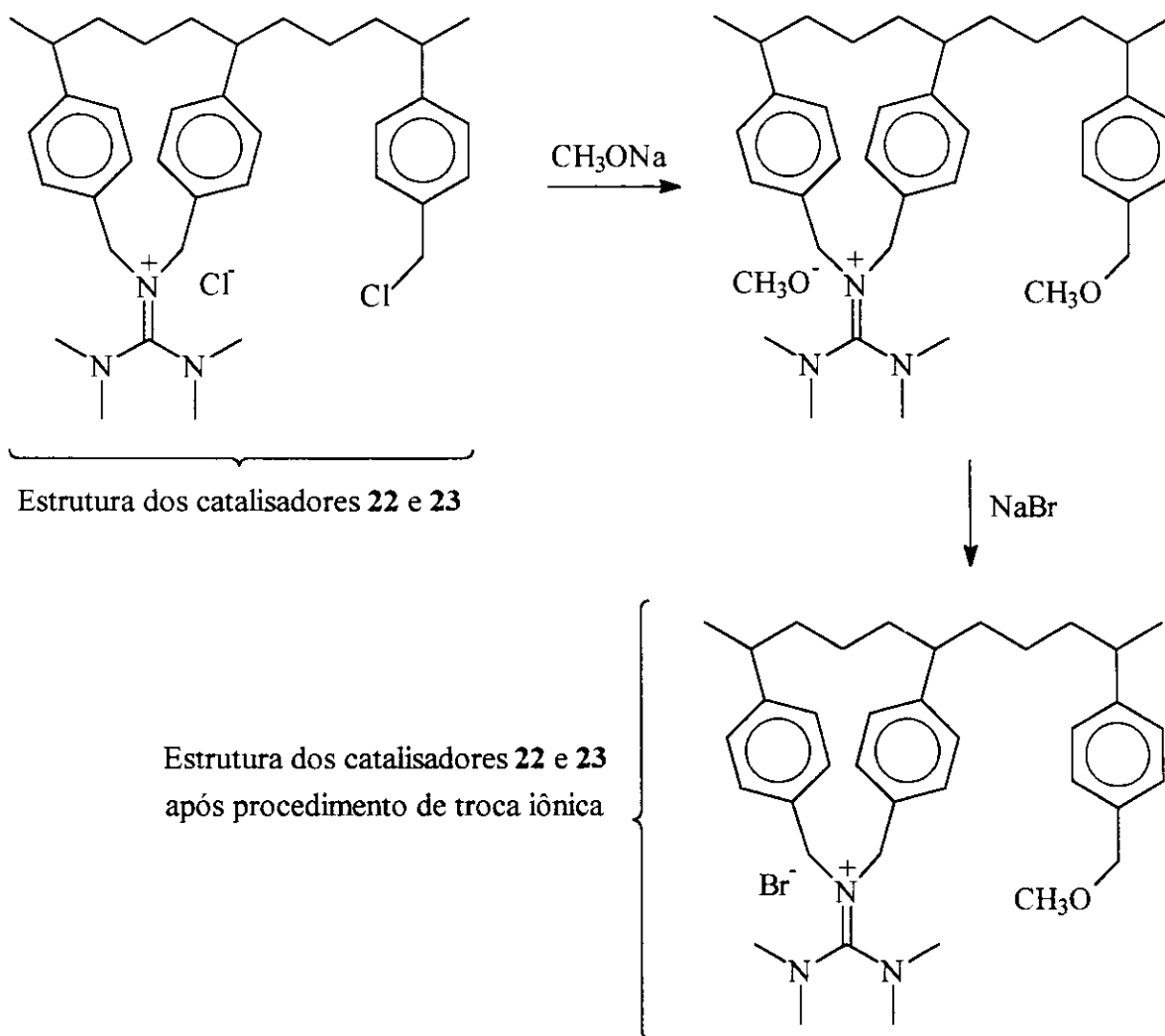


Figura 56: Reações de troca iônica entre íons Cl⁻ e Br⁻: verificação da ocorrência de reações de quaternização entre TMG ancorada e grupos -CH₂Cl residuais.

Tabela 12: Análises elementares e capacidades em guanidina para os polímeros 22 e 23, antes e depois das reações de troca iônica.

Polímero	Análises elementares	capacidade em guanidina (meq/g)	capacidade em bromo (meq/g)
22	após funcionalização C 71,0% N 6,8% Cl 3,3%	1,62	-
	após tratamento C 70,0% N 6,6% Cl 1,2% Br 12,0%	1,57	1,50
23	após funcionalização C 71,0% N 8,3% Cl 3,1%	1,98	-
	após tratamento C 65,5% N 7,7% Cl 0,89% Br 13,9%	1,83	1,74

Pelas relações de capacidade de Br⁻ e guanidina, estimou-se a porcentagem de quaternização da base suportada (o conteúdo de Br⁻ introduzido no polímero foi relacionado com a presença de sais de guanidina hexa-substituída [90]). Nos dois casos (para os polímeros **22** e **23**), a reação de quaternização atingiu mais de 95% do total de guanidina ancorada, eliminando, praticamente, as propriedades básicas dos polímeros.

Entretanto, fazendo-se a ancoragem de TMG (**8**) em poli(estireno/DVB) clorometilado com baixo teor de cloro (1 meq Cl/g), obtém-se o polímero **24**, com 51% de substituição, cuja atividade catalítica está representada na Figura 57. Esse polímero básico permite a obtenção de 60% em ésteres metílicos em apenas 1 h de reação, quando aplicado na proporção de 5 mol%. Após 3 h, a conversão do óleo vegetal para ésteres metílicos alcança a marca de 89%. Em concentrações mais baixas (1 ou 3 mol%), **24** fornece conversões moderadas (10 e 42%, respectivamente, após 1 h de reação), mesmo se o excesso de álcool é 6,9 vezes maior (em relação aos grupos esterificados do óleo vegetal).

Empregou-se excesso de álcool para permitir uma melhor penetração da mistura óleo/metanol pelas cavidades do polímero (onde se encontram as bases heterogeneizadas), através do abaixamento de sua viscosidade. Além disso, quantidades maiores de álcool favorecem um aumento de seu gradiente de concentração, próximo à cadeia polimérica, já que esta apresenta forte caráter hidrofóbico.

Por similaridade estrutural, os catalisadores **24** e **29** podem ser considerados polímeros orgânicos contendo moléculas de PMG (**19**) ligadas à cadeia polimérica (Figura 57). Desta forma, suas atividades catalíticas podem ser comparadas àquela observada para o análogo homogêneo. Como se observa no gráfico da Figura 57, PMG (a 3 mol%), em fase homogênea, produz 90% em ésteres metílicos em apenas 1 h de reação, ou seja, apresenta frequência de *turnover* de 30 h⁻¹. O polímero **24**, porém, é menos ativo, mesmo a 5 mol%, apresentando uma frequência de *turnover* de apenas 12 h⁻¹.

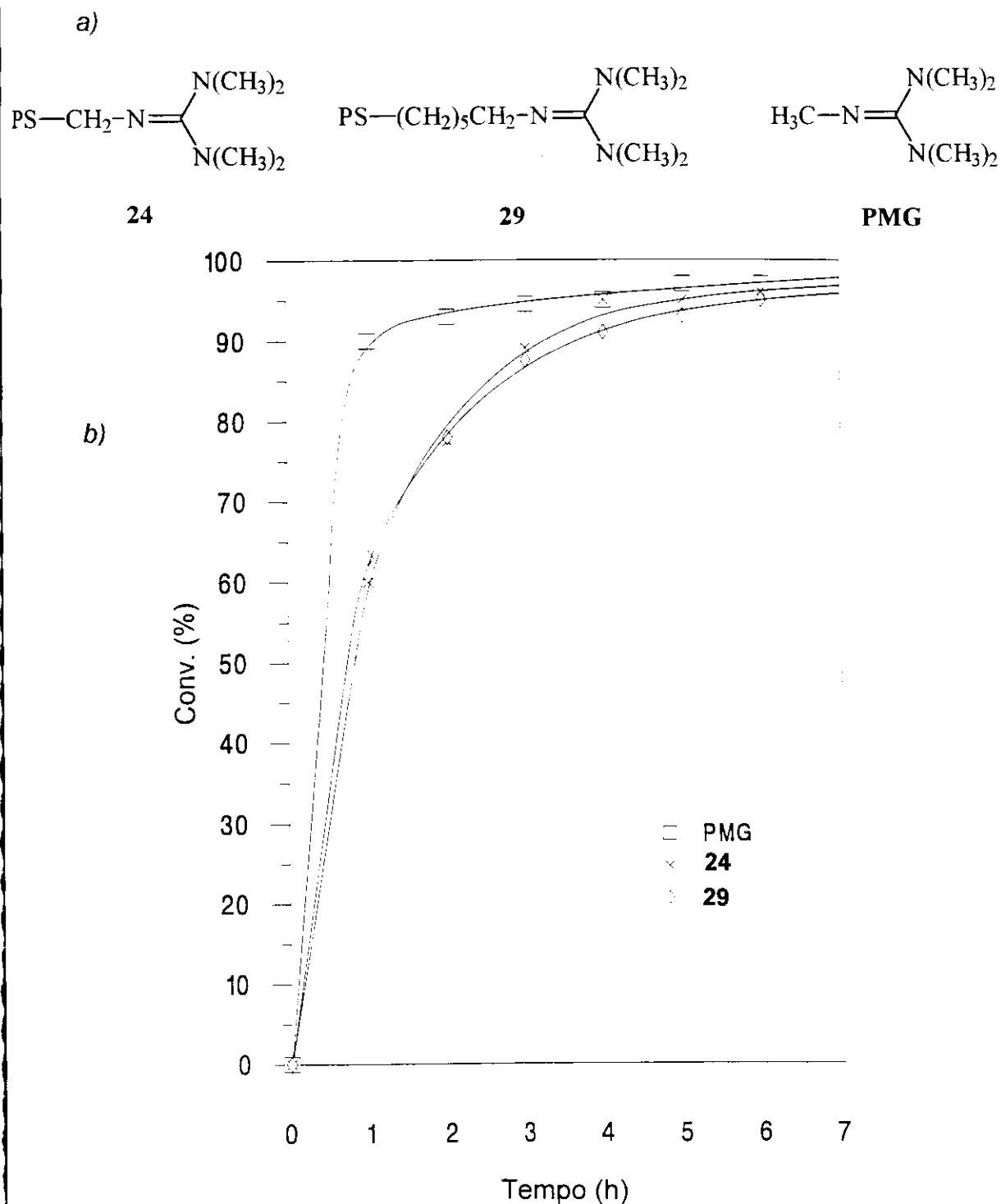


Figura 57: a) Similaridades estruturais entre os catalisadores **24**, **29** e **PMG**. b) Conversão de óleo de soja em função do tempo. Condições: Em fase homogênea, utilizando **PMG** (**19**): 1 eq de óleo de soja, 2,3 eq. de metanol e 3 mol% de catalisador a 70°C; Usando **24** e **29**: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C

A introdução de um "braço-espaçante", distanciando o catalisador da cadeia polimérica (Figura 58), não aumenta a atividade catalítica da base suportada visto que **29** apresentou, praticamente, a mesma atividade de **24** (freq. de *turnover* de 12 h^{-1} , Figura 57). Após 5 h de reação, as eficiências catalíticas de **24** e **29** são comparáveis àquela observada com 3 mol% de PMG (**19**) em fase homogênea, produzindo mais de 90% de ésteres metílicos; isto demonstra que os catalisadores **24** e **29** são menos ativos, porém, bastante eficientes.

Da mesma forma, podemos comparar as atividades catalíticas dos polímeros **25** e **30**, produzidos com 91 e 55% de substituição, respectivamente, com a do análogo homogêneo, MTBD (**13**). As respectivas estruturas moleculares estão apresentadas na Figura 58.

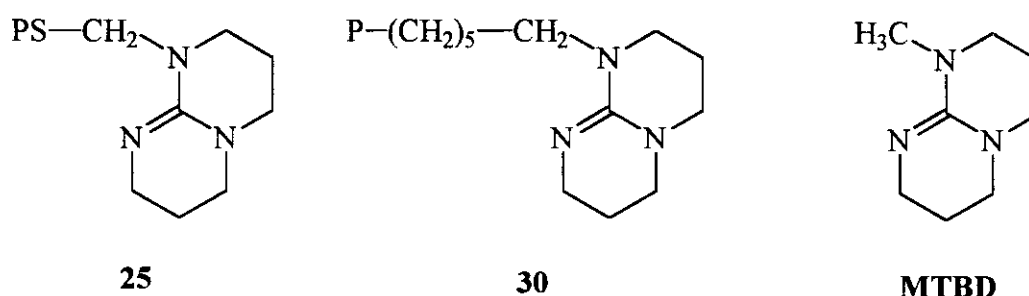


Figura 58: Comparação entre as estruturas moleculares de **25**, **30** e MTBD (**13**).

Em fase homogênea, MTBD (a 3 mol%) apresenta uma excelente atividade catalítica, fornecendo mais de 90% em ésteres metílicos em apenas 1 h de reação (frequência de *turnover* de 31 h^{-1}). O polímero **25**, porém, mesmo a 5 mol%, é menos ativo, apresentando uma frequência de *turnover* de 15 h^{-1} . Entretanto, após 3 h de reação, a conversão obtida com **25** é a mesma que aquela observada com MTBD (**13**) em fase homogênea, ou seja, mais de 96% em ésteres metílicos, indicando eficiência catalítica similar (Figura 59).

Mais uma vez, a introdução de um "braço-espaçante" não melhora a atividade catalítica da base suportada visto que **30** apresentou uma frequência de *turnover* de

apenas 13 h^{-1} , contra 15 h^{-1} obtida com o catalisador **25**. A eficiência catalítica de **30** também se mostrou inferior pois, após 3 h de reação, forneceu apenas 80% em ésteres metílicos.

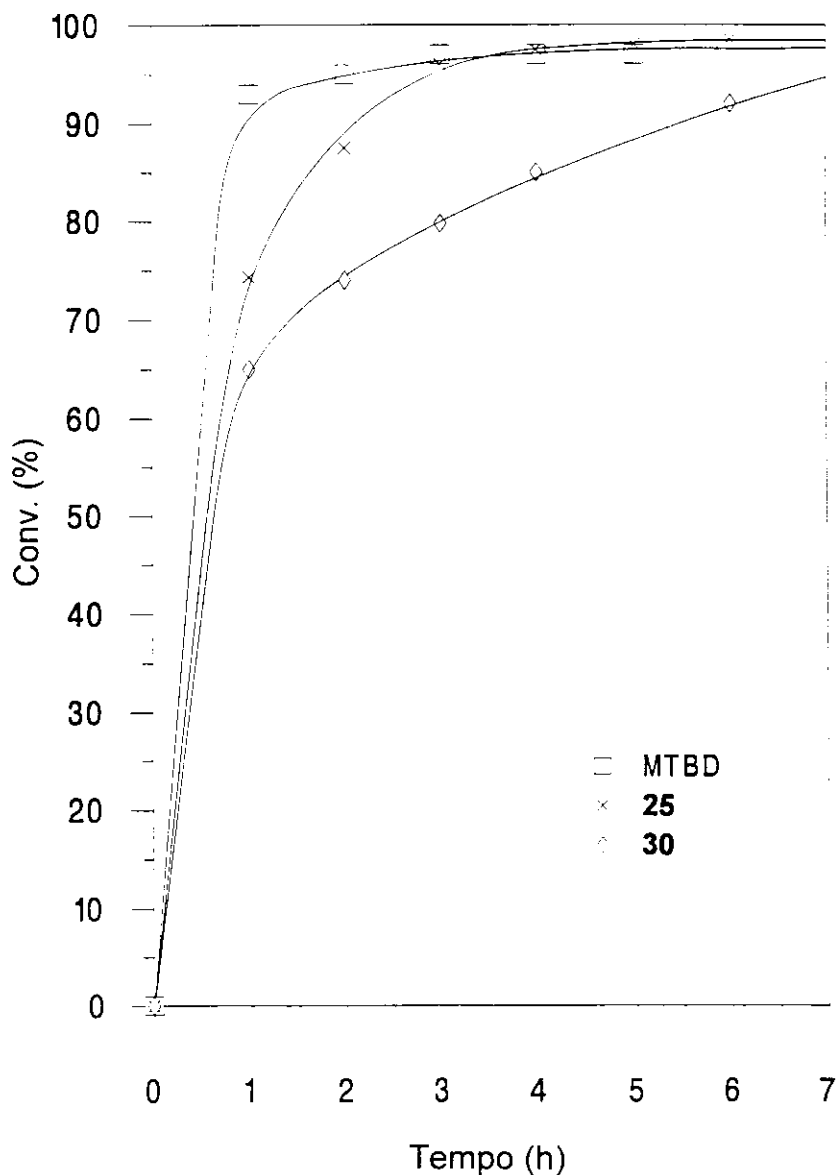


Figura 59: Conversão de óleo de soja em função do tempo. Condições: Em fase homogênea, utilizando MTBD (**13**): 1 eq de óleo de soja, 2,3 eq. de metanol e 3 mol% de catalisador a 70°C ; Usando **25** e **30**: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C .

A comparação das atividades catalíticas de **28**, **32** e DCOG (Figura 60) estão apresentadas no gráfico da Figura 61:

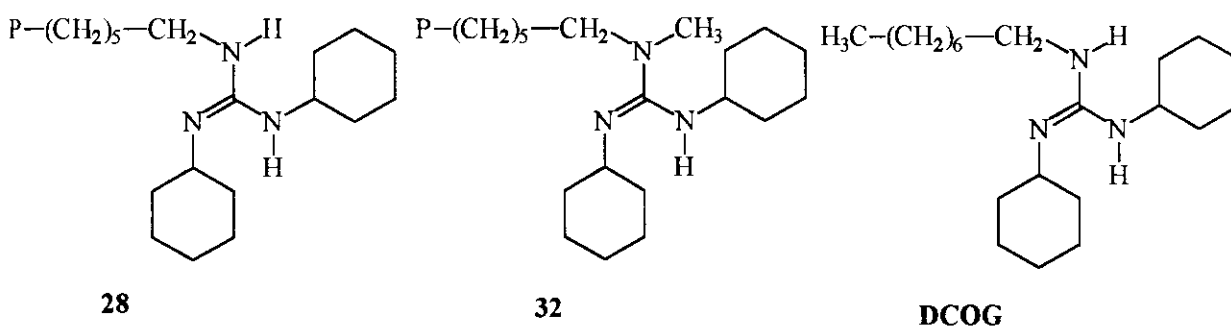
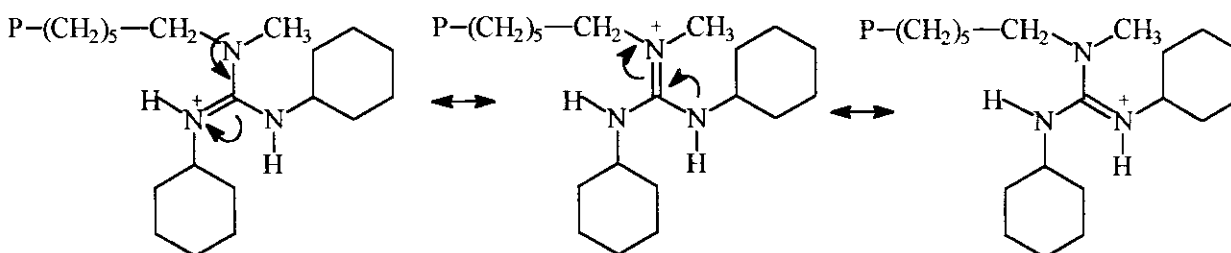


Figura 60: Estruturas moleculares dos catalisadores **28**, **32** e DCOG (16)

DCOG, em fase homogênea, a 3 mol%, apresenta uma frequência de *turnover* de 31h^{-1} (medida após 60 min de reação), enquanto que **28** e **32**, a 5 mol%, somente 15h^{-1} e 14h^{-1} , respectivamente. Entretanto, os polímeros **28** e **32** são bastante eficientes, fornecendo mais de 80% em ésteres metílicos, após 3 h de reação. Após 5 h, as conversões atingem 91%.

A menor atividade de **32**, com relação a **28**, deve-se à presença do grupo CH_3 no nitrogênio 1. A princípio, a introdução de um novo grupamento alquila deveria aumentar a basicidade da guanidina ancorada, por se tratar de uma incrementação de seu grau de substituição; porém, esse substituinte adicional diminui a equivalência dos três átomos de nitrogênio, tornando-a menos básica devido à redução da energia de ressonância do respectivo íon guanidínio:



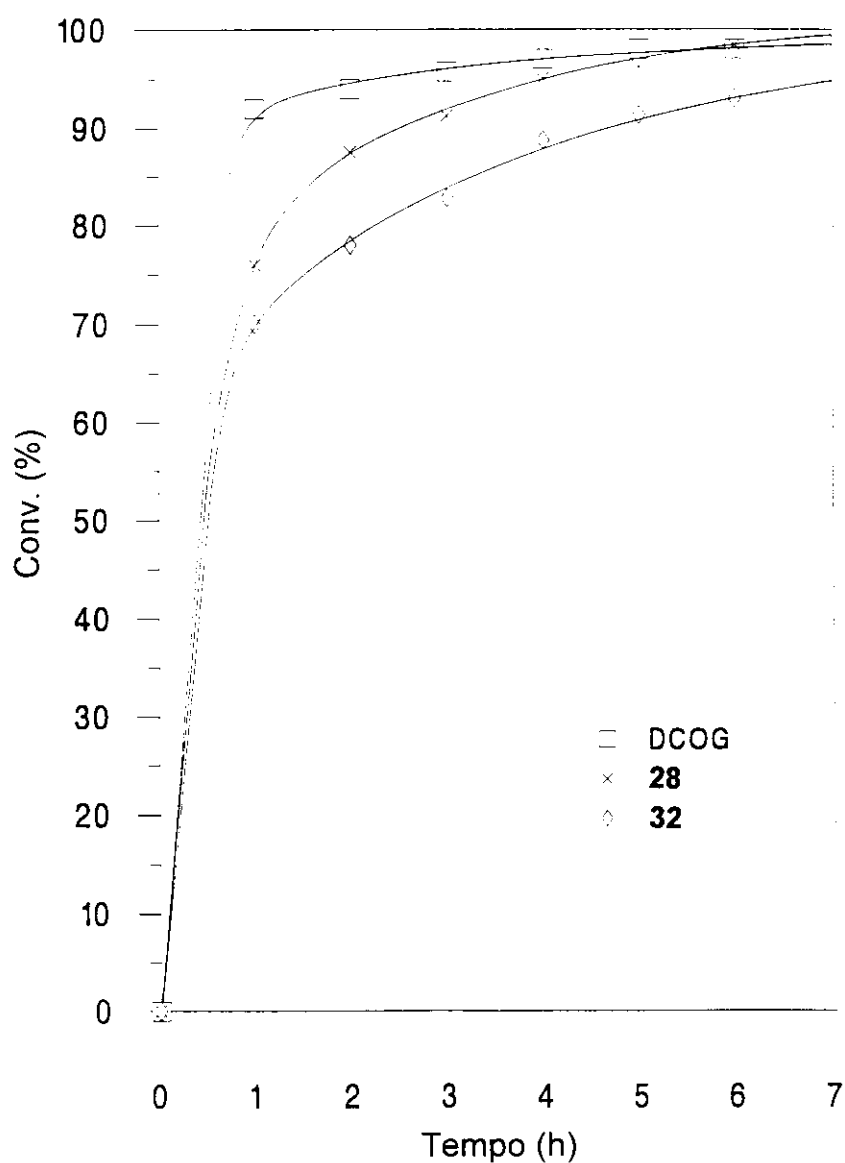


Figura 61: Conversão de óleo de soja em função do tempo. Condições: Em fase homogênea, utilizando DCOG (16): 1 eq de óleo de soja, 2,3 eq. de metanol e 3 mol% de catalisador a 70°C; Usando 28 e 32: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C.

Em todos os casos examinados até agora, verificou-se que os catalisadores heterogeneizados apresentaram-se menos ativos que os análogos homogêneos. De fato, ao introduzi-los em matrizes poliméricas, novos fatores são acrescentados ao sistema, os quais, indubitavelmente, influenciam as propriedades catalíticas das bases ancoradas.

As guanidinas, enquanto heterogeneizadas, situam-se dentro de cavidades poliméricas, as quais possuem caráter fortemente hidrofóbico. Desta forma, o contato com o metanol (que apresenta caráter hidrofílico) torna-se dificultado, mesmo quando ele é utilizado em excesso, diminuindo a atividade catalítica do sistema. Entretanto, esse não deve ser o único fator a ser considerado pois os catalisadores com “braço-espaçante”, o qual, a princípio, deveria diminuir esse efeito, mostraram-se menos ativos que os demais.

Possivelmente, no interior das cavidades poliméricas, devem ocorrer efeitos estéreo-eletrônicos⁷, como mudanças nos ângulos de ligação (devido ao impedimento estérico conferido pelas cadeias de poliestireno), que reduzem a basicidade intrínseca das guanidinas heterogeneizadas. Entretanto, é tarefa extremamente complexa apontar com exatidão quais são esses efeitos, ou mesmo dizer em qual dos polímeros (catalisadores) testados ele é mais pronunciado pois, como podemos observar na Tabela 13, suas atividades catalíticas foram muito similares:

Tabela 13: Frequências de *turnover* observadas com os catalisadores heterogeneizados, na transesterificação de óleo de soja com metanol: comparação de suas atividades catalíticas.

catalisador	frequências de <i>turnover</i> (h ⁻¹) ^a
24	12
25	15
28	15
29	13
30	13
32	14

^a medidas após 60 min. de reação.

⁷ Efeito estéreo-eletrônico refere-se a qualquer fator pelo qual as posições de orbitais influenciam o curso de uma reação [118].

Comparando-se a atividade das guanidinas heterogeneizadas mais ativas (25 e 28) com aquelas observadas utilizando-se outros polímeros básicos (Figura 62), como PS-DBU e PS-BEMP, podemos verificar que os primeiros possuem maior atividade e eficiência (Figura 63).

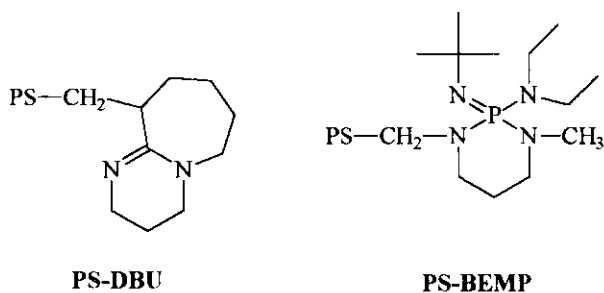


Figura 62: Estruturas moleculares de DBU e BEMP ligados a poli(estireno / 2% DVB) clorometilado.

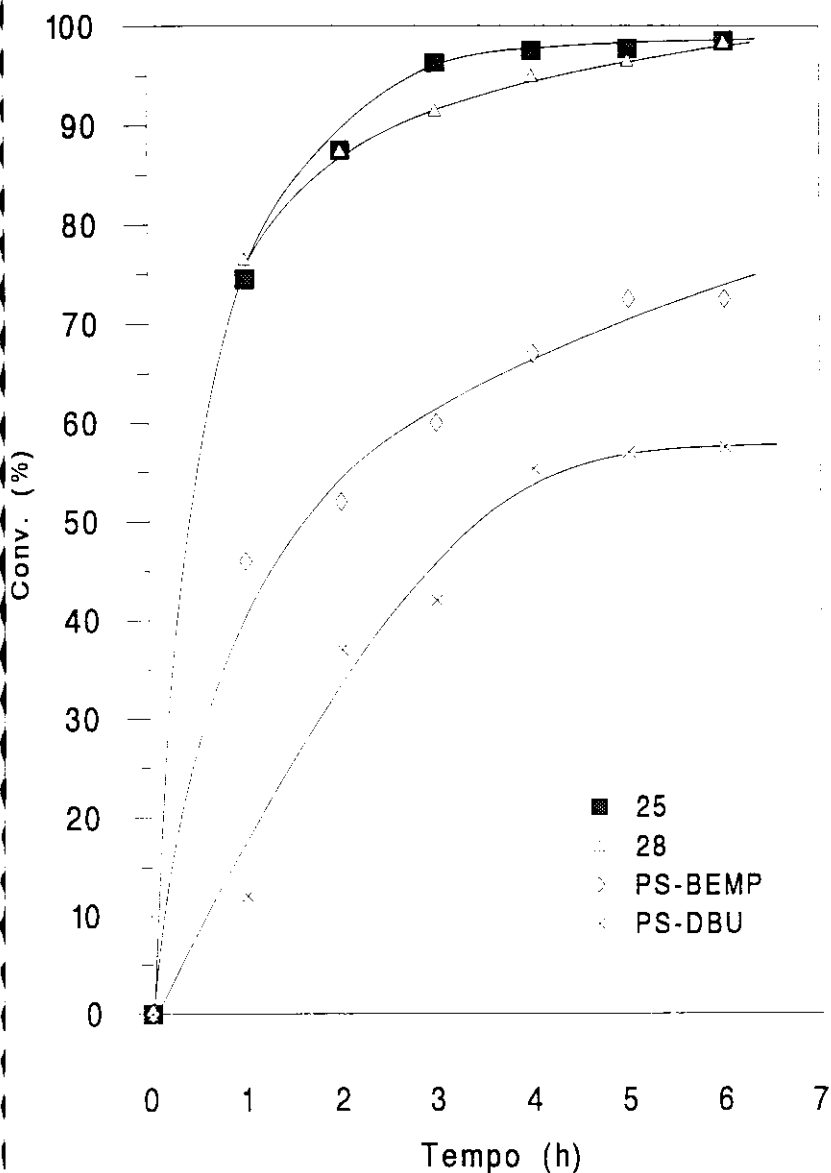


Figura 63: Conversão de óleo de soja em função do tempo, utilizando-se 25, 28, PS-BEMP ou PS-DBU. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base a 70°C.

Todos os polímeros básicos preparados podem ser reutilizados, após simples filtração e lavagens com solventes, mas perdem atividade catalítica. Para os polímeros **24** e **25**, a redução de atividade catalítica ocorre de maneira gradual, como mostram os gráficos das Figuras 64 e 65, respectivamente.

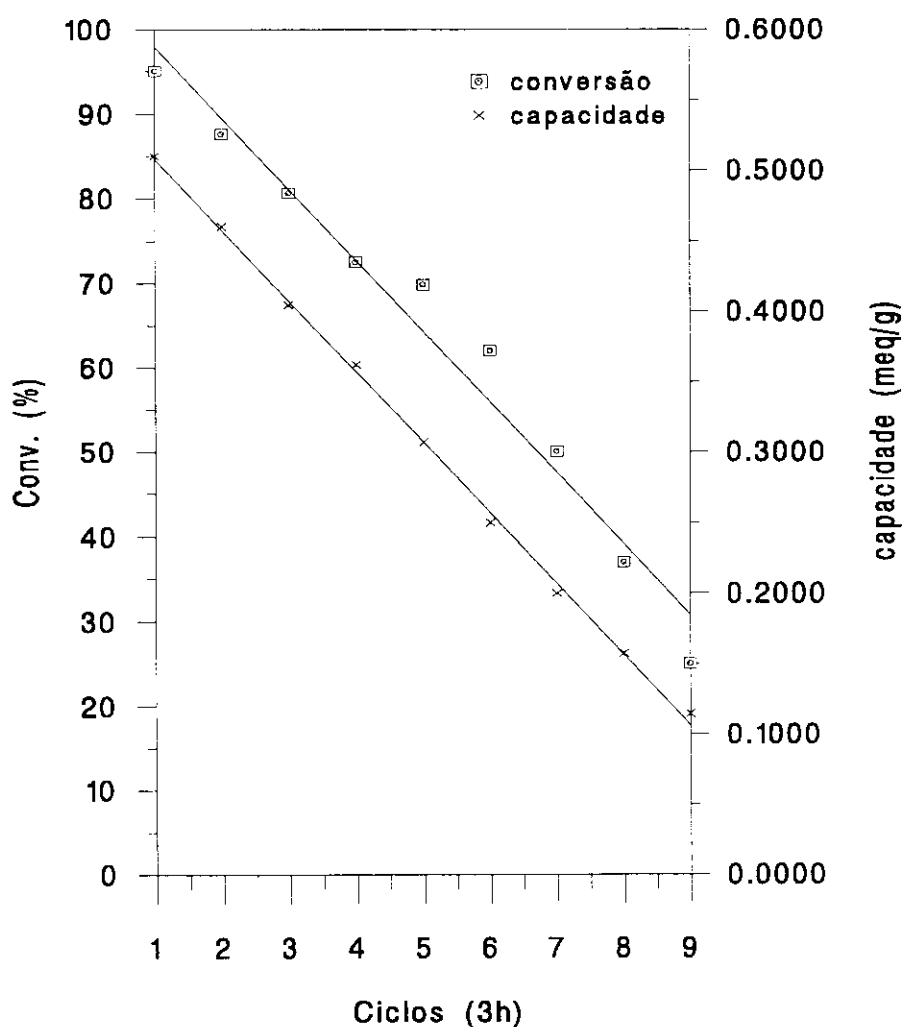


Figura 64: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de **24** em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C.

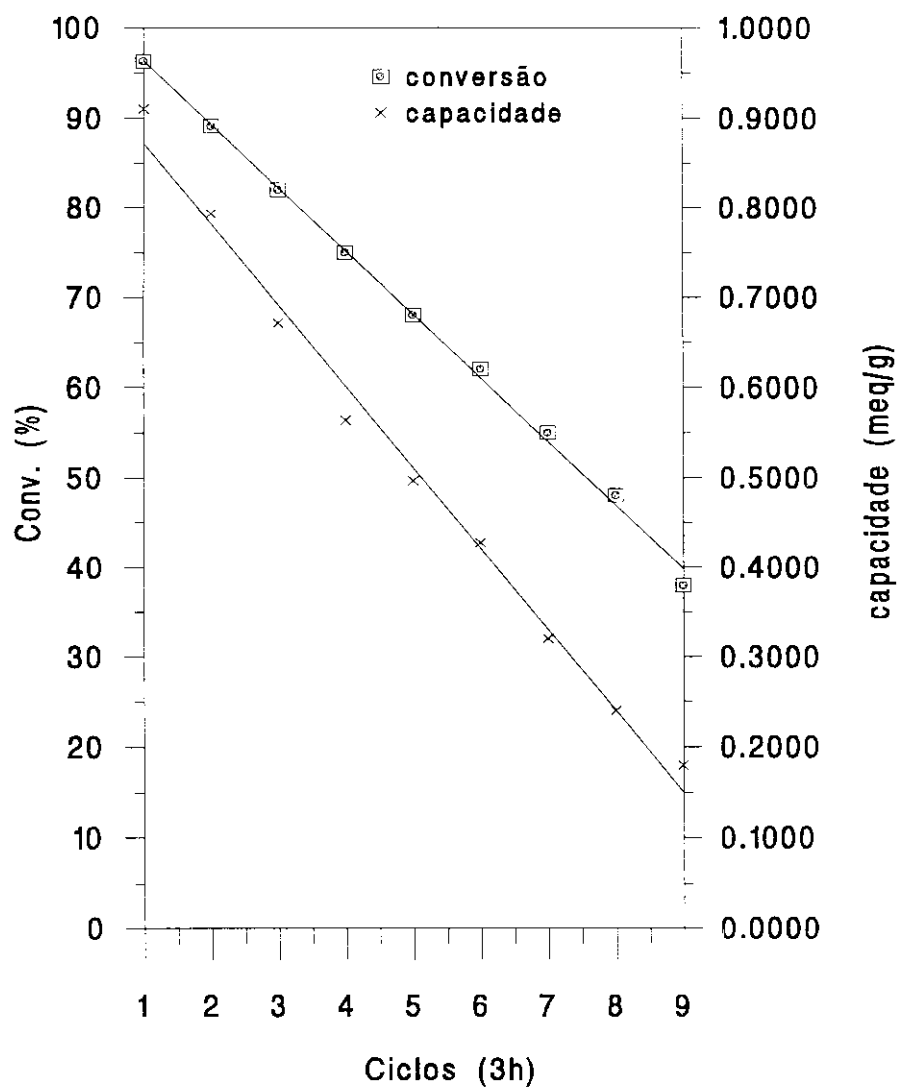


Figura 65: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 25 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C.

A perda de atividade catalítica é devido à lixiviação da base do polímero, fato comprovado pela redução progressiva do valor de capacidade em base (determinado por análise elementar).

A primeira etapa do processo de transesterificação envolve a reação ácido-base entre o catalisador suportado e o álcool. Após protonação da função guanidina, o átomo de carbono ao qual está ligada adquire considerável caráter eletrofílico, podendo interagir, portanto, com nucleófilos que estejam no meio reacional. Como existem grupos CH_3O^- presentes, sugere-se que a lixiviação proceda de acordo com o mecanismo da Figura 66, pelo qual esses ânions “deslocam” as guanidinas das matrizes poliméricas:

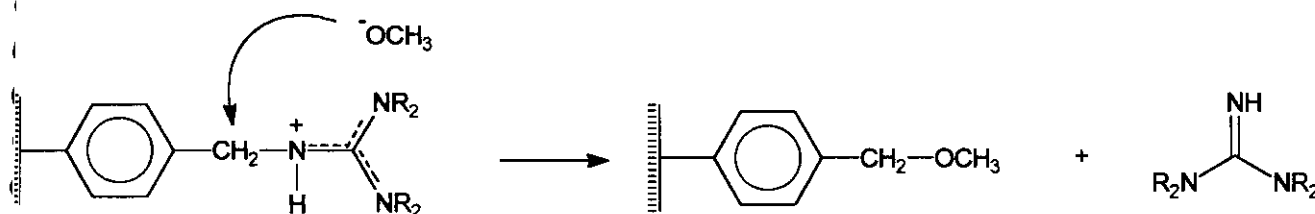


Figura 66: Mecanismo sugerido para a lixiviação das guanidinas dos suportes.

Entretanto, não obtivemos evidências espectrais, nem por infravermelho ou RMN de ^{13}C (estado sólido), que confirmem o mecanismo proposto.

Os polímeros **28**, **29**, **30** e **32**, entretanto, apresentam comportamento diferente com relação a **24** e **25**. Tipicamente, a redução no conteúdo de base suportada também ocorre de forma gradual, porém, um comportamento não-linear é observado com relação à atividade catalítica.

As reutilizações do polímero **28** estão representados no gráfico da Figura 67. Observa-se, em um primeiro ciclo de reação, que as conversões para ésteres metílicos são bem elevadas, porém, são reduzidas em mais de 50% já num segundo ciclo.

Uma titulação ácido-base desse polímero após o primeiro ciclo (3h) de transesterificação, acusou uma redução de basicidade de 66% (de 0,59 meq base/g, capacidade determinada por titulação antes do primeiro ciclo de reação, para 0,20 meq/g - ponto “separado” na Figura 67) enquanto a lixiviação foi de apenas 18,6% (de 0,61 meq/g para 0,50 meq/g - determinado por análise elementar). Isto sugere que 47,5% (0,28 meq) da

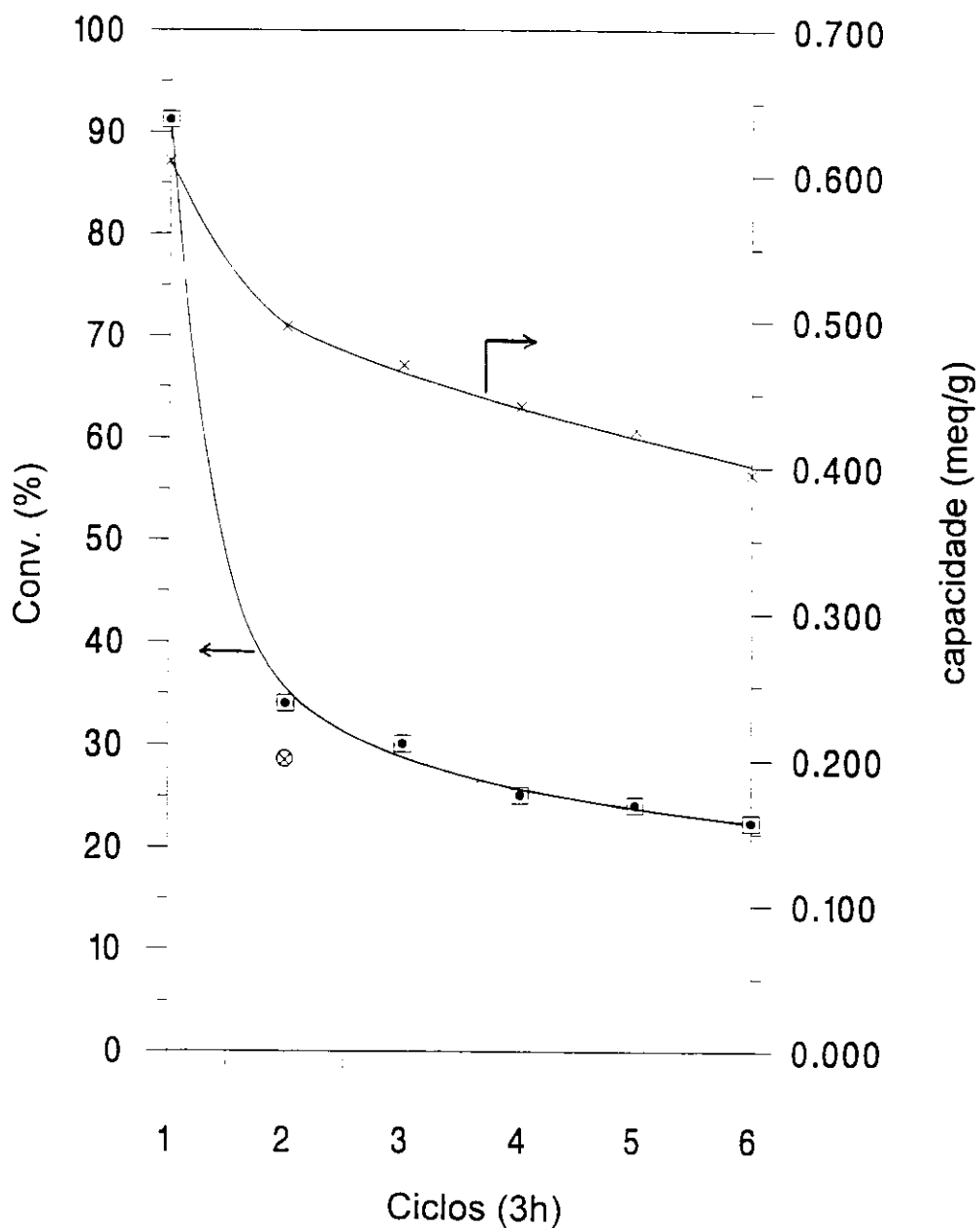


Figura 67: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de **28** em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. ⊗ capacidade determinada por titulação.

A base heterogeneizada foi convertida para sua forma inativa, por reação de quaternização com grupamentos P-(CH₂)₆Br residuais, como mostra a Figura 68.

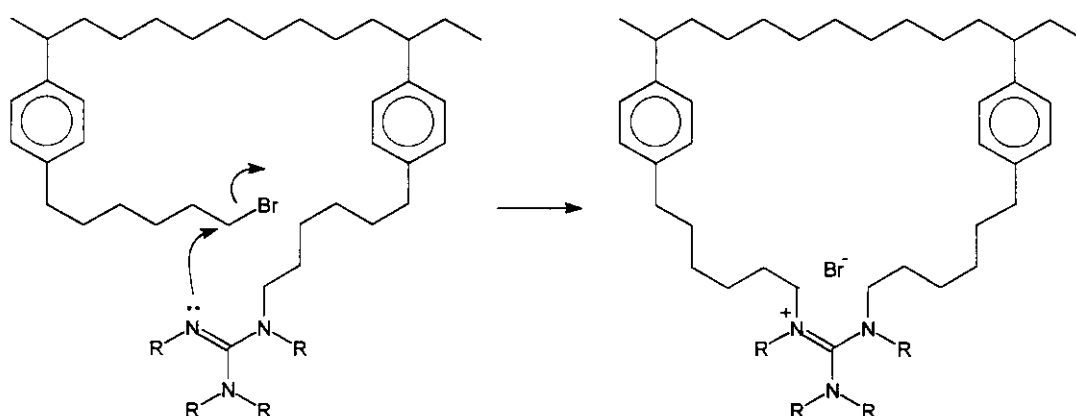


Figura 68: Reação de quaternização entre a base ancorada e grupos $-CH_2Br$ residuais.

O tipo de interação ilustrada na Figura 68 é bastante facilitado pois, tanto a base heterogeneizada (que, neste caso, atua como nucleófilo) como os grupamentos $-CH_2Br$ (sítio eletrofílico) possuem grande mobilidade pelo interior da cadeia polimérica, devido à presença do "braço-espaçante". No entanto, no caso do polímero **28**, há a possibilidade de proceder a uma reativação do mesmo, após o primeiro ciclo de reação, através de simples tratamento com excesso de solução metanólica 20% de KOH (Figura 69).

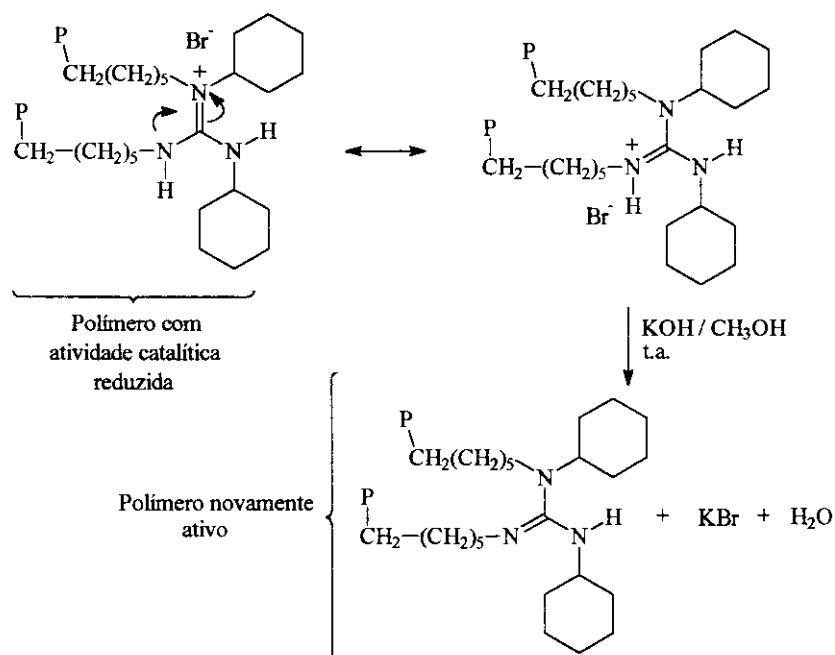


Figura 69: Esquema representativo da reativação do polímero **28**, após tratamento com base.

As lavagens com KOH metanólico devolvem ao polímero sua basicidade inicial, tornando-o novamente ativo para a catálise da transesterificação (Figura 70).

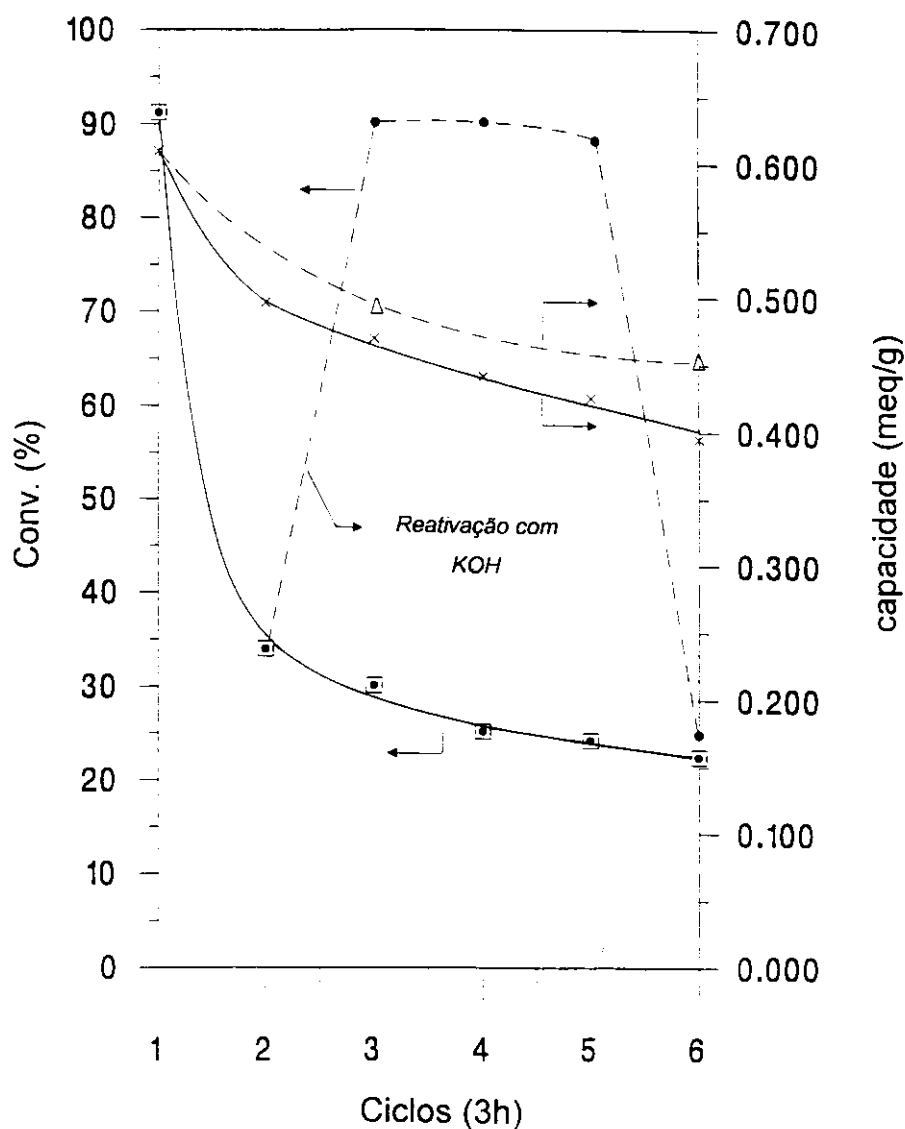


Figura 70: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 28 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C. Em linhas tracejadas, capacidades e conversões (●) observadas com o sistema reativado.

A eficiência do tratamento pode ser verificada pelos dados da Tabela 14, pelos quais verifica um grande abaixamento no teor de bromo sem, no entanto, provocar lixiviação de base ancorada.

Tabela 14: Análises elementares de **28** após 1º ciclo de reação de transesterificação.

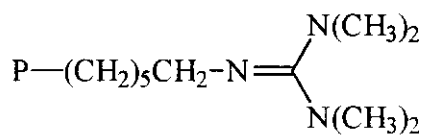
análises elementares de 28	
<i>após o 1º ciclo de reação</i>	
<i>sem tratamento com base (KOH):</i>	C 85,7% H 7,7% N 2,9% Br 3,4%
<i>após o 1º ciclo de reação</i>	
<i>e tratamento com base (KOH):</i>	C 88,0% H 7,8% N 3,0% Br 1%

No gráfico da Figura 70, notamos que no ciclo posterior à reativação do polímero **28**, rendimentos em ésteres metílicos voltam à casa dos 90%, mantendo-se nesta faixa por duas reutilizações. No quarto ciclo, porém, observa-se, novamente, uma queda de atividade catalítica. Aqui, a desativação deve estar relacionada somente à protonação da base ancorada pois não deve haver possibilidade de nova ocorrência de quaternização com grupos $-CH_2Br$ residuais (o teor de bromo residual é muito baixo). É provável que um novo tratamento com base reativasse o polímero; entretanto, não foi possível confirmar essa hipótese pois, após tantos ciclos de reação, o polímero tornou-se demasiadamente dividido, dificultando todo tipo de manipulação.

Observa-se, também, que a perda de base por lixiviação, considerando-se o polímero reativado, é menos pronunciada. Para entender esse “novo” comportamento, devemos retornar ao esquema apresentado na Figura 69 (pg. 95).

Verifica-se que, após quaternização e reativação com base, a guanidina heterogeneizada se mantém ligada ao suporte por dois átomos de nitrogênio; essa ligação bivalente adicional torna a guanidina mais efetivamente ancorada à cadeia polimérica, dificultando, portanto, sua lixiviação.

Com os polímeros **29**, **30** e **32**, a reativação não foi possível, e os respectivos comportamentos catalíticos mantiveram-se como os ilustrados nas Figuras 71-73.



29

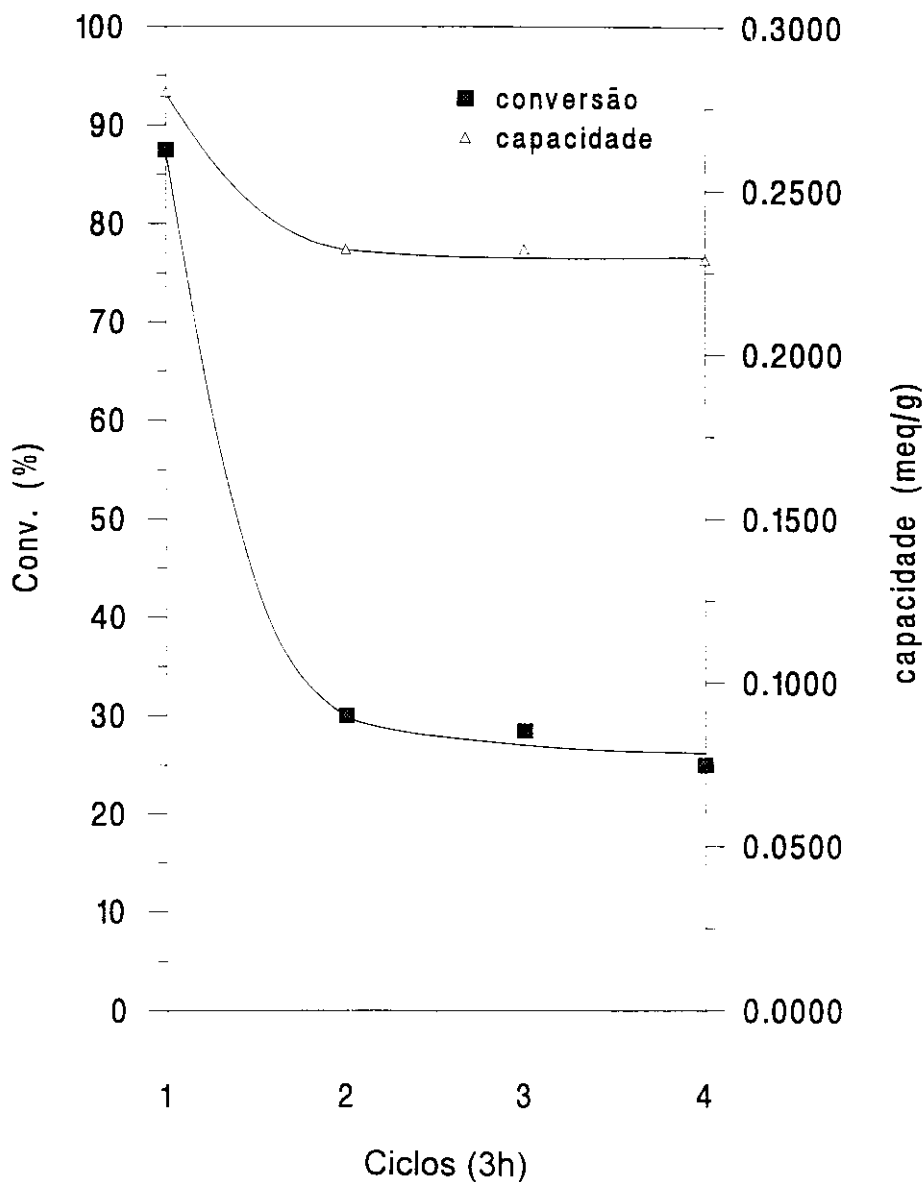
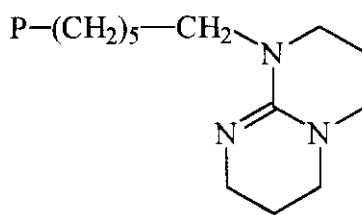


Figura 71: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 29 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C



30

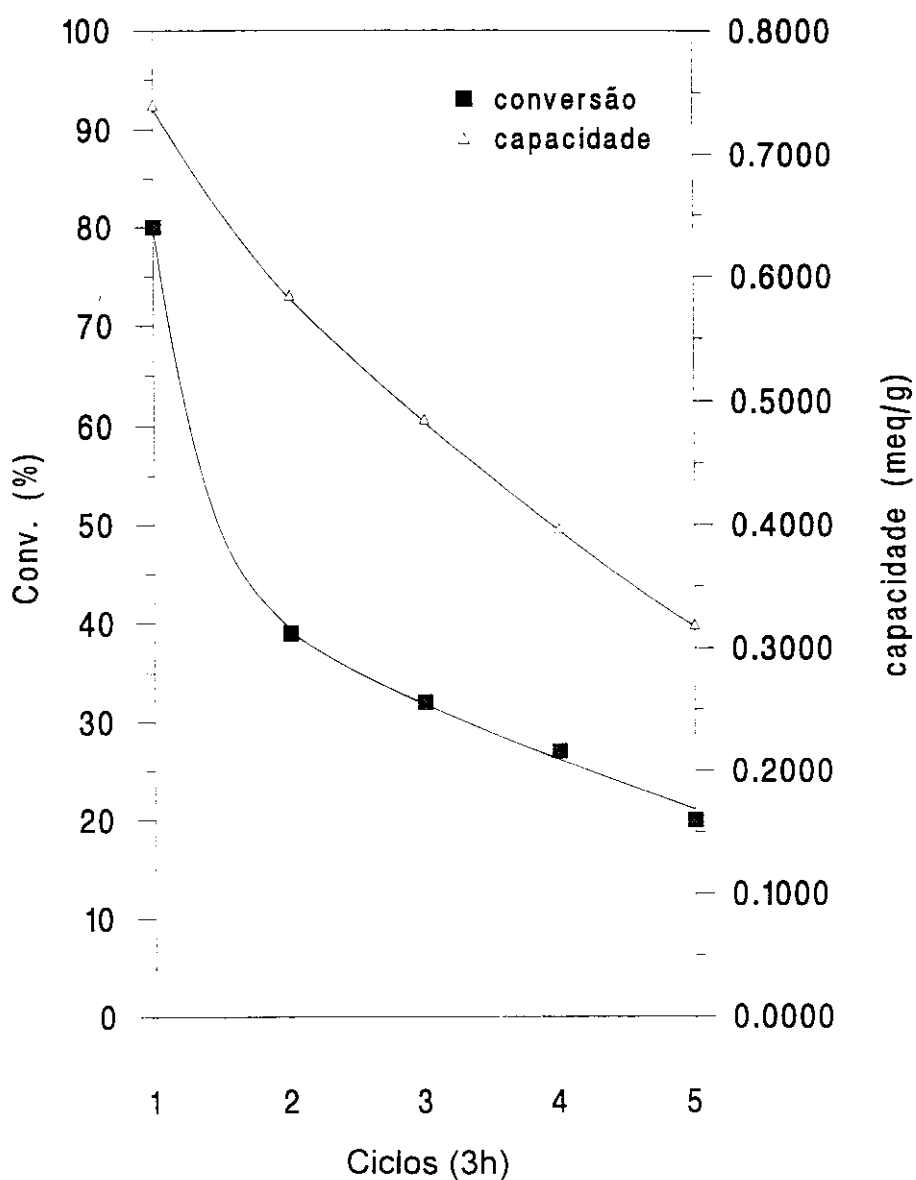
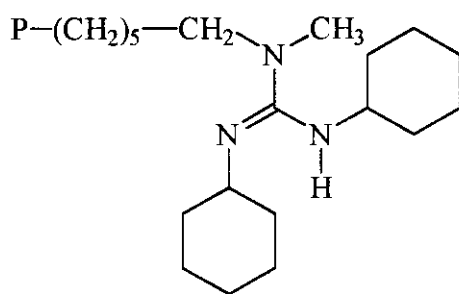


Figura 72: Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 30 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C



32

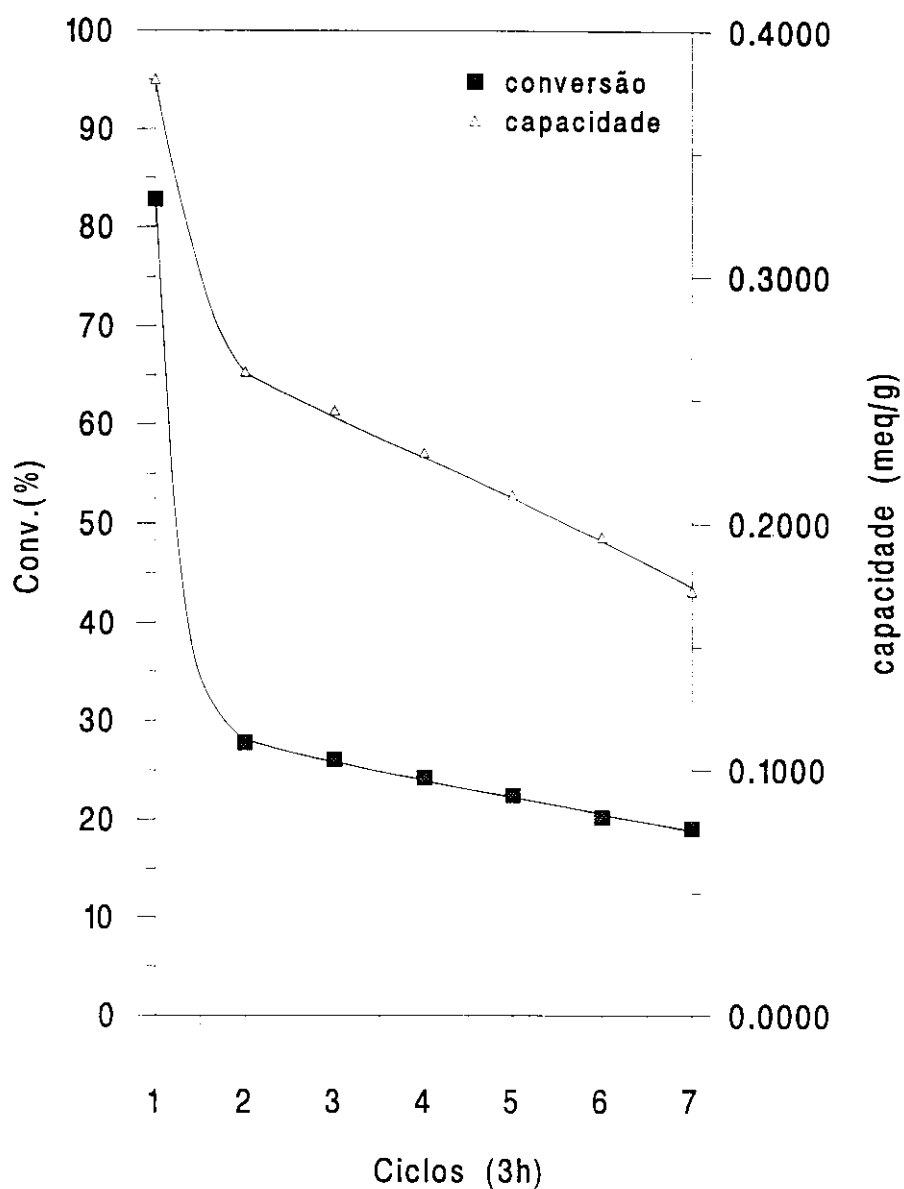


Figura 73 Conversões para ésteres metílicos e capacidade básica de 32 em função do número de ciclos catalíticos. Condições: 1 eq. de óleo de soja, 6,9 eq. de metanol e 5 mol% de base. Temp.: 70°C.

De fato, enquanto quaternizadas, as guanidinas dos polímeros **29** e **30** não possuem hidrogênios que possam ser removidos através de tratamento com base. Assim sendo, após lavagens com solução metanólica de KOH, as bases ancoradas se mantêm na forma de brometo ou hidróxido de hexalquilguanidínio (Figura 74). Este último, seria resultado de reações de troca aniônica dos íons Br^- por OH^- , e poderiam apresentar atividade catalítica. Entretanto, em nenhum dos casos isso foi observado.

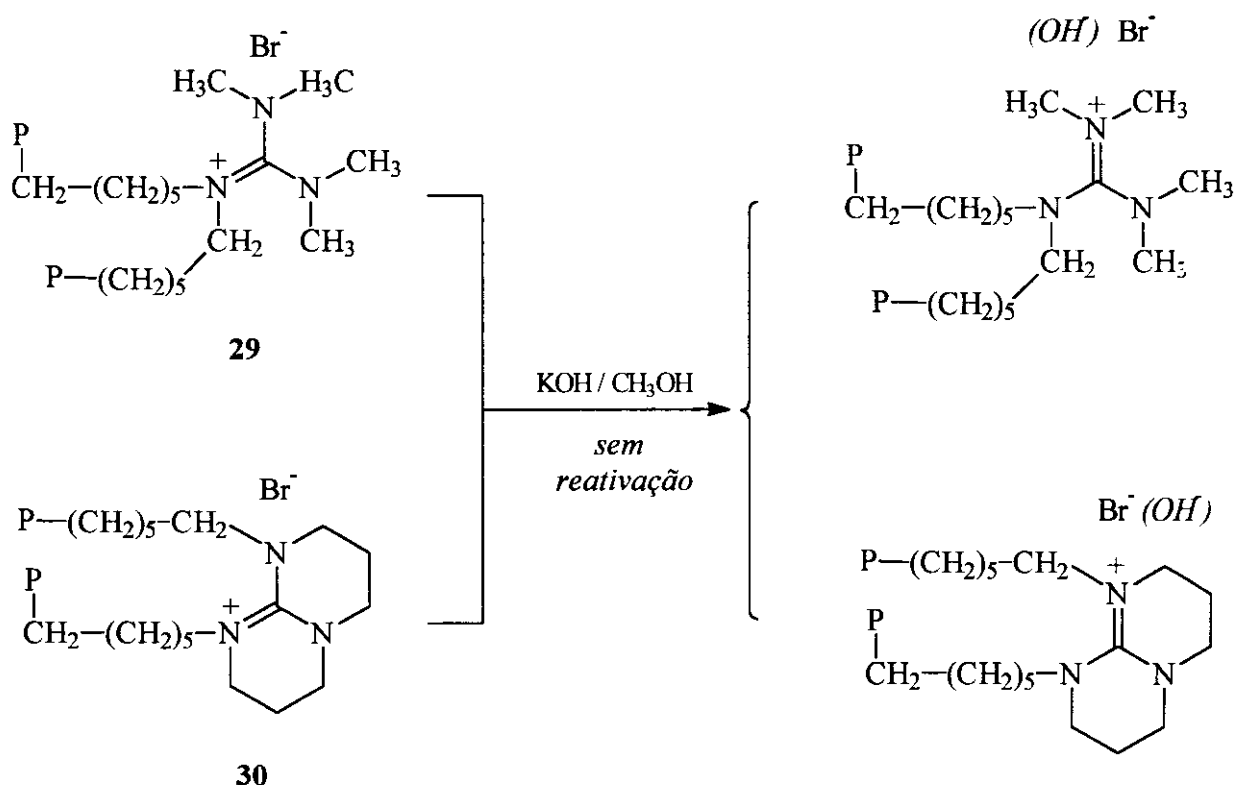


Figura 74: Os polímeros **29** e **30** não podem ser reativados através de tratamento com base.

Para nossa surpresa, o polímero **32**, que possui hidrogênio que possa ser removido, também não pôde ser reativado através de tratamento com base.

A atividade e eficiência catalítica dos catalisadores heterogeneizados estão resumidas na Tabela 15.

Tabela 15: Frequências de *turnover* (após 60 min de reação), e números de *turnover* total, observados com os catalisadores heterogeneizados, na transesterificação do óleo de soja com metanol.

catalisador	freqüência de <i>turnover</i> (h^{-1})	número de <i>turnover</i> total (número de ciclos)
24	12	118 (9)
25	15	124 (9)
28	15	45 (6)
28*	15	84 (6)
29	12	30 (4)
30	13	36 (5)
32	14	42 (7)

* considerando a reativação

As atividades dos catalisadores heterogeneizados são bastante similares, entretanto, os catalisadores **24** e **25**, TMG (**8**) e TBD (**7**) heterogeneizados em poli(estireno) brometilado, podem ser empregados num maior número de ciclos de reação, antes de perderem suas atividades catalíticas. Observa-se, também, que o catalisador **28**, quando tratado com base, conduz a um número de *turnover* total de 84, ou seja, 87% superior daquele obtido com o catalisador sem estar reativado.

CONCLUSÕES

As bases orgânicas nitrogenadas (não-iônicas) como as guanidinas, amidinas e triamino(imino)fosforanos, podem ser empregadas como catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais com metanol. Dentre os catalisadores testados, aqueles pertencentes à classe das guanidinas (como TBD, MTBD, DCOG e TCG) são os mais ativos e eficientes, apesar de possuírem basicidades inferiores a dos triamino(imino)fosforanos, permitindo a obtenção de elevadas conversões para ésteres metílicos, mesmo quando aplicadas a baixas proporções molares (até 3 mol%);

As atividades catalíticas das diversas guanidinas estão diretamente relacionadas com suas basicidades intrínsecas, as quais dependem de vários fatores: número de substituintes, padrão de substituição, e facilidade em gerar um cátion guanidínio planar;

Os valores de conversão obtidos com as guanidinas mais ativas, em fase homogênea, são bastante próximos, ou mesmo superiores, aos observados com os catalisadores clássicos, NaOH e K_2CO_3 ;

A utilização das guanidinas permite que os produtos finais do processo de transesterificação (mistura de ésteres metílicos e glicerina) sejam facilmente separados, já que não há formação de sabões e/ou emulsões no meio reacional;

As guanidinas podem ser facilmente heterogeneizadas em poli(estireno) modificado, tornando catalisadores bastante eficientes. Entretanto, ao se utilizar poli(estireno/DVB) brometilado como suporte, deve-se dar preferência aqueles com baixa capacidade em íons (~ 1 meq/ g), a fim de se evitar a formação de sais de guanidínio hexa-substituídos;

A introdução de um "braço-espaçante", distanciando a base heterogeneizada da cadeia polimérica, não aumenta a atividade catalítica do polímero básico; ao contrário, favorece reações secundárias entre as bases ancoradas (que também atuam como nucleófilos) e sítios eletrofílicos presentes no polímero. Esse tipo de interação pode resultar em perdas (total ou parcial) de atividade catalítica;

A heterogeneização das guanidinas em poliestirenos modificados, através de ligações químicas envolvendo dois de seus átomos de nitrogênio, pode gerar catalisadores mais resistentes à lixiviação, e merece ser melhor estudada;

O método de RMN de ^1H , utilizado para o acompanhamento das reações de transesterificação com metanol, oferece enormes vantagens sobre as técnicas usuais (CG e LAE): é muito mais rápido, simples, não exige preparação de derivados nem calibrações tediosas, e permite a quantificação dos ésteres metílicos formados com grande exatidão.

Bibliografia

- [1] Otera, J., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1449.
- [2] Weissermel, K. e Arpe, H.-J., "Industrial Organic Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, 2ª Edição, Weinheim, 1993, p. 396.
- [3] Rehberg, C.E. e Fisher, C.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1203.
- [4] Rehberg, C.E. e Faucette, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1723.
- [5] Rehberg, C.E., *Org. Synth.*, **1955**, III, 146.
- [6] Haken, J.K., *J. Appl. Chem.*, **1963**, 13, 168.
- [7] Shishido, R., Irie, O. e Shibuya, M., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 4589.
- [8] Chavan, S.P., Zubaidha, P.K. e Ayyangar, N.R., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 4605.
- [9] Vattas, I., Harrison, I.T., Tökés, L. e Cross, A.D., *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 4176.
- [10] Narasaka, K., Yamaguchi, M. e Mukaiyama, T., *Chem. Lett.*, **1977**, 959.
- [11] Taft, R.W. Jr., Newman, M.S. e Verhock, F.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4511.
- [12] Billman, J.H., Smith, W.T. Jr. e Rendall, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 2058.
- [13] Haken, J.K., *J. Appl. Chem.*, **1966**, 16, 89.
- [14] Frank, R.L., Davis, H.R. Jr., Drake, S.S. e McPherson, J.B. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1509.
- [15] Wulfman, D.S., McGiboney, B. e Peace, B.W., *Synthesis*, **1972**, 49.
- [16] Rossi, R.A. e de Rossi, R.H., *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 855.
- [17] Rehberg, C.E. e Fisher, C.H., *J. Org. Chem.*, **1947**, 12, 226.
- [18] Said, A., *Chimia*, **1974**, 28, 234.
- [19] Brenner, M. e Huber, W., *Helv. Chem. Acta.*, **1953**, 36, 1109.
- [20] Seebach, D., Hungerbühler, E., Naef, R., Schnurrenberger, D., Weidmann, B. e Züger, M., *Synthesis*, **1982**, 138.
- [21] Imwinkelreid, R., Schiess, M. e Seebach, D., *Org. Synth.*, **1987**, 65, 230.
- [22] Blandy, C., Gervais, D., Pellegatta, J. -T., Gillot, B. e Guiraud, R., *J. Mol. Catal.*, **1991**, 64, L1-L6.

- 3] Pereye, M., Colin, G. e Delvigne, J.-P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, 262.
- 4] Otera, J., Yano, T., Atsuya, K. e Nosaki, H., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2383.
- 5] Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S., Langdon, E.E., e DuPuis, E.N., *Oil Soap*, **1944**, 145.
- 6] Freedman, B., Butterfield, R.O. e Pryde, E.V., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1986**, 63, 1375.
- 7] Stoffel, W., Chu, F. e Ahrens, E.H. Jr., *Anal. Chem.*, **1959**, 31, 307.
- 8] Vorbeck, M.L., Mattick, L.R., Lee, F.A. e Pederson, C.S., *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 1512
- 9] Gehrke, C.W. e Goerlitz, D.F., *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 76.
- 0] Schuchardt, U. e Lopes, O.C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 1940.
- 1] Ayorinde, F.O., Clifton, J. Jr., Hfolabi, O.A. e Shepard, R.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 942.
- 2] Farris, R.D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1979**, 56, 770.
- 3] Donnelly, M.J. e Bu'Lock, J.D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 284.
- 4] Jandacek, R.D., *ChemTech*, **1991**, 398.
- 5] Jandacek, R.D., *J. Chem. Ed.*, **1991**, 68, 476.
- 6] Akoh, C.C. e Swanson, B.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1989**, 66, 1581.
- 7] Freedman, B., Pryde, E.H. e Mounts, T.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1638.
- 8] Peterson, G.R. e Scarrah, W.P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1593.
- 9] Graille, J., Lozano, P., Pioch, D. e Geneste, P., *Oléagineux*, **1985**, 40, 271.
- 0] Harrington, K.J. e D'Arcy-Evans, C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1985**, 24, 314.
- 1] Graille, J., Lozano, P., Pioch, D. e Geneste, P., *Oléagineux*, **1986**, 41, 457.
- 2] Schwab, A.W., Baghy, M.O. e Freedman, B., *Fuel*, **1987**, 66, 1372.
- 3] Mittelbach, M. e Tritthard, P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 1185.
- 4] Aksoy, H.A., Becerik, I., Karaosmanoglu, F., Yamaz, H.C. e Civelekoglu, H., *Fuel*, **1990**, 69, 600.
- 5] Filip, V., Zajic, V. e Smidrkal, J., *Rev. Fr. Corps Gras*, **1992**, 39, 91.
- 6] Staat, F. e Vermeersch, G., *Rev. Fr. Corps Gras*, **1993**, 40, 167.

- [7] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, 3ª Ed., Nova Iorque, 1980, vol. 11, p. 921.
- [8] Zaher, F.A., *Grasas y Aceites*, **1990**, *41*, 82.
- [9] Gateau, P. e Guibet, J.C., *Rev. Inst. Fr. Pét.*, **1985**, *40*, 509.
- [0] Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Seike, E., Sorenson, S.C. e Pryde, E.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, *65*, 1781.
- [1] Pryde, E.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, *61*, 1609.
- [2] Peterson, C.L., Auld, D.L. e Korus, R.A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1983**, *60*, 1579.
- [3] Rocha Filho, G.N., Brodzki, D. e Djéga-Mariadassou, G., *Fuel*, **1993**, *72*, 543.
- [4] Freedman, B., Butterfield, R.O. e Pryde, E.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1985**, *62*, 662.
- [5] Freedman, B., Kwolek, W.F. e Pryde, E.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1985**, *62*, 663.
- [6] Szpiz, R.R., Jablonka, F.H., Pereira, D.A. e Hartman, L. em "Transesterificação de óleos vegetais para fins combustíveis", EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, boletim de pesquisa 008, 1983, pp.1-21.
- [7] Stern, R., Hillion, G., *Eur. Pat. Appl. EP 356,317 (Cl. C07C67/56)*, 1990; CA 113: P 58504k.
- [8] Tanaka, Y., Akio, O. e Susumu, A., *US. Pat. Appl. 149,418 (Cl. C11C3/02)*, 1991.
- [9] Gaskoks-Vertrieb GmbH, *Austrian AT 387,399 (Cl.C11C3/04)*, 1989. CA 110:196201y
- [0] Wimmer, T., *PCT. Ind. Appl. WO 9309,212 (Cl C11C3/04)*, 1993, CA 120: P10719b.
- [1] Bajwa, U. e Bains, G.S., *J. Food. Sci. Technol.*, **1987**, *24*, 81.
- [2] Eckey, E.W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1956**, *33*, 575.
- [3] Posorske, L.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, *61*, 1758.
- [4] Tatara, T., Fujii, T., Kawase, T. e Minagawa, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1985**, *62*, 1053.
- [5] Posorske, L.H., Le Febvre, G.K., Miller, C.A., Hansen, T.T. e Glenvig, B.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, *65*, 922.
- [6] McNeill, G.P., Shimizu, S. e Yamane, T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1991**, *68*, 1.
- [7] McNeill, G.P. e Yamane, T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1991**, *68*, 6.

- 68] Elliot, J.M. e Parkin, K.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1991**, *68*, 171.
- 69] Matsumoto, W., Nezu, T., Ogata, H., Kobori, S. e Suzuki, N., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 0601,996 [9401,996] (Cl.C11C3/10), 1994, CA 120: 247778h.
- 70] Zakas, A. e Gross, A.T., PCT Int. Appl. WO 9004,033 (Cl.C12P7/64), 1990, CA 113: 76463j.
- 71] Schwesinger, R., *Chimia*, **1985**, *39*, 269.
- 72] Resck, J.S., *Quím. Nova*, **1994**, *17*, 317.
- 73] Höfle, G., Steglich, W. e Vorbrüggen, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 569.
- 74] Taber, D.F., Amedio, J.C. e Patel, Y.K., *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 3618.
- 75] Witzerman, J.S., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 1401.
- 76] Oediger, H., Möller, F. e Eider, K., *Synthesis*, **1972**, 591.
- 77] Ono, N., Yoshimira, T., Saito, T., Tamura, R., Tanikaga, R. e Kaji, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, *56*, 1716.
- 78] Ono, N., Yamada, T., Saito, T., Tanaka, K. e Kaji, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, *51*, 2401.
- 79] Ohta, S., Shimabayashi, A., Aono, M., Okamoto, M., *Synthesis*, **1982**, 833.
- 80] Seebach, D., Thaler, A., blaser, D. e Ko, S.Y., *Helv. Chim. Acta*, **1991**, *74*, 1103.
- 81] Smith, P.A.S., "The Chemistry of the Open Chain Nitrogen Compounds", Benjamin, New York, 1965, vol.1, cap. VI, p. 277.
- 82] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, 5^a Ed., Weinhein, 1989, vol.A 12, p. 545.
- 83] Short, J.H., Biermacher, V., Dunnigan, D.A. e Leth, T.D., *J. Med. Chem.*, **1963**, *6*, 275
- 84] Rao, A.V.R., Gurjar, M.K. e Islam, A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 4993.
- 85] Schaefer, F.C. em Patai, "The chemistry of the cyano group", Interscience, Belfast, 1970, cap. IV, p. 274.
- 86] Khorana, H.G., *Chem. Rev.*, **1953**, *53*, 145.
- 87] Kurtzler, F., Santerson, P.M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 230.
- 88] Campbell, T.W., Monagle, J.J. e Foldi, V.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3673.
- 89] Moffatt, G. e Khorana, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 649.

-
- [10] Santoro, A.V. e Mickevicius, G., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 117.
- [11] Lecher, H. e Graf, F., *Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, 61.
- [12] Brederbeck, H. e Brederbeck, K., *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2278.
- [13] Barton, D.H.R., Elliot, J.D. e Géro, S.D., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1*, **1982**, 2085.
- [14] Barcelo, G., Grenouillat, D., Senet, J.-P. e Sennyey, G., *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 1839
- [15] McKay, A.F. e Kneling, M.E., *Can. J. Chem.*, **1957**, *35*, 1438.
- [16] Pollini, G.P., Barco, A. e De Giuli, G., *Synthesis*, **1972**, 44.
- [17] Andruszkiewicz, R. e Silverman, R.B., *Synthesis*, **1989**, 953.
- [18] Flynn, K.R. e Nenortas, D.R., *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 3527.
- [19] Iijima, K., Fukuda, W. e Tomoi, M., *J. Macromol. Chem. - Pure and Appl. Chem.*, **1992**, *A29*, 249.
- [100] Tomoi, M., Kato, Y. e Kaliuchi, H., *Makromol. Chem.*, **1984**, *185*, 2117.
- [101] Arshady, R., *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 182.
- [102] Merrified, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2149.
- [103] Jacquier, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, 220.
- [104] U. Schuchardt e Lopes, O.C., Procedimentos do 2º Seminário Brasileiro de Catálise, Instituto Brasileiro do Petróleo, S. Paulo, 1983, p. 207.
- [105] Tomoi, M. e Ford, W.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3821.
- [106] Tundo, P., *Synthesis*, **1978**, 315.
- [107] a) Paquot, C., Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, International Union of Pure and Applied Chemistry - Commission on Oils, Fats and Derivatives, Pergamon Press, London, 1979, p. 52.
b) idem, p. 56.
- [108] Gelbard, G., Brès, O., Vargas, R.M., Vieulfaure, F. e Schuchardt, U.F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, *72*, 1239.
- [109] Handbook of analytical methods for fatty acids methyl esters used as diesel fuels substitutes, Research Institute for Chemistry and Technology of Petroleum Products, University of Technology, Vienna, Fichie Verlag, 1994.

-
- [10] Guthrie, J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3941.
- [11] Sanches, E.M.S., "Obtenção de Novos Catalisadores para a Transesterificação de Óleos Vegetais", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- [12] Alder, R.W., Bowman, P.S., Steele, W.R.S. e Winterman, D.R., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1968**, 723.
- [13] Alder, R.W., Anderson, J.E., *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1973**, *15*, 2086.
- [14] Alder, R.W., Goode, N.C. e Miller, N., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 89.
- [15] Schuchardt, U., Vargas, R.M. e Gelbard, G., *J. Mol. Catal.*, **1995**, *99*, 65.
- [16] Boyle, P.H., Davis, A.P., Dempsey, K.J. e Hosken, G.D., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, 1875.
- [17] Angyal, S.J. e Warburton, W.K., *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2492.
- [18] March, J., "Advanced Organic Chemistry", John Wiley & Sons, 5ª Ed., Nova Iorque, 1992, p.334.

Repercussão do trabalho

Publicações Internacionais:

Gelbard, G., Brès, O., Vargas, R.M., Vieulfaure, F. e Schuchardt, U. em "¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, 72, 1239.

Schuchardt, U., Vargas, R.M. e Gelbard, G. em "Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil", *J. Mol. Catal.*, **1995**, 99, 65.

Schuchardt, U., Vargas, R.M., Gelbard, G. em "Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes", *J. Mol. Catal.*, no prelo.

apresentações em Congressos Nacionais e Internacionais:

Gelbard, G., Vargas, R.M. e Schuchardt, U.F. em "Organic Basic Catalysts for Transesterification", 1st European Symposium on Bio-Fuels, Tours, França, maio de 1994, resumo B-19.

Vargas, R.M., Schuchardt, U. e Gelbard, G. em "Alquilguanidinas como catalisadores de transesterificação de óleos vegetais", 17ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, maio de 1994, resumo QO-116.

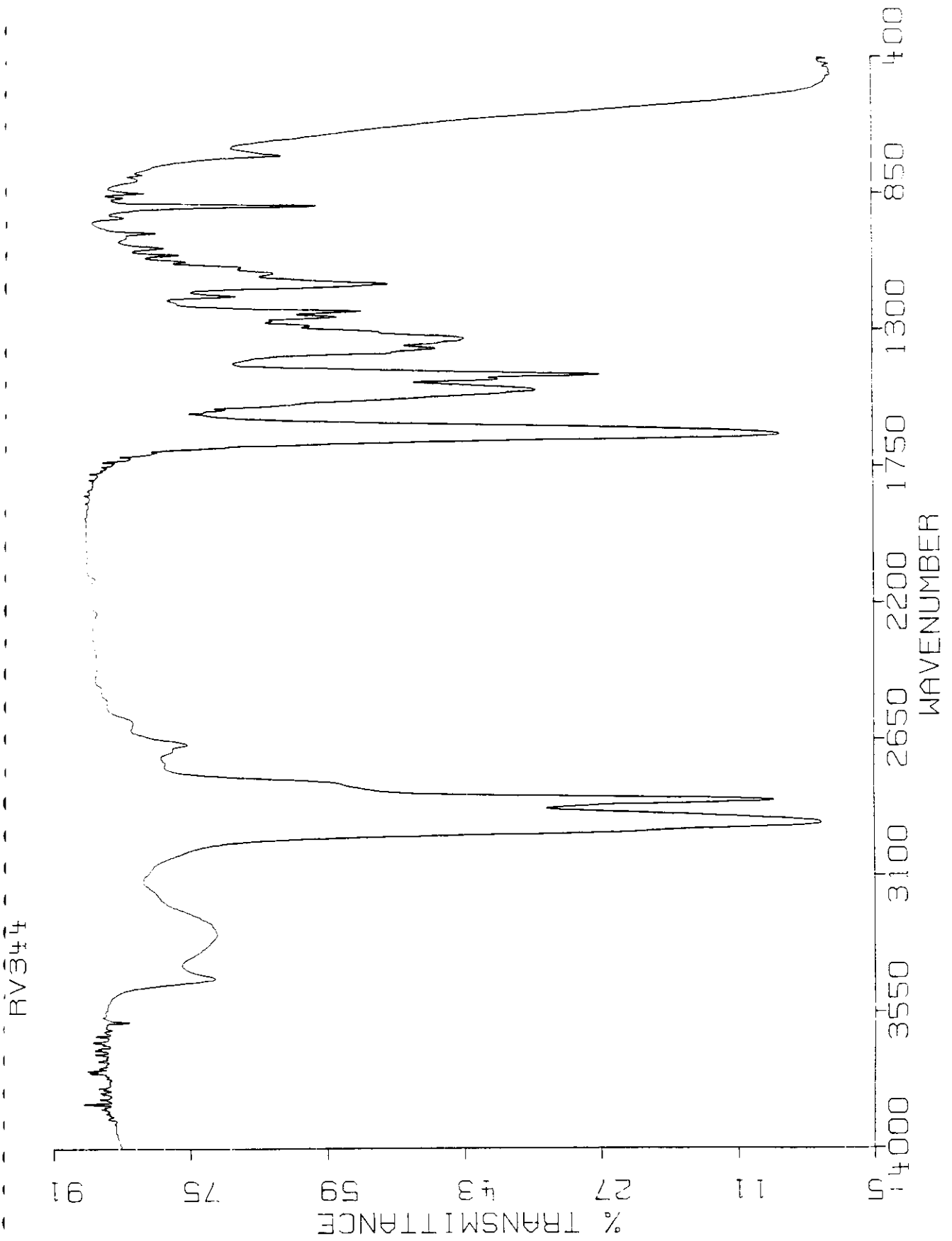
Gelbard, G., Schuchardt, U.F. e Vargas, R.M. em "Guanidine-containing organic polymers as base catalysts for organic synthesis", Seminar Workshop on Chemistry - Cooperative Projects between European and Latin-American Researchers Funded by the Commission of the European Communities, Caracas, Venezuela, maio de 1994, book of abstracts, p. 10-11.

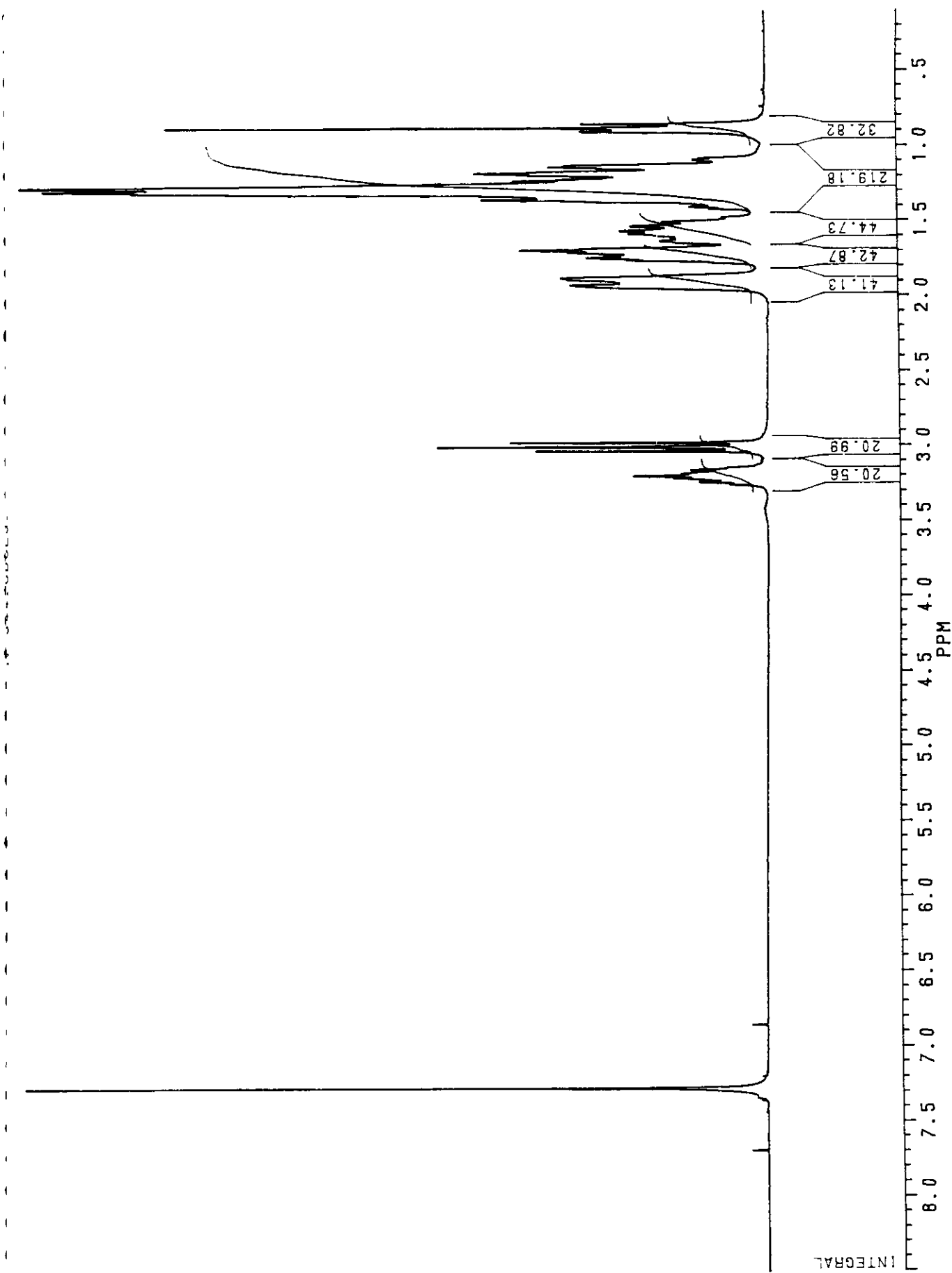
Vargas, R.M., Schuchardt, U. e Gelbard, G. em "Amidinas e triamino(imino)fosforanos: catalisadores para a metanólise de óleos vegetais", 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, maio de 1995, resumo QO-037.

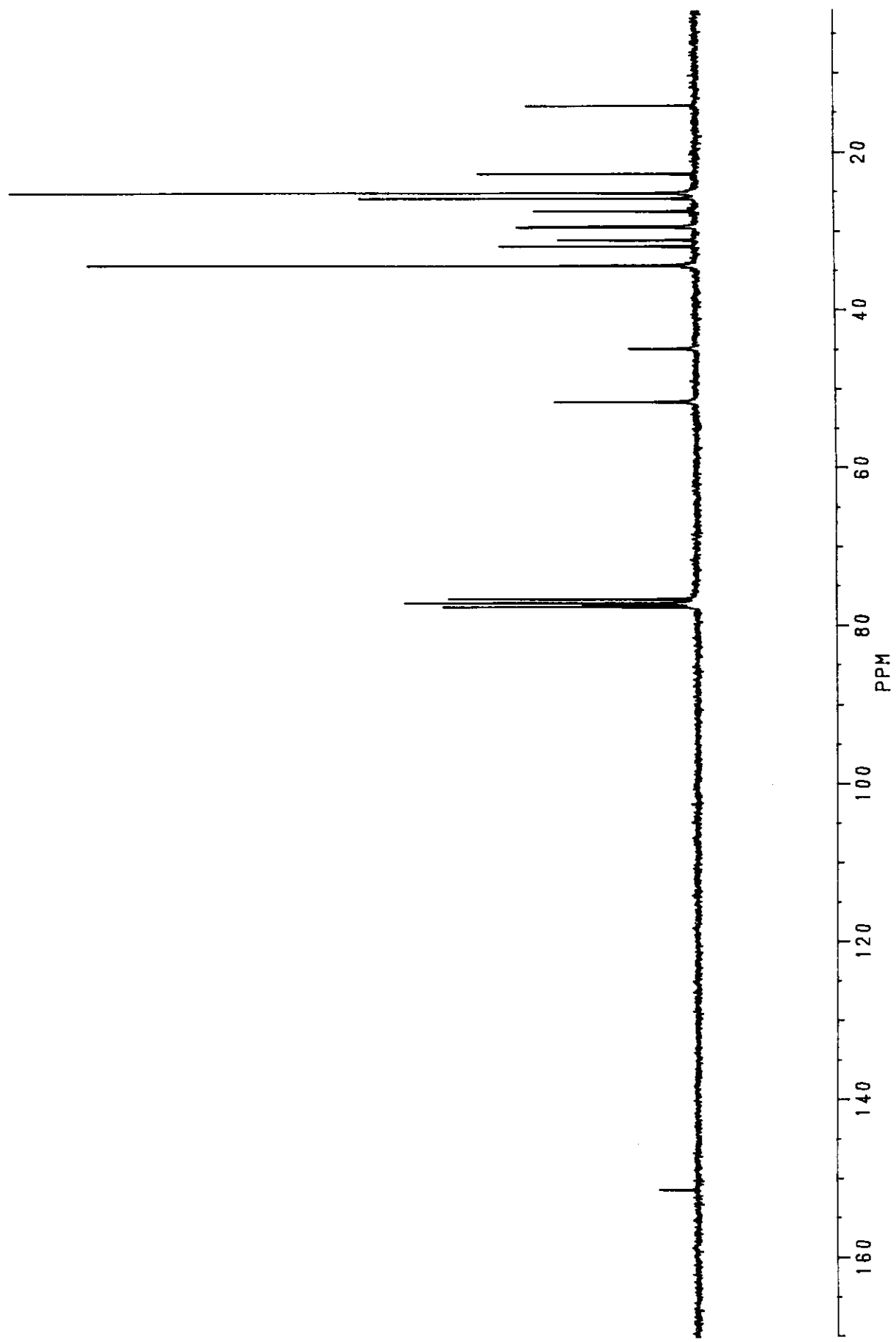
Apêndices

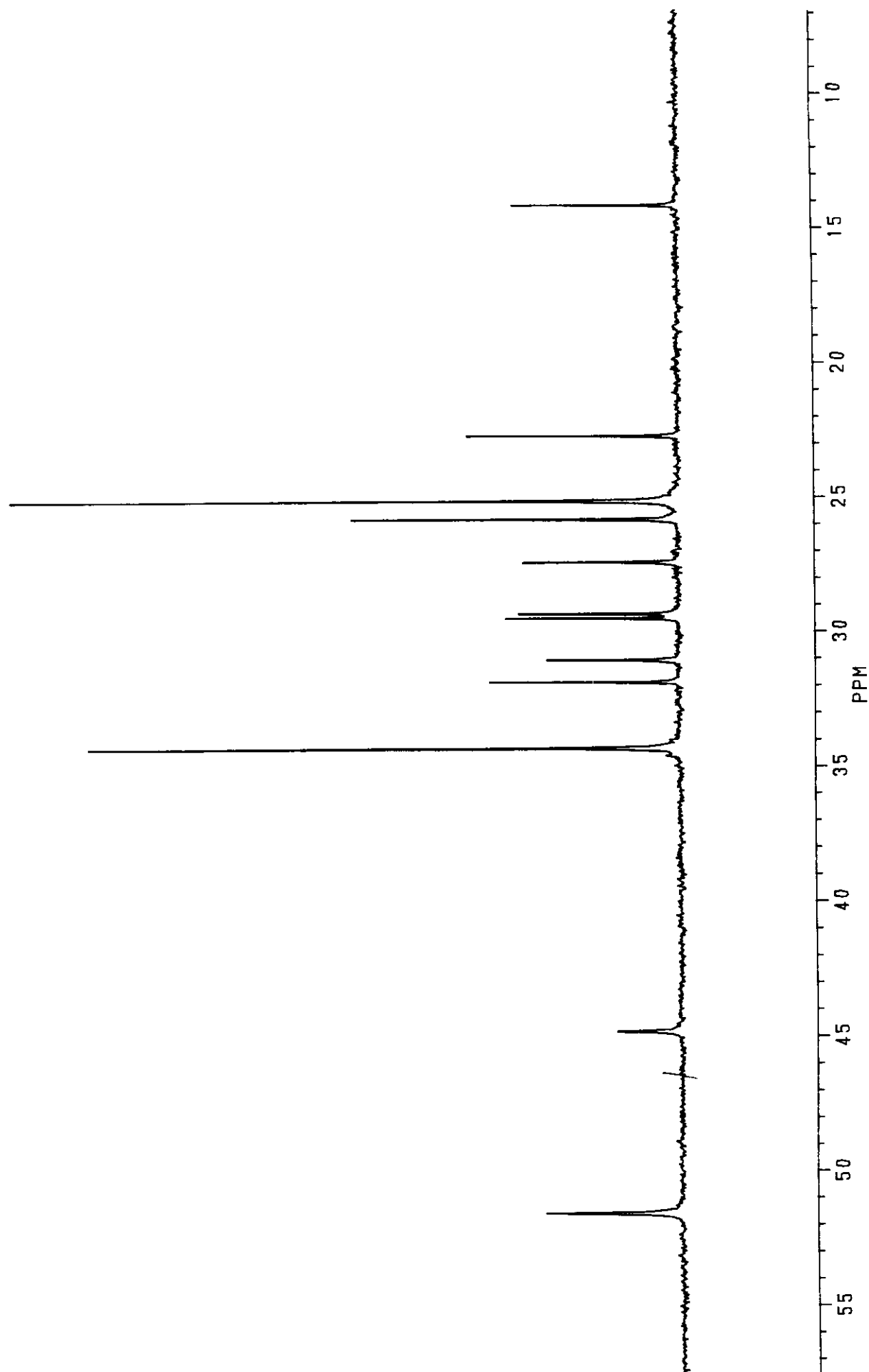
Conteúdo

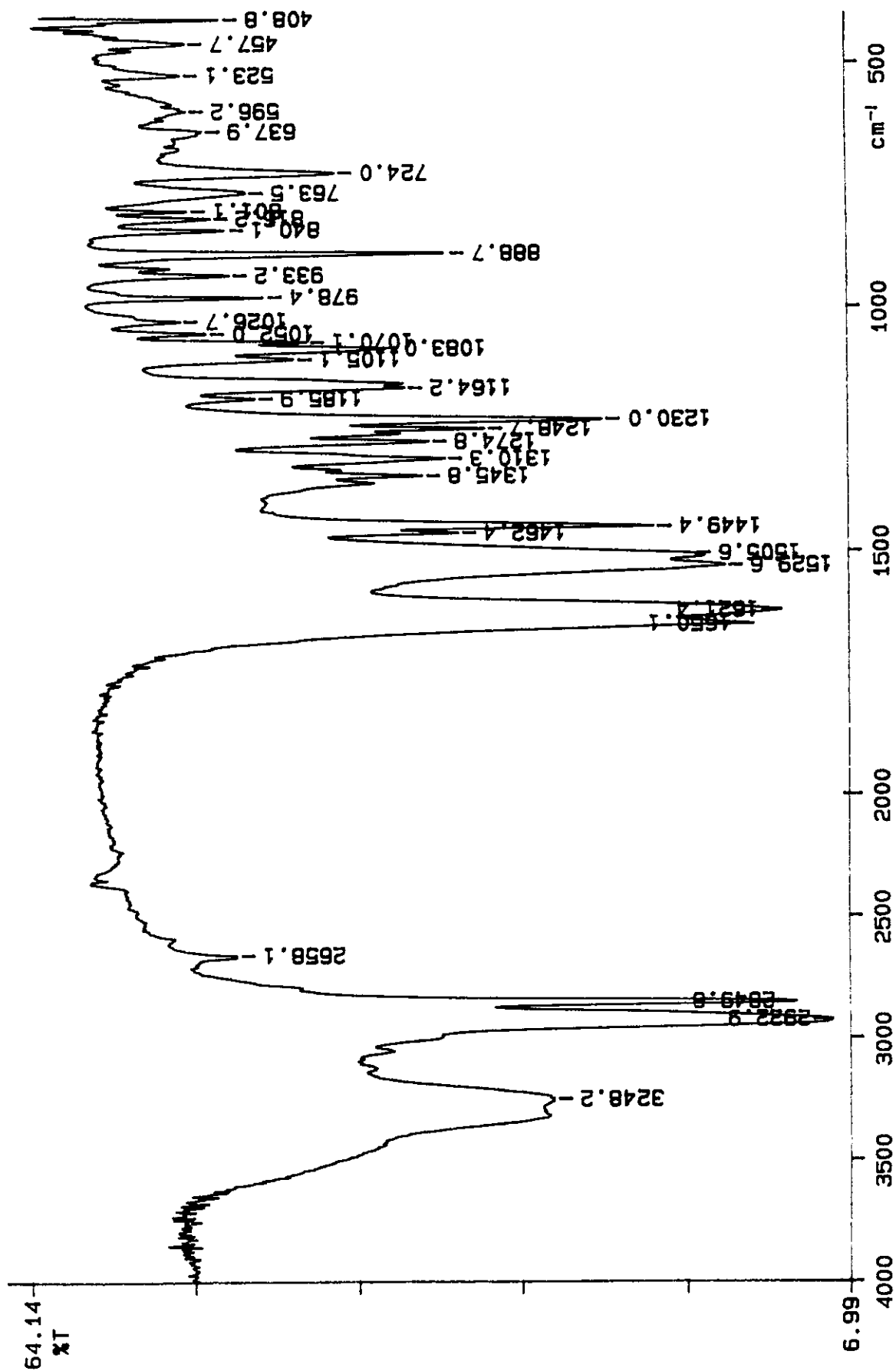
Apêndice 1: Espectros de DCOG (16)	
Espectro no infravermelho (filme)	113
Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3)	114
Espectro de RMN de ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3)	115
Apêndice 2: Espectros de TCG (17)	
Espectro no infravermelho (KBr)	117
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3)	118
Espectros de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)	119
Apêndice 3: Espectros de DCPG (18)	
Espectros de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3)	123
Espectros de RMN de ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3)	124
Apêndice 4: Espectros de PMG (19)	
Espectro no infravermelho (filme)	126
Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3)	127
Apêndice 5: Espectros de TMBG (20)	
Espectro no infravermelho (filme)	128
Espectro de massas (70 eV)	129
Apêndice 6: Espectros de TMOG (21)	
Espectro no infravermelho (filme)	130
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3/TMS)	131
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)	132
Espectro de massas (70 eV)	133

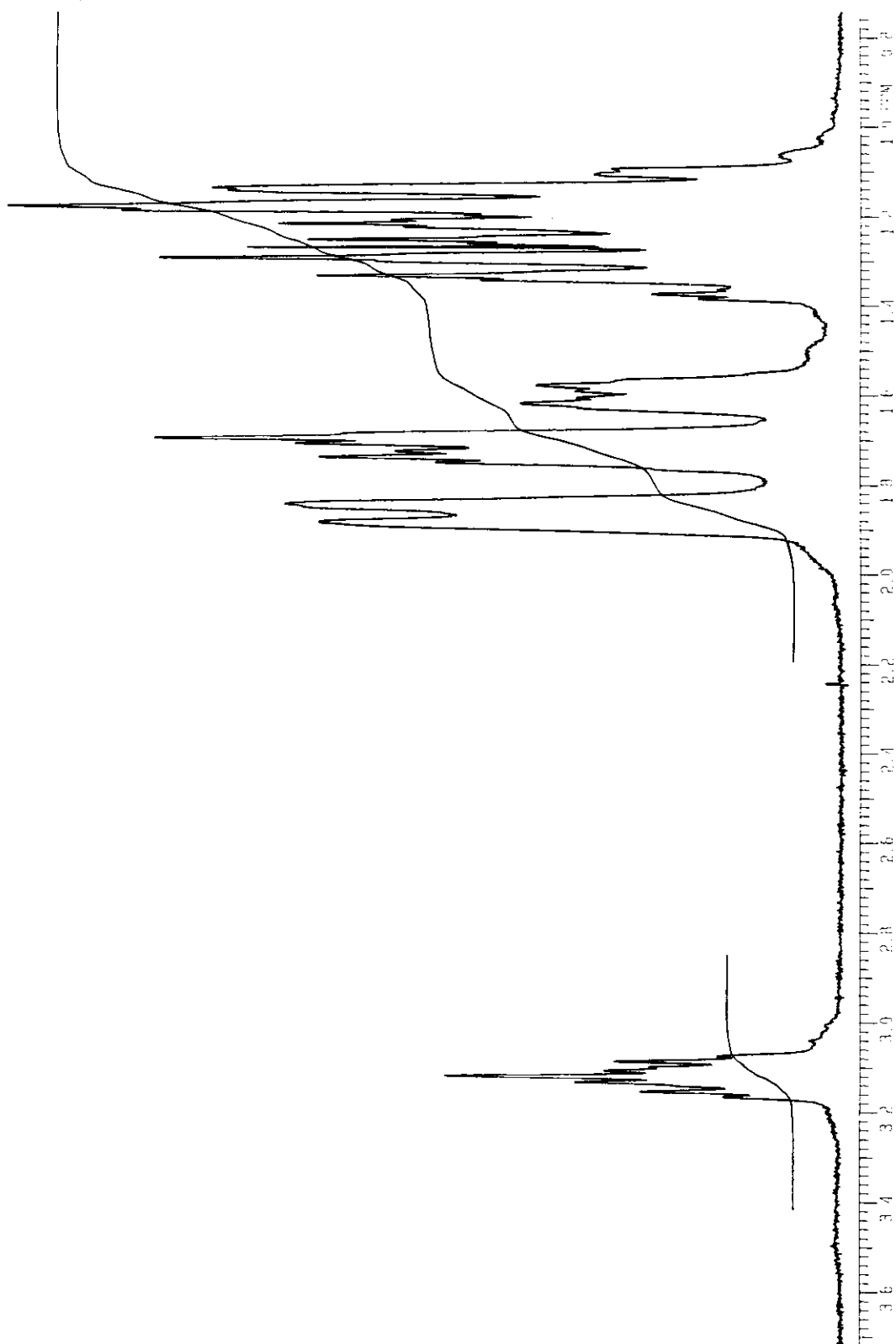


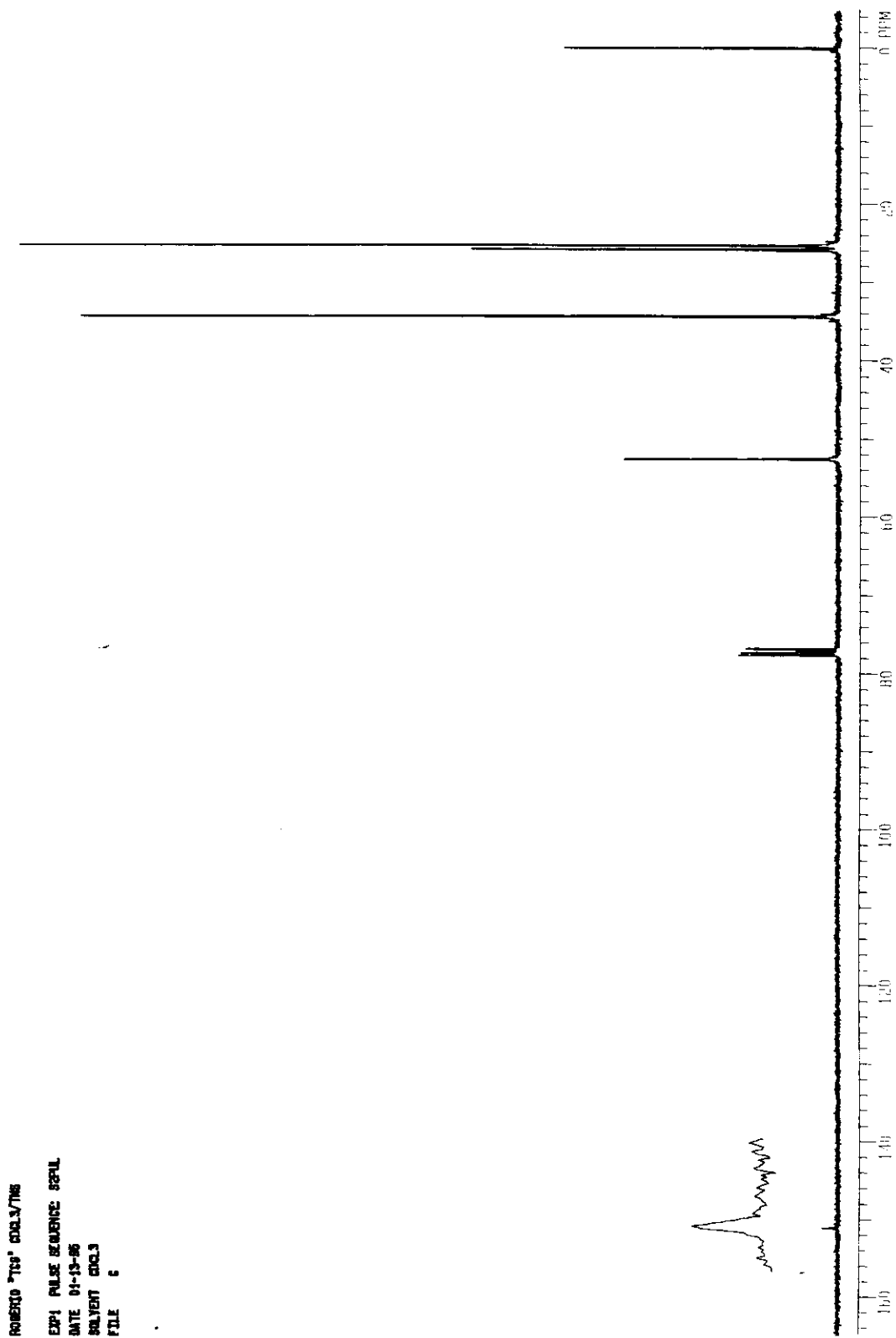


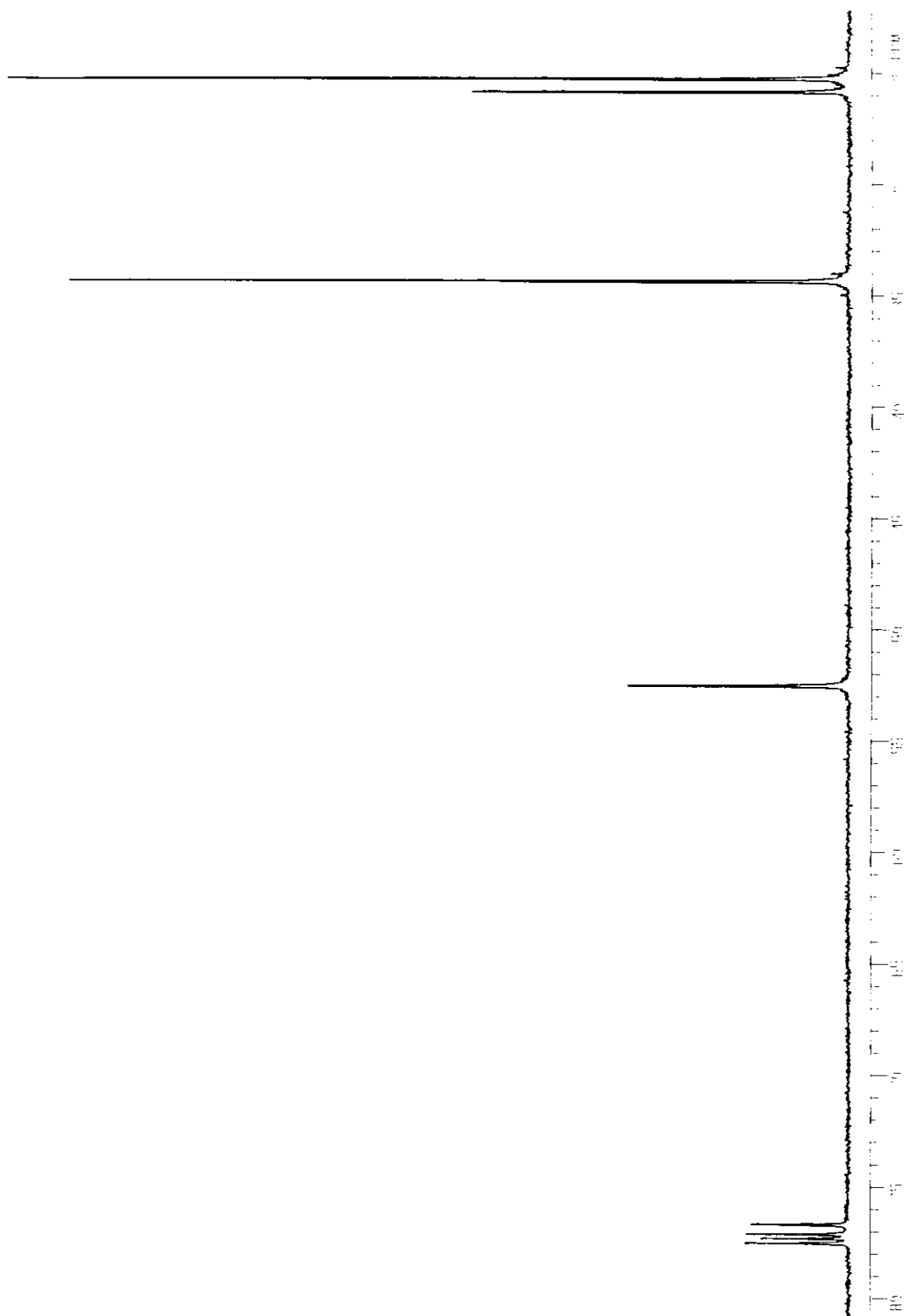




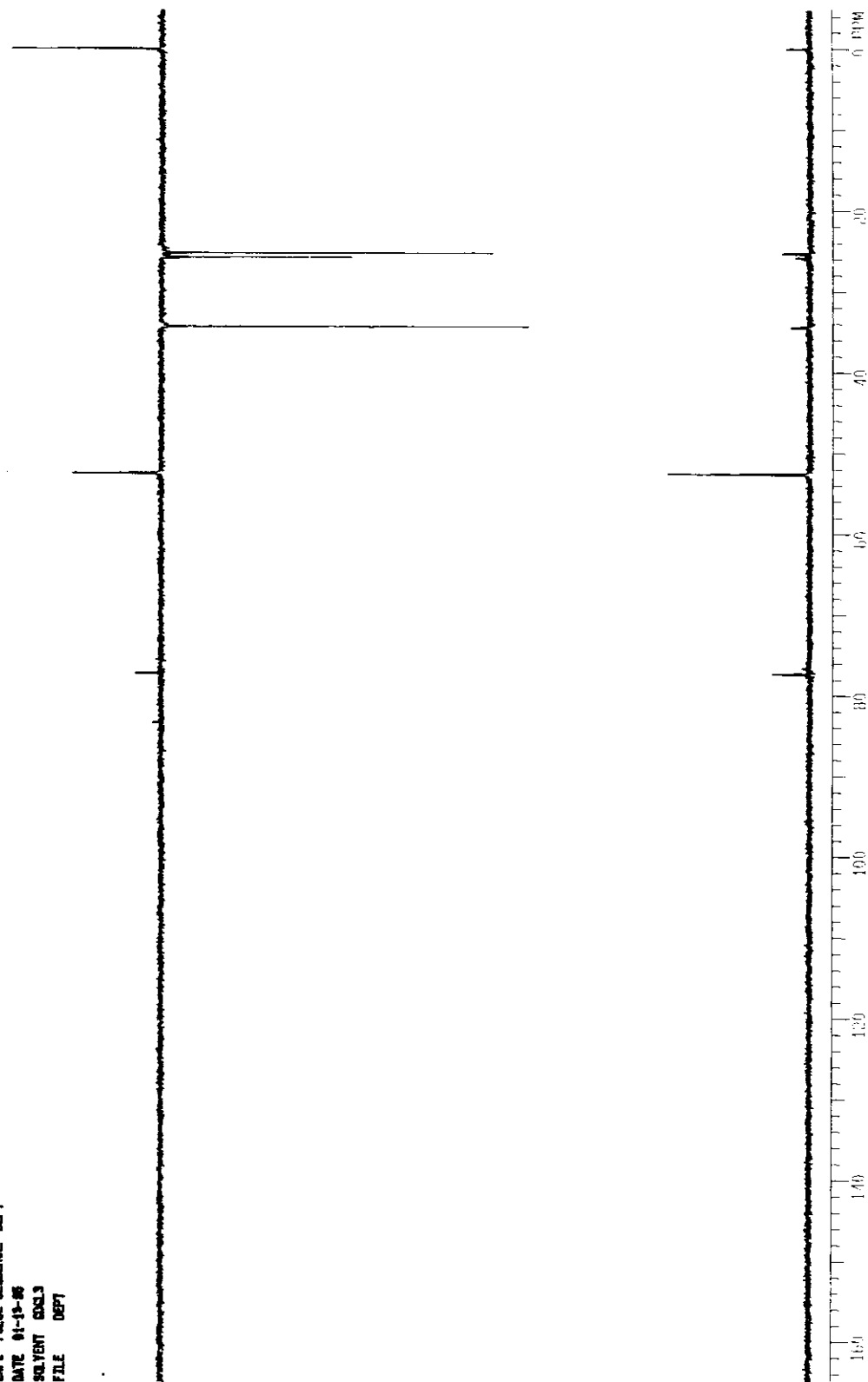


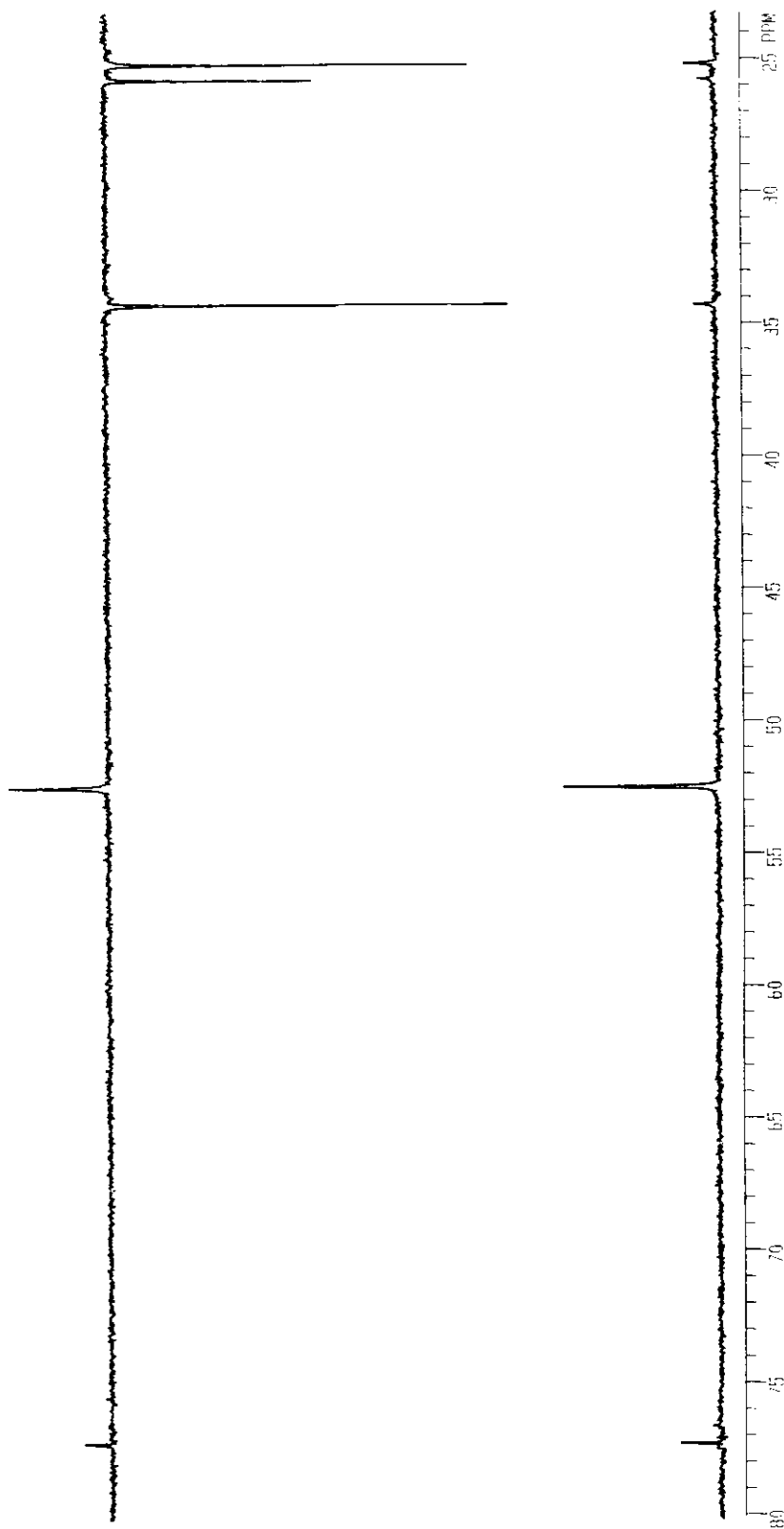


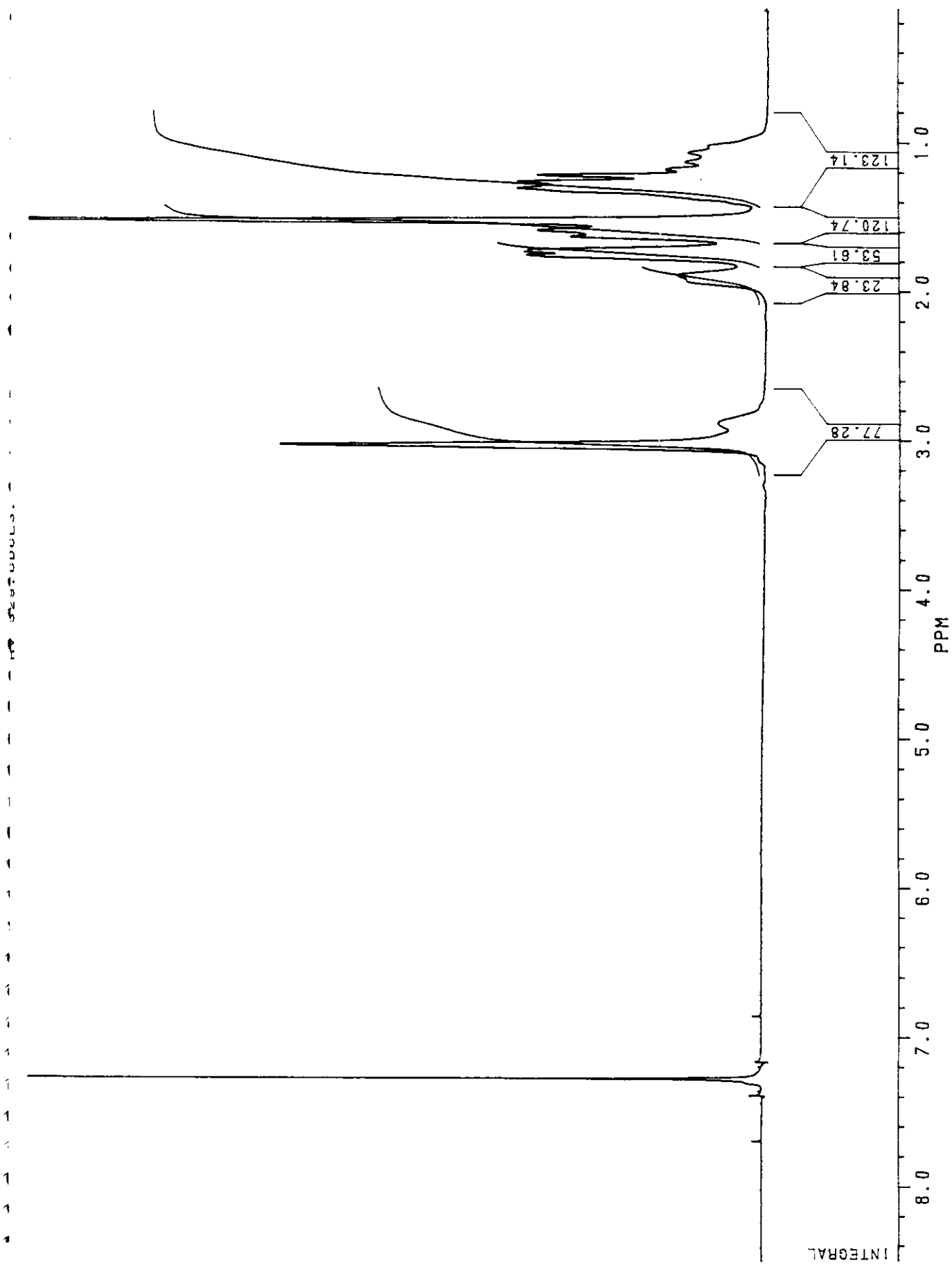


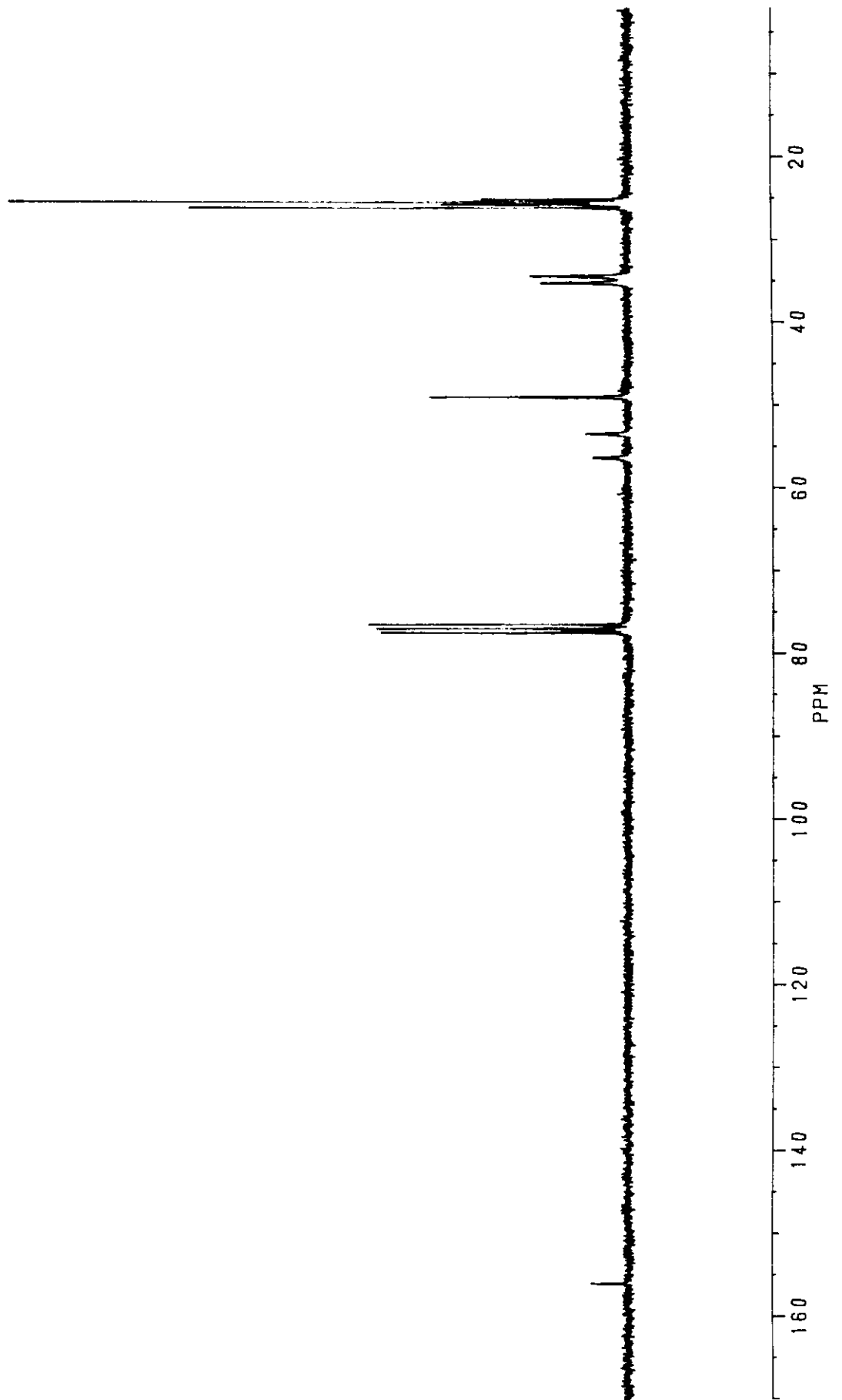


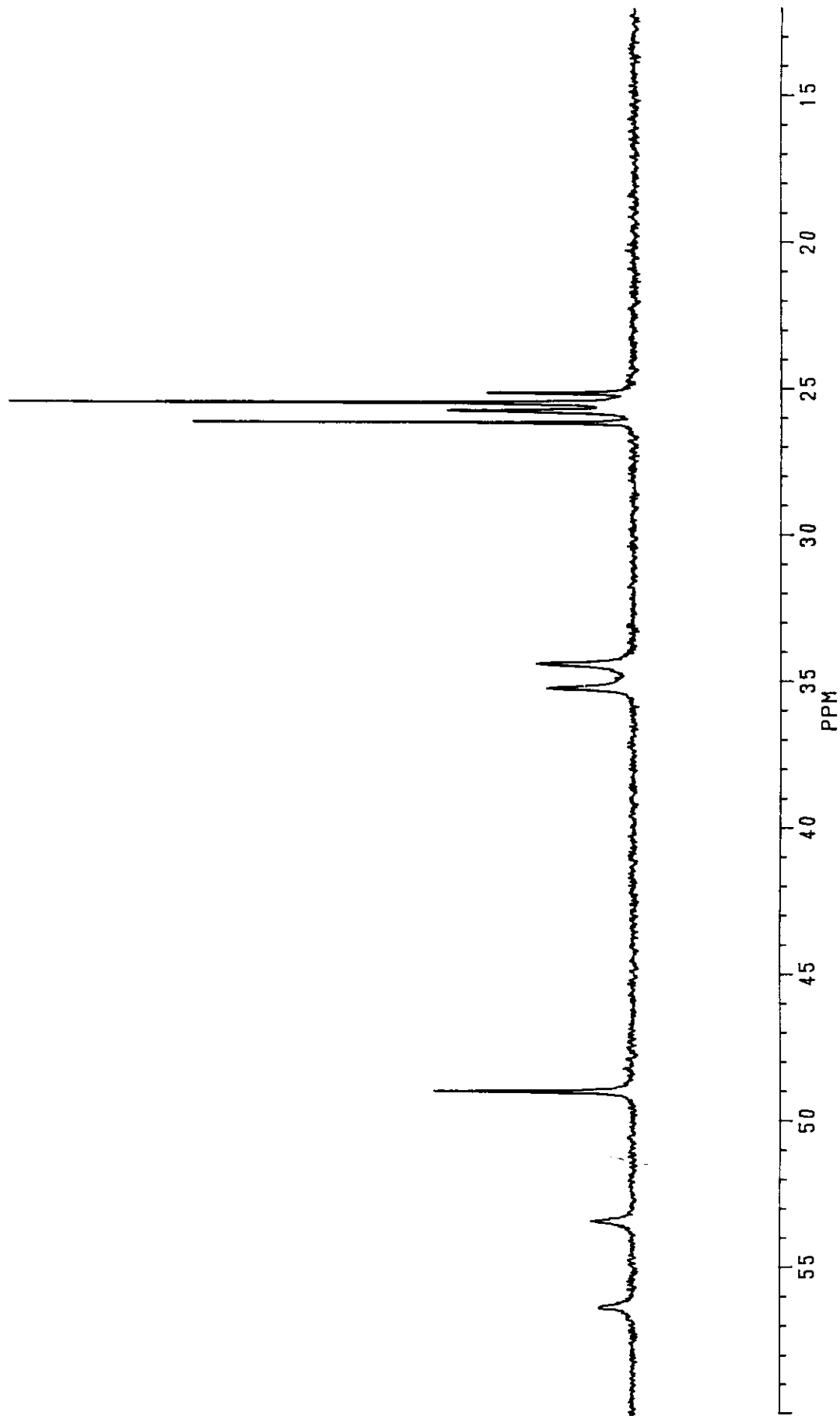
ROBERTO *161* CDCl₃/TMS
EXP2 PULSE SEQUENCE: DEPT
DATE 01-19-06
SOLVENT CDCl₃
FILE DEPT

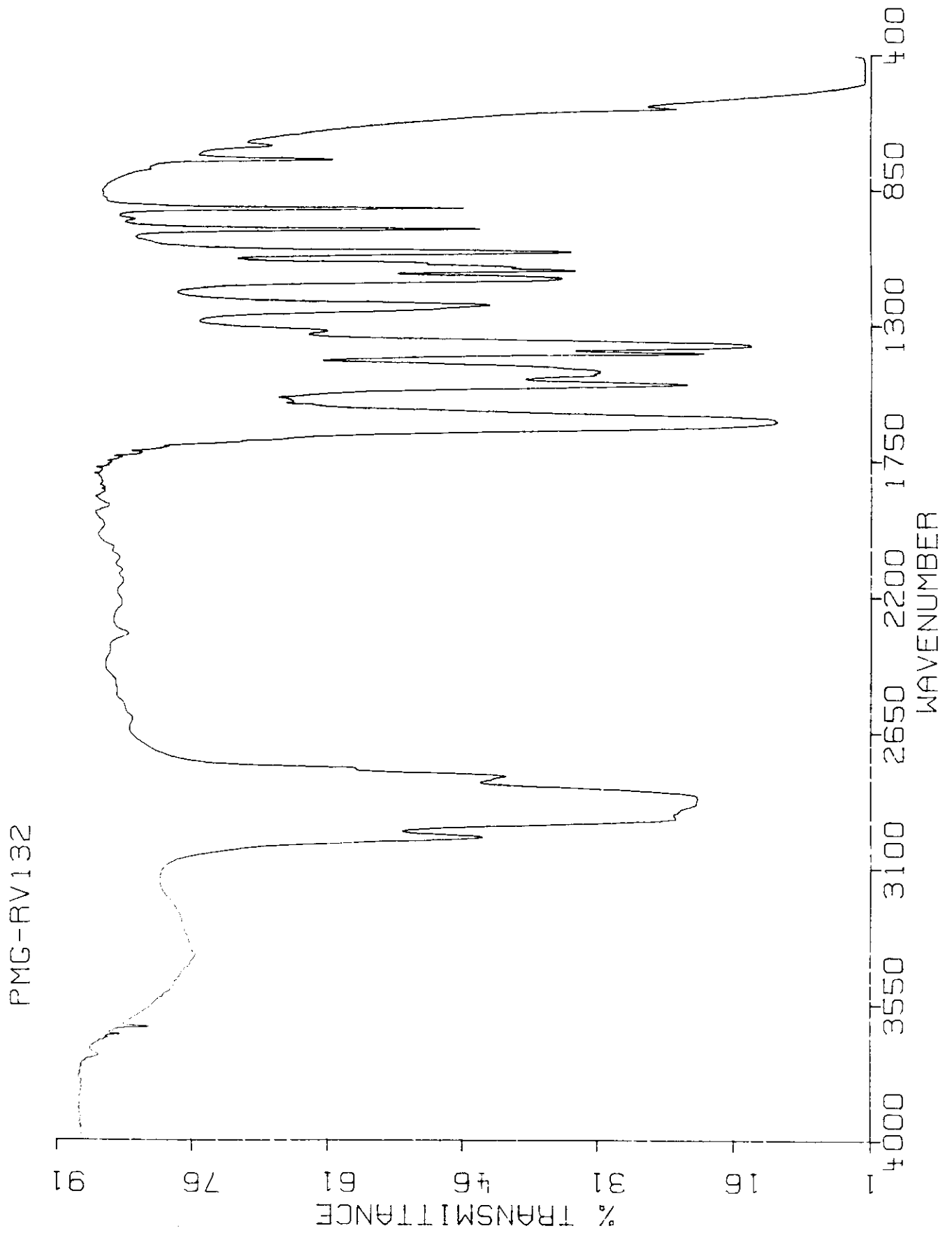


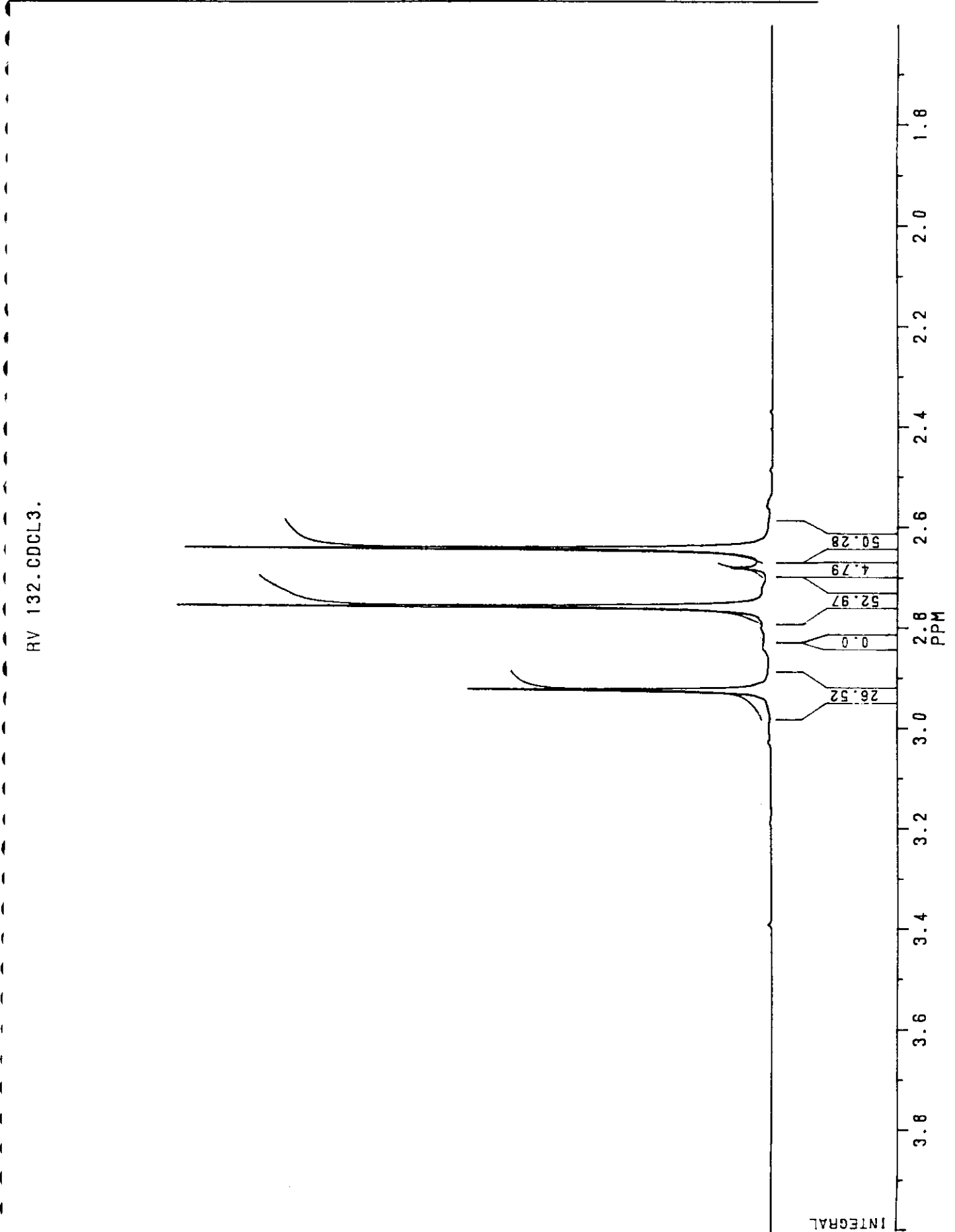


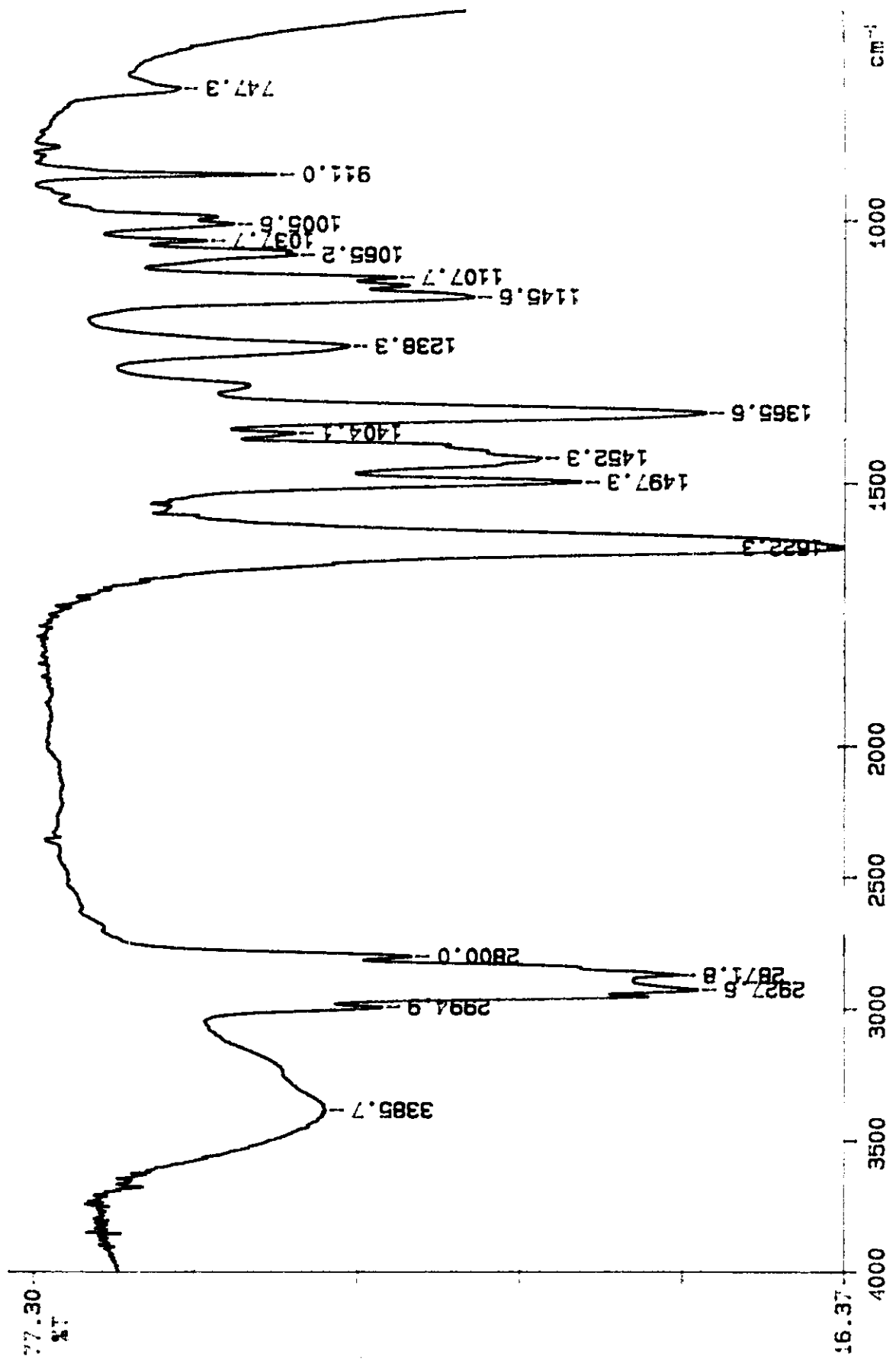


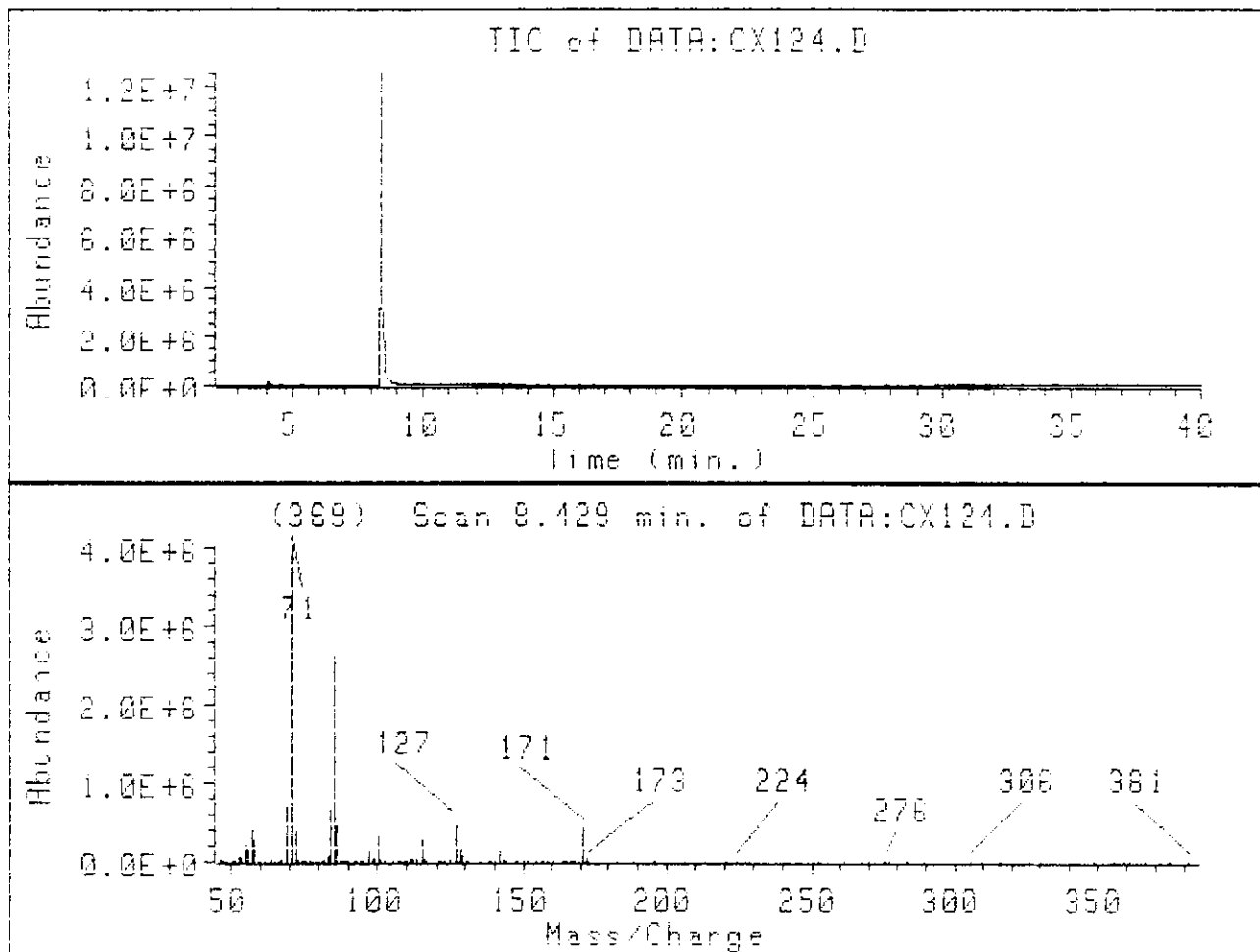






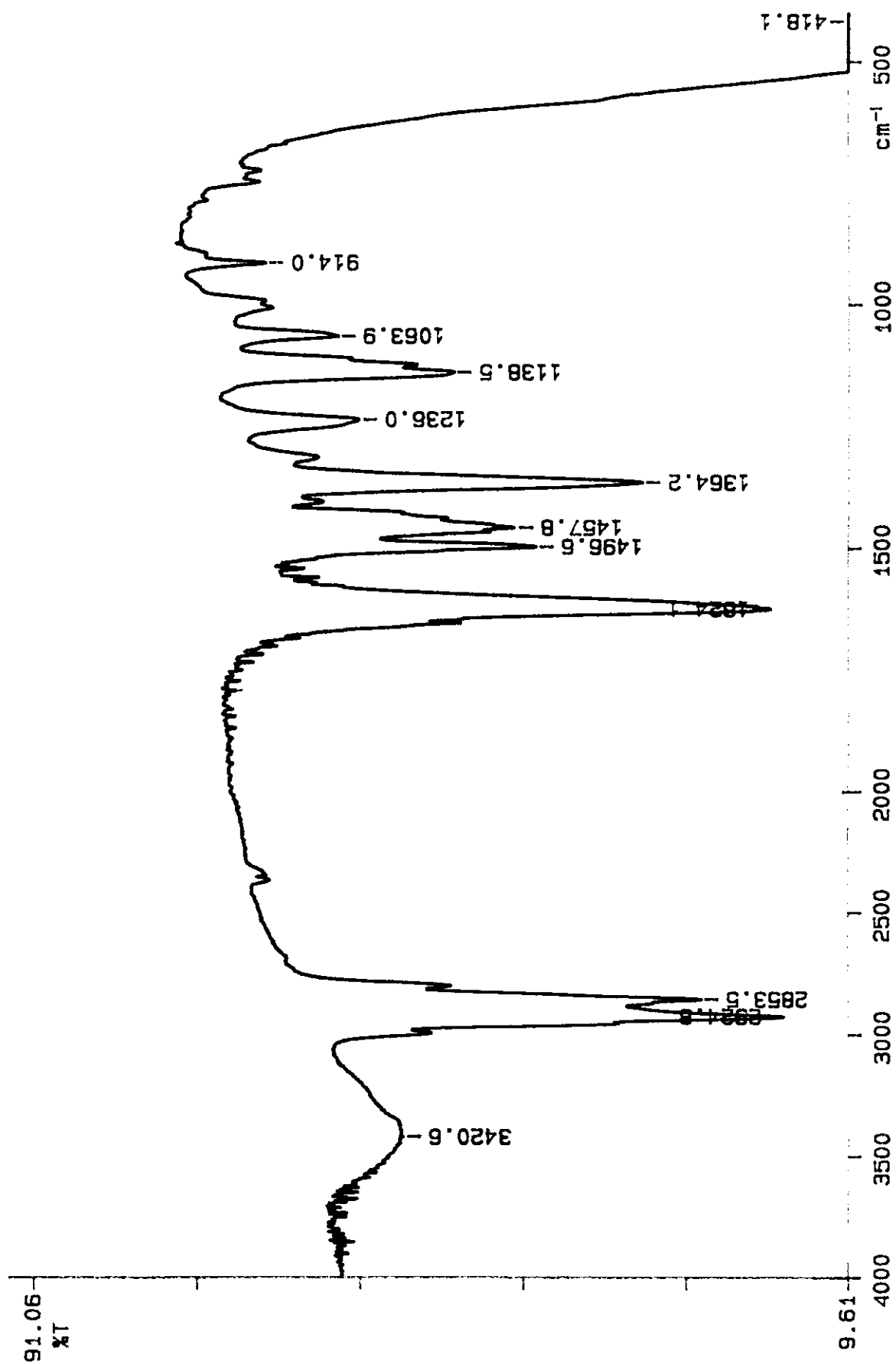




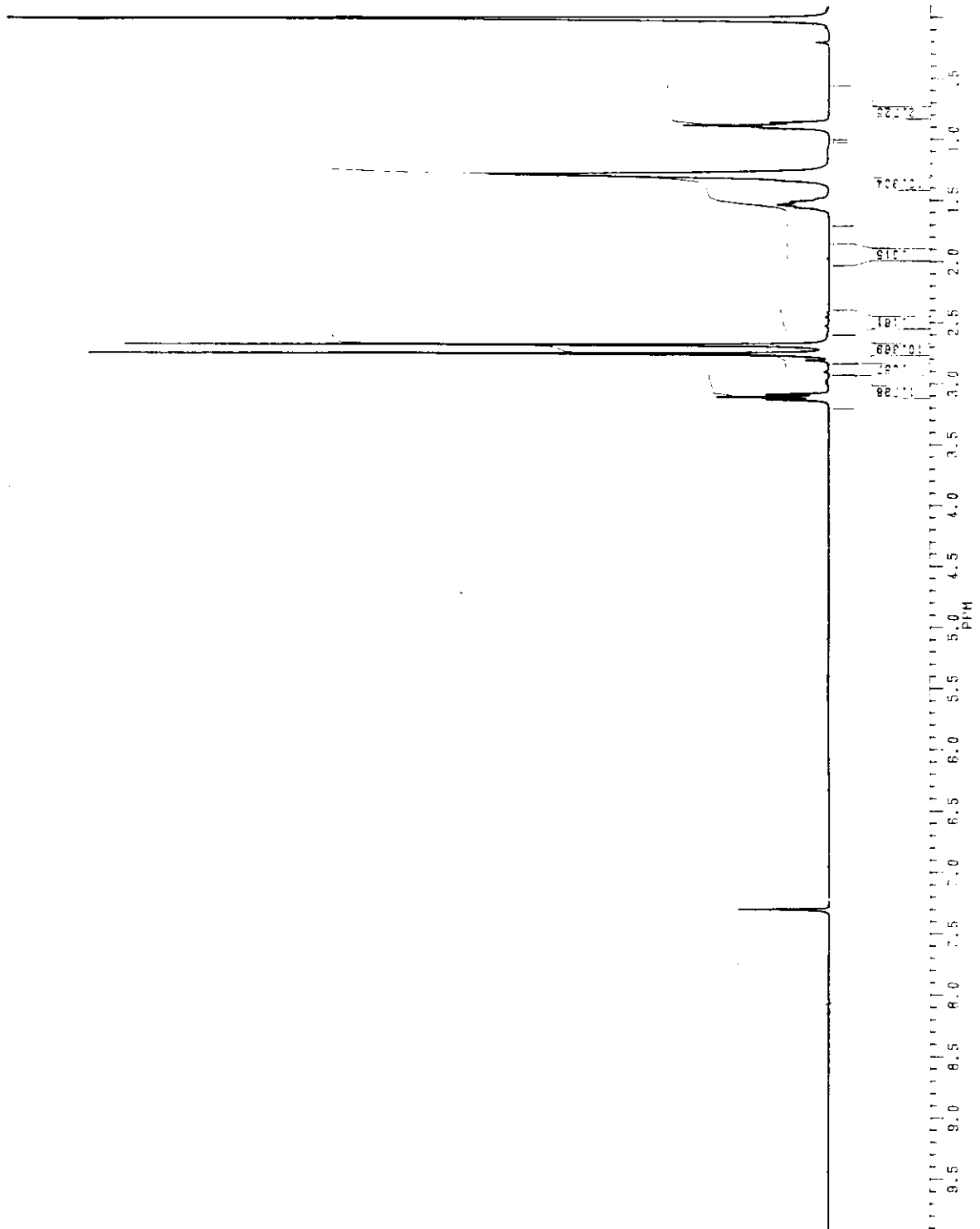


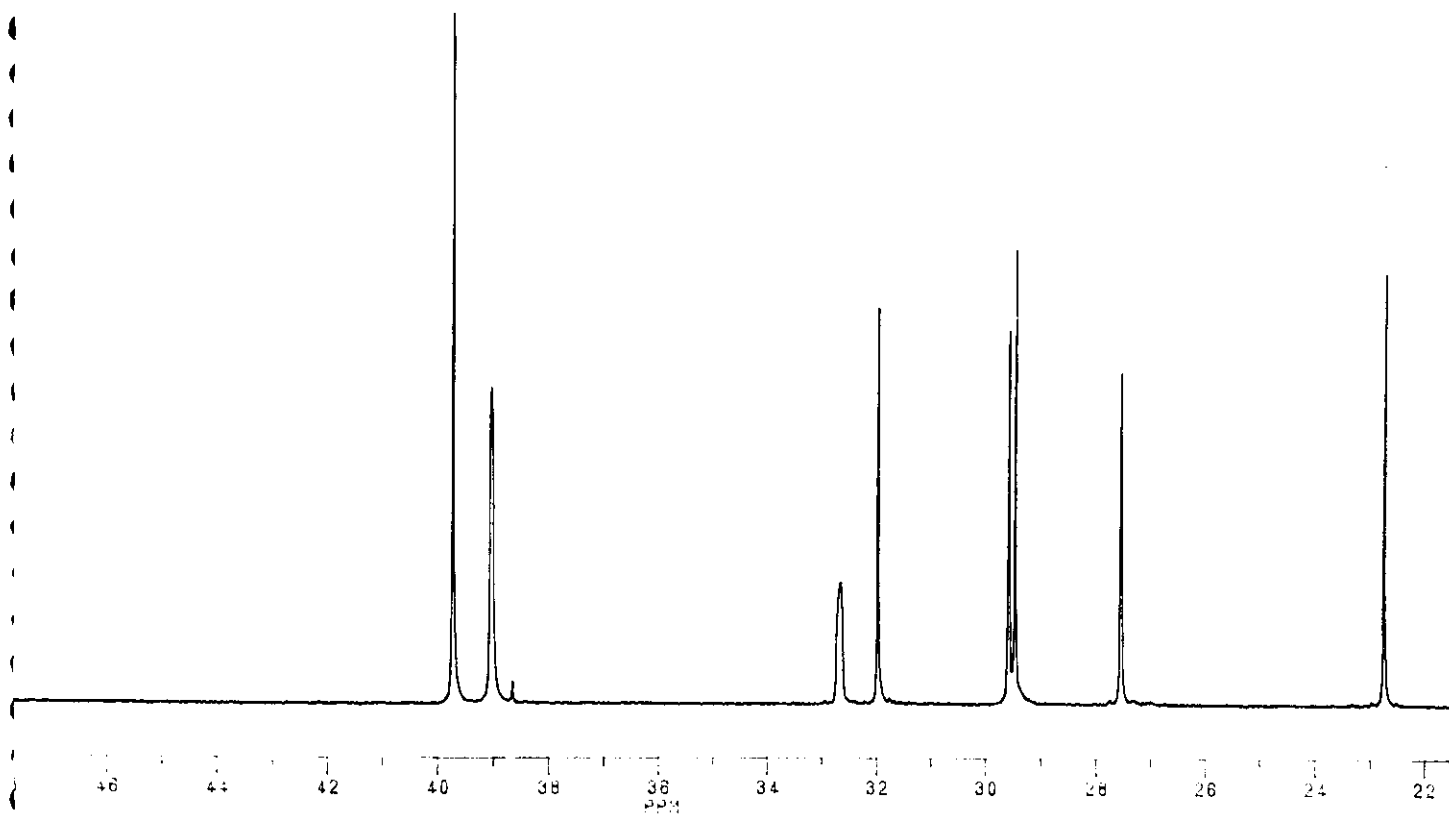
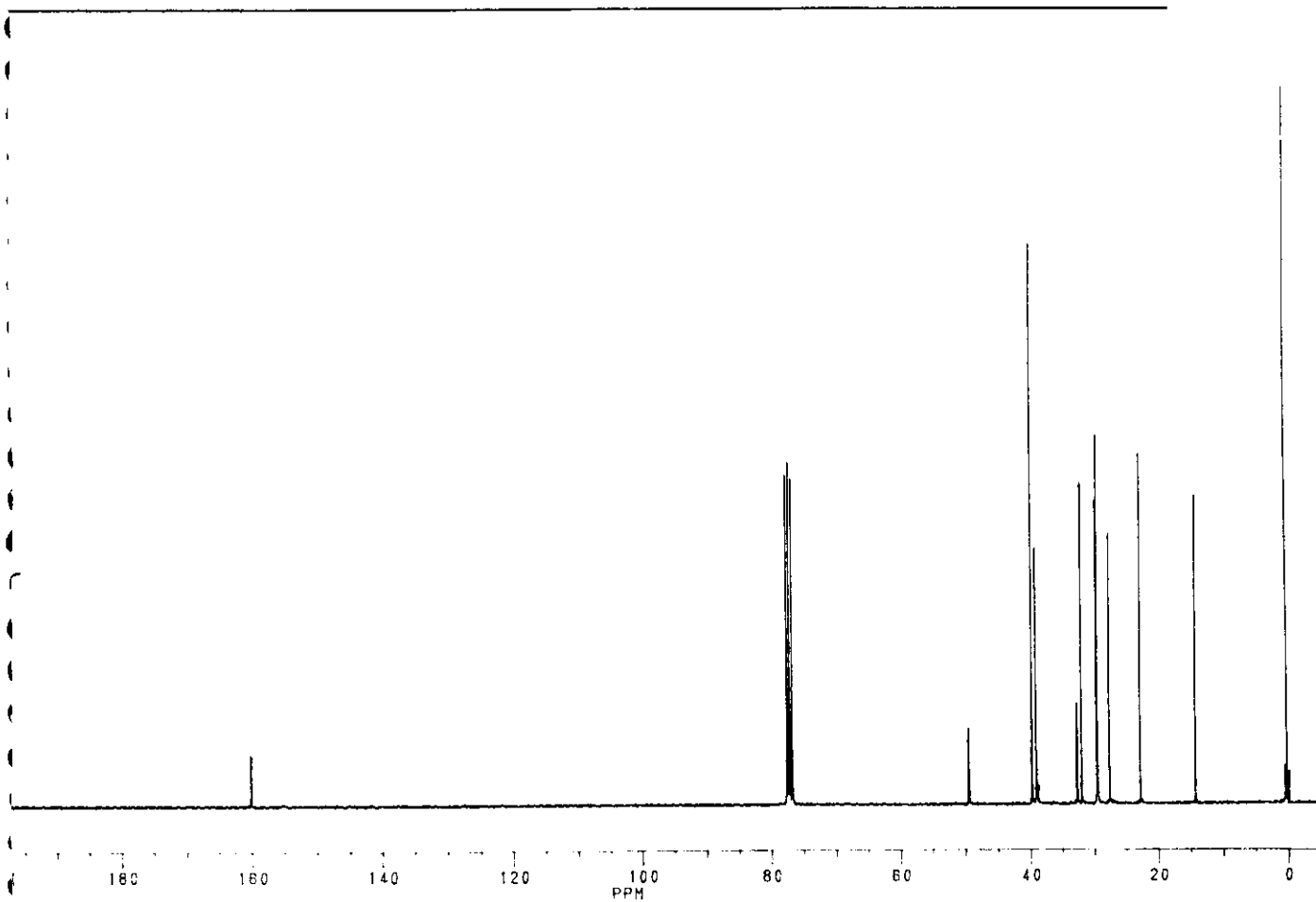
OBS.

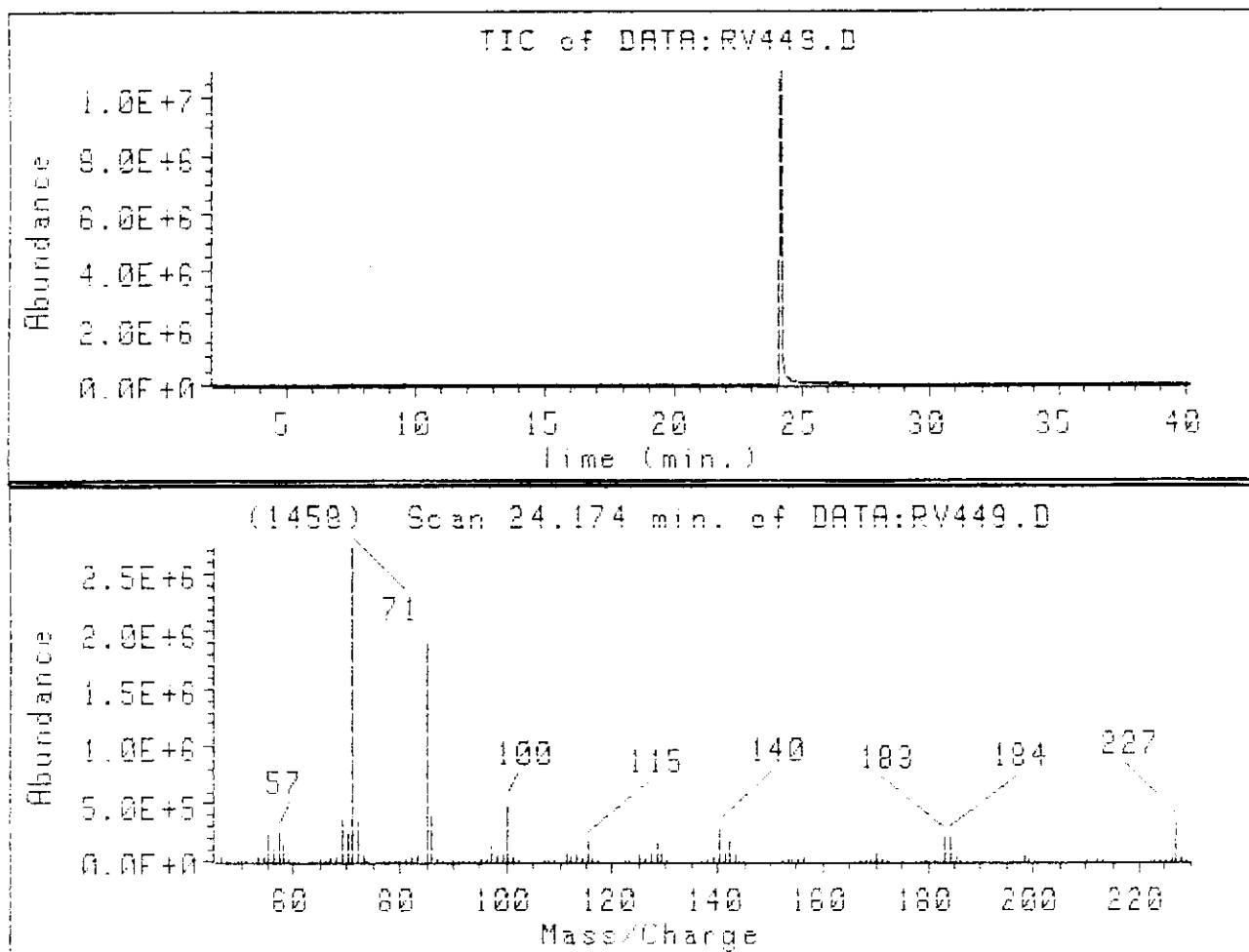
Espectro de massas obtido por CG-EM, a 70 eV. Para análise, utilizou-se um cromatógrafo a gás HP 5890II, equipado com uma coluna capilar HP-1 (25 m x 0,02 mm - dimetilsiloxano) e detector de ionização em chama, acoplado a um detector de massas HP 5970B. A temperatura do forno foi aumentada de 50 a 250°C, através de incrementos de 5°C / min.



ROGERIO HV 149 1H/CDCL3

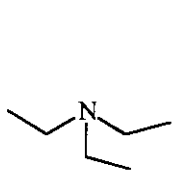




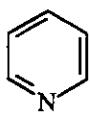


OBS.

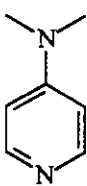
Espectro de massas obtido por CG-EM, a 70 eV. Para análise, utilizou-se um cromatógrafo a gás HP 5890II, equipado com uma coluna capilar HP-1 (25 m x 0,02 mm - dimetilsiloxano) e detector de ionização em chama, acoplado a um detector de massas HP 5970B. A temperatura do forno foi aumentada de 50 a 250°C, através de incrementos de 5°C / min.



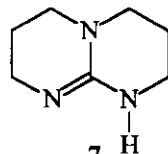
1
Et₃N



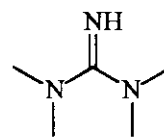
4
Py



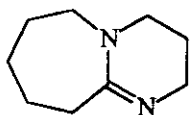
6
DMAP



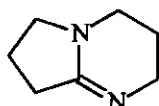
7
TBD



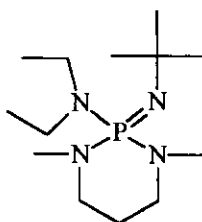
8
TMG



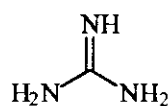
9
DBU



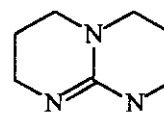
10
DBN



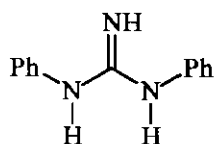
11
BEMP



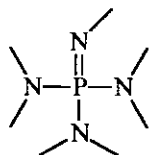
12
G



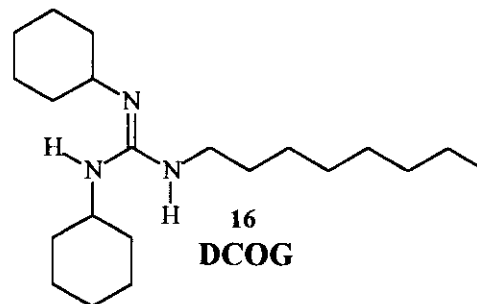
13
MTBD



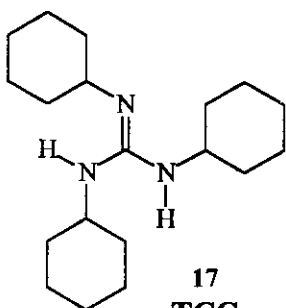
14
DPG



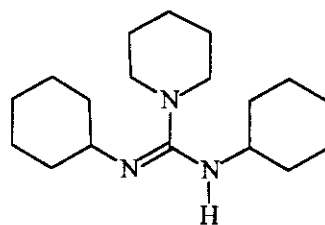
15
Me₇P



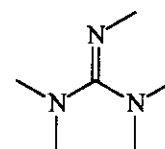
16
DCOG



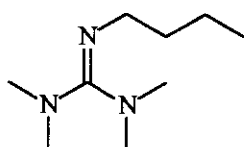
17
TCG



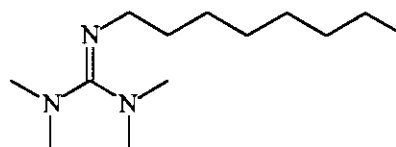
18
DCPG



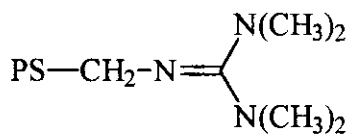
19
PMG



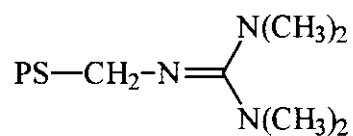
20
TMBG



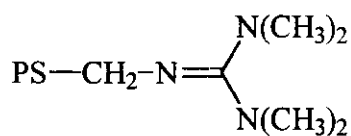
21
TMOG



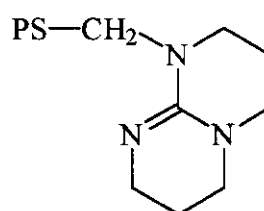
22



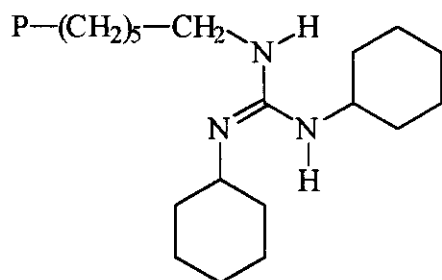
23



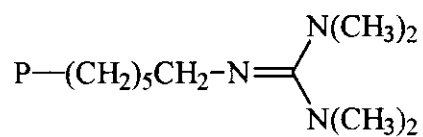
24



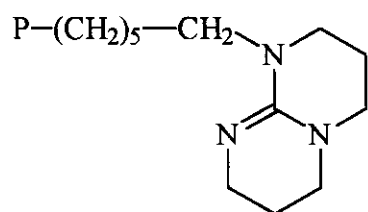
25



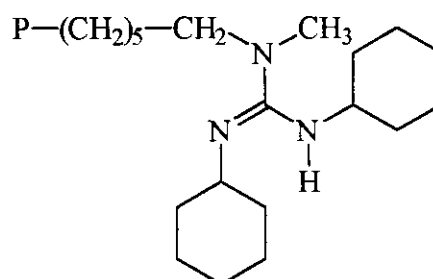
28



29



30



32