

Campinas, 05 de outubro de 1994

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Dalmo Mandelli e aprovada pela Comissão Julgadora.

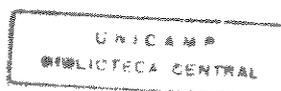
  
Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

**Transformação Metatética de Óleos Vegetais  
em Insumos para Indústria de Surfactantes.**

Dalmo Mandelli  
Dissertação de Mestrado

1994

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt  
**CO-ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup> Dra. Regina Buffon



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**UNICAMP**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Transformação Metatética de Óleos Vegetais  
em Insumos para Indústria de Surfactantes.**

Dalmo Mandelli  
Dissertação de Mestrado

1994

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt  
**CO-ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup> Dra. Regina Buffon

*Dedico humildemente este trabalho a Deus, aos meus pais Dalto e Edna, ao meu irmão Daltinho, à minhas avós Armelinda e Tercília (in memoriam), ao meu muito mais que orientador Ulf e à Nina, minha companheira de todos os momentos.*

**"Se por preguiça você deixar de consertar o telhado de sua casa, ele acabará ficando cheio de goteiras e a casa cairá". (Eclesiastes 10, 18)**

**"Como é agradável ver a luz do dia, e como é bom ver o sol! Viva alegre todos os anos de sua vida. Mas mesmo que você viva muitos anos, lembre-se que ficará morto por muito mais tempo. Tudo o que acontece é ilusão". (Eclesiastes 11, 7 e 8)**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao Prof. Ulf Schuchardt pela orientação e pela confiança depositada em mim há 7 anos atrás.

À Prof<sup>a</sup>. Regina Buffon pela orientação e correção dos trabalhos.

Ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas de estudo.

À FINEP-PADCT e FINEP-PRONAC pelos recursos concedidos.

Aos Professores Marco-Aurélio, José Augusto, Raquel e Francisco de A. Reis.

Ao Prof. Cobo e à todo seu grupo pelos esclarecimentos e pela atenção.

À Prof<sup>a</sup> Lireny, ao Renato, à Rosely e à Rosana pelos esclarecimentos e análises cromatográficas dos óleos vegetais.

À Prof<sup>a</sup> Ione M. Baibich pelo interesse por nosso trabalho.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP

Ao pessoal da vidraria e das oficinas: Fontana, Arlindo, Marcos, Valter, Mário, Cebola, Gilmar, Lico, Néelson, Alexandre, Miguel, Trajano, Alípio e todos os outros que contribuíram de forma direta ou indireta para a execução dos trabalhos.

Ao Marcelo pelo valioso trabalho no laboratório durante todo o projeto.

Ao Marcello e ao Guerreiro pela ajuda em todos os momentos, desde o início dos trabalhos no laboratório até as correções finais. Obrigado pela amizade e por terem tanta paciência comigo.

Ao Aldebaran pelas análises cromatográficas (pela antiga amizade também).

À Neuza pelas medidas de área superficial.

Ao Marcos e ao pessoal do laboratório da Inês pelas figuras "scaneadas".

À Márcia e Maria Luíza pela ajuda no laboratório.

Ao Estevam, Alexandre Espeleta e Maria Luíza pela revisão do trabalho.

Ao meu primo Wilson pela amizade de tanto tempo (25 anos !)

Ao pessoal do grupo do Marco, José Augusto e Reis, pela ajuda e pela convivência.

Aos colegas, Márcio, Alexandre Tadini, Edmir, Roger, Malu, Ricardo, Evaristo, Fernando, Anne, Ana Elisa, Juca, Wagner, Martin, Adilson, Priscila, Ricardo (Pato), Alfredo, Émerson, Angélica, Vera e todas as outras pessoas que conviveram comigo durante todo este tempo.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	1
<b>SUMMARY</b> .....	2
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
A) Metátese de Olefinas .....	3
A.1) Mecanismo de Reação .....	3
A.2) Catalisadores Homogêneos .....	4
A.3) Catalisadores Heterogêneos .....	5
A.4) Metátese de Olefinas Funcionalizadas .....	6
A.5) Modificação do Suporte- Correlação entre Acidez e Atividade Catalítica .....	8
A.6) Aplicações Industriais .....	9
A.7) Óleos Vegetais - Fonte de Matéria-Prima Renovável para Indústria Química .....	12
B) Métodos Multivariados - Planejamento Fatorial .....	14
<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>EXPERIMENTAL</b> .....	18
Reagentes .....	18
A) Preparo dos Catalisadores .....	18
B) Ativação dos Catalisadores e Reações de Metátese .....	20
C) Análise dos Produtos .....	23
D) Caracterização dos Catalisadores: .....	27

<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
A) Auto-metátese do Oleato de Metila .....	29
A.1) Estudo do Efeito da Variação da Relação Molar Oleato/Re na Auto-metátese do Oleato de Metila com Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	29
A.2) Efeito da Adição de Um Terceiro Óxido ao Sistema Catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	31
A.3) Estudo do Efeito da Variação do Teor de $\text{B}_2\text{O}_3$ no Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ .....	33
B) Etenólise do Oleato de Metila.....	37
B.1) Estudo de Variáveis na Ativação e Reação na Conversão do Oleato de Metila e Seletividade para os Produtos de Etenólise. Planejamento Fatorial Fracionário $2^{4-1}$ .....	37
B.2) Efeito do Tipo de Impregnação no Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ .....	41
B.3) Regeneração dos Catalisadores - $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	41
B.4) Efeito da Adição de Óxido de Boro a Diferentes Aluminossilicatos. Um Estudo Comparativo Entre os Sistemas $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	43
C) Etenólise dos Óleos Vegetais - Sistema Catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ .....	47
<b>CONCLUSÕES</b> .....	49
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	51

## FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura do catalisador $WCl(OAr)(OAr)(CHCMe_3)(OEt_2)$ .	4
<b>Figura 2:</b> Provável espécie precursora do sítio ativo do catalisador $Re_2O_7/Al_2O_3$ .	5
<b>Figura 3:</b> Substituição de grupos OH em ponte por íons $ReO_4^-$ na ativação do $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ .	8
<b>Figura 4:</b> Planejamento fatorial $2^2$ das variáveis P- pressão e T- temperatura.	15
<b>Figura 5:</b> Cromatograma típico dos produtos da reação de auto-metátese do oleato de metila.	24
<b>Figura 6:</b> Cromatograma típico dos produtos da reação de etenólise do oleato de metila.	25
<b>Figura 7:</b> Cromatograma típico dos produtos da reação de etenólise dos ésteres metílicos do óleo de oliva.	26
<b>Figura 8:</b> Conversão do oleato de metila e NT em função da relação oleato/Re. Catalisador $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ .	30
<b>Figura 9:</b> Conversão do oleato de metila em função do tempo. Catalisadores $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/M_xO_y$ .	31
<b>Figura 10:</b> Conversão do oleato de metila em função do tempo utilizando-se catalisadores do tipo $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$ com teor de $B_2O_3$ .	34
<b>Figura 11:</b> Acidez Total dos Catalisadores $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$ em função do teor de $B_2O_3$ .	35
<b>Figura 12:</b> Área Superficial dos Suportes $SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$ em função do teor de $B_2O_3$ .	36
<b>Figura 13:</b> Conversão do oleato de metila utilizando-se $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ e $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$ após regeneração.	42
<b>Figura 14:</b> Diagrama dos resultados obtidos na etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial $2^3$ em dois níveis.	46

## TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Teor de Ácidos Graxos Presentes nos Óleos de Soja, Oliva e Dendê. ....	13
<b>Tabela 2:</b> Aparelhos Utilizados e Condições de Análise dos Produtos da Auto- metátese do Oleato de Metila. ....	23
<b>Tabela 3:</b> Aparelhos Utilizados e Condições de Análise dos Produtos da Etenólise do Oleato de Metila.....	25
<b>Tabela 4:</b> Estudo do efeito da adição de $B_2O_3$ na variação da acidez total do catalisador $Re_2O_7/SiO_2 \cdot Al_2O_3$ .....	33
<b>Tabela 5:</b> Níveis selecionados para o estudo da etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ .....	37
<b>Tabela 6:</b> Estudo da etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ . Catalisador $Re_2O_7/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3$ .....	38
<b>Tabela 7:</b> Valores médios dos 11 ensaios e dos efeitos médios no estudo da etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ .....	38
<b>Tabela 8:</b> Efeito do tipo de impregnação do catalisador $Re_2O_7/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3$ na conversão do oleato de metila.....	41
<b>Tabela 9:</b> Níveis selecionados para o estudo da etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial completo $2^3$ .....	43
<b>Tabela 10:</b> Estudo da etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial completo $2^3$ . ....	44
<b>Tabela 11:</b> Valor médio dos 16 ensaios e dos efeitos de 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> ordem na etenólise do oleato de metila. Planejamento fatorial completo $2^3$ .....	44
<b>Tabela 12:</b> Área Superficial dos $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ .....	45
<b>Tabela 13:</b> Etenólise de ésteres metílicos de óleos vegetais. Catalisador $Re_2O_7/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3$ .....	48

## TRANSFORMAÇÃO METATÉTICA DE ÓLEOS VEGETAIS EM INSUMOS PARA INDÚSTRIA DE SURFACTANTES.

**Autor: Dalmo Mandelli**

**Orientadores: Ulf F. Schuchardt e Regina Buffon**

**Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas**

**Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas - SP**

A metátese de ésteres metílicos insaturados permite a obtenção de diversos produtos de interesse para a indústria química. Entretanto, a atividade catalítica nas reações de metátese envolvendo olefinas funcionalizadas é bem menor do que a apresentada em reações com olefinas não-substituídas, visto que o grupo funcional se coordena ao sítio ativo do catalisador, desativando-o.

Na metátese do oleato de metila, catalisada por  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (AKZO-24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ativado por  $\text{Sn}(\text{Bu})_4$  empregando-se uma razão molar oleato/ $\text{Re} \cong 120$ , obteve-se após 2 h, 47% de conversão, com seletividade maior que 95% para os produtos 9-octadeceno e 9-octadecenodionato de dimetila. Este sistema foi modificado pela adição de diversos óxidos. Somente o óxido de boro propicia um pequeno aumento na velocidade inicial da reação, obtendo-se após 15 min 40% de conversão com o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ , contra 37% para  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . A variação do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  de 3 a 15% não altera a atividade do sistema, enquanto que a acidez total, determinada por titulação do catalisador com n-butilamina, passa por um máximo em 6% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e a área superficial diminui até 25%, o que indica que, além da acidez, devem existir outros fatores que influenciam a atividade do sistema. Estudou-se o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  através de um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  avaliando-se as variáveis pressão de etileno, temperatura de reação, temperaturas de calcinação e ativação do catalisador na etenólise do oleato de metila. Trabalhando-se com uma razão molar oleato/ $\text{Re} \cong 175$ , pressão de etileno de 10 bar, temperatura de reação de 50°C, temperaturas de calcinação e ativação do catalisador de 470 e 480°C, respectivamente, obteve-se 71% de conversão do oleato após 30 min, com uma seletividade de 70% para os produtos 1-deceno e 9-decenoato de metila. Os sistemas  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  e  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  foram reciclados através de calcinação, não observando-se perda significativa de atividade após cinco ciclos catalíticos. A adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  levou a um aumento de 20% na conversão da etenólise do oleato de metila. Efetuou-se um estudo comparativo da etenólise do oleato de metila para os sistemas catalíticos  $\text{Re}_2\text{O}_7$  e  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  suportados em  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (13 e 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), na presença e ausência de  $\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ . O sistema mais ativo encontrado foi  $\text{CH}_3\text{ReO}_3(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (AKZO-24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que possibilita a conversão de 66% do oleato de metila, após 30 min de reação, trabalhando-se com 30 bar de pressão de etileno. Porém, este catalisador não pode ser regenerado. A substituição de  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (AKZO-24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (STREM-13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) leva a uma diminuição de cerca de 32% na conversão do oleato.

O sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  foi utilizado na etenólise de ésteres metílicos de óleos de oliva e dendê. Trabalhando-se com uma relação ésteres totais/ $\text{Re} \cong 175$  obteve-se aproximadamente 50% de conversão dos ésteres insaturados do óleo de oliva, com 87% de seletividade para os produtos de etenólise. Para o óleo de dendê, observou-se 40% de conversão dos ésteres insaturados e 89% de seletividade para os produtos de etenólise. Formam-se também produtos de etenólise e autometátese do linoleato de metila, presente em pequenas quantidades nesses óleos vegetais.

# METATHETICAL TRANSFORMATION OF VEGETABLE OILS INTO FEEDSTOCKS FOR THE SURFACTANT INDUSTRY

**Author: Dalmo Mandelli**

**Supervisors: Ulf F. Schuchardt and Regina Buffon**

**Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas**

**P. O. Box 6154 - 13083-970 - Campinas - SP**

Metathesis of unsaturated methyl esters allows the production of several chemicals which are important for industrial processes. However, the catalytic activity in metathesis reactions involving substituted olefins is much lower than that observed in reactions with unsubstituted olefins, as the functional groups occupy active sites of the catalyst, thus deactivating them.

The metathesis of methyl oleate, catalyzed by  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AKZO-24,3\% Al}_2\text{O}_3)$  and activated by  $\text{Sn}(\text{Bu})_4$  with an oleate/Re molar ratio of 120 gave a conversion of 47% and, produced 9-octadecene and dimethyl 9-octadenedionate with nearly 95% selectivity. Attempts to improve this system by adding several different oxides showed that only boron oxide causes a small increase in the initial reaction rate, resulting in 40% conversion after 15 min, compared to 37% with  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ . Variation of the  $\text{B}_2\text{O}_3$  content between 3 and 15% causes no effect on the activity of the system. However, the total acidity determined by titration with n-butylamine reaches its maximum when the content of  $\text{B}_2\text{O}_3$  is 6%, while the surface area decreases by 25%. This is an indication that there might be other factors affecting the activity of the system, besides its acidity. Using the system which gave best results,  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ , reaction variables such as temperature, ethylene pressure, calcination and catalyst activation temperatures, were evaluated for the ethenolysis of methyl oleate by means of a  $2^{4-1}$  Fractional Factorial Design. At  $50^\circ\text{C}$  a 74% conversion of oleate was obtained after 30 min, using a calcination temperature  $470^\circ\text{C}$ , a catalyst activation temperature of  $480^\circ\text{C}$ , an oleate/Re molar ratio of 175 and an ethylene pressure of 10 bar. At these conditions the selectivity for the products 1-decene and dimethyl 9-decenoate reaches 69%. The  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  and  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  could be recycled after calcination without loss of activity. A comparative study of the ethenolysis of methyl oleate was conducted for  $\text{Re}_2\text{O}_7$  and  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  supported on  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  (13 and 24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), in the presence and in the absence of  $\text{B}_2\text{O}_3$  (6%). The  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) system was found to be the most active, giving a 66% conversion of methyl oleate, after 30 min of reaction at ethylene pressure of 30 bar. However, this catalyst cannot be recycled. Replacing  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) causes a *ca.* 32% decrease in the oleate conversion.

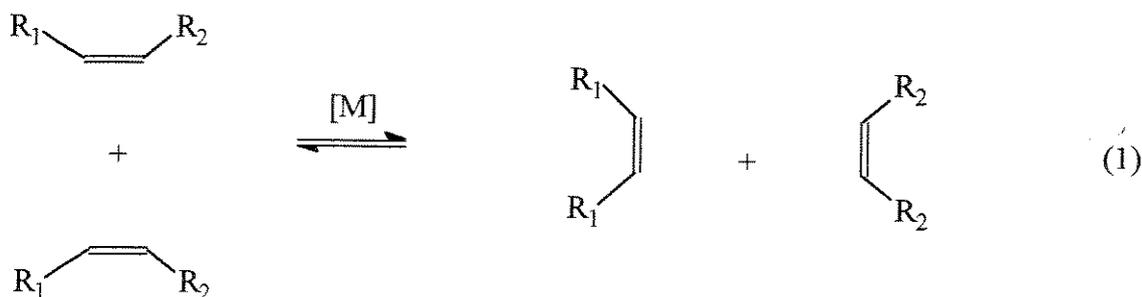
The  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  system was used in the ethenolysis of methyl esters from olive and palm oil. A 50% conversion of the unsaturated esters of olive oil was observed, with 87% selectivity for the ethenolysis products. For palm oil, 40% conversion of the unsaturated esters, with 89% of selectivity for the ethenolysis products, was observed. The ethenolysis and autometathesis of methyl linoleate, which is present in small quantities was also found.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## A) Metátese de Olefinas

A reação catalítica de metátese de olefinas foi descoberta de maneira independente por pesquisadores das companhias Du Pont de Nemours, Standard Oil of Indiana e Phillips Petroleum Co., no fim dos anos 50 [1,2]. As primeiras publicações científicas foram referentes à polimerização do norborneno por abertura do ciclo, utilizando  $TiCl_4/LiAlR_4$  como catalisador [3] e ao desproporcionamento de propeno catalisado por  $Mo(CO)_6/Al_2O_3$  [4].

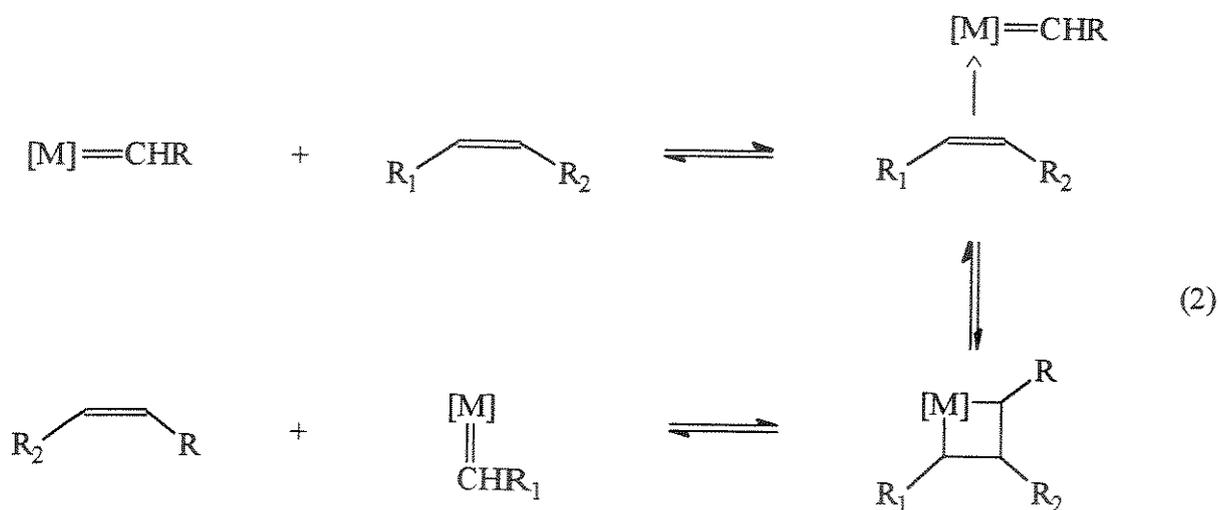
A metátese de alquenos (equação 1) é uma reação catalítica envolvendo a quebra da dupla ligação e recombinação dos fragmentos alquilídenos, formando novas moléculas insaturadas [5].



A metátese de duas moléculas iguais é conhecida como auto-metátese (equação 1), e a reação entre duas olefinas diferentes é chamada co-metátese.

### A.1) Mecanismo de Reação

O mecanismo mais aceito para reações de metátese envolve a presença de uma espécie metalacarbeno que, após coordenação da olefina, conduz à formação de um metalaciclobutano, o qual é convertido aos produtos de reação. O metalacarbeno resultante reagirá com outra molécula de olefina, dando continuidade ao processo catalítico [6]. Este mecanismo foi confirmado através da caracterização *in situ* dos intermediários metalcarbênicos e metalaciclobutano, que também foram isolados e caracterizados [7] (equação 2).



### A.2) Catalisadores Homogêneos

Quase todos os metais de transição dos grupos IV a VIII catalisam este tipo de reação [5], mas no que se refere às olefinas acíclicas, apenas os sistemas à base de W, Mo e Re apresentam uma atividade satisfatória. Os catalisadores homogêneos mais ativos em metátese de olefinas, descritos na literatura, são complexos à base de W ou Mo, onde o metal apresenta uma configuração  $d^0$  com um ligante alquilideno na sua esfera de coordenação [8,9], como por exemplo o  $WCl(OAr)(OAr)(CHCMe_3)(OEt_2)$  (figura 1) [8b] :

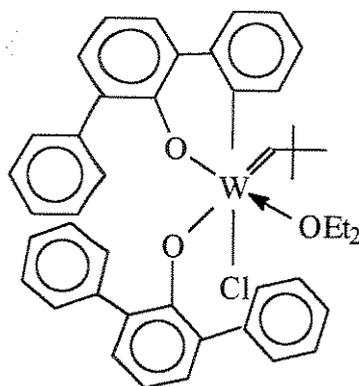


Figura 1: Estrutura do catalisador  $WCl(OAr)(OAr)(CHCMe_3)(OEt_2)$  [8b].

### A.3) Catalisadores Heterogêneos

No caso de sistemas catalíticos heterogêneos, igualmente à base de W, Mo e Re, a natureza dos sítios ativos (esfera de coordenação do metal e seu grau de oxidação) ainda não é bem conhecida. Nestes casos, o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  merece uma atenção particular [10], pois apresenta alta atividade e seletividade à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A maior dificuldade para a caracterização deste tipo de sistema reside no fato que menos de 1% dos átomos de rênio na superfície são ativos [11]. Desta forma, os estudos envolvendo este tipo de catalisador através das mais variadas técnicas espectroscópicas levam a diversos modelos catalíticos. Estudos utilizando Laser Raman/XANES [12] sugerem a presença de espécies  $\text{ReO}_4^-$  com simetria  $\text{C}_{3v}$  em catalisadores com baixos teores de rênio, e espécies de superfície ainda desconhecidas, para maiores teores de rênio. Estudos efetuados *in situ* [13] também sugerem a presença de espécies  $\text{ReO}_4^-$  para baixos teores de rênio e espécies  $\text{Re}_2\text{O}_7$  para catalisadores com maior teor do metal. Um outro modelo baseado em estudos envolvendo espectroscopia EXAFS e FAB-MS [14] indica a presença de clusters de  $\text{ReO}_4^-$  com caráter de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  para altos teores de rênio. Para catalisadores com baixos teores do metal, onde a dispersão aumenta, mas a vizinhança do Re permanece inalterada, o autor sugere a presença de "ilhas" de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  [14]. Existe ainda um modelo completamente diferente, sugerindo a presença de espécies mesoperrenato estabilizadas pela alumina, e contendo Re(IV) e Re(V) [15].

Baseando-se nos modelos existentes, acredita-se que a espécie precursora do sítio ativo seja uma espécie monomérica de  $\text{ReO}_4^-$ , estabilizada pelo suporte através de uma ligação Re–O–Al, como mostrado na figura 2 [12,16,17]:

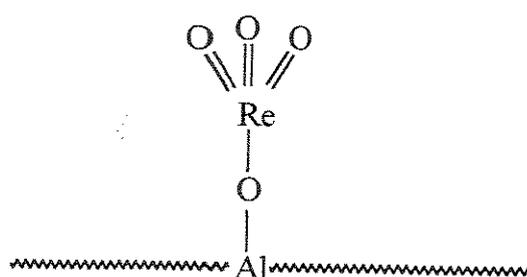
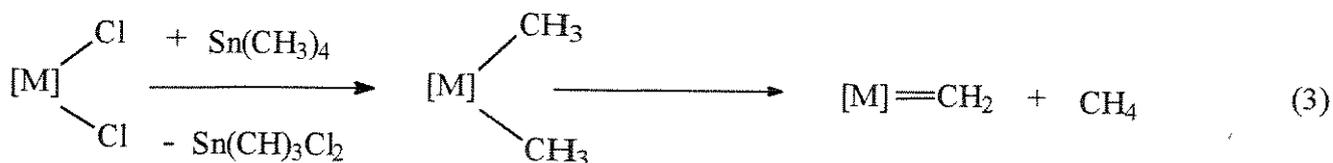


Figura 2: Precursor do sítio ativo do catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma espécie monômérica de  $\text{ReO}_4^-$ , estabilizada pelo suporte através de uma ligação Re–O–Al [12,16,17]

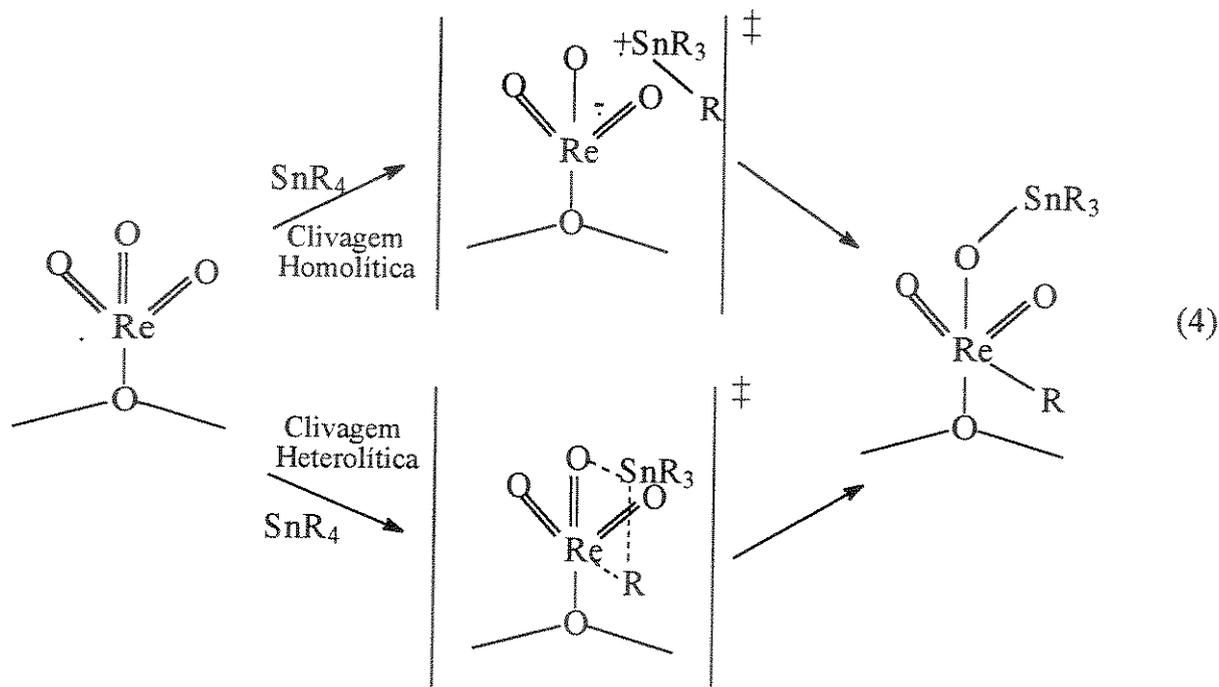
#### A.4) Metátese de Olefinas Funcionalizadas

Algumas das aplicações de reações de metátese envolvem olefinas funcionalizadas. Porém, a atividade catalítica destes sistemas é bem menor do que quando utilizam-se olefinas não-substituídas. Esta desativação provavelmente ocorre devido a uma coordenação do grupo funcional ao metal impedindo o acesso da olefina ao sítio ativo [10]. Compostos como álcoois ou ácidos insaturados desativam completamente o catalisador, necessitando serem protegidos, como por exemplo através de silanização ou esterificação [18].

A adição de um complexo tetraalquilestanho ou chumbo ( $\text{SnR}_4$  ou  $\text{PbR}_4$ ) ao sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta sua atividade catalítica e o torna ativo para metátese de olefinas funcionalizadas [19-20]. Entretanto, o papel deste co-catalisador ainda não foi totalmente elucidado, podendo atuar como um agente redutor, alquilante e/ou como um ácido de Lewis, o qual poderia coordenar-se ao metal, modificando sua densidade eletrônica [5]. Uma outra hipótese seria o co-catalisador proporcionar uma dupla alquilação do metal, seguida de  $\alpha$ -H-eliminação, levando à formação do metalacarbênio inicial, como ocorre em sistemas homogêneos do tipo  $\text{WCl}_6/\text{LiMe}$  [21] e  $\text{WCl}_6/\text{ZnMe}_2$  (equação 3) [22].

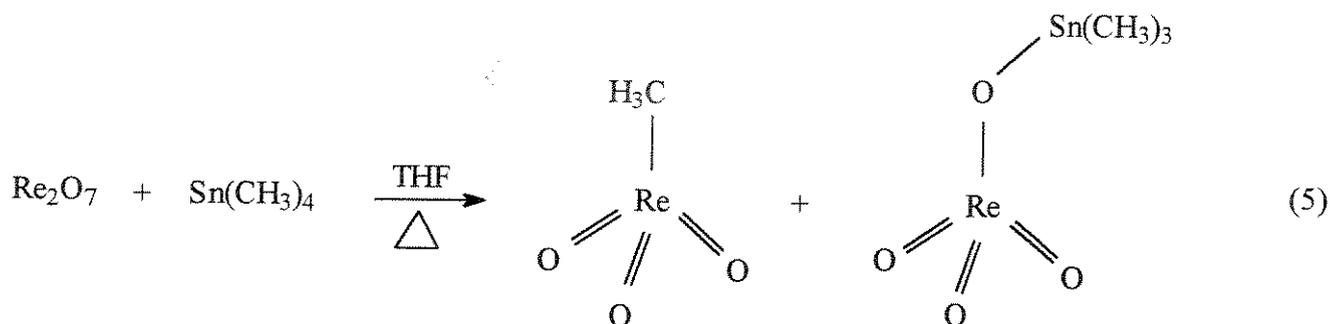


No caso de sistemas heterogêneos, existem poucos trabalhos relacionados com o mecanismo de atuação do co-catalisador, que poderia proporcionar uma redução do rênio, conduzindo-o a um estado de oxidação ótimo [23] ou ainda favorecer uma estabilização da espécie ativa [16]. Estudos envolvendo oxidação à temperatura programada do sistema catalítico  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ativado por diferentes alquilestanhos, sugerem a formação de uma espécie intermediária contendo ligações C-Re, C-Sn e SnO-Re, como indicado na equação 4 [24]:



No entanto, não se sabe se a clivagem do alquilestanho ocorre homolítica ou heteroliticamente e muito menos como o complexo formado se transforma no metalacarbênio, para dar continuidade ao processo catalítico. Diferentes  $\text{SnR}_4$  e  $\text{PbR}_4$  já foram testados, porém os compostos de Sn são mais utilizados, visto que além de menos tóxicos, são mais eficientes. Dentre os alquilestanhos,  $\text{SnBu}_4$  e  $\text{SnEt}_4$  apresentam maior eficiência e menor grau de toxidez que  $\text{SnMe}_4$  [25].

Sabendo-se que  $\text{Re}_2\text{O}_7$  e  $\text{SnMe}_4$  são eficientes catalisador e co-catalisador, respectivamente, para metátese de olefinas, W. A. Herrmann et al. [26] reagiram ambos em THF sob refluxo, obtendo o metiltrioxorênio ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ), segundo a equação 5.



Desde então, este complexo tem sido sugerido como sendo um intermediário no sistema heterogêneo. Em solução, metiltrioxorênio é ativo apenas na presença de um ácido de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ , por exemplo) e de um agente alquilante (como  $\text{SnBu}_4$ ) [26], mas quando suportado sobre alumina, aluminossilicatos ou óxido de nióbio [27], sua atividade é comparável à dos

sistemas com  $\text{Re}_2\text{O}_7$  suportado. Sabendo-se que catalisadores de  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  ativados por  $\text{SnEt}_4$  são mais ativos do que os ativados por  $\text{SnMe}_4$  [24], alguns autores tentaram efetuar a síntese do  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ReO}_3$ , a partir de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  e  $\text{SnEt}_4$ . No entanto, a presença dos hidrogênio  $\beta$  leva à redução do metal através de  $\beta$ -eliminação, com concomitante formação de eteno/etano [28].

#### A.5) Modificação do Suporte-Correlação entre Acidez e Atividade Catalítica

A acidez de superfícies está correlacionada com a atividade em diversos processos catalíticos heterogêneos, como reações de isomerização, polimerização e craqueamento [29]. Em reações de metátese também poderia ocorrer este tipo de relação. Catalisadores do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  com baixos teores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  são pouco ativos. Aumentando-se o teor de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  observa-se um aumento na acidez de Lewis e o aparecimento de sítios de Brönsted [30], ocorrendo também um aumento na atividade do sistema. A utilização de  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ , ao invés de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , proporciona a obtenção de catalisadores ainda mais ativos, mesmo com baixos teores de Re, provavelmente devido à sua maior acidez [31].

A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui grupos OH básicos, neutros e ácidos [31a,32]. Para catalisadores com baixos teores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (< 3%), os íons  $\text{ReO}_4^-$  gerados durante a ativação do catalisador reagiriam preferencialmente com sítios OH básicos. Catalisadores deste tipo, são pouco ativos para metátese de olefinas. Para teores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  entre 3-12% a reação envolveria sítios neutros além dos básicos, enquanto que para maiores teores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , os grupos OH ácidos restantes serão substituídos [32]. Existe uma correlação entre o aumento na atividade destes catalisadores com o aumento no teor de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  e a diminuição do número de grupos OH ácidos, o que indica que a reação dos íons  $\text{ReO}_4^-$  com este tipo de OH é um dos pré-requisitos para a geração de sítios ativos [33a]. Para a  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  com baixos teores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , a substituição dos grupos OH em ponte, extremamente ácidos, existentes neste tipo de suporte (figura 3) [33b], pelos tetraedros de  $\text{ReO}_4^-$ , levaria à formação de sítios muito ativos para reações de metátese.

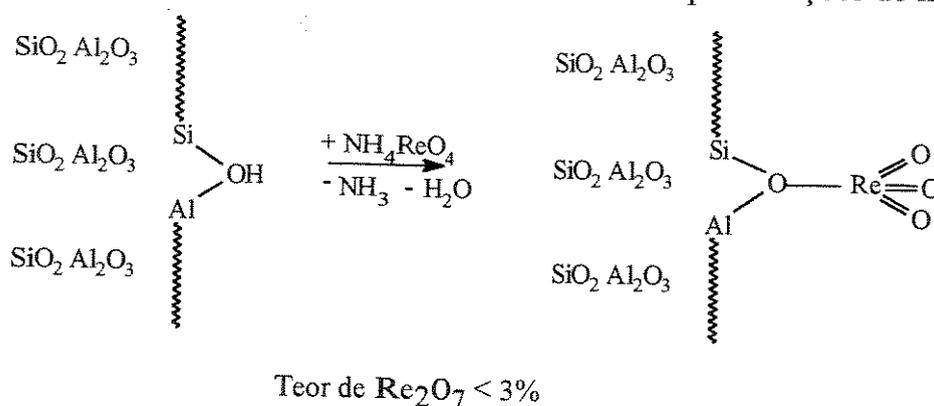


Figura 3: Substituição de grupos OH em ponte por íons  $\text{ReO}_4^-$  na ativação do  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$

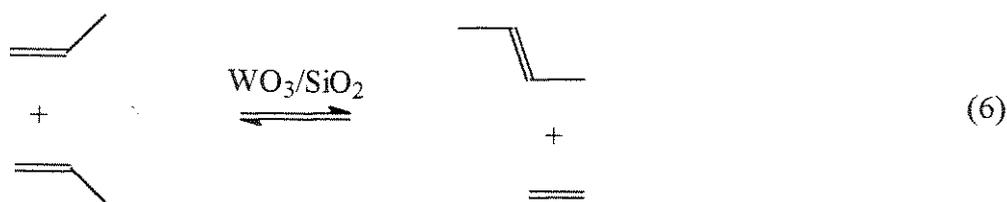
Os átomos de alumínio presentes nestes suportes são de grande importância para a ocorrência da reação, uma vez que  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$  não é ativo para metátese [34]. No entanto, ainda não se sabe exatamente como o alumínio atua no processo, visto que sua influência poderia se dar tanto no processo de adsorção do precursor, como na formação da espécie ativa. Os sítios não ocupados do alumínio poderiam ainda ser utilizados como fonte de acidez de Lewis, estando assim envolvidos na iniciação ou mesmo em outras etapas do processo catalítico.

A atividade catalítica do sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser ainda consideravelmente aumentada mediante a adição de um terceiro óxido metálico,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  [35,36] ou pela utilização de uma alumina fosfatada [32]. Suportes do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  [37] e  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  [38,39] conferem ao rênio atividades ainda maiores. Nestes casos, o aumento da atividade também pode ser correlacionado com um aumento da acidez total do sistema [30].

No entanto, ainda não é totalmente claro como o aumento de acidez altera a atividade. Uma das hipóteses seria o íon  $\text{ReO}_4^-$  sentir o efeito retirador de elétrons do suporte que proporcionava a acidez do OH substituído, facilitando a coordenação da olefina [33b]. A influência poderia ainda ocorrer durante a iniciação da reação, ou mesmo na fase de propagação, quando os grupos OH do catalisador poderiam vir a interagir com os grupos polares capazes de desativar o catalisador [40].

### A.6) Aplicações Industriais

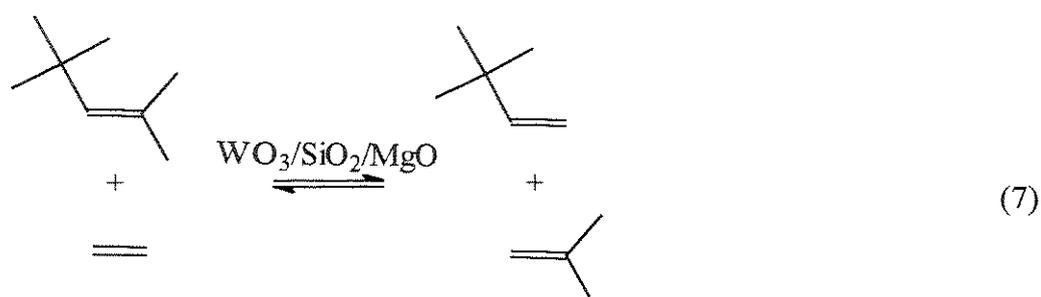
A primeira aplicação industrial envolvendo reação de metátese foi o Phillips Triolefin Process [5], para produzir etileno e buteno a partir de propileno (equação 6).



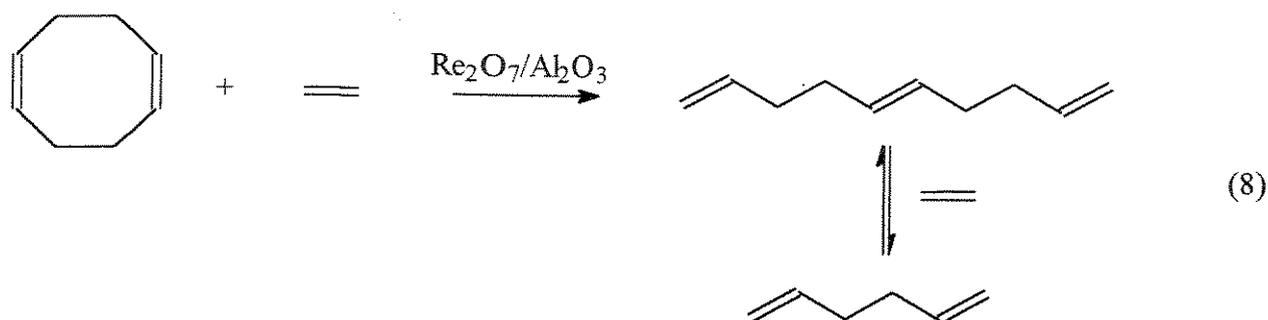
Porém, devido ao aumento da demanda de propileno para outros processos industriais, a planta foi desativada. Por razões de ordem econômica, atualmente o processo inverso é mais interessante. Assim, desde o fim de 1985 a Atlantic Richfield Co. (Channelview, Texas) utiliza a tecnologia Phillips para a produção de propeno, empregando um catalisador do tipo  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  e chegando a uma produção de 135.000 ton/ano [41]. O Instituto Francês do Petróleo desenvolveu o mesmo tipo de processo, porém utilizando  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalisador, sendo que uma planta piloto está operando em Taiwan desde 1989 [40e].

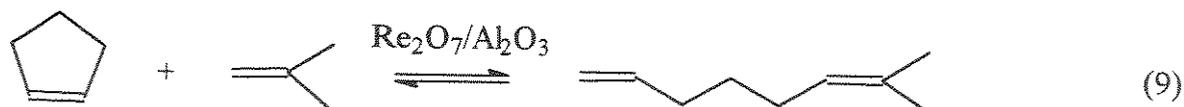
Atualmente, um dos processos de maior tonelagem envolvendo metátese de olefinas é o SHOP (Shell Higher Olefin Process), o qual tem como objetivo principal a produção de olefinas de cadeia C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>, a partir da oligomerização do etileno [42a]. As olefinas obtidas são convertidas, por hidroformilação, em álcoois que são convertidos, por oxoetilação, a detergentes não-iônicos. As olefinas de tamanho indesejado produzidas (< C<sub>11</sub> e > C<sub>14</sub>) são separadas do processo, isomerizadas para olefinas internas e co-metateisadas, formando novas olefinas com tamanho adequado, utilizando-se provavelmente o catalisador MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41]. A aplicação comercial desse processo foi iniciada em Geismar, Luisiânia (EUA) em 1979 (270.000 ton/ano em 1982); uma segunda planta opera em Stanlow, Reino Unido, desde 1982 (120.000 ton/ano).

Pode-se citar ainda a produção de *neohexeno*, um intermediário para a indústria de perfumes, a partir de di-*isobuteno* e etileno, utilizando WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/MgO como catalisador (equação 7) [5,42b].



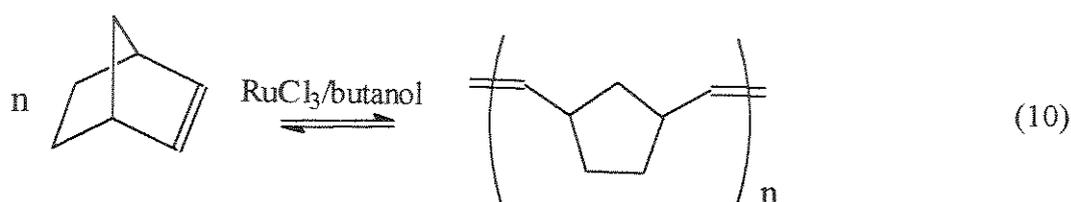
O processo FEAST (Fine Chemicals by Evaluation and Application of Shell Technology) envolve reações de metátese cruzada entre cicloolefinas e etileno ou isobuteno, catalisadas por Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, levando à produção de α,ω-dienos e olefinas ramificadas, respectivamente (equações 8 e 9), que podem ser utilizados na síntese de poliésteres e resinas epoxi.





Este processo funcionou em Berre, França, desde 1987, com uma produção anual de 3.000 ton [41], e foi fechado recentemente.

No campo dos polímeros, tem-se a síntese do polinorborneno ou Norsorex<sup>®</sup>[41,43], produzido inicialmente pela CdF-Chimie na França, através da polimerização do norborneno, utilizando RuCl<sub>3</sub>/butanol como catalisador, com uma produção de 5.000 ton/ano (equação 10).



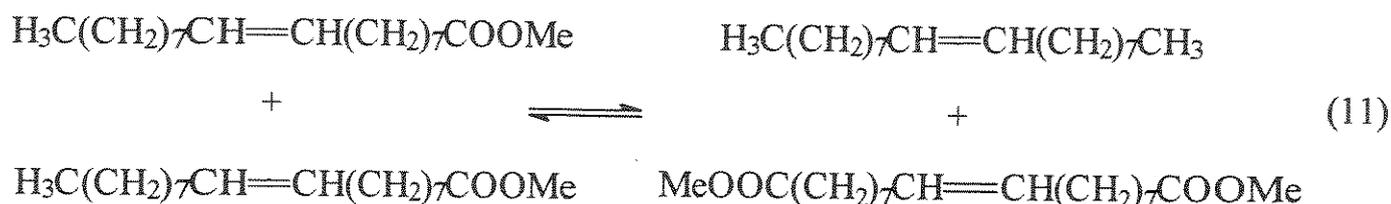
O Norsorex<sup>®</sup> é um elastômero que possui a propriedade de absorção de grandes quantidades de solventes, óleos e petróleo, além de poder ser utilizado no isolamento acústico e como amortecedor de choques e vibrações.

Existem também outros produtos comerciais como o Vestenamer<sup>®</sup> (Hüls-Alemanha), ou poli(cicloocteno), obtido por polimerização do cicloocteno catalisada por WCl<sub>6</sub>/EtAlCl<sub>2</sub>, com uma produção em 1988 de 12.000 ton [41]. É utilizado principalmente, em blendas poliméricas empregadas na fabricação de lonas para freios, rolos compressores, pneus, etc [41].

Tem-se ainda o processo Metton<sup>®</sup>RIM (Hércules, Deer Park, Texas), no qual efetua-se a polimerização do dicitlopentadieno catalisada por WCl<sub>6</sub>/fenol/Et<sub>2</sub>AlCl com uma produção, desde 1988, de 13.600 ton/ano. O polidicitlopentadieno reticulado obtido como produto, possui propriedades notáveis de dureza, rigidez e resistência a choques. A principal utilização do produto concerne a fabricação, por moldagem, de carrocerias de veículos de lazer (tele-cabines, carrinhos de golfe, barcos de competição) e de peças para automóveis [41].

No entanto, um dos grandes desafios para reações de metátese envolve olefinas funcionalizadas, visto que possibilita a obtenção de vários derivados de hidrocarbonetos mono e difuncionalizados, com estruturas bem definidas e de difícil obtenção por outras rotas sintéticas. O 9-octadecenodionato de dimetila, um dos produtos da metátese do oleato de metila

(equação 11) pode ser usado como matéria-prima para produção de essências na indústria de perfumes como o musk, ou ainda na produção de poliésteres e poliamidas [44,45].



A metátese de ésteres de cadeia longa com  $\alpha$ -olefinas permite a obtenção de produtos que são usados como matéria-prima para indústria de polímeros, lubrificantes e tensoativos. Através desta reação também pode-se obter feromônios de insetos, que podem ser utilizados no controle biológico de pragas [46].

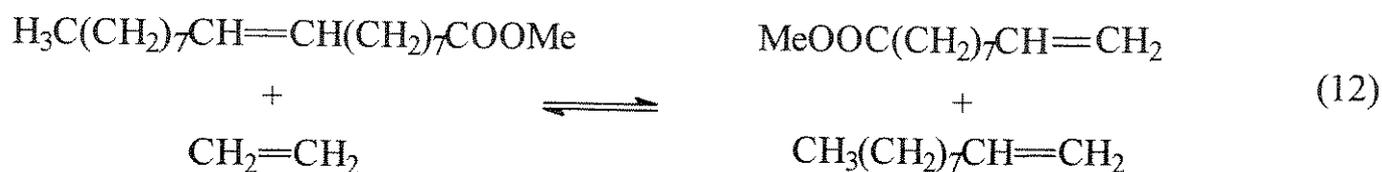
#### A.7) Óleos Vegetais - Fonte de Matéria-Prima Renovável para Indústria Química

Em comparação com os insumos fósseis (petróleo, carvão e gás natural), os insumos renováveis têm a grande vantagem de serem inesgotáveis. Além disso, os produtos obtidos de matérias-primas renováveis são menos poluentes e vêm adquirindo, cada vez mais, melhor aceitação do consumidor. Por outro lado, as matérias-primas renováveis são mais caras, insuficientemente disponíveis e não podem ser utilizadas em todos os segmentos da indústria [47].

Na área de surfactantes e tensoativos, os principais produtos utilizados são os n-alkilbenzeno sulfonatos, os álcoois graxos e os sabões que podem ser obtidos através de insumos petroquímicos. É importante que estes compostos sejam lineares para formarem detergentes biodegradáveis. A indústria petroquímica parte, principalmente, de produtos químicos básicos como etileno, propileno e aromáticos, para obter intermediários que são transformados para os produtos finais em processos de várias etapas. Já a indústria oleoquímica utiliza processos que fornecem os produtos finais em poucas etapas. Porém, grande parte dos óleos vegetais possuem, principalmente, ácidos graxos  $C_{16}$  ou  $C_{18}$  com 0, 1 ou 2 insaturações  $C=C$  ( $C_{18:0}$ ,  $C_{18:1}$  e  $C_{18:2}$ ) [48], enquanto que os melhores tensoativos necessitam de cadeias carbônicas mais curtas, entre  $C_{10}$  e  $C_{14}$  (tabela 1).

Tabela 1: Teor de Ácidos Graxos Presentes nos Óleos de Soja, Oliva e Dendê [48].			
Tipo de Ácido Graxo	Teor de Ácidos Graxos (% em peso)		
	Oliva	Soja	Dendê
C <sub>12:0</sub>	–	–	–
C <sub>14:0</sub>	< 0,1	< 0,5	0,5-5,9
C <sub>14:1</sub>	–	–	–
C <sub>16:0</sub>	7,5-20,0	7,0-14,0	32,0-59,0
C <sub>16:1</sub>	0,3-3,5	< 0,1	< 0,6
C <sub>18:0</sub>	0,5-3,5	1,4-5,5	1,5-8,0
C <sub>18:1</sub>	56,0-83,0	19,0-30,0	27,0-52,0
C <sub>18:2</sub>	3,5-20,0	44,0-62,0	5,0-14,0
C <sub>18:3</sub>	< 1,5	4,0-11,0	< 1,5
C <sub>20:0</sub>	< 0,1	< 1,0	< 1,0
C <sub>22:0</sub>	< 0,1	< 0,5	–

Portanto, torna-se interessante metatetisar óleos vegetais com olefinas curtas, com a finalidade de diminuir a cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes nos mesmos. A metátese de um alqueno interno com etileno, conhecida por etenólise, é uma das reações utilizadas para se diminuir o comprimento da cadeia carbônica e transformar olefinas internas em  $\alpha$ -olefinas, que são utilizadas como matéria-prima na indústria química. A etenólise do oleato de metila, (que pode ser obtido pela transesterificação de diversos óleos vegetais), leva à produção do éster metílico do ácido 9-decenóico (equação 12), que pode ser facilmente hidrogenado levando à obtenção do álcool graxo C<sub>10</sub>, que é um ótimo tensoativo [47].



Pode-se ainda efetuar uma carbonilação, que leva à formação do éster do ácido undecadecarboxílico, utilizado na produção de poliésteres e poliamidas [41]. O éster metílico do ácido 9-decenóico tem ainda grande aplicação em síntese orgânica, visto que é um

intermediário chave na síntese do ácido 9-oxo-trans-decenóico um feromônio da abelha, e para a obtenção do ácido 9-oxodecanóico, um intermediário na síntese da prostaglandina [49].

Os óleos vegetais são normalmente refinados antes de serem comercializados. Este processo envolve etapas de degomagem, para eliminar fosfatos presentes [50], neutralização de ácidos livres e secagem. Estas etapas são importantes, pois eliminam parte das impurezas presentes nos óleos, que poderiam vir a desativar os catalisadores usados nas reações de metátese. Antes de metatetizados, os óleos são transesterificados com metanol formando glicerol e os ésteres metílicos. Os catalisadores clássicos como NaOH, KOH ou  $K_2CO_3$ , normalmente utilizados nestes processos, introduzem água no sistema, o que pode levar a uma inconveniente formação de sabão e emulsão durante o processo. As guanidinas, que estão entre as bases nitrogenadas mais fortes, têm-se apresentado como bons catalisadores do processo, fornecendo rendimentos elevados, com a grande vantagem de não apresentarem os inconvenientes dos catalisadores clássicos [51].

Desta maneira, tem-se considerado seriamente a aplicação de sistemas catalíticos heterogêneos à base de rênio em metátese de óleos vegetais, visando a obtenção de insumos para a indústria química. Neste contexto, são de particular importância sistemas contendo óxido de rênio suportados em aluminossilicatos modificados com óxido de boro e ativados por compostos alquilestanho [38,39], ou mesmo metiltrioxorênio ancorado em suportes deste mesmo tipo [27a,b;39].

## **B) Métodos Multivariados - Planejamento Fatorial**

Uma das maneiras de se estudar um sistema é através do método univariado. Neste tipo de método, realiza-se o estudo de uma variável qualquer mantendo-se as outras constantes. Encontrando-se a condição "ótima" para esta variável, mantém-se este valor no estudo de uma próxima variável, e assim sucessivamente. Porém, isto pode levar a conclusões errôneas, visto que está se assumindo que a maximização do valor de uma variável é independente das outras. Uma maneira de evitar este problema é através do uso de um método multivariado, dentre os quais um planejamento fatorial completo em dois níveis [52]. Para efetuar este tipo de estudo, deve-se selecionar um número fixo de níveis para cada uma das variáveis e efetuar experimentos com todas as combinações possíveis destes níveis. Por exemplo, caso queira-se estudar um sistema com duas variáveis, pressão (P) e temperatura (T), o experimentador seleciona dois níveis para cada variável e realiza experimentos contendo todas as combinações possíveis para estes níveis (figura 4).

variável	nível (+)	nível (-)
P (atm)		
T (°C)		

(+) = nível alto, (-) = nível baixo

ensaio	P	T	Resposta
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	

Figura 4: Planejamento fatorial  $2^2$  das variáveis P- pressão e T- temperatura

Os efeitos são calculados da seguinte maneira (equação 13):

$$\text{Efeito (P)} = [ R(P^+) - R(P^-) ] \quad (13)$$

$R(P^+)$  e  $R(P^-)$  são a média das respostas obtidas com a variável P nos níveis alto e baixo, respectivamente. Procedese da mesma forma para a variável T. Alguns ensaios devem ser efetuados em replicata para avaliar-se o erro experimental e verificar se os valores dos efeitos calculados são significativos, ou seja, se ficam acima ou abaixo do erro experimental.

Têm-se também os Planejamentos Fatoriais Fracionários, onde são selecionados através de critérios matemáticos alguns ensaios do planejamento completo, obtendo-se em muitos casos a mesma quantidade de informação, com um menor número de ensaios [52].

Os Planejamentos Fatoriais são de grande importância por uma série de razões:

-Normalmente estes estudos requerem poucos ensaios por fator estudado. Embora não permitam explorar completamente a região do espaço em questão, os resultados obtidos podem indicar tendências, e desta forma permitir novos estudos em outras regiões do espaço.

-Os planejamentos fatoriais fracionários, que permitem economia ainda maior no número final de ensaios realizados, são de grande valor nos estágios iniciais da maioria dos trabalhos, quando normalmente deseja-se estudar um grande número de variáveis superficialmente.

-Os planejamentos fatoriais podem ser construídos sob a formas de blocos, onde a informação obtida em estágios anteriores da investigação não é desprezada.

-A interpretação matemática dos resultados obtidos pode ser feita utilizando aritmética elementar. Com a facilidade do uso de microcomputadores, este tipo de estudo torna-se mais acessível.

## OBJETIVOS

Preparar catalisadores do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e testar suas atividades nas reações de metátese do oleato de metila. Verificar o efeito da adição de diferentes óxidos na atividade catalítica deste sistema.

Estudar o efeito da variação do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  no sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ . Avaliar a atividade catalítica, além da acidez total do catalisador e área superficial do suporte.

Estudar a etenólise do oleato de metila, utilizando  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  como catalisador, avaliando-se, através de um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , as variáveis temperatura de calcinação do suporte, temperatura de ativação do catalisador, pressão de etileno e temperatura de reação. Avaliar a conversão do oleato de metila na etenólise, bem como a seletividade para os produtos 1-deceno e 9-decenoato de metila.

Comparar a resistência dos catalisadores de rênio suportados na  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  através da reciclagem dos mesmos, e utilização em reações de etenólise do oleato de metila.

Preparar catalisadores de  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  suportados em  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  (13 e 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e comparar a atividade catalítica com os catalisadores do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7$  utilizando os mesmos suportes. Utilizar um planejamento fatorial completo  $2^3$ , avaliando-se a conversão do oleato de metila na etenólise .

Utilizar as melhores condições encontradas na reação de etenólise do oleato de metila para realizar um estudo preliminar sobre a etenólise de óleos vegetais ricos em ácido oleico, como o óleo de oliva e dendê.

## EXPERIMENTAL

**Reagentes:**  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (Fluka - 99,9%),  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (Fluka - 99,9%),  $\text{SnBu}_4$  (Fluka - 98%), amarelo de metila (Aldrich - 99%), hexadecano (Aldrich - 99%) e octano (Aldrich - 99%) foram utilizados sem pré-tratamento. Os solventes THF (Merck - 99%), benzeno (Merck 99,9%) e n-hexano (Grupo Química - 99%) foram destilados sobre Na/benzofenona e estocados em balões do tipo Schlenk (Schlenk) sobre peneira molecular (Fluka 4 Å). Os aluminossilicatos utilizados foram AKZO (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , volume poroso de  $0,91\text{cm}^3/\text{g}$  e área superficial de  $374\text{m}^2/\text{g}$ ) e STREM (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , área superficial de  $337\text{m}^2/\text{g}$ ). O oleato de metila (Aldrich - 99%) foi passado através de colunas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  básica (pré-tratada sob ar sintético e nitrogênio super-secos, a  $550^\circ\text{C}$ ) e carbonato de potássio (pré-tratado sob ar sintético e nitrogênio super-secos, a  $270^\circ\text{C}$ ) para eliminar impurezas ácidas e umidade. O reagente foi estocado sobre  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (pré-tratada sob ar sintético e nitrogênio super-secos, a  $550^\circ\text{C}$ ).

Os sais inorgânicos utilizados como precursores para os aluminossilicatos modificados foram:  $\text{TiCl}_4$  (solução em hexano),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Anidrol - 85%),  $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Riedel),  $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec),  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Queel),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Merck - 99,8%),  $\text{Th}(\text{OAc})_4$  (British Drug Houses).

Os óleos utilizados na última etapa do projeto foram: óleo de oliva refinado (Simão Com. Ind. & Cia Ltda.; Alferrarede; Portugal) e óleo de dendê refinado (Agropalma S/A, Belém do Pará). Os reagentes utilizados na transesterificação foram: cloreto de guanidina (Fischer), metanol (Merck - 99,9%),  $\text{CaCl}_2$  (Merck - 99,9%) e  $\text{MgSO}_4$  (Riedel - 99,9%).

Os gases utilizados foram: ar sintético super-seco (White Martins - 3 ppm água),  $\text{N}_2$  super-seco (White Martins - 99,995%, 5 ppm água, 5 ppm  $\text{O}_2$ ), argônio comercial (White Martins - tratado em coluna com  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  e Peneira Molecular Fluka 4Å) e etileno (99,9% - Petroquímica União).

### A) Preparação dos Catalisadores

#### **A.1) Preparação do Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [31]**

O aluminossilicato contendo 13% ou 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi impregnado através da técnica de impregação por poros, com solução aquosa de perrenato de amônio  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Catalisadores contendo 1% de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , foram obtidos adicionando-se 1,00 mL, de solução aquosa contendo 11,1 mg ( $41,4\ \mu\text{mol}$ ) de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  em 1000,0 mg de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Secou-se o catalisador obtido em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 3 h.

### **A.2) Preparação de Catalisadores do tipo $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y$**

Os aluminossilicatos contendo 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram impregnados com soluções aquosas de sais e ácidos inorgânicos:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2.4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2.2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OAc})_2.4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Th}(\text{OAc})_4$ . Para os precursores menos solúveis, utilizou-se impregnações sucessivas. Os suportes foram secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$ . O material obtido foi re-impregnado da mesma maneira e em seguida calcinados a  $415^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{calcinação}}=415^\circ\text{C}$ ) sob fluxo de ar sintético super-seco por 3 h. O suporte modificado obtido foi então impregnado com solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  como descrito no item A.1.

A única exceção foi o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  que, devido à sensibilidade do precursor à umidade do ar, foi preparado através de impregnação do suporte com uma solução de  $\text{TiCl}_4$  em hexano sob atmosfera inerte. Deixou-se o sistema sob agitação magnética por 20 h, adicionando-se posteriormente  $\text{H}_2\text{O}$ , para gerar o  $\text{TiO}_2$  *in situ*. Observou-se a liberação de  $\text{HCl}$ , durante a adição de água. Os solventes, água e hexano, foram evaporados a vácuo. O procedimento efetuado em seguida foi o mesmo utilizado para os demais suportes: secagem em estufa, impregnação com solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , secagem e ativação a  $550^\circ\text{C}$  antes do uso na reação de metátese.

### **A.3) Preparação do Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ - Método da Impregnação em Duas Etapas**

1000,0 mg do aluminossilicato contendo 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi impregnado com solução aquosa contendo 54,9 mg (0,9 mmol) de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . O suporte foi seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , reimpregnado da mesma maneira e em seguida calcinado a  $415^\circ\text{C}$  ou a  $470^\circ\text{C}$  sob fluxo de ar sintético super-seco por 3 horas. O  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  obtido foi impregnado com solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  como descrito no item A.1.

### **A.4) Preparação do Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ - Método da Co-Impregnação**

1000,0 mg do aluminossilicato contendo 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi impregnado com solução aquosa contendo 54,9 mg (0,9 mmol) de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 5,5 mg (20,7  $\mu\text{mol}$ ) de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . O sólido foi seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , reimpregnado da mesma maneira e seco novamente em estufa.

### **A.5) Preparação de Catalisadores do Tipo $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$**

### A.5.1) Síntese do $\text{CH}_3\text{ReO}_3$

O  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  foi preparado dissolvendo-se 600,0 mg (1,2 mmol) de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  em 15 mL de THF sob agitação vigorosa. Em seguida, adicionou-se 0,20 mL (1,4 mmol) de  $\text{SnMe}_4$  e conectou-se ao Schlenk um condensador de refluxo sob argônio. Aqueceu-se o sistema a  $85^\circ\text{C}$ , mantendo-se sob refluxo por 4 h. Resfriou-se à temperatura ambiente, eliminando-se o THF do meio reacional através de vácuo. O  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  foi sublimado a vácuo ( $10^{-2}$  torr) a  $70^\circ\text{C}$ , e recuperado em um Schlenk resfriado com  $\text{N}_2$  líquido [53]. O rendimento obtido foi de 50%. O produto foi caracterizado por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  conforme descrito no item D.3.

### A.5.2) Impregnação dos Suportes com $\text{CH}_3\text{ReO}_3$

Os catalisadores do tipo  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  foram preparados adicionando-se a 200,0 mg dos aluminossilicatos contendo 13 ou 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (previamente calcinados a  $480^\circ\text{C}$ , sob fluxo de ar sintético super-seco e resfriado sob nitrogênio super-seco) 1,00 mL de uma solução 2,1 mg/mL de  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  ( $8,4\ \mu\text{mol}$ ), em hexano, sob atmosfera inerte, usando-se imediatamente nas reações de etenólise.

## B) Ativação dos Catalisadores e Reações de Metátese

### B.1) Reação de Auto-metátese do Oleato de Metila

#### B.1.1) Catalisadores - $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/$ e $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$

Ativou-se em um forno 200,0 mg do precursor do catalisador  $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y$  sob fluxo de gás a  $480$  ou  $550^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{ativação}}=480^\circ\text{C}$  ou  $550^\circ\text{C}$ , 2 h sob ar sintético e 30 min sob  $\text{N}_2$  super-secos com vazão de 60 mL/min). Resfriou-se à temperatura ambiente sob fluxo de  $\text{N}_2$ , transferindo o catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $4,2\ \mu\text{mol Re}_2\text{O}_7$ ) para um Schlenk de 30 mL, sob argônio. Em seguida, adicionou-se 3,00 mL de uma solução contendo  $1,4\ \mu\text{l}$  ( $4,6\ \mu\text{mol}$ ) de  $\text{SnBu}_4$  em hexano,  $0,35\ \text{mL}$  ( $1,0\ \text{mmol}$ ) de oleato de metila (razão molar Ole/Re/Sn $\approx$ 120/1/0,56) e  $0,12\ \text{mL}$  ( $0,43\ \text{mmol}$ ) de hexadecano como padrão interno. O sistema foi mantido sob agitação magnética, à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio. Após 3h, adicionou-se 10 gotas de etanol absoluto para interromper a reação. Retirou-se uma alíquota para posterior análise por cromatografia a gás. Estudou-se a cinética de alguns sistemas, colhendo-se alíquotas com 15, 30, 60, 120 e 180 min de reação.

## B.2) Etenólise do Oleato de Metila

### B.2.1) Catalisadores - $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$

Ativou-se, em um forno, 200,0 mg do precursor do catalisador  $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/$  ou  $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  (4,2  $\mu\text{mol}$  de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) sob fluxo de gás (480°C ou 550°C, 2 h sob fluxo de ar sintético e 5 min sob  $\text{N}_2$  super-secos com vazão de 60 mL/min). Resfriou-se à temperatura ambiente sob  $\text{N}_2$  transferindo-se o catalisador, sob atmosfera inerte, para uma autoclave de aço de 30 mL revestida com teflon. Em seguida, adicionou-se 3,00 mL de uma solução contendo 1,4  $\mu\text{l}$  (4,6  $\mu\text{mol}$ ) de  $\text{SnBu}_4$  em hexano, 0,1  $\pm$  0,05 mL (0,61 mmol) de octano como padrão interno e 0,49 mL (1,45 mmol) de oleato de metila (razão molar Ole/Re/Sn  $\cong$  175/1/0,56). A autoclave foi fechada e pressurizada com 10 ou 30 bar de etileno. O sistema foi mantido sob agitação magnética, à temperatura de 25°C ou 50°C. Após 30 min de reação, o sistema foi despressurizado e aberto ao ar. Adicionou-se 10 gotas de etanol absoluto para bloquear a reação, retirando-se uma alíquota para posterior análise por cromatografia a gás. Os valores de  $s^2$  (variança) foram obtidos através das replicatas efetuadas.

### B.2.2) Catalisadores - $\text{CH}_3\text{ReO}_3(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$

Ativou-se em um forno 200,0 mg de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ , contendo 13% ou 24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob fluxo de gás (480°C, 2 h sob ar sintético e 5 min sob  $\text{N}_2$  super-secos com vazão de 60 mL/min). Resfriou-se à temperatura ambiente sob fluxo de  $\text{N}_2$ , transferindo-se o suporte sob atmosfera inerte, para uma autoclave de aço de 30 mL revestida de teflon. Em seguida, adicionou-se 3,00 mL de uma solução contendo 2,1 mg (8,4  $\mu\text{mol}$  de Re) de  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  em hexano, 0,1 mL (0,61 mmol) de octano como padrão interno e 0,49 mL (1,45 mmol) de oleato de metila (razão molar Ole/Re  $\cong$  175/1). A autoclave foi fechada e pressurizada com 30 bar de etileno. O sistema foi mantido sob agitação magnética, à temperatura de 50°C. Após 30 min de reação, abriu-se o sistema ao ar e adicionou-se 10 gotas de etanol absoluto para bloquear a reação, retirando-se uma alíquota para posterior análise por cromatografia a gás. Os valores de  $s^2$  (variança) foram obtidos através das replicatas efetuadas.

### B.2.3) Regeneração e Reutilização dos Catalisadores $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$

Calcinou-se cerca de 2,0 g de catalisador utilizado na reação de etenólise do oleato de metila sob fluxo de gás (550°C, 16 h sob ar sintético e 30 min sob  $\text{N}_2$  super-secos,

com vazão de 150 mL/min). Resfriou-se à temperatura ambiente sob fluxo de N<sub>2</sub>. Separou-se uma alíquota de aproximadamente 200,0 mg para efetuar o teste de atividade catalítica. O restante foi transferido, sob atmosfera inerte, para um Schlenk e pesado. Em seguida, adicionou-se para cada grama de catalisador 0,5 mL de uma solução contendo 7,2 µl (23,1 µmol) de SnBu<sub>4</sub> em hexano. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 30 min, à temperatura de 25°C. Em seguida, o catalisador foi lavado com hexano, seco em estufa a 100°C e reativado.

### B.3) Etenólise dos Óleos Vegetais

#### B.3.1) Transesterificação dos Óleos de Oliva e Dendê. Purificação dos Ésteres Metílicos Obtidos

Em um Schlenk de 50 mL, adaptado a um condensador de refluxo, adicionou-se lentamente, sob atmosfera inerte, 0,60 g (26 mmol) de sódio metálico e 15,0 g (0,46 mol) de metanol. Deixou-se sob agitação magnética por 30 min, até o consumo completo do sódio. Adicionou-se 3,30 g (33,8 mmol) de cloridrato de guanidina, deixando-se regir por 30 minutos sob atmosfera inerte. Em seguida, filtrou-se a vácuo o produto obtido, em um funil de placa porosa. Adicionou-se ao filtrado 75,0 g do óleo e 125,0 g de metanol. Refluxou-se a 75°C por 90 min, deixando-se em seguida resfriar à temperatura ambiente. Lavou-se o produto em um funil de separação 3 vezes com 10 mL de solução de NaCl 10%, 2 vezes com 10 mL de solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% e 3 vezes com 10 mL de água destilada. Os ésteres obtidos foram ainda tratados com CaCl<sub>2</sub> (para eliminar excesso de água e álcool) e seco com MgSO<sub>4</sub>. Obteve-se 100% de conversão para ambos os óleos vegetais. As conversões foram calculadas utilizando-se o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do produto de transesterificação. Calculou-se a relação entre as áreas dos picos a 3,7 ppm (COOCH<sub>3</sub>) e 2,3 ppm (COCH<sub>2</sub>) (equação 14) [54] :

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A(\text{CH}_2\text{CO})/3}{A(\text{COOCH}_3)/2} \times 100 \quad (14)$$

O produto obtido foi posteriormente passado em colunas de alumina básica (ativada a 550°C sob fluxo de ar sintético super-seco e resfriada sob N<sub>2</sub> super-seco) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pré-tratado a 270°C sob fluxo de ar sintético super-seco e resfriado sob N<sub>2</sub> super-seco), sendo estocado sobre SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24,3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ativada a 550°C sob fluxo de ar sintético super-seco e resfriada sob N<sub>2</sub> super-seco).

### B.3.2) Reações de Etenólise - Catalisador - $\text{Re}_2\text{O}_7$ 1%/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6%)

Mesmo procedimento utilizado no item B.2.1, trabalhando-se com  $T_{\text{ativação}}=480^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{etileno}}= 30$  bar e  $T_{\text{reação}}= 50^\circ\text{C}$ . Adicionou-se 0,55 mL de substrato proveniente do óleo de oliva ou 0,54 mL do substrato proveniente do óleo de dendê, visando garantir uma relação ésteres (saturados e insaturados)/Re/Sn constante e igual a 175/1/0,56. Os valores de  $s^2$  (variança) foram obtidos através das replicatas efetuadas.

## C) Análise dos Produtos

### C.1) Auto-metátese do Oleato de Metila

Todas as misturas reacionais foram analisadas por cromatografia a gás utilizando uma coluna capilar HP-1 (dimetilsiloxano) de 12,5 m de comprimento e 0,2 mm de diâmetro interno e um detector por ionização em chama. A quantificação dos produtos foi realizada utilizando-se uma curva de calibração e hexadecano como padrão interno. A identificação dos produtos foi feita através de um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás. Os aparelhos utilizados, bem como as condições de análise dos produtos estão mostrados na tabela 2.

Aparelho	$T_{\text{detector}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{injetor}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{coluna}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Gás de Arraste
Cromatógrafo a gás CG 37/Integrador HP 3396 A	265	240	150-250 $^\circ\text{C}$ (16 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 250 $^\circ\text{C}$ (15min)	H <sub>2</sub>
Cromatógrafo a gás HP 5890 Série II, acoplado a um espectrômetro de massas HP 5970B	250	285	40 $^\circ\text{C}$ (5 min), 40-200 $^\circ\text{C}$ (7 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 200-230 $^\circ\text{C}$ (10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 230 $^\circ\text{C}$ (5 min), 230-270 $^\circ\text{C}$ (40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 270 $^\circ\text{C}$ (15 min)	He

Os valores de conversão foram calculados utilizando-se a equação 15:

$$\text{conv.} = \frac{2 \times [\text{mmol octadeceno}]}{[\text{mmol oleato inicial}]} \times 100 \quad (15)$$

O cromatograma da mistura reacional é mostrado na figura 5.

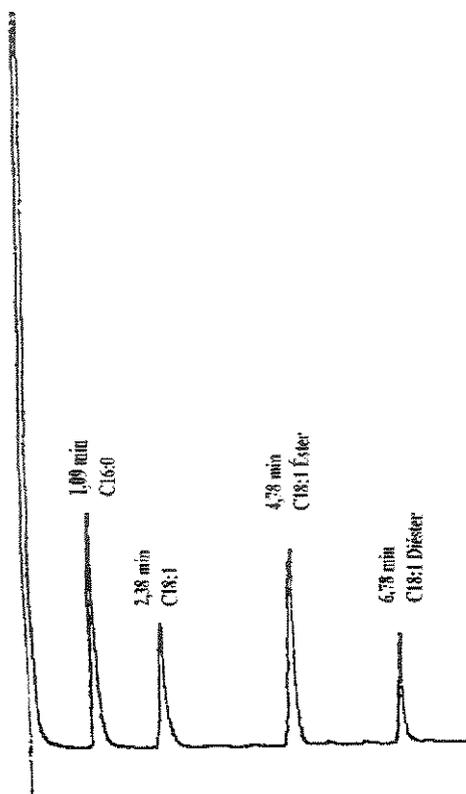


Figura 5: Cromatograma típico obtido na auto-metátese do oleato de metila. Conversão de 47% do oleato de metila e seletividade maior que 95% para os produtos 9-octadeceno e 9-octadecenodionato de dimetila. Catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ ,  $T_{\text{calcinação}}=415^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ativação}}=550^\circ\text{C}$ , razão molar Ole/Re/Sn=120/1/0,56, 3 h de reação.

### C.2) Etenólise do Oleato de Metila.

Todos os produtos foram analisados por cromatografia a gás utilizando-se uma coluna capilar HP-5 (dimetil 5% fenilsiloxano) de 25 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno e um detector por ionização em chama. A quantificação dos produtos foi realizada utilizando-se uma curva de calibração do 1-deceno e octano como padrão interno. A identificação dos produtos foi feita através de um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás. Os aparelhos utilizados, bem como as condições de análise dos produtos estão mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Aparelhos Utilizados e Condições de Análise dos Produtos da Etenólise do Oleato de Metila

Aparelho	T <sub>detector</sub> (°C)	T <sub>injetor</sub> (°C)	T <sub>coluna</sub> (°C)	Gás de Arraste
Cromatógrafo a gás HP 5890/ Integrador HP 3396 A	250	285	40°C (2,5 min), 40-110°C (20°C/min), 110-280°C (40°C/min)	H <sub>2</sub>
Cromatógrafo a gás HP 5890 Série II, acoplado a um espectrômetro de massas HP 5970B	250	285	40°C (5 min), 40-200°C (7°C/min), 200-230°C (10°C/min), 230°C (5°C/min), 230-270°C (40°C/min), 270°C (15 min)	He

Um cromatograma típico encontra-se na figura 6.

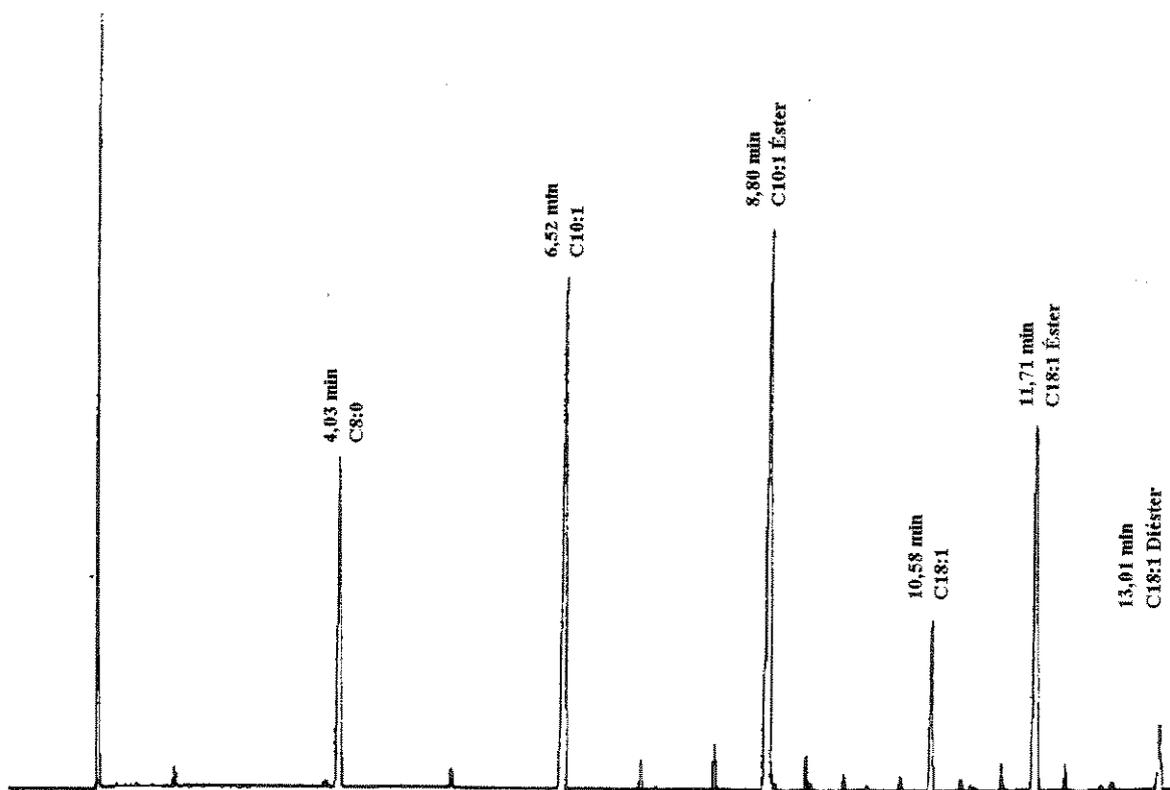


Figura 6: Cromatograma típico obtido na etenólise do oleato de metila. Conversão de 74% do oleato de metila e seletividade de 69% para os produtos 1-deceno e 9-decenoato. Catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ .  $T_{\text{calcinação}}=470^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ativação}}=480^\circ\text{C}$ , razão molar Ole/Re/Sn $\cong$ 175/1/0,56, 30 min de reação,  $T_{\text{reação}}=50^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{etileno}}=10$  bar

Os valores de conversão e seletividade foram calculados utilizando-se as equações 16 e 17, respectivamente:

$$\text{Conversão} = \frac{[\text{mmol oleato inicial} - \text{mmol oleato final}]}{[\text{mmol oleato inicial}]} \times 100 \quad (16)$$

$$\text{Seletividade} = \frac{[\text{mmol 1-deceno}]}{[\text{mmol oleato inicial} - \text{mmol oleato final}]} \times 100 \quad (17)$$

### C.3) Etenólise dos Óleos Vegetais

Foi utilizado o mesmo procedimento e condições descritos no item C.2 Um cromatograma típico da mistura reacional obtido a partir do óleo de oliva é mostrado na figura 7.

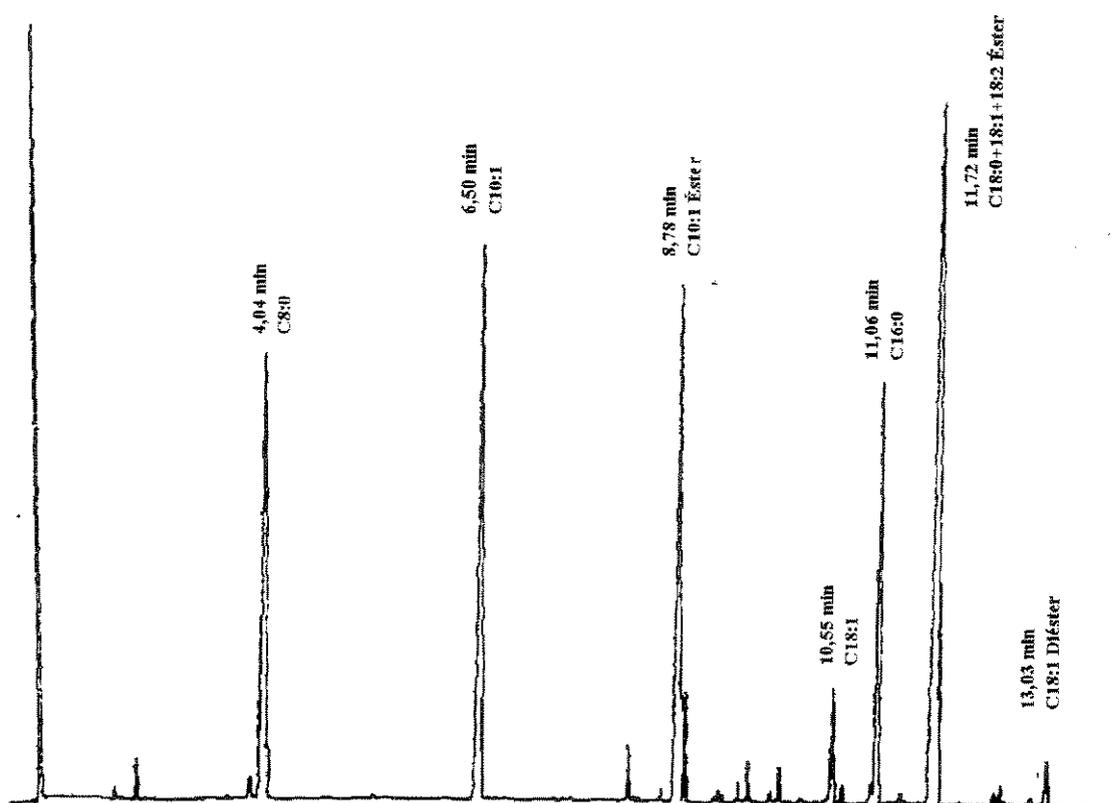
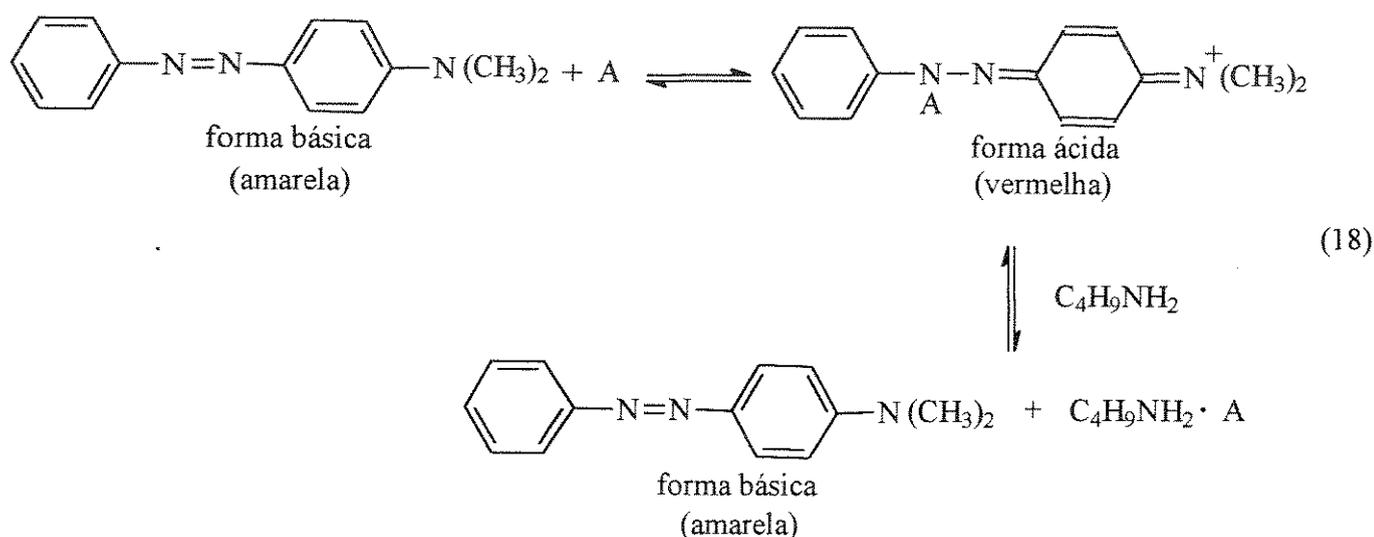


Figura 7: Cromatograma típico obtido na etenólise dos ésteres metílicos do óleo de oliva. Conversão de 50% do oleato de metila e seletividade de 87% para os produtos 1-deceno e 9-decenoato. Catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ .  $T_{\text{ativação}}=480^\circ\text{C}$ , razão molar ésteres totais/Re/Sn $\approx$ 175/1/0,56, 120 min de reação,  $T_{\text{reação}}=50^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{etileno}}=30$  bar.

## D) Caracterização dos Catalisadores:

### D.1) Medidas de Acidez Total de Catalisadores do Tipo $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ [55,56]

Foram calcinados 500,0 mg de catalisador sob fluxo de gás ( $550^\circ\text{C}$ , 2 h sob ar sintético e 30 min sob  $\text{N}_2$  super-secos com vazão de 60 mL/min). Resfriou-se à temperatura ambiente sob fluxo de  $\text{N}_2$ , transferindo o sólido para um Schlenk de 30 mL, sob argônio. Em seguida, adicionou-se 5 mL de benzeno seco e cerca de 1,00 mL de uma solução 0,1 N de n-butilamina em benzeno, deixando-se sob ultra-som por 10 min. Em seguida adicionou-se 0,12 mL de uma solução de amarelo de metila ( $\text{pK}_a$  3,3), observando-se a formação de uma coloração vermelha no sólido. Prosseguiu-se a titulação com n-butilamina, sob argônio, até observar uma mudança na coloração do catalisador de vermelho para amarelo, devido à formação da forma básica do indicador, como mostrado na equação 18 [55].



A = sólido ácido

A acidez total do catalisador foi calculada dividindo-se o número total de sítio ácidos titulados (quantidade de amina gasta na titulação) pela massa de catalisador titulado (equação 19). Os valores de  $s^2$  (variança) foram obtidos através das replicatas efetuadas.

$$\frac{\text{Acidez do Catalisador}}{\text{Catalisador}} = \frac{\text{butilamina consumida}}{\text{massa de catalisador}} \quad (\mu\text{mol/g}) \quad (19)$$

### D.2) Medidas de Área Superficial

As medidas de área superficial foram efetuadas através do método BET [57], utilizando-se um aparelho Micrometrics (Flowsorb II 2300) e N<sub>2</sub> e He como gases para adsorção. Os valores foram calculados através de um software, em um microcomputador interfaceado com aparelho.

### D.3) Caracterização do CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> por RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H

O CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> foi caracterizado por RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H. Foram observados os sinais a 2,6 ppm (<sup>1</sup>H) e a 19,0 ppm (<sup>13</sup>C) referente ao grupo metila [53]. Foram utilizados os seguintes aparelhos: espectrômetro RMN Bruker AC-300/P e espectrômetro RMN Varian Gemini 300.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### A) Auto-metátese do Oleato de Metila

As primeiras reações de auto-metátese do oleato de metila foram feitas utilizando-se o substrato sintetizado a partir da transesterificação de ácido oleico com metanol, catalisada por ácido p-toluenosulfônico. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, devido à presença de impurezas como ácidos e peróxidos no reagente, que possuía coloração amarela. O oleato foi passado por um tratamento para eliminar impurezas, antes de utilizado nas reações. Entretanto, mesmo após tratamento através de colunas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ativada,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  seco e estocagem sobre  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ativada, não foi possível obter resultados aceitáveis. Isto só ocorreu após trocar-se o oleato utilizado por um Aldrich também tratado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  básica,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Alguns testes preliminares foram efetuados para avaliar o efeito do teor de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , do fluxo de ar sintético e do tempo de ativação do catalisador. Os resultados indicaram que a variação do fluxo de ar sintético de 60 para 120 mL/min durante a ativação não altera a atividade do sistema. Entretanto, trabalhando-se com fluxos muito baixos (10 mL/min) a conversão do oleato de metila diminui drasticamente. A variação do teor de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  de 1% para 3% praticamente não alterou a atividade do sistema. De acordo com a literatura, o catalisador contendo 1% de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  seria ligeiramente mais ativo, devido à habilidade da  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  eliminar impurezas como ácidos e peróxidos do substrato [31a]. A mudança do tempo de ativação sob  $\text{N}_2$  de 5 min para 120 min também não alterou a atividade do sistema.

O sistema escolhido para os estudos posteriores foi o  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ativado à  $550^\circ\text{C}$ , 2 h sob ar sintético e 5 min sob  $\text{N}_2$  com fluxo de 60 mL/min. Nestas condições, foi possível reproduzir os resultados encontrados na literatura para a auto-metátese do oleato de metila [31a].

#### **A.1) Estudo do Efeito da Variação da Relação Molar Oleato/Re na Auto-metátese do Oleato de Metila - Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(24,3\% \text{ Al}_2\text{O}_3)$ .**

Variou-se a relação oleato/rênio (Ole/Re), verificando-se o efeito na conversão do oleato de metila, bem como no número de turnover (NT = mol de moléculas convertidas/mol de catalisador). Os resultados obtidos são mostrados na figura 8.

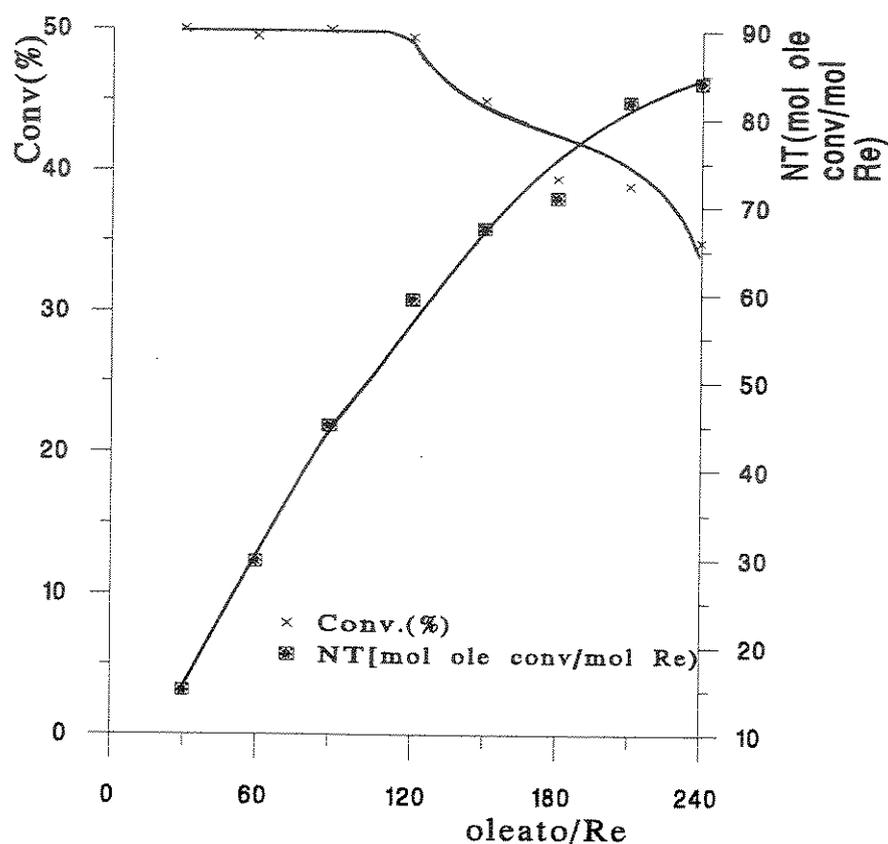


Figura 8: Conversão(%) do oleato de metila e NT (mol oleato de metila convertido)/mol Re em função da relação oleato/Re. Catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_{\text{ativação}}=550^\circ\text{C}$ , relação molar  $\text{Sn}/\text{Re}=0,56$ ; 3h de reação a  $25^\circ\text{C}$ .

Observa-se que o NT aumenta com o aumento da relação molar Ole/Re e que a conversão diminui para razões molares Ole/Re maiores que 120. Através destas curvas, pode-se selecionar qual região de trabalho é mais adequada. Isto é, a eficiência de diferentes catalisadores deve ser comparada em regiões onde o equilíbrio não é mais atingido, enquanto que medidas de atividade podem ser efetuadas no equilíbrio, comparando-se os pontos iniciais das curvas de cinética. Para a continuação do trabalho escolheu-se a relação Ole/Re de 120, que foi a mais alta possível para atingir o equilíbrio na condições de trabalho.

## A.2) Efeito da Adição de Um Terceiro Óxido ao Sistema Catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

Desde a descoberta do primeiro catalisador heterogêneo para metátese de olefinas funcionalizadas,  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  [19], vários estudos têm sido efetuados no sentido de otimizar este sistema através da adição de um terceiro óxido [34,35]. A utilização de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ao invés de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possibilita a obtenção de catalisadores ainda mais ativos [29,31b,32]. Porém, as modificações testadas neste sistema, encontradas na literatura, envolvem apenas a adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [38,39]. Neste sentido, realizou-se um estudo utilizando aluminossilicatos modificados com diversos óxidos metálicos, avaliando-se o efeito na metátese do oleato de metila. Os resultados estão na figura 9.

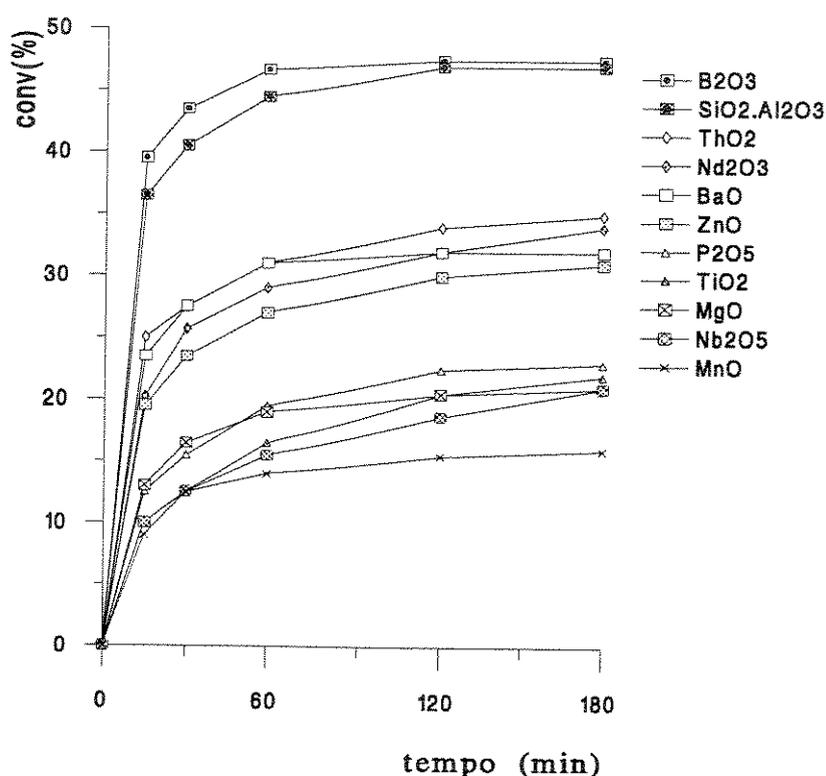


Figura 9: Conversão do oleato de metila em função do tempo utilizando-se diversos  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y(6\%)$ ,  $T_{\text{calcinação}}=415^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ativação}}=550^\circ\text{C}$ , razão molar Ole/Re/Sn=120/1/0,56, 3 h de reação a  $25^\circ\text{C}$ . Ensaio efetuado em duplicata.

Deve-se salientar que as curvas de cinética levam a conversões finais menores do que as obtidas colhendo-se somente uma alíquota após 3 h de reação, devido à contaminação do sistema ao introduzir a seringa para colher as alíquotas.

Pode-se observar que, com exceção do  $B_2O_3$ , os catalisadores modificados com demais óxidos apresentaram atividade menor do que  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ . Os catalisadores estão aparentemente divididos em três grupos: o modificado com óxido de boro e o aluminossilicato sem aditivo, os modificados com óxido de tório, neodímio, bário e zinco e os modificados com óxido de fósforo, titânio, magnésio, nióbio e manganês. Aparentemente, não existe correlação entre a acidez do aditivo e a atividade do catalisador, visto que temos em alguns casos, catalisadores modificados com óxidos ácidos e básicos ( $Nb_2O_5$  e  $MgO$ ) num mesmo grupo. No entanto, existem outros fatores envolvidos na atividade catalítica, como as temperaturas de calcinação (calcinação do suporte antes da adição do  $NH_4ReO_4$ ) e ativação do catalisador (calcinação do suporte após adição do  $NH_4ReO_4$ ), que podem possuir valores ideais para cada catalisador modificado [37]. Além disso, o bloqueio de sítios de interesse pelos óxidos adicionados pode levar a uma diminuição da atividade. Em função desta diminuição na atividade, estes sistemas não foram caracterizados através de medidas de acidez total e área superficial.

Somente o catalisador modificado com  $B_2O_3$  apresentou um ligeiro aumento na velocidade inicial da reação, em relação ao  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ . Estudos envolvendo um sistema similar,  $Re_2O_7/Al_2O_3/B_2O_3$  indicam que o aumento de atividade com a adição do  $B_2O_3$  pode estar está correlacionado com um aumento da acidez, principalmente da acidez de Brønsted [30,37]. O  $B_2O_3$  é um óxido ácido [58], sendo que a modificação de  $Al_2O_3$  com este óxido resulta em sítios ácidos fortes, com Índice Hammet menor que 8,2 [55,59]. Medidas de acidez em diversos  $Al_2O_3/B_2O_3$  revelam que esta acidez é principalmente de Brønsted [60].

A acidez dos sistemas  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ , e  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$  foi comparada através de titulação do catalisador com n-butilamina e amarelo de metila como indicador ( $pK_a$  3,3) utilizando-se o método proposto por O. Jonhson [55], com variações introduzidas por H. A. Benesi [59,61] e L. L. Murrel [56]. No método proposto por Jonhson [55], adiciona-se ao catalisador uma solução de amarelo de metila em benzeno, titulando-se a seguir com n-butilamina. Entretanto, o tempo de titulação é muito longo (2-3 dias), devido à adsorção da amina em sítios não ácidos do suporte, além da forte interação da forma ácida do indicador com o suporte. Uma modificação deste método, proposta por Benesi [61], tenta minimizar estes problemas adicionando o indicador após a amina já estar em equilíbrio com o suporte. No entanto, o processo para determinar o ponto final envolve múltiplas etapas, pois não se sabe a quantidade ideal de amina a ser adicionada. Este método foi ainda otimizado por Murrel [56],

que utilizou ultra-som durante as análises, para minimizar o problema de adsorção da amina no catalisador. Entretanto, não foi possível obter resultados satisfatórios através deste método.

Utilizamos então o método de Murrell [56] combinado com o de Johnson [55], no qual adiciona-se uma pequena quantidade de amina, sob ultra-som, antes da adição do indicador, visando diminuir a quantidade da forma ácida do indicador no meio, minimizando assim sua adsorção no catalisador, sendo possível efetuar as medidas satisfatoriamente. Verificou-se o efeito da adição de  $B_2O_3$  na variação da acidez total do catalisador  $Re_2O_7(1\%)/SiO_2.Al_2O_3$  (24,3%  $Al_2O_3$ ). Os resultados de acidez total obtidos estão na tabela 4:

Tabela 4: Estudo do efeito da adição de $B_2O_3$ na variação da acidez total do catalisador $Re_2O_7(1\%)/SiO_2.Al_2O_3$ (24,3% $Al_2O_3$ ).		
Teor de $B_2O_3$ (%)	Acidez ( $\mu\text{mol/g}$ )	$s^2$
0	815	12,5
6	907	12,5

Ensaios efetuados em duplicata.

A adição de  $B_2O_3$  propicia um aumento de aproximadamente 10% na acidez total ( $92 \pm 3 \mu\text{mol/g}$ ). Entretanto, como veremos mais adiante, o aumento da atividade com a adição de  $B_2O_3$  não deve estar associado somente com o aumento de acidez. Deve-se salientar que ao medir somente a acidez total, deixa-se de avaliar variações individuais de acidez de Lewis e Brønsted que venham a ocorrer no sistema.

### A.3) Estudo do Efeito da Variação do Teor de $B_2O_3$ no Catalisador $Re_2O_7(1\%)/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$

Como o catalisador  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$  foi o mais ativo entre os testados, resolveu-se estudá-lo mais detalhadamente. A razão molar Ole/Re foi aumentada de 120 para 240 para verificar-se melhor o efeito do  $B_2O_3$ . A temperatura de ativação foi diminuída de  $550^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$  visando minimizar eventuais problemas relacionados com a fusão do  $B_2O_3$ .

Deve-se salientar que o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  já foi testado para reações de metátese com sucesso [38,39]. No entanto, ainda não está muito claro como o  $\text{B}_2\text{O}_3$  levaria a este aumento de atividade. Desta forma, realizou-se, inicialmente, um estudo univariado da influência do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  na atividade catalítica da metátese do oleato de metila (figura 10).

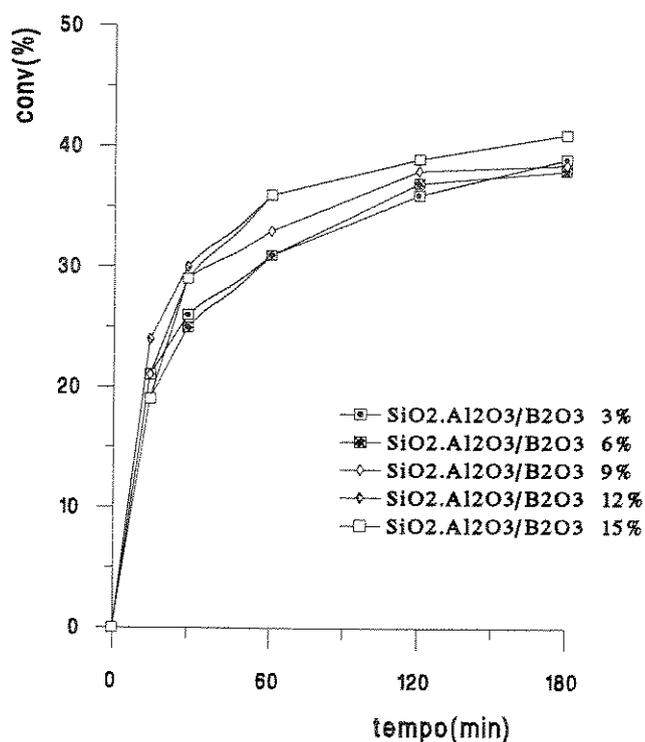


Figura 10: Conversão do oleato de metila em função do tempo utilizando-se catalisadores do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  com teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  entre 3 e 15%),  $T_{\text{calcinação}}=415^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{ativação}}=500^\circ\text{C}$ , razão molar Ole/Re/Sn $\cong$ 240/1/0,56, a  $25^\circ\text{C}$ .

De acordo com os resultados obtidos, a variação do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  entre 3 e 15% no sistema do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  praticamente não altera sua atividade. Avaliou-se a acidez total destes sistemas catalíticos através de titulação com n-butilamina, para tentar encontrar alguma correlação entre a acidez e atividade catalítica. Os resultados estão mostrados na figura 11:

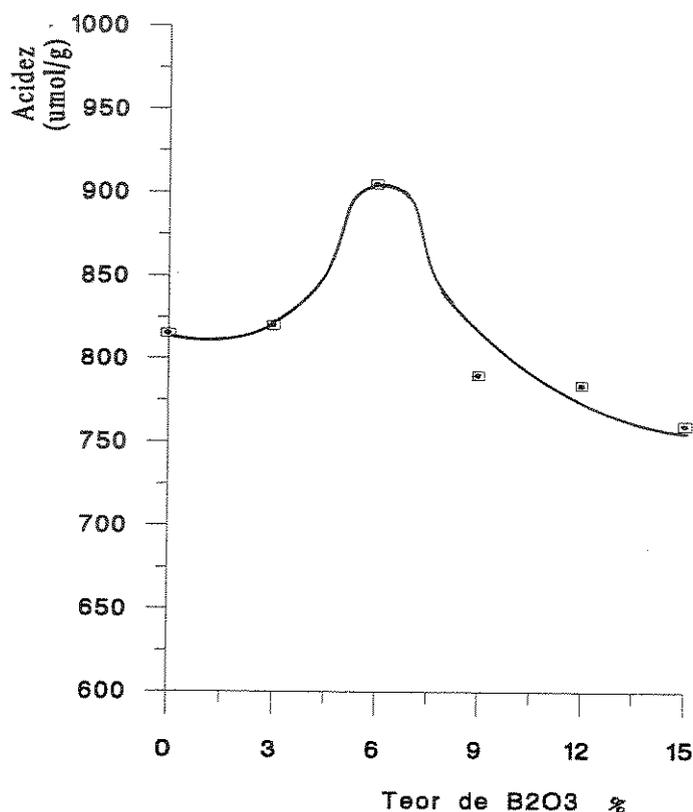


Figura 11: Acidez Total dos Catalisadores  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (1%)/ $\text{SiO}_2$ . $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{B}_2\text{O}_3$  em função do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (0 a 15%).

Os pontos contendo 0, 6 e 9% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  foram efetuados em duplicata, fornecendo um erro médio de  $33 \mu\text{mol/g}$ .

Caso a acidez fosse o fator preponderante na atividade catalítica do sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7$ (1%)/ $\text{SiO}_2$ . $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{B}_2\text{O}_3$ , esperaríamos uma maior atividade na região próxima dos 6% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , onde a acidez é maior. Contudo, os resultados podem ter sido mascarados, visto que  $\text{B}_2\text{O}_3$  pode fundir a altas temperaturas, e dissolver óxidos metálicos como o  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , formando boratos [58]. Este efeito seria mais acentuado para maiores teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Além disso, o aumento do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  no suporte diminui sua área superficial, como pode ser visto pela figura 12. Esta diminuição de área também poderia prejudicar a atividade catalítica, após impregnação com o  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

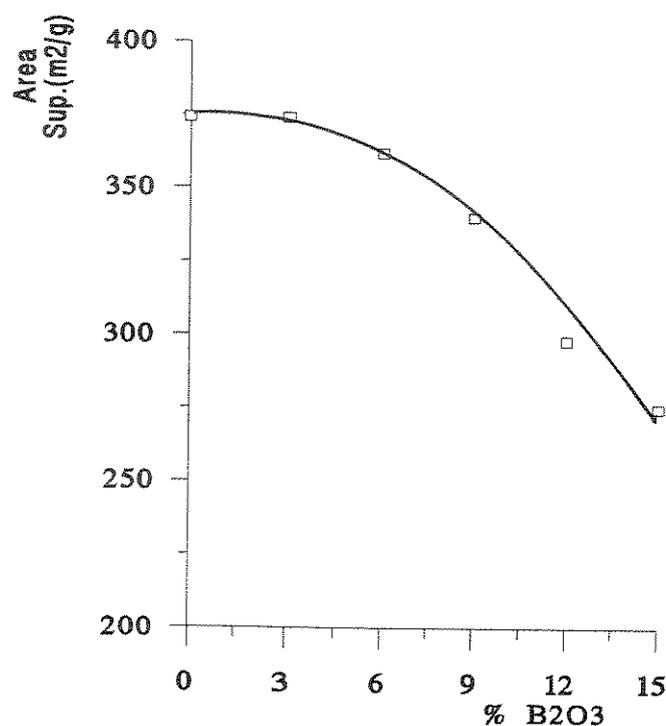


Figura 12: Área Superficial dos Suportes  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  em função do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (0 a 15%)

Deve-se também levar em conta que o efeito estabilizante da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no  $\text{Re}_2\text{O}_7$  é atenuado com o aumento do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  no sistema, diminuindo a sua atividade [37], podendo ocorrer um efeito semelhante para a  $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ . Desta maneira, ocorreria uma compensação entre o aumento na acidez e a diminuição da área superficial, resultando numa atividade quase constante na faixa entre 3 a 15% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Entretanto, devemos ter também outros fatores envolvidos na atividade catalítica, visto que, ao variarmos o teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  de 3 até 15%, temos uma diminuição da área superficial, não acompanhada por um aumento na acidez total. Porém nesta faixa, a atividade catalítica permanece constante. Alguns autores relatam ainda que o aumento da atividade catalítica para reações de metátese, devido à adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  ao sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , poderia estar relacionado a alguma habilidade do  $\text{B}_2\text{O}_3$  em manter o rênio em um estado de oxidação favorável [62].

## **B) Etenólise do Oleato de Metila**

### **B.1) Estudo da Influência das Variáveis: $P_{\text{etileno}}$ , $T_{\text{reação}}$ , $T_{\text{calcinação}}$ e $T_{\text{ativação}}$ na Conversão do Oleato de Metila e na Seletividade para os Produtos de Etenólise via utilização de um Planejamento Fatorial Fracionário $2^{4-1}$ .**

Nesta etapa utilizou-se o melhor sistema catalítico testado na metátese do oleato de metila:  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (1%)/ $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  (6%). Verificou-se a influência das variáveis  $P_{\text{etileno}}$  e  $T_{\text{reação}}$ , além das  $T_{\text{calcinação}}$  e  $T_{\text{ativação}}$  do catalisador (calcinação de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  antes e depois da adição do  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , respectivamente), através de análise multivariada dos dados [52]. No caso de utilizar-se um planejamento fatorial completo, seriam necessários 16 ensaios (além das replicatas para estimar-se o erro experimental). Neste tipo de estudo seria possível obter-se os efeitos de 1ª ordem de cada variável (efeito médio de aumentar-se, por exemplo a  $T_{\text{ativação}}$  de  $480^\circ\text{C}$  para  $550^\circ\text{C}$ ), além dos efeitos de interação entre 2, 3 e 4 variáveis (efeitos de 2ª, 3ª e 4ª ordem) [52].

Visando diminuir o número total de ensaios, o estudo foi feito através de um planejamento fatorial fracionário, em dois níveis  $2^{4-1}$ , com 8 ensaios [52]. Para isso, construiu-se inicialmente um planejamento fatorial completo  $2^3$  (8 ensaios). Em seguida, estabeleceu-se os níveis para a quarta variável (tabela 6). Esta distribuição não foi feita de forma aleatória, mas sim associando-se a quarta variável com a coluna de interação de terceira ordem entre as variáveis  $1 \times 2 \times 3$ , ou seja, os sinais existentes na sua coluna foram gerados pelo produto dos sinais entre as colunas 1, 2 e 3 (tabela 6). Deve-se salientar que, neste tipo de estudo, os efeitos de 1ª ordem das variáveis aparecem misturados com os efeitos de 3ª ordem. Entretanto, o resultado final não deve ser prejudicado, visto que os efeitos de ordem superior ( $> 2^\text{a}$  ordem) normalmente tendem a zero [52]. Os níveis escolhidos são mostrados na tabela 5, e os resultados obtidos na tabela 6:

Tabela 5: Níveis selecionados para o estudo da etenólise do oleato de metila utilizando-se um planejamento fatorial fracionário em dois níveis $2^{4-1}$ .		
Variável	Nível -	Nível +
$P_{\text{etileno}}$ (bar)	10	30
$T_{\text{reação}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	25	50
$T_{\text{calcinação}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	415	470
$T_{\text{ativação}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	480	550

Tabela 6: Estudo da etenólise do oleato de metila através de um planejamento fatorial fracionário em dois níveis  $2^{4-1}$ . Catalisador utilizado  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ , razão molar Ole/Re/Sn $\cong$ 175/1/0,56.

Petileno	$T_{\text{reaç.}}$	$T_{\text{calc.}}$	$T_{\text{ativ.}}$	Conv. oleato (%)	$s^2$	Seletividade da Etenólise (%)	$s^2$
-	-	-	-	61	-	63	-
+	-	-	+	47*	4,8	67	0,4
-	+	-	+	61*	0,9	62	10,6
+	+	-	-	63	-	62	-
-	-	+	+	59	-	54	-
+	-	+	-	64*	18,6	58	288
-	+	+	-	71	-	70	-
+	+	+	+	67	-	65	-

\*ensaios efetuados em duplicata.

Avaliaram-se as respostas: conversão do oleato de metila e seletividade para os produtos de etenólise, 1-deceno e 9-decenoato de metila. Os valores médios dos 11 ensaios, bem como o valor dos efeitos médios de aumentar cada variável do nível baixo (-) para o nível alto (+) estão listados na tabela 7. Os erros experimentais foram obtidos através da variância média padrão (média das variâncias obtidas em cada replicata). A seletividade não foi avaliada visto que os efeitos obtidos ficaram abaixo do erro experimental.

Tabela 7: Valores médios dos 11 ensaios, e dos efeitos médios de aumentar cada variável do nível baixo (-) para o nível alto (+) no estudo da etenólise do oleato de metila.

Conv. oleato (%)	Seletividade para 1-deceno (%)
Valor Médio dos Ensaios= $61 \pm 1$	Valor Médio dos Ensaios= $62 \pm 3$
Efeito ( $P_{\text{etileno}}$ ) = $-4 \pm 2$	Efeito ( $P_{\text{etileno}}$ ) = $-1 \pm 6$
Efeito ( $T_{\text{reação}}$ ) = $8 \pm 2$	Efeito ( $T_{\text{reação}}$ ) = $3 \pm 6$
Efeito ( $T_{\text{calcinação}}$ ) = $8 \pm 2$	Efeito ( $T_{\text{calcinação}}$ ) = $3 \pm 6$
Efeito ( $T_{\text{ativação}}$ ) = $-8 \pm 2$	Efeito ( $T_{\text{ativação}}$ ) = $1 \pm 3$

### B.1.1) Efeito da $P_{\text{etileno}}$ na Conversão do Oleato de Metila

Durante a etenólise do oleato de metila, reações de auto-metátese do oleato de metila e do etileno também ocorrem, sendo que das duas últimas somente a primeira reação pode ser observada. Observou-se um pequeno efeito negativo,  $-4\% \pm 3\%$  na conversão total do oleato de metila ao aumentar-se a pressão de etileno de 10 para 30 bar, pois estamos favorecendo sua reação de auto-metátese, que apesar de não detectável, diminui a atividade do catalisador, bloqueando os sítios ativos [63]. Este resultado difere do obtido no estudo da etenólise do oleato de metila utilizando-se o sistema catalítico  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [64], no qual um aumento na pressão de 10 para 30 bar leva a um aumento na conversão da reação. Isto pode ser explicado pela maior acidez do sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ , que torna os átomos de rênio mais eletronegativos, levando a uma coordenação mais forte do etileno ao metal [63].

### B.1.2) Efeito da $T_{\text{reação}}$ na Conversão do Oleato de Metila

Aumentando-se a temperatura de reação, diminui-se a quantidade de etileno em solução, o que pode diminuir a desativação do catalisador. Isto foi observado através do aumento médio de  $8\% \pm 2\%$  na conversão total do oleato ao aumentar-se a temperatura de reação de  $25^\circ\text{C}$  para  $50^\circ\text{C}$ . Além disso, através do estudo da metátese de propeno, sabe-se o aumento da temperatura de reação propicia um aumento na atividade inicial de catalisadores do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  [24], apesar de favorecer a decomposição do mesmo, provavelmente através da eliminação reductiva do intermediário metalaciclobutano presente, com formação de um alqueno ou ciclopropano [24,63].

### B.1.3) Efeito da $T_{\text{calcinação}}$ na Conversão Oleato de Metila.

Nesta etapa do processo, ocorrem as seguintes reações (equações 20 e 21) [29a]:



De acordo com a literatura [29a], os sítios ácidos existentes no  $\text{B}_2\text{O}_3$  são gerados somente a temperaturas maiores do que  $300^\circ\text{C}$  e temperaturas de calcinação maiores do que  $400^\circ\text{C}$  podem levar a mudanças de estrutura devido à fusão do  $\text{B}_2\text{O}_3$  [58].

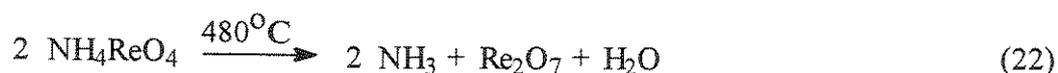
O aumento da  $T_{\text{calcinação}}$  de  $415^\circ\text{C}$  para  $470^\circ\text{C}$  provocou um aumento médio de  $8\% \pm 3$  na conversão total do oleato, utilizando-se  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$  como catalisador. Para sistemas do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ , esta variável tem efeito oposto, isto é,

umentando-se a  $T_{\text{calcinação}}$  de  $415^{\circ}\text{C}$  para  $500^{\circ}\text{C}$  observa-se uma diminuição de 20% na conversão do oleato de metila [37]. Desta forma, as possíveis mudanças correlacionadas com processos de fusão do óxido de boro influenciam de maneira diferente estes dois sistemas. Além disso, a quantidade de espécies de rênio no suporte também deve influenciar na formação de soluções sólidas com o  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

#### B.1.4) Efeito da $T_{\text{ativação}}$ na Conversão do Oleato de Metila

O aumento da  $T_{\text{ativação}}$  de  $480^{\circ}\text{C}$  para  $550^{\circ}\text{C}$  propicia uma diminuição média de  $7\% \pm 3\%$  na conversão total do oleato de metila. Chegou-se a resultados semelhantes com o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde trabalhando-se com uma  $T_{\text{ativação}}$  de  $550^{\circ}\text{C}$  obteve-se uma conversão de 40% do oleato de metila contra 47% à  $480^{\circ}\text{C}$ , com os ensaios sendo efetuados em duplicata.

Durante o processo de calcinação (ativação) do catalisador, ocorre a decomposição do  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (equação 22) [64].



Sabe-se que o  $\text{Re}_2\text{O}_7$  sublima a partir de  $250^{\circ}\text{C}$  [65]. Estudos envolvendo espectroscopia Raman e IV [12,17] indicam que catalisadores de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  suportados apresentam o rênio sob a forma de tetraedros de  $\text{ReO}_4^-$  estabilizados através de ligação covalente com o suporte. Espera-se, portanto, que a temperatura de sublimação destas espécies seja maior. Temperaturas muito elevadas, como  $900^{\circ}\text{C}$  levam a perdas significativas de rênio [66]. Na faixa de temperatura estudada, as perdas devem ocorrer em menor quantidade. Trabalhando-se com temperaturas menores teríamos a minimização de problemas relacionados com perdas de óxido de rênio por volatilização. Duas replicatas de ensaios realizados com o catalisador ativado a  $550^{\circ}\text{C}$  apresentaram perda de óxido de rênio (coloração azul na extremidade do reator utilizado para ativação).

A hipótese de formação de diferentes espécies de rênio, nas diferentes temperaturas, é pouco provável, e também difícil de ser comprovada, pois os métodos normais de caracterização, como Raman e IV [12,17] indicam somente a presença de tetraedros de  $\text{ReO}_4^-$  após a ativação. Além disso, os verdadeiros sítios ativos representam menos de 1% do rênio total presente no sistema, e somente são gerados após o primeiro contato com um alqueno ou com o co-catalisador [11], sendo difíceis de serem detectados pelos métodos convencionais de caracterização de superfícies.

A diminuição na atividade com o aumento da  $T_{ativação}$  poderia estar também correlacionada com a fusão do óxido de boro, formando boratos [37], que podem dissolver o óxido de rênio, diminuindo a atividade do catalisador.

### B.2) Estudo do Efeito do Tipo de Impregnação no Catalisador $Re_2O_7(1\%)/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3(6\%)$

Como os resultados obtidos com o planejamento fatorial levaram a valores próximos de temperaturas "ótimas" de calcinação e de ativação ( $470^\circ C$  e  $480^\circ C$ , respectivamente), comparou-se a atividade do catalisador preparado em duas etapas (impregnação  $H_3BO_3$ /calcinação  $470^\circ C$ /impregnação  $NH_4ReO_4$ /ativação  $480^\circ C$ ) com a de um catalisador preparado por co-impregnação (impregnação  $H_3BO_3$  e  $NH_4ReO_4$  conjunta/ativação  $480^\circ C$ ). Os resultados estão mostrados na tabela 8:

Tabela 8: Efeito do tipo de impregnação do catalisador  $Re_2O_7(1\%)/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3(6\%)$ , na conversão do oleato de metila. Razão molar Ole/Re/Sn  $\cong 175/1/0,56$ , 30 min de reação,  $T_{reação} = 50^\circ C$ ,  $P_{etileno} = 30$  bar.

Tipo de Impregnação	Conv. (%)	$s^2$
Duas Etapas	62	—
Co-impregnação	63*	2,5

\*valor médio de 2 ensaios

Como pode ser observado, a utilização do catalisador preparado por co-impregnação praticamente não altera a atividade do mesmo. O "aumento" observado está dentro do erro experimental,  $1\% \pm 2\%$ . Sendo assim, pode-se usar o método da co-impregnação e minimizar o tempo gasto para o preparação do catalisador. As etapas iniciais de impregnação com solução de  $H_3BO_3$ , secagem em estufa e calcinação foram eliminadas, sendo necessário somente uma co-impregnação e ativação antes das reações.

### B.3) Regeneração dos Catalisadores - $Re_2O_7(1\%)/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3(6\%)$ e $Re_2O_7(1\%)/SiO_2 \cdot Al_2O_3$

Estudou-se comparativamente os sistemas  $Re_2O_7(1\%)/SiO_2 \cdot Al_2O_3/B_2O_3(6\%)$  e  $Re_2O_7(1\%)/SiO_2 \cdot Al_2O_3$  frente a cinco ciclos catalíticos. Antes de cada ciclo catalítico o

catalisador foi reativado através de calcinação a 550°C. Os resultados são mostrados na figura 13.

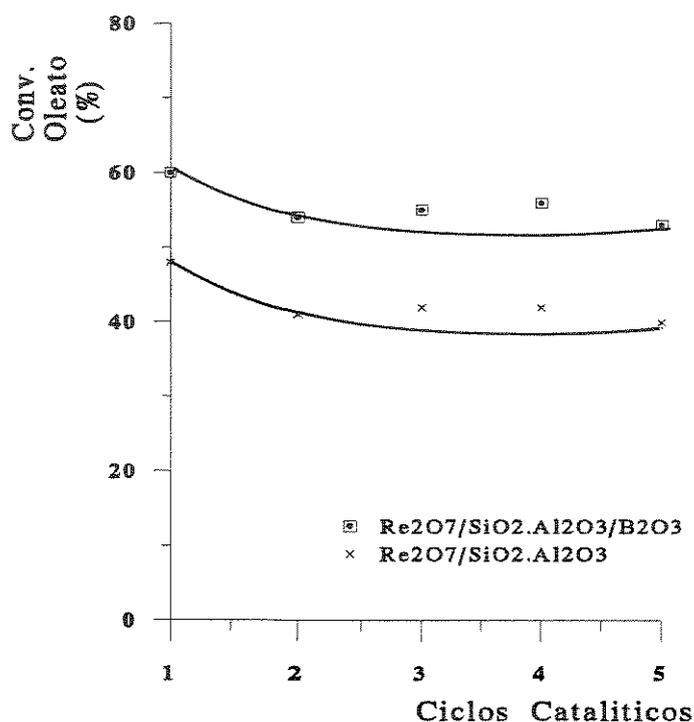


Figura 13: Conversão do oleato de metila utilizando-se Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6%) após regeneração, T<sub>calcinação</sub>=415°C, T<sub>ativação</sub>=550°C, 30 min de reação, T<sub>reação</sub>=50°C, P<sub>etileno</sub>=30 bar, razão molar Ole/Re/Sn=175/1/0,56.

A adição de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao sistema Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(1%)/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propicia um aumento de aproximadamente 20% na conversão do oleato de metila em todos os ciclos estudados. Como mostrado anteriormente, este aumento de atividade pode estar correlacionado com um incremento na acidez do sistema, que aumenta cerca de 10% com a adição do óxido de boro. Entretanto, outros fatores mais complexos devem estar envolvidos neste aumento de atividade.

Até o quinto ciclo, os dois catalisadores praticamente não apresentam perda de atividade. Entretanto, é esperado para um número maior de regenerações que a atividade diminua, devido ao acúmulo de SnO<sub>2</sub> no catalisador, que bloqueia seus sítios ativos [63].

A diminuição de atividade observada após o primeiro ciclo pode estar correlacionada com o aumento da  $T_{ativação}$ , visto que foi necessário aumentar a temperatura de regeneração de 480 para 550°C para eliminar todas as impurezas orgânicas presentes no catalisador utilizado. Este resultado já era previsto, visto que o aumento da  $T_{ativação}$  de 480 para 550°C leva a uma diminuição média de 7% na atividade catalítica do sistema (item B.1 deste trabalho). Não observou-se alteração na seletividade dos sistemas, que manteve-se em torno de 65% para os produtos de etenólise, em todos os casos.

#### B.4) Efeito da Adição de Óxido de Boro a Diferentes Aluminossilicatos. Um Estudo Comparativo Entre os Sistemas $Re_2O_7/SiO_2 \cdot Al_2O_3$ e $CH_3ReO_3/SiO_2 \cdot Al_2O_3$

Existem na literatura poucos dados comparativos entre os sistemas  $Re_2O_7/SiO_2 \cdot Al_2O_3$  e  $CH_3ReO_3/SiO_2 \cdot Al_2O_3$  [27a,b]. Além disso, ainda não é muito claro qual o verdadeiro efeito da adição do óxido de boro ao catalisador. Desta forma, efetuou-se um estudo comparativo entre os sistemas catalíticos  $Re_2O_7$  e  $CH_3ReO_3$  suportados em  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (13% e 24,3% de  $Al_2O_3$ ), na presença e ausência de  $B_2O_3$  (6%). Para isso, utilizou-se um planejamento fatorial completo  $2^3$ . Os níveis escolhidos para as três variáveis estão indicados na tabela 9 e os resultados obtidos são mostrados na tabela 10:

Tabela 9: Níveis selecionados para o estudo da etenólise do oleato de metila utilizando-se um planejamento fatorial completo em dois níveis $2^3$ .		
Variável	Nível -	Nível +
"Tipo de Catalisador"	$CH_3ReO_3$	$Re_2O_7$
"Tipo de $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ "	13% $Al_2O_3$	24,3% $Al_2O_3$
"Adição de $B_2O_3$ "	Não	Sim

Tabela 10: Estudo da etenólise do oleato de metila através de um planejamento fatorial completo  $2^3$  em dois níveis. Razão molar Ole/Re/Sn $\cong$ 175/1/0,56,  $T_{ativação} = 480^\circ\text{C}$ , 30 min de reação,  $T_{reação} = 50^\circ\text{C}$ ,  $P_{etileno} = 30$  bar. Todos os ensaios foram efetuados em duplicata.

"Tipo de Catalisador"	"Tipo de $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ "	"Adição de $\text{B}_2\text{O}_3$ "	Conv (%) oleato	$S^2$
-	-	-	24	23
+	-	-	34	15
-	+	-	66	6
+	+	-	52	36
-	-	+	20	1
+	-	+	34	45
-	+	+	55	36
+	+	+	64	4

Para maior simplicidade, avaliou-se somente a resposta conversão do oleato de metila. O valor médio dos 16 ensaios, bem como o valor dos efeitos médios de cada variável estão listados na tabela 11. Os erros experimentais foram obtidos através da variância média padrão (média das variâncias obtidas em cada duplicata).

Tabela 11: Valor médio dos 16 ensaios e dos efeitos de 1ª, 2ª e 3ª ordem no estudo da etenólise do oleato de metila através de um planejamento fatorial completo  $2^3$  em dois níveis. Resposta avaliada: conversão do oleato de metila. Razão molar Ole/Re/Sn $\cong$  175/1/0,56,  $T_{ativação} = 480^\circ\text{C}$ , 30 min de reação,  $T_{reação} = 50^\circ\text{C}$ ,  $P_{etileno} = 30$  bar.

Conv (%) oleato -Média e Efeitos Principais	Conv (%) oleato -Efeitos de 2ª e 3ª ordem
Valor Médio dos Ensaios = $44 \pm 1$	Efeito "Catalisador x $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ " = $-7 \pm 2$
Efeito "Catalisador" = $4 \pm 2$	Efeito "Catalisador x $\text{B}_2\text{O}_3$ " = $7 \pm 2$
Efeito " $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ " = $32 \pm 2$	Efeito " $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ x $\text{B}_2\text{O}_3$ " = $1 \pm 2$
Efeito " $\text{B}_2\text{O}_3$ " = $-1 \pm 2$	Efeito "Catalisador x $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ x $\text{B}_2\text{O}_3$ " = $5 \pm 2$

#### B.4.1) Efeito Médio da Variação do Catalisador

O catalisador  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  parece ser ligeiramente menos ativo que o  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , visto que temos um aumento médio de  $4\% \pm 2$  na conversão do oleato de metila quando utiliza-se este

último catalisador. Porém, como veremos abaixo, a atividade destes sistemas está correlacionada com o tipo de aluminossilicato utilizado e com a adição de  $B_2O_3$ .

#### B.4.2) Efeito Médio da Variação do Aluminossilicato

A utilização de  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (24,3%  $Al_2O_3$ ) ao invés de  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (13%  $Al_2O_3$ ) propicia um aumento médio de  $32\% \pm 2\%$  na conversão do oleato de metila. A menor atividade da  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (13%  $Al_2O_3$ ) já esperada conforme dados da literatura [31a] pode estar correlacionada com sua menor área superficial (tabela 12):

Tipo de $SiO_2 \cdot Al_2O_3$	Área Superficial ( $m^2/g$ )
13% $Al_2O_3$	338
24,3% $Al_2O_3$	374

A acidez total de catalisadores de  $Re_2O_7$  suportados em  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  aumenta cerca de 60% quando utiliza-se  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (24,3%  $Al_2O_3$ ) ao invés de  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (13%  $Al_2O_3$ ) [40], o que também poderia propiciar um aumento na atividade catalítica.

#### B.4.3) Efeito Médio da Adição de $B_2O_3$

A adição de  $B_2O_3$  ao catalisador aparentemente não altera a atividade média do sistema, visto que temos um efeito menor que o erro experimental,  $-1\% \pm 2\%$ , relativo a esta variável. Porém, o  $B_2O_3$  também possui um efeito de interação com o tipo de catalisador utilizado ( $7\% \pm 2\%$ ), isto é, sua presença afeta diferentemente os dois sistemas catalíticos.

#### B.4.4) Efeitos de Interação de 2ª Ordem e 3ª Ordem

Temos efeitos de interação de 2ª e 3ª ordem entre as variáveis estudadas. O diagrama apresentado na figura 14 permite uma melhor visualização destas interações.

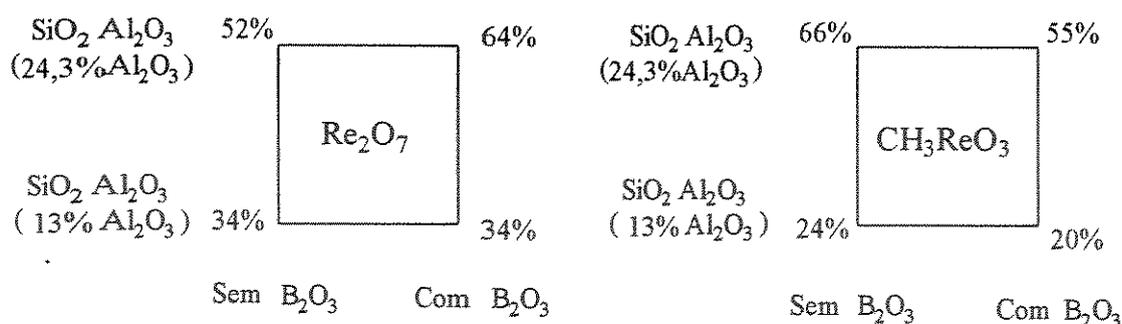


Figura 14: Diagrama dos resultados obtidos no estudo da etenólise do oleato de metila através de um planejamento fatorial completo  $2^3$  em dois níveis. Razão molar Ole/Re/Sn $\cong$ 175/1/0,56,  $T_{ativação} = 480^{\circ}\text{C}$ , 30 min de reação,  $T_{reação} = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{etileno} = 30$  bar.

O primeiro efeito de interação observado foi entre "Tipo de Catalisador" e "Tipo de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ". A utilização de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ao invés de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) causa um aumento médio mais pronunciado ( $7\% \pm 2\%$ ) na conversão do oleato de metila quando utiliza-se o  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  ao invés do  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . O catalisador  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  é mais ativo do que o  $\text{Re}_2\text{O}_7$  quando suportado em  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (66 e 52% de conversão média, respectivamente), enquanto que o  $\text{Re}_2\text{O}_7$  é cerca de 50% mais ativo do que o  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  quando utiliza-se  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (34 e 22% de conversão média, respectivamente). Este último resultado difere do apresentado na literatura [27a], onde sugere-se que o sistema  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é cerca de 8 vezes mais ativo que o  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )/ $\text{SnMe}_4$  na etenólise do oleato de metila. A diferença está provavelmente relacionada ao tipo de  $\text{SnR}_4$  utilizado.

O  $\text{B}_2\text{O}_3$  também possui um efeito de interação com o tipo de catalisador utilizado ( $7\% \pm 2\%$ ), isto é, sua presença afeta diferentemente os dois sistemas catalíticos. Observa-se que a adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  causa um aumento de 20% na conversão do oleato para o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (52 e 64%), enquanto que quando trabalha-se com  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , temos uma diminuição média de 20% na conversão do oleato (66 e 55%).

Devido às diferenças de acidez entre os diferentes aluminossilicatos [40], esperava-se que a adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  fosse afetar de maneira diferente a atividade catalítica dos mesmos. Porém, não foi observado efeito de interação entre as variáveis "Tipo de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ " e "Adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ": Para o sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , a utilização de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ao invés de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) causa um aumento médio praticamente igual de cerca de 100% na conversão do oleato de metila, tanto na ausência (34 para 52%) como na presença de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (34 para 64%). Para o sistema com  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  observa-se o mesmo comportamento.

Também foi observado um efeito de interação de 3ª ordem entre as variáveis estudadas. Existe uma diferença entre os efeitos de interação das variáveis "Tipo de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ " e "Adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ " para os dois tipos de catalisadores. Desta forma, a diferença entre as atividades catalíticas de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na presença e ausência de  $\text{B}_2\text{O}_3$  é de  $5\%\pm 2$  maior para o catalisador  $\text{Re}_2\text{O}_7$  do que para o  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ .

Através deste estudo verificou-se que o sistema mais ativo para etenólise do oleato de metila foi  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que possibilitou a conversão de 66% do oleato de metila, após 30 min de reação, trabalhando-se com uma razão molar oleato/rênio de 175,  $T_{\text{ativação}} = 480^\circ\text{C}$ , 30 min de reação,  $T_{\text{reação}} = 50^\circ\text{C}$  e  $P_{\text{etileno}} = 30$  bar. Porém, a utilização deste catalisador na indústria é dificultada, visto que o mesmo não pode ser regenerado. A adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  ao sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  possibilita a obtenção de um sistema com atividade catalítica semelhante (64% de conversão do oleato), com a vantagem de poder ser regenerado.

Os efeitos de interação observados indicam que o  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  pode não ser um intermediário nas reações de metátese catalisadas por  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e ativadas por alquilestanhos, ao contrário do sugerido na literatura [26] visto que ambos têm um comportamento completamente diferente frente à adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

### **C) Etenólise dos Óleos Vegetais - Sistema Catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$**

Os óleos de oliva e dendê obtidos foram transesterificados com metanol e guanidina como catalisador, utilizando o método desenvolvido no nosso laboratório [51]. Este sistema se mostrou eficiente, possibilitando uma conversão de 100% dos óleos vegetais para os ésteres metílicos e glicerina.

O principal problema encontrado para efetuar a etenólise dos óleos vegetais estava relacionado com a grau de pureza dos óleos transesterificados, visto que, a presença de impurezas, tais como: traços de peróxidos, água, álcoois, ácidos e oxigênio influi na atividade do catalisador [25]. O oleato de metila e os demais ésteres presentes no produto de transesterificação dos óleos vegetais podem sofrer processos de auto-oxidação. Os principais produtos são os hidroperóxidos [67], que acabam se decompondo em aldeídos, sendo que ambos atuam como "veneno" para catalisadores de metátese. Portanto, é importante utilizar um método de purificação que possibilite a obtenção de ésteres metílicos com qualidade constante. Existem na literatura, métodos que utilizam  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  no branqueamento de óleos [68]. Além dos agentes corantes, são também removidos fosfatos, sabões, metais e produtos de oxidação. Há ainda estudos que indicam que a adição de  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  extra a catalisadores do

tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  propicia um aumento na atividade, em reações de metátese do oleato de metila [31a].

Entretanto, somente o tratamento com  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , não foi suficiente. Os óleos vegetais transesterificados foram primeiramente tratados em colunas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ativados, eliminando as impurezas ácidas e os álcoois, que prejudicariam a reação. Os óleos foram posteriormente estocados em  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para permitir a obtenção de um produto de pureza apropriada. Os resultados obtidos na etenólise dos ésteres metílicos obtidos da transesterificação dos óleos de oliva e dendê estão mostrados na tabela 13:

Tabela 13: Etenólise de ésteres metílicos de óleos vegetais. Catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7(1\%)/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3(6\%)$ . Razão molar ésteres totais/Re/Sn $\approx$ 175/1/0,56, 30 min de reação, $T_{\text{reação}}=50^\circ\text{C}$ , $P_{\text{etileno}}=30$ bar.				
Óleo Vegetal	mmol de Ésteres $\text{C}_{18}$ Insaturados Inicial(%)	mmol de Deceno Formado	Conversão dos Ésteres $\text{C}_{18}$ (%) Insaturados	Seletividade Etenólise (%)
Óleo de Oliva	1,18	0,52	51	87
Óleo de Dendê	0,77	0,27	40	89

Como a coluna cromatográfica utilizada não permitiu a separação do oleato, linoleato e linolenato de metila ( $\text{C}_{18:1}$ ,  $\text{C}_{18:2}$  e  $\text{C}_{18:3}$ , respectivamente), avaliou-se a conversão total destes três ésteres. Os principais produtos, 1-deceno e 9-decenoato provêm da etenólise do oleato de metila que está em maior quantidade nestes óleos (Tabela 1 - Introdução). Os valores de conversão foram bastante satisfatórios, pois ficaram próximos dos 64 % de conversão obtidos com o oleato de metila, que apresenta um grau de pureza muito maior do que os óleos estudados. Observou-se ainda um aumento de seletividade de cerca de 25% (87 e 89%, contra cerca de 62%), que poderia estar relacionado com a presença dos ésteres saturados que, de acordo com a literatura [65], podem interagir com os sítios ácidos de Lewis responsáveis pela isomerização, aumentando a seletividade. No entanto, estes ésteres saturados também propiciam uma diminuição na atividade, através de complexação com o centro ativo do catalisador. O aumento da seletividade também poderia estar correlacionado com a menor concentração do oleato de metila. As quantidades dos produtos de auto-metátese do oleato de metila, além de produtos de auto-metátese e etenólise do linoleato de metila, presente em pequenas quantidades nos óleos estudados, foram relativamente pequenas e não foram quantificados.

## **CONCLUSÕES**

### **Auto-metátese do Oleato de Metila:**

–Com exceção do  $B_2O_3$ , os sistemas catalíticos modificados através da adição de diversos óxidos, ácidos ou não, apresentaram atividades menores do que sistema sem modificação, na auto-metátese do oleato de metila, indicando que além da acidez, outros fatores devem estar correlacionados com a atividade catalítica.

–A adição de  $B_2O_3$  (6%) causa um aumento de cerca de 20% na acidez total do catalisador  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ . No entanto, este valor cai com maiores teores de  $B_2O_3$ . Observa-se também uma diminuição na área superficial da  $SiO_2.Al_2O_3(24,3%.Al_2O_3)$  com a adição de  $B_2O_3$ .

–A adição de  $B_2O_3$  aumenta ligeiramente a atividade do sistema  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ , como indicado na literatura [38,39], provavelmente devido ao aumento na acidez do mesmo. Porém, outros efeitos, como algum tipo de influência no processo de iniciação da reação, ou na fase de propagação, além de uma possível habilidade do  $B_2O_3$  em manter o rênio em um estado de oxidação favorável, não podem ser descartados.

### **Etenólise do Oleato de Metila**

–O aumento da  $P_{\text{etileno}}$  de 10 para 30 bar causa uma diminuição média de 4% na conversão do oleato de metila, provavelmente devido à ocorrência de auto-metátese do etileno que pode desativar o catalisador.

–O aumento da temperatura de reação de 25 para 50°C propicia um aumento médio de 7% na conversão do oleato, provavelmente através da diminuição da quantidade de etileno dissolvido no meio. Além disso, o aumento de temperatura pode levar a um aumento na atividade inicial do catalisador, apesar de favorecer a decomposição do mesmo.

–O aumento da temperatura de ativação de 480 para 550°C leva a uma diminuição média de 7% na conversão do oleato, provavelmente devido à fusão do  $B_2O_3$  e a perdas de  $Re_2O_7$  por volatilização.

–O aumento da temperatura de calcinação de 415 para 470°C leva a um aumento de 8% na atividade catalítica, podendo estar correlacionado com processos de fusão do  $B_2O_3$ .

–Os catalisadores de  $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/B_2O_3$  preparados por co-impregnação fornecem resultados semelhantes aos catalisadores preparados em duas etapas, possuindo a vantagem de simplificar o processo de preparação.

–Os catalisadores do tipo  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  podem ser utilizados no mínimo, em até 5 ciclos catalíticos, praticamente sem perda de atividade

–A substituição  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) diminui em cerca de 32% a atividade catalítica, confirmando os resultados da literatura [31a].

–O sistema mais ativo estudado para etenólise do oleato de metila foi  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (24,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que possibilitou a conversão de 66% do oleato de metila, após 30 min de reação. Porém, a utilização industrial deste catalisador é dificultada, visto que o mesmo não pode ser regenerado. A adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  ao sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  possibilita a obtenção de um sistema com atividade catalítica semelhante (64% de conversão do oleato), com a vantagem de poder ser regenerado e reutilizado em outras reações.

–Os efeitos de interação entre as variáveis indicam que o  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  pode não ser um intermediário nas reações de metátese catalisadas por  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (ativadas por alquilestanhos), ao contrário do sugerido na literatura [25,26].

#### **Etenólise dos Óleos Vegetais**

–O sistema  $\text{Re}_2\text{O}_7$ (1%)/ $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ (6%) foi utilizado com sucesso na etenólise de ésteres metílicos de óleos vegetais, como oliva e dendê. Trabalhando-se com uma relação ésteres totais/Re = 175, a conversão é aproximadamente 50% dos ésteres insaturados, com 90% de seletividade para os produtos de etenólise,

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Eleuterio, *Chemtech*, 21 (1991) 92.
- [2] R. L. Banks, *Chemtech*, 16 (1986) 112.
- [3] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson e B. A. Montagne, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2337.
- [4] R. L. Banks e G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3 (1964) 70.
- [5] a) K. J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, London, 1983.
- [6] J. L. Herrison e Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141 (1970) 161.
- [7] a) C. P. Casey e T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5833.  
b) C. P. Casey e T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7808.  
c) R. R. Schrock, S. M. Rocklage, J. Wengrovius, G. A. Ruprecht e J. D. Fellmann, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 73.  
d) J. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchil, J. R. Missert e W. J. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4515.  
e) J. Kress, J. A. Osborn, V. A. Ebrahimi, K. J. Ivin e J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1164.  
f) J. Kress e J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1585.
- [8] a) F. Quignard, M. Leconte e J. M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 1816.  
b) J. L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J. M. Basset e K. Weiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 628.
- [9] a) J. Kress, M. Wesolek e J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 514.  
b) C. J. Schaverien, J. C. Dewan e R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2771.
- [10] J. C. Mol, *Catalytic Metathesis of Alkenes em "Catalysis-Science and Technology"*, vol. 8, J. R. Anderson and M. Boudart (Eds.), Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [11] a) A. A. Olsthoorn e C. Boelhouwer, *J. Catal.*, 44 (1976) 26.  
b) F. Kapteijn, L. H. G. Brecht, E. Homburg, e J. C. Mol, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 30 (1981) 457.  
c) Y. Chauvin e D. Commereuc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 462.

- [12] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. H. Horsley e G. H. Via, *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 15.
- [13] R. Nakamura, F. Abe e E. Echigoya, *Chem. Lett.*, **1** (1981) 51.
- [14] A. Ellison, G. Diakun e P. Worthington, *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 131.
- [15] R. M. Edreva-Kardjieva e A. A. Andreev, *J. Catal.*, **94** (1985) 97.
- [16] A. A. Oltshboorn e C. Boelhouwer, *J. Catal.*, **44** (1976) 207.
- [17] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskan e I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 263.
- [18] *J. C. Mol, Chemtech*, **13** (1983) 263.
- [19] E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J. C. Mol e C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 198.
- [20] R. H. A. Bosma, G. C. N. van den Aardweg e J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.*, **255** (1983) 159.
- [21] J. P. Soufflet, D. Commereuc e Y. Chauvin, *C. R. Séances Acad. Sci.*, **276** (1973) 169.
- [22] N. J. Cooper e M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 761.
- [23] Xu Xiaoding, A. Andreini e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, **28** (1985) 133.
- [24] R. Spronk, A. Andreini e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, **65** (1991) 219.
- [25] *J. C. Mol, J. Mol. Catal.*, **65** (1991) 145.
- [26] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, W. Wagner, J. K. Felixberger e E. Herdtweck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 394.
- [27] a) W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt e H. Komber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1641.  
 b) S. Warwel, M. Harpersheid e H. G. Jaegers, "Rhenium Catalyst for Metathesis of Functionalized Olefins", *Ger. Offen. DE 4,107,056* (1992).  
 c) R. Buffon, A. Auroux, F. Lefebvre, M. Leconte, A. Choplin, J. M. Basset e W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 317.
- [28] W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1297.
- [29] a) K. Tanabe, "Solids Acids and Bases", Academic Press, New York, 1970.  
 b) H. A. Benesi e B. H. C. Winquist, *Adv. Catal.*, **27** (1978) 97.
- [30] X. Xiaoding, J. C. Mol e C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 2707.
- [31] a) M. Sibeijn e J. C. Mol, *Appl. Catal.*, **67** (1991) 279.  
 b) X. Xiaoding e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 631.
- [32] M. Sibeijn, R. Spronk, J. A. A. van Veen e J. C. Mol, *Catal. Lett.*, **8** (1991) 201.
- [33] a) J. A. Moulijn e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 1.

- b) R. E. Semples e P. G. Rouxhet, *J. Coll. Interface Sci.*, 55 (1976) 263.
- [34] A. Andreini e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 151.
- [35] R. Nakamura e E. Echigoya, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 96 (1977) M 31.
- [36] Xu Xiaoding, P. Imhoff, G. C. N. van den Aardweg e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 273.
- [37] Xu Xiaoding, C. Boelhouwer, J. I. Benecke, D. Vonk e J. C. Mol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 1945.
- [38] a) S. Warwel e H. G. Jägers em "World Conference on Oleochemicals", Th. H. Applewhite (ed.), American Oil Chemists' Society, Champaign, 1991, pg. 319.
- [39] S. Warwel, A. Deckers, B. Erklentz, M. Harperscheld, H. G. Jägers e S. Thomas em "9<sup>th</sup> Int. Symp. on Olefin Metathesis and Polymerization", Collegeville (PA), 1991, pg.25.
- [40] a) X. Xiaoding, C. Boelhouwer e J. C. Mol, *J. Chem Soc., Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 2707.  
 b) G. Ghiotti, E. Garrone e A. Zecchina, *J. Mol. Catal.*, 26 (1988) 61.  
 c) D. T. Lavery, J. J. Rooney e A. Stewart, *J. Catal.*, 45 (1976) 110.
- [41] R. Streck, *J. Mol. Catal.*, 46 (1988) 305.
- [42] a) C. Boelhouwer e J. C. Mol, *Prog. Lipid. Res.*, 24 (1985) 243.  
 b) R. L. Banks, D. S. Banasiak, P. S. Hudson e J. R. Norell, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 214.
- [43] a) R. F. Ohm, *Chemtech*, 10 (1980) 183.  
 b) J. M. Basset e M. Leconte, *Chemtech*, 10 (1980) 762.
- [44] J. Tsuji e S. Hashguchi, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2955.
- [45] J. V. Thiel e C. Boelhouwer, *Farbe u. Lacke*, 80 (1974).
- [46] D. Banasilak, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 107.
- [47] S. Warwel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40 (1992) Nr3.
- [48] Codex Alimentarius Comission Report, 13<sup>th</sup> Session, Alinorm 70/17, 1978.
- [49] J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 35.
- [50] K. F. Mattil, F. A. Norris, A. J. Stirton e D. Swern, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", John Wiley & Sons, New York, 1964.
- [51] U. Schuchardt e O. C. Lopes, "Reator Continuo com Catalisadores Orgânicos Heterogêinizados para Transesterificação de Óleos Vegetais", Braz. Pedido PI BR 82 02.429; CA 101: P933246 (1984).
- [52] G. E. P. Box, W. G. Hunter e J. S. Hunter, "Statistics for Experimenters: An Introduction to Desing, Data Analysis, and Model Building", John Wiley & Sons, New York, 1978.

- [53] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck e P. Kiprof, *J. Órganomet. Chem.*, 372 (1989) 371.
- [54] R. M. Silverstein e G. C. Bassler, "Spectrometric Indentification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, 1968.
- [55] O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 827.
- [56] L.L. Murrel e N. C. Dispenziere Jr., *J. Catal.*, 117 (1989) 275.
- [57] S. Brunauer, P. H. Emmet e E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [58] F. A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", John. Wiley, New York, 1973.
- [59] H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5490.
- [60] Y. Izumi e T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 37 (1964) 1797.
- [61] H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 970.
- [62] F. C. Sheu, C. T. Hong, W. L. Hwang, C. J. Shih , J. C. Wu e C. T. Yeh, *Catal. Lett.*, 14 (1992) 297.
- [63] R. Spronk e J. C. Mol, *Appl. Catal.*, 76 (1991) 143.
- [64] M. Sibeijn e J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 345.
- [65] "Handbook of Chemistry and Physics", R. C. Weast (ed.), Chemical Rubber Company, Cleveland, 49<sup>a</sup> Ed, 1969, B-183
- [66] Xu Xiaoding, D. Vonk e J. C. Mol, *Thermochim. Acta*, 105 (1986) 135.
- [67] F. D. Gunstone em "The Lipid Handbook" F. D. Gunstone, J. L. Harwood e F. B. Padley (eds.), Chapman & Hall, New York, 1986.
- [68] L. H. Staal, J. C. Vis e J. W. Groeneweg (Unilever Patent Holdings B. V., Rotterdam, Netherlands). Patent US 4,812,436 (1989).