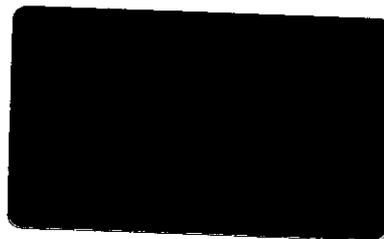


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química

Departamento de Química Orgânica

EPOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA CATALISADA
POR CH_3ReO_3

Henrique Jorge Sousa Sales

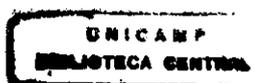


Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Dissertação para a obtenção
do Título de Mestre em
Ciências, na área de Química
Orgânica.

Campinas, SP
Junho de 2000

i



558701092

“Em toda ciência o difícil é o começo”.

Karl Marx

“Dedico este trabalho , a minha mãe Ivonilde pela sua coragem e força nos momentos difíceis, ao meu pai Assunção e a minhas irmãs Rosângela e Angela”.

Agradecimentos

Agradeço

Ao Prof. Ulf Schuchardt pela orientação.

Ao apoio financeiro concedido pela Henkel S/A Indústrias Químicas, que possibilitou a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dalmo Mandelli pela revisão do trabalho.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP.

A Valquíria pelas análises de CG e pela ajuda no laboratório.

Ao Renato pela ajuda na parte experimental.

Aos colegas do grupo de pesquisa do Prof. Ulf, Marcelo (Pinhal), Rose, Rafael, Carlos, Pedro, Sérgio (Jordan), Malu, Émerson, Verusca, Pipoca, José Luis (Zé Formol), Uli, Ícaro, Alexandre, Feijão, Marcelo, Fernando, Ricardo (Pato), Martin, Angélica, Dircelei e Vera que muito contribuíram para este trabalho.



“Epoxidação de Óleo de Soja Catalisada por CH_3ReO_3 ”

Autor : Henrique Jorge Sousa Sales

Orientador : Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, 13083-970, Campinas - SP

Resumo

A epoxidação do óleo de soja com H_2O_2 , catalisada por CH_3ReO_3 homogêneo e heterogeneizado em polímeros orgânicos foi estudada. Avaliou-se o efeito da adição de bases nitrogenadas na atividade e seletividade do sistema catalítico, bem como a estabilidade do catalisador heterogêneo, com relação à lixiviação da espécie ativa. Inicialmente efetuou-se a epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, utilizando o sistema clássico a base de ácido peracético. Os principais produtos obtidos foram separados por cromatografia em coluna e caracterizados por IV, RMN de ^1H e ^{13}C , CG-EM e GPC. Na etapa seguinte, estudou-se a epoxidação de oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila catalisada por CH_3ReO_3 homogêneo, na presença de H_2O_2 aquoso como oxidante, piridina e CH_2Cl_2 como solvente. Na epoxidação do linoleato de metila, principal constituinte do óleo de soja, observou-se após 1h, 64% de conversão com 90% e 9% de seletividade para o mono- e di-epóxido, respectivamente. A adição de piridina aumentou a velocidade e a seletividade da reação, chegando-se após 1h, a 99% de conversão, 67% e 38% de seletividade para o mono- e di-epóxido. Estes testes foram repetidos, utilizando-se uma mistura de ésteres metílicos obtidos da transesterificação do óleo de soja com metóxido de sódio. O CH_3ReO_3 também se mostrou ativo nessas reações. Obteve-se após 1h, 82% de conversão dos ésteres insaturados com 50% e 21% de seletividade para o mono- e di-epóxido do linoleato, respectivamente. Avaliou-se também o efeito da adição de várias bases nitrogenadas ao sistema (piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, pirazol, óxido de biperidina, pirazina, e 3-cloropiridina). A adição dessas bases aumentou a velocidade e a seletividade das reações. Os melhores resultados foram obtidos com a piridina, obtendo-se após 1h, conversão total dos ésteres insaturados usados como substrato, com 12% e 58% de seletividade para o mono- e di-epóxido do linoleato, respectivamente. O pirazol e o óxido de biperidina diminuíram a atividade do sistema. O CH_3ReO_3 foi heterogeneizado em polímeros orgânicos (a temperatura ambiente e tetrahydrofurano como solvente). Foram utilizados os seguintes polímeros como suporte: nylon 6, nylon 6,6, poli(4-vinilpiridina) e poli(N-vinilpirolidona). Os catalisadores heterogêneos foram testados na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja. O melhor suporte testado foi a poli(4-vinilpiridina), observando-se, após 1 h, 70% de conversão e 62% e 18% de seletividade para o mono- e di-epóxido do linoleato. O catalisador obtido com este polímero é estável com relação a lixiviação, contudo após duas reações perde a atividade, devido à oxidação do polímero pelo sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

“Epóxidation of Soybean oil catalyzed by CH_3ReO_3 ”

Author : Henrique Jorge Sousa Sales

Supervisor : Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, 13083-970, Campinas - SP

Summary

The effect of nitrogen-containing bases on the activity and selectivity of the epóxidation of soybean oil catalyzed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ was investigated. This catalytic system was studied in homogeneous and heterogeneous phase. Initially the methyl esters of soybean oil were epóxidized using peracetic acid. The main products of the reactions were separated using a chromatographic column. IR, C^{13} , H^1 NMR, GC-MS and GPC were used to characterize the individual compounds. In the study, the epóxidation of the individual methyl esters of soybean oil using the homogeneous $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ catalyst in dichloromethane and pyridine was investigated. In the epóxidation of linoleic methyl ester, the principal component of soybean oil, in dichloromethane, a conversion of 64% after one hour, and a selectivity of 90% for mono-epóxide and 9% for di-epóxide was found. The addition of pyridine increased the reaction rate with a 99% conversion after one hour, and a selectivity of 67% for mono-epóxide and 38% for di-epóxide. Then, soybean oil methyl esters were epóxidized using the same catalyst system and the effect of using various nitrogen-containing bases (pyridine, 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, pyrazole, bipyridine dioxide, pyrazine, 3-cloropyridine, and 3-cyanopyridine) was evaluated. The addition of these bases altered the reaction rate and selectivity of the epóxidation. Without any base, the conversion after one hour using CH_3ReO_3 and CH_2Cl_2 was 82% with a selectivity of 50% for mono-epóxide and 21% for di-epóxide. Pyridine proved to be the most efficient co-catalyst with a selectivity of 12% for mono and 58% for di-epóxide after one hour. Finally the CH_3ReO_3 was incorporated into various organic polymers (nylon 6, nylon 66, polyvinylpyridine and polyvinylpyrrolidone). These heterogenous catalysts were tested, in the epóxidation of soybean oil and its methyl esters. Poly(4-vinylpyridine) proved to be the most effective support giving a conversion of 70% and a selectivity of 62% for mono and 18% for di-epóxide. This heterogenized catalyst is stable with respect to leaching; however after two reactions activity is lost due to the degeneration of the polymer.

CURRICULUM VITAE

Henrique Jorge Sousa Sales

Rua dos Buritis, 54 apto 329
Jabaquara, São Paulo-SP
CEP 04321-900
Tel.: (0xx11) 5011-7081

Brasileiro
Solteiro
27 anos
hsalles@hotmail.com

I – Formação Acadêmica

1. *Bacharel em Química*
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – 1997.

II – Experiência Profissional

1. *Henkel S/A Indústrias Químicas.*
Jacareí-SP
Área de Atuação: Laboratório de Desenvolvimento a Longo Prazo.
Período: fev/97 – atual.
Cargo: Químico de Desenvolvimento e Aplicação 1.
2. *Matéria Prima Farmácia de Manipulação Ltda.*
São Paulo-SP
Área de Atuação: Laboratório de Manipulação.
Período: agosto/92 – março/93
Cargo: Manipulador
3. *Farmatec Farmácia de Manipulação Ltda*
São Paulo-SP
Área de Atuação: Laboratório de Manipulação.
Período: junho/91 – julho/92
Cargo: Manipulador

III – Produção Científica

Publicações:

1. H. Sales, R. Cesquini, S. Sato, D. Mandelli and U. Schuchardt, “Epóxidation of Soybean Oil Catalysed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, aceito.

Trabalhos Apresentados em Congressos.

1. H. Sales, R. Cesquini, S. Sato, D. Mandelli and U. Schuchardt, “Epóxidation of Soybean Oil Catalyzed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ”, 12th International Congress on Catalysis, Granada - Spain, 9-14 July, 2000.
2. H. Sales, R. Cesquini, S. Sato, D. Mandelli and U. Schuchardt, “Epoxidação de Óleo de Soja Catalisada por CH_3ReO_3 Heterogeneizado em Polímeros Orgânicos”, XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto - Portugal, 16-21 Julho, 2000.
3. T. F. Parreira, M. M. C. Ferreira, H. Sales e W. B. Almeida, “Calibração Multivariada do Óleo de Soja Epoxidado a Partir de Espectros na Região do IV-Próximo”, 10^o Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria – RS – Brasil, 31/08 a 3/09, 1999.
4. M. M. C. Ferreira, L. C. Sabino, H. Sales e W. B. Almeida, “Desenvolvimento de Modelo de Calibração Multivariada em Espectroscopia de Infravermelho”, 10^o Encontro Nacional de Química Analítica, Santa Maria – RS – Brasil, 31/08 a 3/09, 1999.
5. H. Sales, D. Mandelli e U. Schuchardt, “Epoxidação e Caracterização de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ”, 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – SP - Brasil, 25-28 de Maio, 1999.
6. H. Sales e P. L. O. Volpe, “Construção e Informatização de um Microcalorímetro de Batelada para o Monitoramento da Fermentação Alcoólica em Tempo Real”, 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – SP - Brasil, 24-27 de Maio, 1997.
7. H. Sales e P. L. O. Volpe, “Interfaceamento de um Microcalorímetro de Fluxo a um Microcomputador para Monitorar a Fermentação Alcoólica”, IV Congresso Interno de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP – Brasil, 28/10 a 01/11, 1996.

V – Privilégio de Patente

Título: “Processo de Epoxidação de Óleos Vegetais, com Peróxido de Hidrogênio Aquoso catalisado por CH_3ReO_3 , Homogêneo e Heterogeneizado, na Presença e Ausência de Solvente” INPI N^o PI9905464-7.

Autores: Henrique Sales, Dalmo Mandelli e Ulf Friedrich Schuchardt.

Índice Geral

Glossário	xii
Índice de Figuras	xiii
Capítulo 1 : Introdução	1
1.1 Reações de Epoxidação.	1
1.2 Epoxidação via perácido.	2
1.3 Epoxidação via oxigênio molecular.	4
1.4 Epoxidação via complexos <i>peroxo</i> formados com vários óxidos inorgânicos.	4
1.5 Epoxidação via enzimática.	6
1.6 Epoxidação via CH_3ReO_3 .	7
1.7 Epoxidação via CH_3ReO_3 na presença de bases nitrogenadas.	10
1.8 Epoxidação via CH_3ReO_3 heterogeneizado.	10
2.1 Composição e Transesterificação do óleo de soja.	11
2.1.1 Transesterificação do óleo de soja.	11
Capítulo 2 : Objetivos	13
Capítulo 3 : Experimental	14
3.1 Reagentes e solventes utilizados.	14
3.2 Síntese do CH_3ReO_3 .	14
3.3 Heterogeneização do CH_3ReO_3 em polímeros orgânicos.	15
3.4 Análise do índice de iodo (I.I.) por volumetria.	15
3.5 Análise do índice de epóxido (I.E.) por volumetria.	17
3.6 Transesterificação do óleo de soja.	18
3.7 Epoxidação do óleo de soja com CH_3ReO_3 homogêneo na presença e ausência de solvente.	19
3.8 Epoxidação do óleo de soja com CH_3ReO_3 heterogeneizado em polímeros orgânicos.	20
3.9 Teste de lixiviação para o CH_3ReO_3 suportado nos polímeros orgânicos.	20
3.10 Estudo do sistema catalítico $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na presença e ausência de piridina por espectroscopia ultravioleta (UV).	20
3.11 Caracterização e quantificação dos produtos de Epoxidação.	21

Capítulo 4 : Resultados e discussão	23
4.1 Epoxidação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos constituintes do óleo de soja com CH_3ReO_3 na presença e ausência de piridina.	24
4.1.1 Epoxidação do oleato de metila com e sem piridina.	25
4.1.2 Epoxidação do linoleato de metila com e sem piridina.	27
4.1.3 Epoxidação do linolenato de de metila com e sem piridina.	30
4.2 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja na presença e ausência de piridina.	33
4.2.1 Estudo da influência da adição de piridina na epoxidação dos ésteres metílicos de óleo de soja.	35
4.2.2 Análise por cromatografia gasosa (CG) para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado.	37
4.2.3 Análise por cromatografia por permeação em gel (GPC) dos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidados com e sem piridina.	38
4.2.4 Análise por infravermelho (IV) para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidados com e sem piridina.	40
4.2.5 Análise por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) para os ésteres metílicos do óleo de soja e para os ésteres metílicos epoxidados.	41
4.2.6 Análise por espectroscopia no ultravioleta (UV) para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado com e sem piridina.	43
4.3 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja na presença de bases nitrogenadas.	46
4.4 Estudo da reprodutibilidade da reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com piridina.	53
4.5 Estudo do efeito do solvente na reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja.	53
4.5.2 Reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja em meio anidro (sistema monofásico).	54
4.6 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com CH_3ReO_3 suportado em vários polímeros orgânicos.	56
Capítulo 5 : Conclusões	59
Publicação 1	60
Publicação 2	66

Glossário

MTO	metiltrioxorênio
PVC	Poli(cloreto de vinila)
CG	Cromatografia em fase gasosa
CG-EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
I.I.	Índice de iodo
I.E.	Índice de epóxido
Conv	Conversão
PTC	Catalisador de transferencia de fase
GPC	Cromatografia por permeação em gel
THF.	Tetrahidrofurano
DVB .	Divinilbenzeno
HP	Hewlett Pakard
HP-5	Coluna cromatográfica apolar; fase estacionária de metil-siloxano contendo 5% de fenil- siloxano
IV	Infra vermelho
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
NT	Número de turnover, mol de produtos/mol de catalisador utilizado.
Py	Piridina
selet.	Seletividade
<i>t</i> -BuOH	<i>Tert</i> -butanol
RMN	Ressonância magnética nuclear
UV	Ultravioleta

Índice de Figuras

<u>Figura 1: Anel oxirano.....</u>	1
<u>Figura 2 : Mecanismo para epoxidação.....</u>	2
<u>Figura 3: Mecanismo para epoxidação via perácido⁽³⁾.....</u>	3
<u>Figura 4: Subprodutos da reação de epoxidação via perácido.....</u>	4
<u>Figura 5: Epoxidação do etileno utilizando-se oxigênio molecular.....</u>	4
<u>Figura 6: Mecanismo geral para o complexo metal-<i>peroxo</i>.....</u>	5
<u>Figura 7: Síntese do $O^+_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^3$.....</u>	6
<u>Figura 8: Epoxidação de uma olefina utilizando-se $O^+_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^3$ como catalisador.....</u>	6
<u>Figura 9 : Epoxidação de ácido oléico via lipase.....</u>	6
<u>Figura 10: Ciclo catalítico para o CH_3ReO_3.....</u>	6
<u>Figura 11: Ácidos graxos constituintes do óleo de soja.....</u>	6
<u>Figura 12: Equação geral para um processo de transesterificação.....</u>	6
<u>Figura 13: Equação geral para o processo de transesterificação do óleo de soja.....</u>	6
<u>Figura 14: Mecanismo da bromação.....</u>	6
<u>Figura 15: Reação do ácido bromídrico com o anel epóxido.....</u>	6
<u>Figura 16: Síntese do CH_3ReO_3.....</u>	6
<u>Figura 17: Síntese do CH_3ReO_3 a partir do $(CH_3)_3SnOReO_3$.....</u>	6
<u>Figura 18: Espectro de RMN ¹H do CH_3ReO_3.....</u>	6
<u>Figura 19: Produtos da epoxidação do oleato de metila (5), epóxido (6) e diol (7).....</u>	6
<u>Figura 20: Efeito da piridina na epoxidação de oleato de metila catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $CH_3ReO_3/H_2O_2/Oleato$ de Metila/Hexadecano/Piridina = 1/200/169/46/24.....</u>	6
<u>Figura 21: Produtos obtidos através da epoxidação do linoleato de metila (8).....</u>	6
<u>Figura 22: Efeito da piridina na epoxidação de linoleato de metila 8 catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $CH_3ReO_3/H_2O_2/linoleato$ de metila/hexadecano/piridina = 1/407/170/46/24.....</u>	6
<u>Figura 23: Cromatograma típico para a epoxidação do linoleato de metila na ausência de piridina com 60 min de reação, $CH_3ReO_3/H_2O_2/linoleato$ de metila/hexadecano/piridina = 1/407/170/46/24.....</u>	6
<u>Figura 24: Produtos obtidos através da epoxidação do linoleato de metila.....</u>	6
<u>Figura 25: Efeito da piridina na epoxidação de linolenato de metila (17) catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $CH_3ReO_3/H_2O_2/linolenato$ de metila/hexadecano/piridina = 1/607/170/46/24.....</u>	6
<u>Figura 26: Cromatograma típico para a epoxidação do linolenato de metila na ausência de piridina com 60 min de reação, $CH_3ReO_3/H_2O_2/linolenato$ de metila/hexadecano/piridina = 1/607/170/46/24.....</u>	6
<u>Figura 27: Ésteres metílicos do óleo de soja.....</u>	6
<u>Figura 28 : Comparação entre as conversões obtidas na epoxidação dos ésteres metílicos e do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), $CH_3ReO_3/H_2O_2/mol$ de duplas ligações/hexadecano/piridina = 1/293/243/46/24 ...</u>	6

<u>Figura 29: Efeito da piridina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/hexadecano/piridina} = 1/293/243/46/24$</u>	6
<u>Figura 30: Cromatograma típico para a epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja. Catalisado por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/hexadecano/piridina} = 1/293/243/46/24$</u>	6
<u>Figura 31: Estrutura proposta para um dos oligômeros formados a partir dos ésteres metílicos epoxidados.</u>	6
<u>Figura 32: Análise por GPC para os ésteres metílicos epoxidados do óleo de soja sem piridina.</u>	6
<u>Figura 33: Análise por GPC para o ésteres metílicos epoxidados do óleo de soja com piridina.</u>	6
<u>Figura 34: Mecanismo proposto para a formação dos diois.</u>	6
<u>Figura 35: Análise de Infravermelho para os produtos da reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com e sem piridina.</u>	6
<u>Figura 36: Análises de RMN ^1H para os ésteres metílicos do óleo de soja.</u>	6
<u>Figura 37: Deslocamentos químicos (em δ) dos diversos grupos de hidrogênio, presentes nos ésteres metílicos do óleo de soja.</u>	6
<u>Figura 38: Análises de RMN ^1H para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado com CH_3ReO_3.</u>	6
<u>Figura 39: Deslocamentos químicos (em δ) dos diversos grupos de hidrogênio, presentes nos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado.</u>	6
<u>Figura 40: Análise de ultravioleta para o complexo 3 sem piridina.</u>	6
<u>Figura 41: Análise de ultravioleta para o complexo 3 com piridina.</u>	6
<u>Figura 42: Análise da Absorbância em 310nm x tempo para o complexo 3 sem piridina.</u>	6
<u>Figura 43: Análise da Absorbância em 310nm x tempo para o complexo 3 com piridina.</u>	6
<u>Figura 44: Efeito da 4-picolina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligação dupla/Hexadecano/4-picolina} = 1/291/244/46/24$</u>	6
<u>Figura 45: Efeito da 3-picolina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/3-picolina} = 1/291/244/46/24$</u>	6
<u>Figura 46: Efeito da 2-picolina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/2-picolina} = 1/291/244/46/24$</u>	6
<u>Figura 47: Efeito do óxido de biperidina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/óxido de biperidina} = 1/291/244/46/24$</u>	6
<u>Figura 48: Efeito do pirazol na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/pirazol} = 1/291/244/46/24$</u>	6
<u>Figura 49: Efeito da pirazina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/pirazina} = 1/291/244/46/24$</u>	6

Capítulo 1 - Introdução

Nos últimos anos tem aumentado a preocupação sobre o esgotamento das reservas mundiais de petróleo. Inúmeras pesquisas têm sido realizadas na busca de alternativas para os produtos oriundos da indústria petroquímica. A oleoquímica apresenta-se como uma alternativa economicamente viável, tendo como vantagem, em relação aos produtos petroquímicos, o fato de suas matérias primas serem renováveis.

Dentre os inúmeros óleos vegetais atualmente utilizados, o óleo de soja é um dos mais versáteis, podendo ser oxidado, dimerizado, transesterificado, hidrogenado, sulfonado, etoxilado, etc⁽¹⁾. Esta versatilidade, aliada ao seu relativo baixo custo, torna o óleo de soja uma matéria prima muito importante para a indústria.

1.1 Reações de Epoxidação.

Óleos vegetais epoxidados são utilizados como plastificantes e estabilizantes para poli(cloreto de vinila) (PVC). O processo de epoxidação também possibilita a abertura de uma gama enorme de novas reações químicas para este substrato.

Epóxidos são compostos que contém um anel de três membros denominado oxirano:

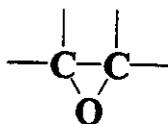


Figura 1: Anel oxirano.

O anel de três membros proporciona propriedades inusitadas a eles, propriedades estas que fazem com que os epóxidos sejam uma importante classe de compostos orgânicos.

¹ Analysen und Pruefmethoden, Henkel, Duesseldorf, 1968, p. 1975 e 1979.

O oxirano mais simples é o óxido de etileno, que é obtido por oxidação em fase gasosa de etileno, com ar, usando um catalisador heterogêneo de prata.² A epoxidação com perácidos, gerado *in situ* pela reação com H₂O₂, é ainda o método mais utilizado na indústria para obtenção de epóxidos. O principal inconveniente deste método é que para cada molécula de epóxido, também é produzida uma molécula de ácido carboxílico como subproduto. A vantagem da utilização do H₂O₂ como oxidante é que este após a reação gera água como subproduto. Uma variedade enorme de reagentes tem sido examinada no intuito de ativar o H₂O₂ para gerar bons agentes de epoxidação. Em princípio, muitas espécies podem converter um dos grupos hidroxilas do peróxido de hidrogênio em um reativo reagente de epoxidação.

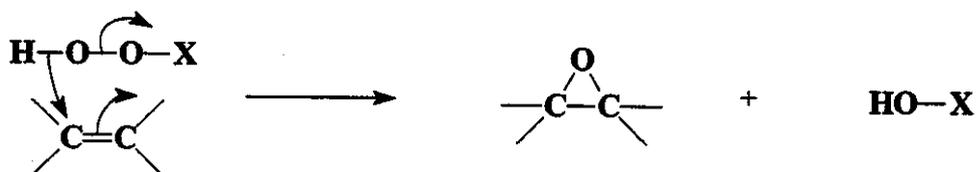


Figura 2 : Mecanismo para epoxidação.³

Uma alternativa que tem sido muito pesquisada é o uso de catalisadores homogêneos a base de metais de transição como Mo^{4,5}, Re⁶, W⁷ e Mn⁸, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

1.2 Epoxidação via perácido.

A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado na indústria para a obtenção de epóxidos, sendo utilizado principalmente para olefinas de alta massa

² Weissemel, K. e Arpe, H. J., "Industrial Organic Chemistry", VCH, Weinheim, 2^a ed, 1992.

³ Carey, F. A. e Sundberg, R. J., "Advanced Organic Chemistry – Part B: Reactions and Synthesis", Third Edition, Plenum Press, New York, 1990, 631.

⁴ Wahl G., Kleinhenz D., Schorm A., Sundermeyer J., Stowasser R., Rummey C., Bringmann G., Fickert C., Kiefer W., *Chem. Eur. J.*, **5** (1999) 3237.

⁵ Sheldon R. A., Arends I. W. C. E., Lempers H. E. B., Coll., *Czech. Chem. J. Comm.*, **63** (1998) 1724.

⁶ Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Marz, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1638.

⁷ C. Venturello and R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 1553.

⁸ D.E. De Vos, B.F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao and P.A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.*, **39** (1998) 3221

molecular, como os óleos vegetais, ésteres e ácidos insaturados, α -olefinas, polímeros naturais e sintéticos.⁽⁹⁾ O processo clássico para preparação de epóxidos a partir de compostos orgânicos com no mínimo uma ligação dupla é denominada reação de Prileschajew, ou seja, a epoxidação com ácidos percarboxílicos.⁽¹⁰⁾ Na execução do processo não se parte em geral dos ácidos percarboxílicos, mas junta-se peróxido de hidrogênio aos correspondentes ácidos carboxílicos, gerando *in situ* os ácidos percarboxílicos, os quais reagem com as ligações duplas olefinicas. O mecanismo para epoxidação via perácido está descrito na Figura 3.

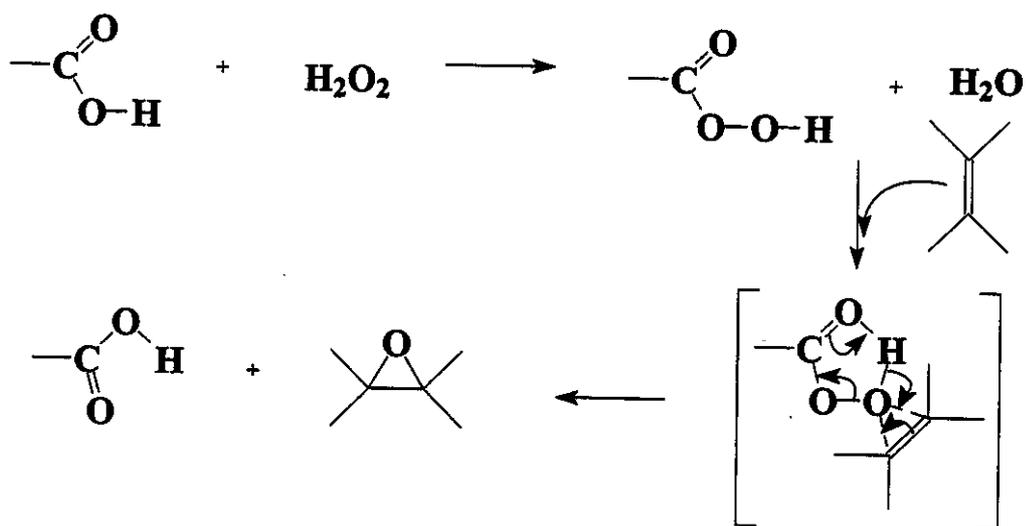


Figura 3: Mecanismo para epoxidação via perácido⁽³⁾.

Para a aceleração da reação freqüentemente utilizam-se catalisadores, por exemplo ácido sulfúrico e outros ácidos inorgânicos. Estes catalisadores aceleram a reação, mas apresentam contudo a desvantagem de provocarem concomitantemente reações secundárias, as quais iniciam principalmente com a abertura do anel oxirano. Para a epoxidação de compostos orgânicos insaturados olefínicos emprega-se freqüentemente ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Esse sistema tem a vantagem de prescindir de catalisador para a formação do ácido percarboxílico, contudo também neste caso observa-se a formação de subprodutos pela abertura do anel oxirano (Figura 4).

⁹ Franz, G. e Sheldon, R. A., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Elvers, B., Hawkins, S e Shulz G. (eds.), VCH, Weinheim, 1991, Vol A 18, p261-311.

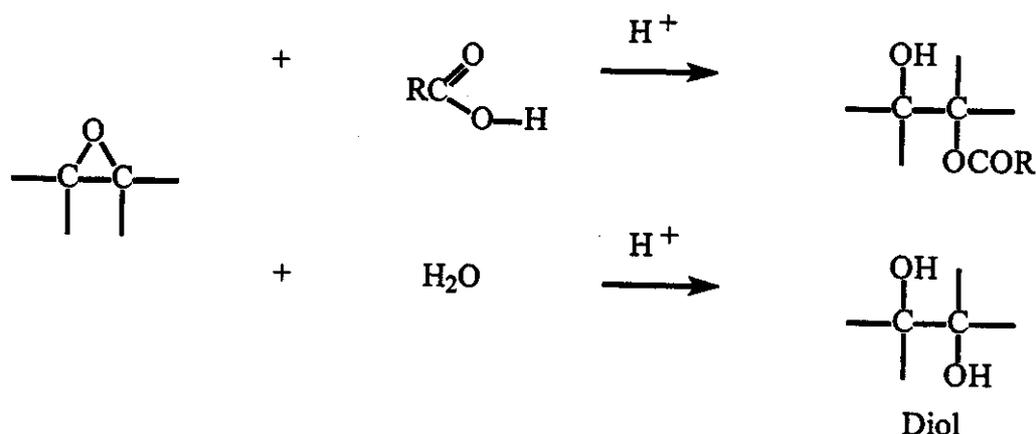


Figura 4: Subprodutos da reação de epoxidação via perácido.

Nestas condições, na presença de um nucleófilo (água pôr exemplo) em meio ácido, o ácido pode promover a abertura do anel epóxido, gerando uma série de subprodutos (tais como diois, dímeros e ésteres).⁽¹¹⁾

1.3 Epoxidação via oxigênio molecular.

A participação direta de O_2 na oxidação de compostos orgânicos, quando é efetuada com o auxílio de metais de transição é conhecida como ativação de oxigênio. O melhor exemplo de transferência de oxigênio mediada por metal é a epoxidação de eteno catalisada por Ag, envolvendo um complexo Ag-O-O. Este processo foi desenvolvido na década de 30 e é utilizado até hoje⁽¹²⁾ (Figura 5).

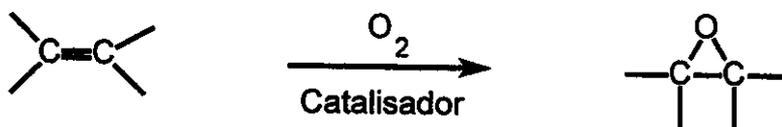


Figura 5: Epoxidação do etileno utilizando-se oxigênio molecular.

¹⁰ Swern, D., "Organic Peroxides", vol. III, Wiley-Interscience, 1971, p.355-353.

¹¹ Morrison, R. T. e Boyd, R. N., "Organic Chemistry", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1992, p482-486.

¹² Weissmehl, K. e Arpe, H. J., *Industrial Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 2ª ed, 1992.

Este complexo metal-oxigênio leva a uma transferência sucessiva de elétrons do metal para o oxigênio, formando complexos do tipo *superoxo* e *peroxo*.⁽¹³⁾

O processo de epoxidação via oxigênio molecular, só é viável para compostos como o eteno, que não apresentam hidrogênio alílico. Visto que a oxidação preferencial na posição alílica, levaria a uma grande variedade de produtos.

1.4 Epoxidação via complexos *peroxo* formados com vários óxidos inorgânicos.

O interesse na utilização de complexos de metais de transição para oxidação tem aumentado muito nas duas últimas décadas. Algumas das razões deste aumento de interesse são: a necessidade de funcionalização de alcenos de baixo massa molar formados como subprodutos da manufatura de gasolina, a necessidade de entendermos reações biológicas importantes, o desenvolvimento de reações seletivas para oxidações parciais e a preparação de compostos com geometria específica.⁽¹⁴⁾ Os complexos metal-*peroxo* formados a partir de peróxido de hidrogênio tem sido utilizado com sucesso na epoxidação de olefinas e são típicos dos metais do início das séries de transição (Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Th e Re). Estes complexos são capazes de transferir um átomo de oxigênio para as olefinas ⁽¹⁵⁾ (Figura 6).

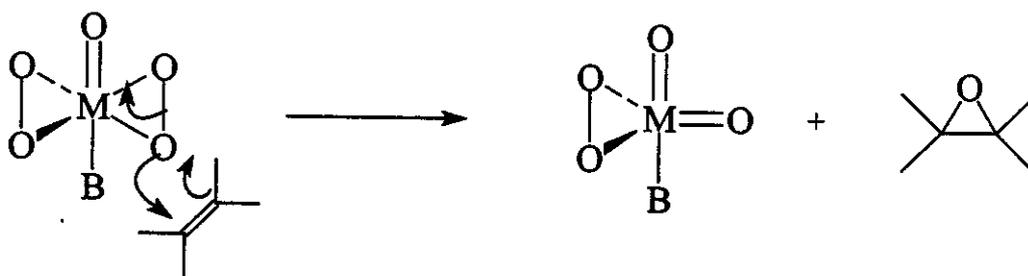


Figura 6: Mecanismo geral para o complexo metal-*peroxo*.

¹³ Sheldon, R. A. e Kochi, J. K., *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.

¹⁴ Jorgensen, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1989) 431.

¹⁵ Strukul, G., *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Strukul, G. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

Onde: M = Mo, W, Re e L = base

Um exemplo destes complexos metal-*peroxo* é o fosfato quartenário de tetra-amonium (diperóxotungstato) ($Q^+{}_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$) preparado por Venturello *et al*⁽¹⁶⁾ (Figura 7).



Figura 7: Síntese do $Q^+{}_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$.

O $Q^+{}_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ (PTC) é um catalisador de transferência de fase. Neste sistema, trabalha-se com duas fases: uma orgânica (óleo de soja por exemplo) e outra aquosa.

A utilização deste complexo em conjunto com peróxido de hidrogênio é um eficiente e versátil método para epoxidação de olefinas (Figura 8).

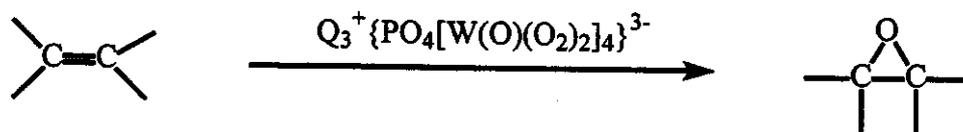


Figura 8: Epoxidação de uma olefina utilizando-se $Q^+{}_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ como catalisador.

Através desta técnica, uma grande variedade de alquenos, pode ser epoxidada com altos rendimentos, sob condições brandas com baixo tempo de reação. Este sistema já foi utilizado com sucesso na epoxidação de terpenos e ácido oleico^(17,18).

A vantagem desta técnica em relação às outras é que como se utiliza um sistema bifásico, o substrato fica na fase orgânica e o peróxido na fase aquosa, diminuindo a quantidade de subprodutos, pois neste caso o anel epóxido, não fica em contato com os agentes que promovem a abertura do mesmo.

¹⁶ Venturello, C. e D'Aloisio, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1988) 1553.

¹⁷ Sakaguchi, S., Nishiyama, Y. e Ishii, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1996) 5307.

¹⁸ Kozhevnikov, I. V., Mulder, G. P., Steverink-de Zoete, M. C. e Ootwal, M. G., *J. Mol. Catal. A*, **134** (1998) 223.

1.5 Epoxidação via enzimática.

Outro método de obtenção de epóxidos é através da epoxidação catalítica de olefinas com hidroperóxidos, utilizando-se lipases como catalisador.^(19, 20 e 21)

Esta técnica baseia-se na formação de ácidos percarboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) os quais reagem *in situ* com as ligações duplas olefinicas.(Figura 9)

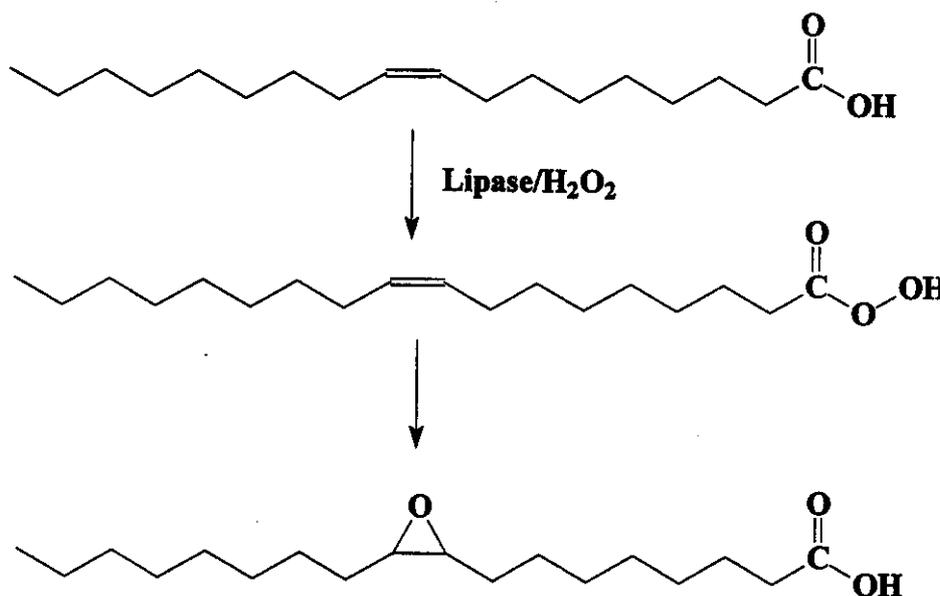


Figura 9 : Epoxidação de ácido oléico via lipase.

A vantagem desta técnica é que trabalha-se a temperatura ambiente, utilizando-se quantidades estequiométricas de hidroperóxido. A seletividade para os epóxidos formados é elevada. A desvantagem é o elevado tempo de reação.

1.6 Epoxidação via CH_3ReO_3 .

O rênio, descoberto em 1925, foi o último elemento químico descoberto pelos métodos químicos convencionais.²² O primeiro grama do metal foi isolado em 1928, e em

¹⁹ Klaas, M. R. e Warwel, S., *Lipid Technol* (1996) 77.

²⁰ Fang, J., Lin, C., Bradshaw, C. W. e Wong, C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1995) 967.

1933 o KReO_4 (perenato de potássio) foi produzido industrialmente por uma empresa alemã, a partir de resíduos de molibdênio recuperado de minério de cobre.²³ Compostos de rênio têm um grande potencial em reações de oxidação, podendo existir em 10 diferentes estados de oxidação, de -3 até +7, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Compostos de rênio mostrando os estados de oxidação de -3 a +7.^{23,24}

Valência	Compostos
+7	Re_2O_7 , NH_4ReO_4 , ReO_3Cl , ReOF_5 , ReF_7 , $(\text{ReF}_8)^-$
+6	ReO_3 , ReOF_4 , ReCl_6 , $\text{Re}(\text{CN})_8^{-2}$, $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$
+5	Re_2O_5 , ReOF_3 , ReF_6^- , ReBr_5 ,
+4	ReO_2 , ReI_4 , ReCl_6^{-2}
+3	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$, Re_3Cl_9 , LiReO_2
+2	$(\text{diars})_2\text{ReCl}_2$ (diars : $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$)
+1	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$, $\text{Re}(\text{CO})_6^+$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$
0	Re , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
-1	$\text{Re}(\text{CO})_5^-$
-2	—
-3	$\text{Re}(\text{CO})_4^{-3}$

Até 20 anos atrás, os compostos a base de rênio eram pouco utilizados como catalisadores em reações de oxidação. Esta situação começou a ser modificada na década de 80, quando um novo complexo organometálico de Re, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$, foi sintetizado.^{25,26}

O *metiltrioxorênio* (CH_3ReO_3) foi sintetizado acidentalmente por Beattie e Jones,⁽²⁷⁾ sendo a sua síntese posteriormente otimizada por Herrmann⁽²⁸⁾

O CH_3ReO_3 é utilizado nas oxidações de olefinas^(29, 30), fenóis e anisóis^(31, 32, 33, 34), derivados de piridina⁽³⁵⁾, álcoois e alcanos.^(36, 37) O ciclo catalítico para a epoxidação de olefinas, utilizando-se CH_3ReO_3 e H_2O_2 como oxidante é mostrado a seguir. (Figura 10)

²¹ Piazza, G. J., Foglia, T. A. e Nunez, A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76** (1999) 551.

²² Noddack I. e Noddack, W., "Das Rhenium", Voss, Leipzig, 1933, em "The Chemistry of Technetium and Rhenium, Peacock, R. D., Elsevier Publishing Company, N. York, 1966.

²³ Peacock, R. D., *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier Publishing Company, New York, 1966.

²⁴ Herrmann, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1297.

²⁵ Herrmann, W. A., Serrano, R., e Bock, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 383.

²⁶ Klahn-Oliva, A. H e Sutton, D., *Organometallics*, **3** (1984) 1313.

²⁷ Beattie, I. R. e Jones, P. J., *Inorg. Chem.*, **18** (1978) 2318.

²⁸ Herrmann, W. A., Kuchler, J. G., Wanger, W., Felixberger, K., Herdtweck, W., *Angew. Chem., Int. Ed. Eg.*, **27** (1988) 394.

²⁹ Herrmann, W.A., Fischer, R. W., Rauch, M. U., Scherer, W. J., *J. Mol. Catal.*, **86** (1994) 243.

³⁰ Adan, W. e Mitchell, C. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 533.

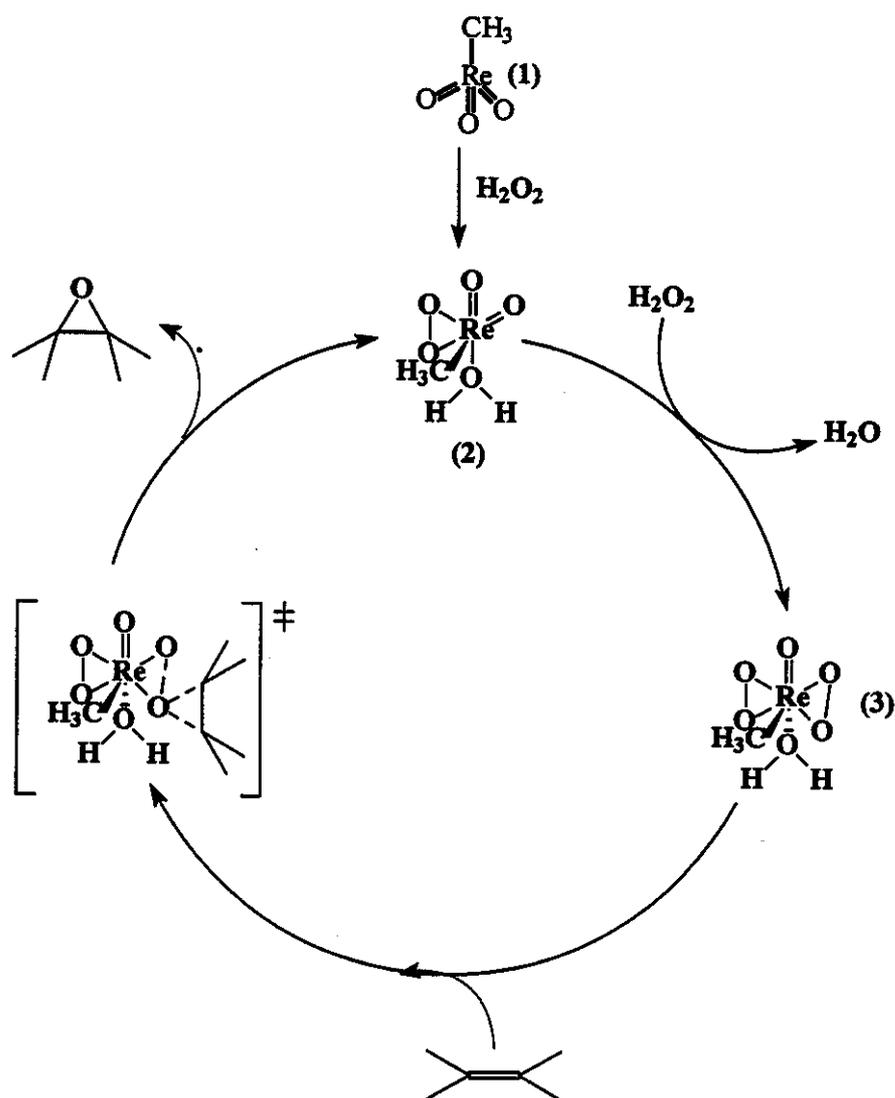


Figura 10: Ciclo catalítico para o CH_3ReO_3

F Inicialmente o CH_3ReO_3 (1) reage com uma molécula do H_2O_2 formando o intermediário (2). Com a adição de mais uma molécula do H_2O_2 obtemos o composto (3), que é a espécie cataliticamente ativa na epoxidação das olefinas. Al-Ajlouni e Espenson⁽³⁸⁾

³¹ Karasevich, E. I., Nikitin, A. V., Rubailo, V. L., *Kinetikai Catal.*, **35** (1994).

³² Adam W., Herrmann, W. A., Lin, J., Saha-Möller, C. R., *J. Org. Chem.* **59** (1994) 8281.

³³ Adam W., Herrmann, W. A., Lin, J., Saha-Möller, Fischer, R. W., Correia, J. D. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2475.

³⁴ Adam W., Herrmann, W. A., Lin, J., Saha-Möller e Shimizu, M., *J. Mol. Catal. A*, **97** (1995) 15.

³⁵ Copéret, Ca., Adolfson, H., Chiang, J. P., Yudin, A. K. e Sharpless, K. B., *Tetrahedron Lett.*, (1998) 761.

³⁶ Murray, r. W., Iyanar, K., Chen, J. e Wearing, J. T., *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 6415.

³⁷ Schuchardt, U., Mandelli, D. e Shul'pin, G. B., *Tetrahedron Lett.*, **37** (1996) 6487.

³⁸ Al-Ajlouni, A. M. e Espenson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 9243.

realizaram estudos cinéticos e caracterizaram estas duas espécies, calculando para as mesmas suas respectivas constantes de velocidade de reação.

Nas reações de epoxidação envolvendo óxidos e compostos organometálicos como catalisadores, as olefinas não se coordenam diretamente ao centro metálico. Um oxigênio do peróxido ligado ao rênio é transferido para a olefina, formando o epóxido. O intermediário 2 é capaz de se regenerar para espécie ativa 3 após a adição de mais oxidante.

1.7 Epoxidação via CH_3ReO_3 na presença de bases nitrogenadas.

Um dos maiores problemas encontrados na utilização de CH_3ReO_3 em reações de epoxidação está na baixa seletividade, devido à acidez do centro metálico, o que leva a formação de dióis como subprodutos. Uma alternativa é a adição de bases nitrogenadas para aumentar a seletividade da reação. Em um trabalho recente Copéret *et al* ⁽³⁹⁾, observaram uma melhora na atividade e seletividade do sistema trabalhando-se com H_2O_2 aquosa, na presença de excesso de derivados de piridina.

A alternativa proposta por Herrmann *et al* ^(29 e 40) foi a utilização de pequenas quantidades de bases externas, diminuindo a acidez do sistema e aumentando a seletividade para o epóxido, com uma diminuição na atividade catalítica. Nestes trabalhos utilizava-se H_2O_2 anidra pois, acreditava-se que a H_2O diminuiria a atividade e seletividade do sistema. Um dos melhores resultados envolvendo CH_3ReO_3 para epoxidação foi descrito recentemente por Sharpless *et al* ⁽⁴¹⁾, mostrando que se adicionarmos um excesso de piridina ao sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, observa-se um grande aumento na seletividade sem diminuir a atividade, utilizando-se H_2O_2 aquosa como oxidante.

³⁹ Copéret, C., Adolfsen, H. e Sharpless, K. B., *Chem. Commun.*, (1997) 1565.

⁴⁰ Herrmann, W. A., Taillefer, M., Bellefon, C. M. e Behm, J. *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3247.

⁴¹ Rudolph, J., Reddy, K., Chiang J. P. e Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6189.

1.8 Epoxidação via CH_3ReO_3 heterogeneizado.

A heterogeneização do CH_3ReO_3 facilitaria a sua aplicação industrial, visto que o catalisador poderia ser facilmente separado e recuperado ao término da reação, permitindo a obtenção de uma maior quantidade de produtos oxidados por mol de catalisador. Alguns polímeros foram utilizados por Herrmann *et al* ⁽⁴²⁾ como suporte para o CH_3ReO_3 e utilizados em reações de epoxidação. Os catalisadores obtidos, bem como os métodos de síntese foram patenteados, mas os resultados na patente não são muito claros.

2.1 Composição e Transesterificação do óleo de soja.

O óleo de soja é um triglicerídeo constituído basicamente pelos ácidos graxos descritos a seguir.⁽⁴³⁾ (Figura 11)

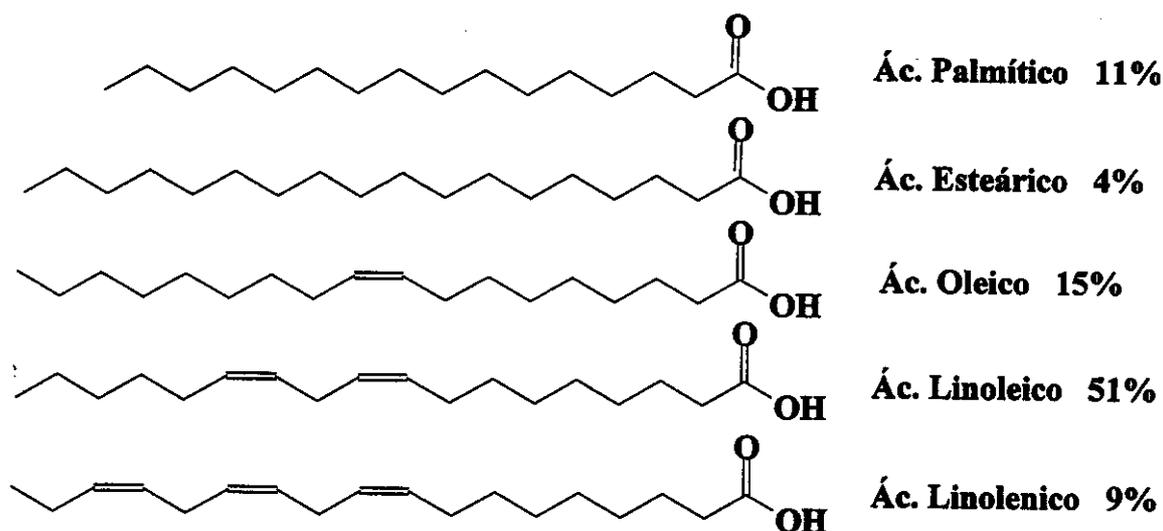


Figura 11: Ácidos graxos constituintes do óleo de soja.

⁴² Herrmann, W. A., U.S. PATENT 5,155,247, 1997.

2.1.1 Transesterificação do óleo de soja.

Transesterificação é o termo geral utilizado para designar uma série de reações químicas de relevante importância em síntese orgânica, pelas quais há a troca do grupamento alcoólico de um determinado éster, convertendo-o em outro ⁽⁴⁴⁾ (Figura 12):



Figura 12: Equação geral para um processo de transesterificação.

Transesterificação é o termo utilizado para a alcoolise de triglicerídeos. A presença de catalisadores ácidos (Brønsted e Lewis) ou básicos acelera significativamente a obtenção dos produtos. Na transesterificação de óleos vegetais, o triglicerídeo reage com um álcool, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerina ^(44,45) (Figura 13).

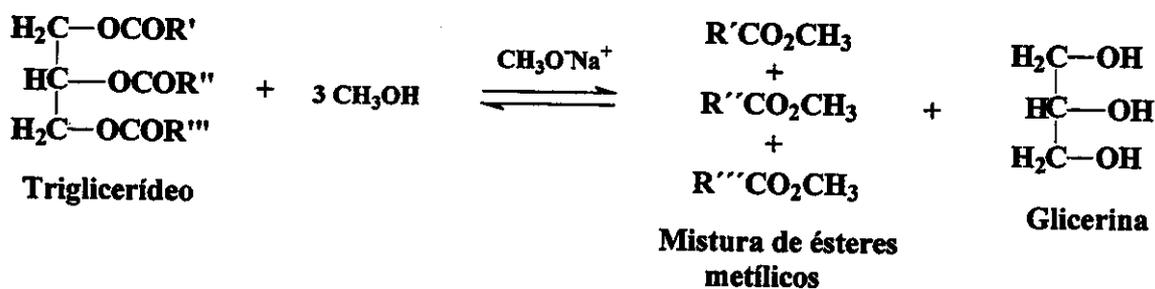


Figura 13: Equação geral para o processo de transesterificação do óleo de soja.

R', R'' e R''' são uma mistura dos ácidos graxos descritos anteriormente.

⁴³ Tabelas obtidas da A.D.M. Chemicals (Archer Daniels Midland Company), Minnesota, U.S.A.

⁴⁴ Otera, J., Chem. Rev., 93, (1993) 1449.

⁴⁵ Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S., Langdon, E.E., e DuPuis, E.N., *Oil Soap*, (1944) 145.

Capítulo 2 - Objetivos

- Estudar a epoxidação de ésteres metílicos derivados de óleos vegetais, tais como o oleato, linoleato e linolenato de metila, utilizando o CH_3ReO_3 homogêneo como catalisador e H_2O_2 30% aquoso como oxidante.
- Avaliar o efeito da adição de bases nitrogenadas, na atividade e seletividade do sistema.
- Aplicar o melhor sistema encontrado na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja e do óleo de soja.
- Heterogeneizar o CH_3ReO_3 em polímeros orgânicos e testar a atividade e seletividade na epoxidação do óleo de soja.
- Avaliar a estabilidade do catalisador heterogeneizado com relação á lixiviação da espécie ativa.

Capítulo 3 - Experimental

3.1 Reagentes e Solventes Utilizados.

Os solventes THF (Merck) e a acetonitrila (Merck) foram previamente tratados. Os compostos Re_2O_7 (Fluka), $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (Aldrich), anidrido tricloroacético (Fluka), *n*-pentano (Merck), *nylon* 6 (Dupont), *nylon* 6,6 (Dupont), poli(4-vinilpiridina) (Fluka), poli(N-vinilpirolidona) (Fluka), cloridrato de guanidina (Aldrich), metanol (Merck), hexadecano (Merck), oleato de metila (Aldrich), linoleato de metila (Fluka), linolenato de metila (Fluka), piridina (Merck), 2-picolina (Fluka), 3-picolina (Fluka), 4-picolina (Fluka), pirazol (Fluka), óxido de biperidina (Fluka), pirazina (Merck), 3-cloropiridina (Merck), acetato de etila (Aldrich), acetonitrila (Aldrich), diclorometano (Merck) e acetona (Merck) foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 Síntese do CH_3ReO_3

O CH_3ReO_3 foi preparado como descrito por Herrmann⁽⁴⁶⁾, reagindo-se 1,0 g (1,2 mmol) de Re_2O_7 e 0,20 mL (1,4 mmol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ em 15 mL de THF (refluxado na presença de sódio metálico), mantendo-se a reação sob refluxo.

A reação foi mantida a 67°C, sob fluxo de argônio, por 4 h. Resfriou-se a temperatura ambiente, evaporando-se o THF sob vácuo (10^{-1} torr) a 70°C, sendo o produto posteriormente sublimado em um dedo frio. O material foi caracterizado por RMN de ^{13}C e ^1H , observando-se os sinais a $\delta = 2,6$ (^1H) e $\delta = 19,0$ (^{13}C), referentes ao grupo metila.⁽⁴⁶⁾

O resíduo da reação foi dissolvido em acetonitrila seca com peneira molecular 5Å e recristalizado, obtendo-se o $(\text{CH}_3)_3\text{SnOReO}_3$ puro. Em um Schlenk de 25 mL, foram

⁴⁶ Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Scherer, W. e Rauch, M. U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1157.

adicionados 0,8 g (1,9 mmol) do $(\text{CH}_3)_3\text{SnOReO}_3$, 0,35 mL (1,9 mmol) de anidrido tricloroacético e 12 mL de acetonitrila (seca com peneira molecular de 5 Å).

A mistura foi mantida sob agitação magnética a 25°C por 4 h. Em seguida foi adicionado 0,3 mL (2,2 mmol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ e a reação foi mantida a 25°C por 24 h sob agitação magnética. O produto foi sublimado a 90-100°C/10⁻¹ torr em um dedo frio (0°C), sendo obtido cristais preto-avermelhados. Os cristais foram pesados em um schlenk de 25 mL, ao qual foi adicionado *n*-pentano. Esta mistura foi deixada sob agitação magnética, por 12 h. A solução amarela obtida foi filtrada, o *n*-pentano evaporado e o produto sublimado como descrito anteriormente. Ao sólido sublimado, adicionou-se pentano gelado (0°C), e posteriormente o mesmo foi resublimado. Os cristais de CH_3ReO_3 foram caracterizados por RMN de ¹³C e ¹H.⁽²⁹⁾

3.3 Heterogeneização do CH_3ReO_3 em Polímeros Orgânicos

Em um balão volumétrico de 50 mL, foram pesados 0,8 g (3,2 mmol) de CH_3ReO_3 , 9,2 g de polímero e 20,0 mL de tetrahydrofurano (THF). O sistema foi mantido a temperatura ambiente por 20 h, filtrado e o sólido posteriormente lavado com 20 mL de THF.⁽⁴²⁾

Foram utilizados os seguintes polímeros orgânicos; *nylon* 6, *nylon* 6,6, poli(4-vinilpiridina) e poli(N-vinilpirrolidona).

3.4 Análise do Índice de Iodo (I.I.) por Volumetria.⁽¹⁾

Na indústria, a técnica utilizada para o acompanhamento do processo de epoxidação de óleos vegetais é a análise de índice de iodo e epóxido. Neste trabalho utilizou-se esta técnica em conjunto com as análises por CG (cromatografia a gás) para o acompanhamento do processo de epoxidação.

O índice de iodo é determinado pela bromação das duplas ligações nos óleos, gorduras e derivados, pela adição de solução de bromo na presença de acetato de mercúrio II como catalisador.

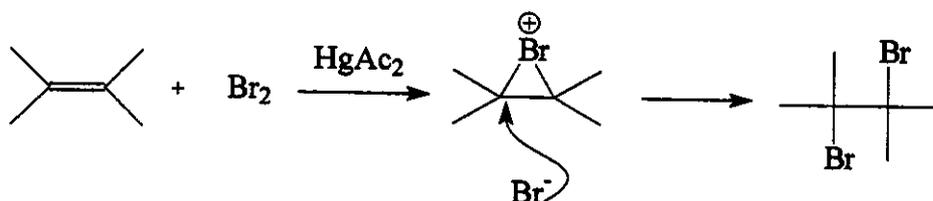


Figura 14: Mecanismo da bromação.

O excesso de reagente é determinado por iodometria. O resultado é expresso em gramas de iodo por 100 g de amostra. Deve ser feita uma titulação em uma amostra sem o óleo (branco), paralelamente à prova real.

A análise foi efetuada pesando-se em um erlenmeyer, uma massa de amostra, dada pela equação (1). Para o I.I. abaixo de 15, deve-se pesar analiticamente cerca de 2 g de amostra.

$$m = \frac{30}{\text{I.I. esperado}} \quad (1)$$

Adicionou-se 50 mL de clorofórmio, agitando-se levemente para solubilizar a amostra. Pipetou-se, 25 mL da solução de bromo 0,2 N, e adicionou-se 10 gotas de uma solução aquosa de acetato de mercúrio (II) 0,5 mol/L. O frasco foi fechado, agitado levemente e deixado em repouso por 10 minutos no escuro, juntamente com o branco. Em seguida, adicionou-se 2 mL de uma solução aquosa de iodeto de potássio 0,1 % em ambos os frascos e agitou-se levemente. Adicionou-se cerca de 150 mL de água destilada, titulando-se sob constante agitação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até coloração amarela. Adicionou-se 2 mL de uma solução aquosa 10% de amido e a solução se tornou azul. Prosseguiu-se a titulação até a solução ficar incolor. O I.I. é calculado utilizando-se a equação 2.

$$I.I. = \frac{(B - R) \times f \times mm \text{ (iodo)}}{m \times 100} \quad (2)$$

Onde: I.I. = índice de iodo (g de iodo / 100 g amostra).

B = volume gasto de tiosulfato de sódio – no branco (mL).

R = volume gasto de tiosulfato de sódio – (mL).

f = normalidade da solução de tiosulfato de sódio.

m = massa de amostra efetivamente pesada (g).

mm (massa molar do Iodo) = (126,9g/mol.)

O número de mol do óleo de soja, utilizado em todas as reações, foi expresso em número de mol de duplas ligações. Para efetuarmos este cálculo foi utilizado o índice de iodo do óleo de soja.

$$N^{\circ} \text{ de mol} = \frac{I.I. \times \text{massa de amostra pesada}}{\text{Peso molecular do iodo}/100} \quad (3)$$

3.5 Análise do Índice de Epóxido (I.E.) por Volumetria.⁽¹⁾

O índice de epóxido baseia-se na reação do ácido bromídrico com os grupos epóxidos.

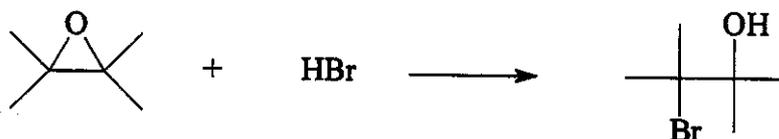


Figura 15: Reação do ácido bromídrico com o anel epóxido.

O ácido bromídrico é gerado pela reação do brometo de tetraetilamônio com o titulante ácido perclórico. Após reação de todos os grupos epóxido, o ácido bromídrico livre (produzido pelo excesso de ácido perclórico) altera a coloração do indicador violeta cristal,

o que se considera o ponto final da reação. O resultado é expresso em % de oxigênio oxirano.

Para medir o índice de epóxido, pesou-se analiticamente em um erlenmeyer de 125 mL, uma massa de amostra conforme a equação (4):

$$m = \frac{2,6 \text{ (g)}}{\text{Teor esperado de epóxido}} \quad (4)$$

Teor esperado de epóxido para o óleo de soja = 7,8

Adicionou-se 10 mL de ácido acético agitando-se levemente até dissolução total da amostra. Adicionou-se 10 mL da solução de brometo de tetraetilamônio (25% em ácido acético). Adicionou-se 2 a 3 gotas do indicador Violeta Cristal (0,1% em ácido acético) e titulou-se com ácido perclórico 0,1 mol/L até as mudanças de coloração de violeta para azul e posteriormente para verde esmeralda. O cálculo para o I.E. é dado pela equação (5).

$$\text{I.E.} = \frac{V \times f \times \text{mm (oxigênio)}}{m \times 100} \quad (5)$$

V = volume gasto do ácido perclórico (mL) .

f = normalidade do ácido perclórico

m = massa de amostra (g)

mm (massa molar do oxigênio) = 16,0 g/mol

O índice de iodo para o óleo de soja bruto é 120-141⁽⁴³⁾. O índice de epóxido esperado para o óleo de soja é 7,8.

3.6 Transesterificação do Óleo de Soja.^(47 e 48)

As amostras do óleo de soja epoxidado foram transesterificadas antes da análise por cromatografia a gás.

Em um Schlenk de 500 mL, adaptado a um condensador de refluxo, adicionou-se 100,0 g (0,11 mol) de óleo de soja e 11,0 g (0,34 mol) de metanol e 2,0 g (37 mmol) de metóxido de sódio. Refluxou-se a 75°C por 90 min, sob agitação magnética, deixando-se em seguida resfriar à temperatura ambiente. Lavou-se o produto em um funil de separação com 3 porções de 10 mL de solução de NaCl 10%, 2 de 10 mL de solução de K₂CO₃ 10% e 3 de 10 mL de água destilada. Os ésteres obtidos foram ainda tratados com CaCl₂ (para eliminar excesso de água e álcool) e seco com MgSO₄. O produto obtido foi analisado por RMN ¹H, utilizando-se o procedimento descrito por Gelbard *et al.*⁽⁴⁹⁾ Observou-se uma conversão de 100% para os ésteres metílicos.

Inicialmente foram feitos testes catalíticos comparativos, utilizando o óleo de soja bruto e transesterificado, observando-se que a transesterificação não promove a abertura dos anéis epóxido. No intuito de facilitar as análises e diminuir o número de transesterificações, os testes catalíticos também foram efetuados com o óleo de soja já transesterificado (ésteres metílicos do óleo de soja). Os resultados foram comparados e as duas técnicas apresentaram valores de conversão semelhantes.

3.7 Epoxidação de óleo de soja com CH₃ReO₃ homogêneo na presença e ausência de solvente.

Em um balão de 30 mL, foram adicionados 5,0 g (24,4 mmol, referente ao número de mol de duplas ligações) de óleo de soja transesterificado, 0,65 g (2,9 mmol) de hexadecano como padrão interno para cromatografia a gás, 2,4 mmol de base (piridina, 2-

⁴⁷ Bradshaw, G. B. e Mealy, W. C., U.S. Patent 2.271.619. (to E.I. duPont de Nemours & Company), 1942.

⁴⁸ Stirton, A.J., in *Bailey's Industrial Oil and fat Products*, 3rd Edition, Edited by D. Swern, John Wiley & Sons, New York, 1968 60-62.

⁴⁹ Gelbard, G., Brès, O., Vargas, R. M., Vielfaure, F. e Schuchardt, U., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72** (1995) 1239.

picolina, 3-picolina, 4-picolina, pirazol, óxido de biperidina, pirazina, 2-cloropiridina e 3-cianopiridina), 10 mL de CH_2Cl_2 , 25 mg (0,1 mmol) de CH_3ReO_3 e 3,30 g (29,1 mmol) de H_2O_2 30%. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a temperatura ambiente, em banho termostatizado por até 7 h, colhendo-se aliquotas a diferentes tempos de reação e adicionando-se às mesmas MnO_2 , para decompor a H_2O_2 e interromper a reação. Efetuou-se a mesma reação utilizando-se o oleato, linoleato e linolenato de metila como substrato.

3.8 Epoxidação do óleo de soja com CH_3ReO_3 heterogeneizado em polímeros orgânicos

Em um balão de 30 mL, foram adicionados 5,0 g (24,4 mmol) de óleo de soja, 0,65 g (2,9 mmol) de hexadecano como padrão interno para cromatografia a gás, 10 mL de CH_2Cl_2 , 3,2 g de CH_3ReO_3 suportado em polímero orgânico (1,0 mmol de Re) e 3,30 g (29,1 mmol) de H_2O_2 30%. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética, a temperatura ambiente, em banho termostatizado por até 7 h, colhendo-se aliquotas a diferentes tempos de reação e adicionando-se às mesmas MnO_2 para decompor o peróxido de hidrogênio. Foi utilizado o CH_3ReO_3 suportado nos seguintes polímeros orgânicos; *nylon 6*, *nylon 6,6*, poli(4-vinilpiridina) (com diferentes graus de reticulação) e poli(N-vinilpirolidona).

3.9 Teste de lixiviação para o CH_3ReO_3 suportado nos polímeros orgânicos.

Os testes de lixiviação foram feitos mantendo-se sob agitação uma mistura do 3,2 g do CH_3ReO_3 -polímero (1,0 mmol de Re), 3,30 g (29,1 mmol) de H_2O_2 30% e 10 mL de CH_2Cl_2 . Após 1h o sistema foi filtrado, lavado com 10 mL de CH_2Cl_2 , adicionando-se a fase líquida 5,0 g (24,4 mmol) do óleo de soja e 0,65 g (2,9 mmol) de hexadecano. Este sistema foi mantido a temperatura ambiente, retirando-se alíquotas para análise por cromatografia a gás.

3.10 Estudo do sistema catalítico $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na presença e ausência de piridina por espectroscopia ultravioleta (UV)

Foram adicionados em duas cubetas 880,0 μL (6,7 mmol de H_2O_2) de uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeCN}$ 7,6 mol/L, e em uma das cubetas 5 μL (0,062 mmol) de piridina ou 2-picolina. Os volumes foram completados a 3,2 mL com acetonitrila e as cubetas foram colocadas no espectrofotômetro. Foram colhidos espectros, à temperatura ambiente. Adicionou-se em cada cubeta 32 μL (0,32 μmol) de uma solução 10^{-2} mol/L de $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{acetonitrila}$ (MeCN) e registrou-se os espectros, descontando-se o branco:

3.11 Caracterização e Quantificação dos Produtos da Epoxidação.

Os produtos foram caracterizados por espectrometria de massa acoplada à cromatografia a gás (CG-EM) em um aparelho HP 5970 série acoplado a um cromatografo HP 5890 série II equipado com uma coluna capilar Ultra HP-5 (30 m) e um detector por ionização em chamas e por comparação com amostras autênticas. Foi utilizado a seguinte rampa de aquecimento, 170°C (1 min), 10°C/min-270°C (35 min), 70°C/min-295°C (10 min), pcab = 15 psi, split = 15 mL/min, volume = 0,5 μL .

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer 1600 - FTIR.

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H , foram obtidos em solução de CDCl_3 , utilizando-se um espectrômetro Bruker, com transformada de Fourier, a 300 MHz ou, um espectrômetro Varian Gemini-300 (300 MHz).

Os espectros de GPC, foram obtidos em um cromatógrafo Waters 2410 com uma bomba Waters 510 de 200 μL . Foram utilizadas as seguintes condições, temperatura do forno = 40°C, injeção = 200 μL , tempo de análise = 60min, fase móvel = THF. Foram utilizadas cinco colunas (ULTRA STYRA GEL) para a separação dos compostos (10^4 , 10^3 , 500, 100 e 50A°), com um detector pro índice de refração. A amostra foi preparada utilizando-se a seguinte diluição, 0,3g de amostra em 10mL de THF.

Capítulo 3 - Experimental

Na quantificação por cromatografia a gás, utilizou-se um cromatógrafo a gás HP-5890-II equipado com uma coluna capilar Ultra HP-5 (50 m) e um detector por ionização em chamas. Foi utilizada a técnica do padrão interno e curvas de calibração. Em alguns casos, sintetizou-se amostras dos produtos de epoxidação. Foi utilizado a seguinte rampa de aquecimento, 170°C (1 min), 10°C/min-270°C (35 min), 70°C/min-295°C (10 min), pcab = 15 psi, split = 15 mL/min, volume = 1,0 µL.

O CH_3ReO_3 foi caracterizado por RMN de ^1H . O resultado obtido é mostrado na Figura 18.

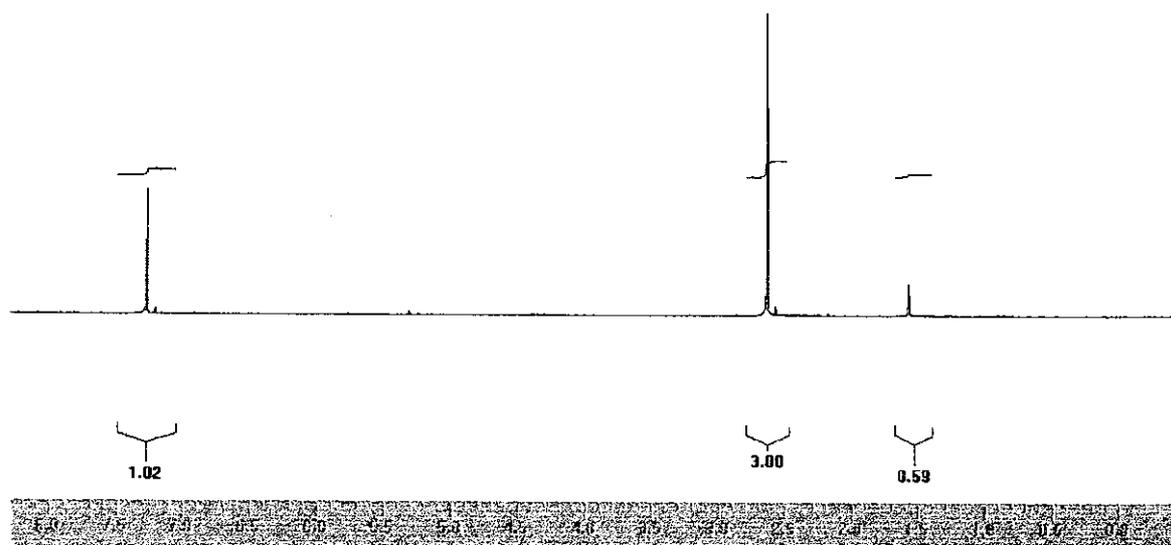


Figura 18: Espectro de RMN ^1H do CH_3ReO_3 .

O deslocamento químico em 7,3 δ e referente ao CHCl_3 , podemos observar em 2,6 δ os prótons referentes a metila do CH_3ReO_3 . Os prótons em 1,5 δ são referentes a água presente no CDCl_3 .

4.1 Epoxidação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos constituintes do óleo de soja com CH_3ReO_3 na presença e ausência de piridina .

Visto que o óleo de soja esterificado é uma mistura de ésteres metílicos, estudou-se inicialmente a epoxidação destes ésteres em separado, para avaliar quais são os produtos formados.

4.1.1 Epoxidação do oleato de metila com e sem piridina.

Os produtos obtidos na epoxidação do oleato de metila são mostrados na Figura 19.

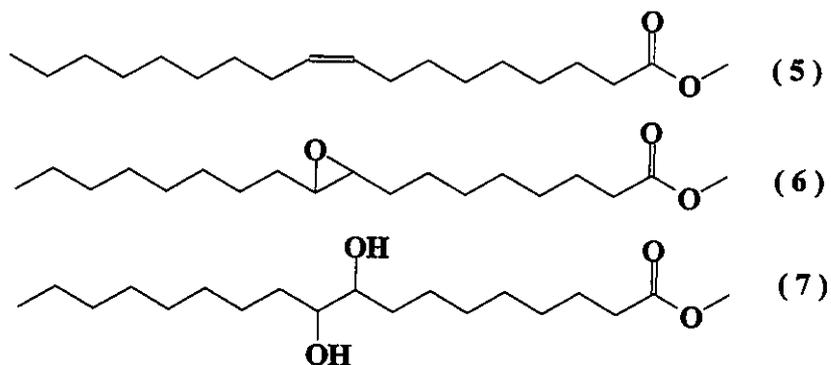
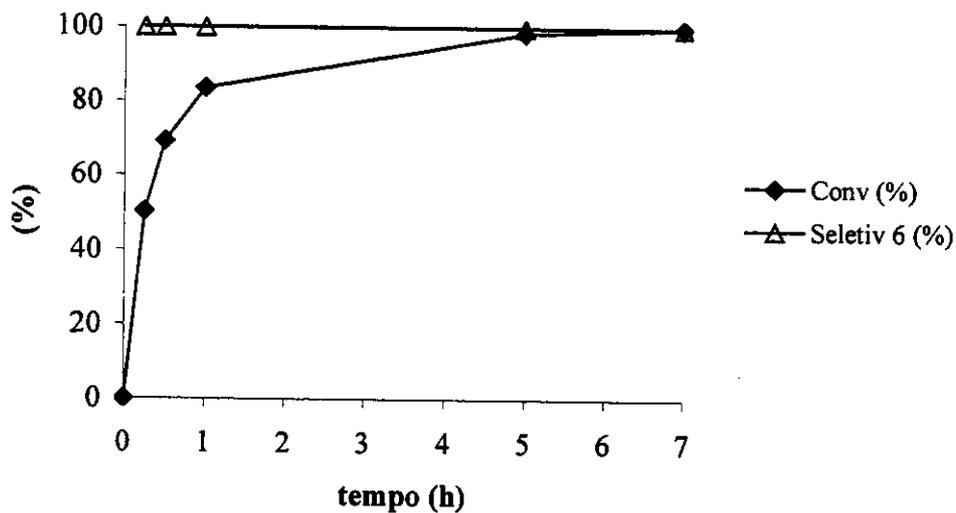
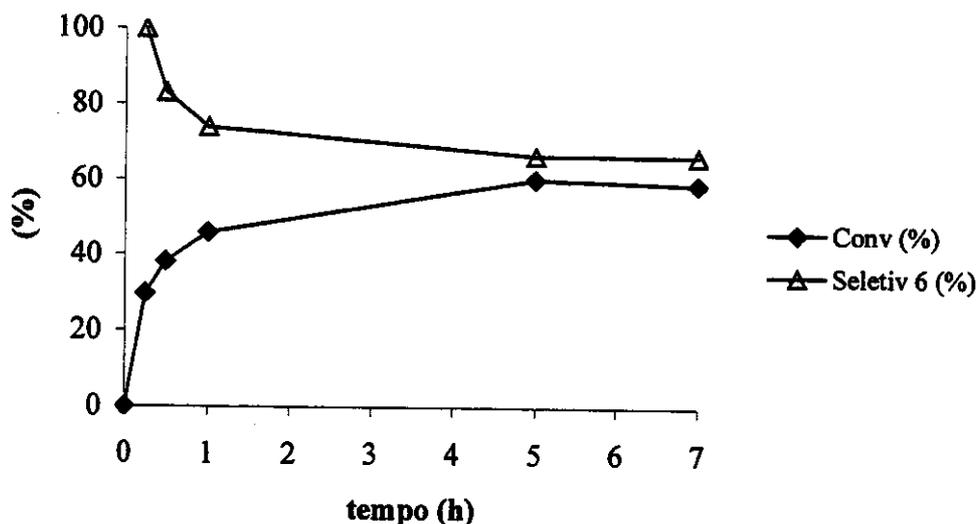


Figura 19: Produtos da epoxidação do oleato de metila (5), epóxido (6) e diol (7).

Nesta etapa foram feitas duas reações na presença e ausência de piridina. Os resultados são mostrados na Figura 20.



(a)



(b)

Figura 20: Efeito da piridina na epoxidação de oleato de metila catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Oleato de Metila/Hexadecano/Piridina} = 1/200/169/46/24$

Após a adição de H_2O_2 , observou-se a formação de um complexo de coloração amarela, típica do complexo *bis-peroxo* (Figura 10), também solúvel no sistema.

A adição de piridina acelera a reação, levando à maior conversão após 7h. Observou-se também maior seletividade para (6), 99% contra 67% na ausência da base. O outro produto é o diol (7), que na reação com a adição de piridina não foi produzido. A piridina atua como base, doando densidade eletrônica para o rênio, diminuindo sua acidez, e evitando que o mesmo atue na abertura do anel epóxido.

Estudos recentes de Herrmann *et al*⁽⁵⁰⁾ mostram que CH_3ReO_3 se solubiliza mais facilmente em água do que em solventes orgânicos. Quando coordenado à piridina, ele passa para a fase orgânica. A piridina é muito mais solúvel no meio orgânico e o óxido de piridina no meio aquoso. O CH_3ReO_3 também catalisa a oxidação da piridina para o óxido de piridina, por este motivo é necessário a adição de um excesso de base, visto que o óxido de piridina formado aumenta a seletividade para os epóxidos mas diminui a atividade do catalisador.⁽⁵⁰⁾ Quando existem duas fases, o óxido de piridina formado passa para a fase

⁵⁰ Herrmann, W. A., Correia, J. D. G., Rauch, M. U., Artus, G. R. J. e Kuhn, F. E., *J. Mol. Catal. A.*, **118** (1997) 33.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

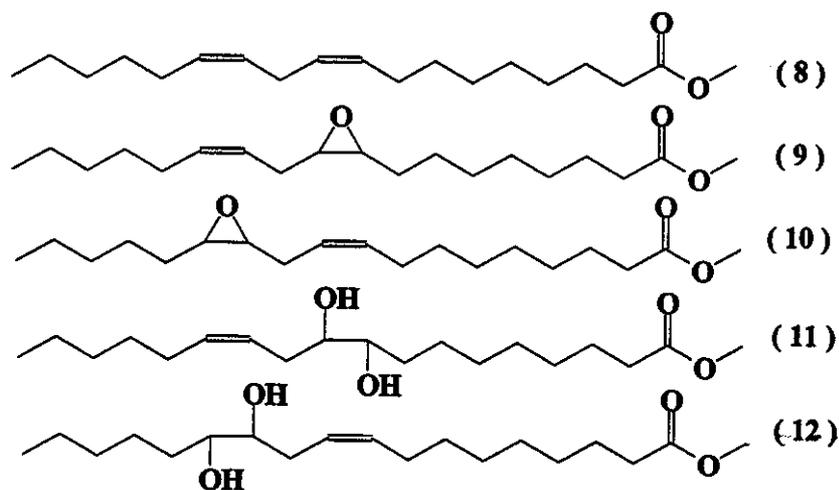
aquosa, permanecendo a piridina na fase orgânica, junto com o catalisador e o substrato, aumentando a atividade e seletividade do sistema.

O índice de iodo esperado para o oleato de metila 5 é $I.I. = 85,7$ e o índice de epóxido esperado para o composto 6 é de 5,4. Os índices de epóxido e de iodo obtidos para as reações com e sem piridina foram: $I.I. = 0$, $I.E. = 5,2$ e $I.I. = 32,6$, $I.E. = 2,6$, respectivamente.

As análises feitas por titulação estão de acordo com os resultados obtidos por cromatografia, onde podemos observar que na reação com piridina, todo o oleato de metila foi consumido ($I.I. = 0$) e o índice de epóxido obtido está próximo ao esperado.

4.1.2 Epoxidação do linoleato de metila com e sem piridina.

O linoleato de metila é o principal constituinte do óleo de soja e os produtos que poderiam ser obtidos na epoxidação deste éster estão mostrados na Figura 21.



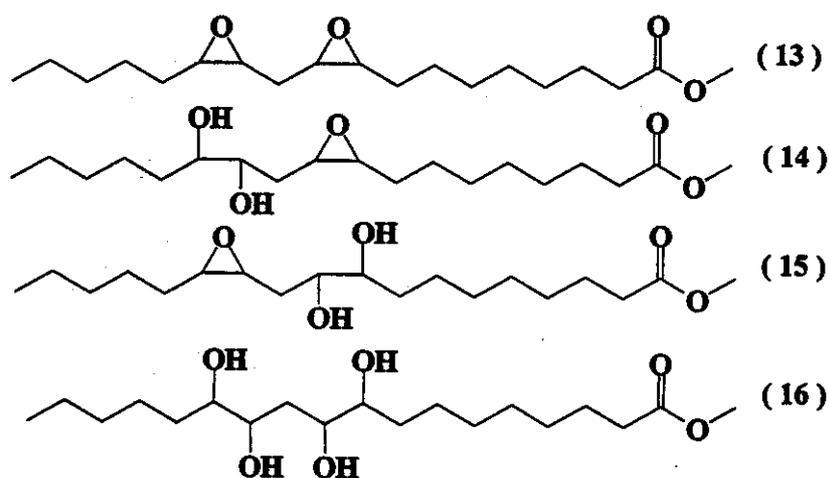
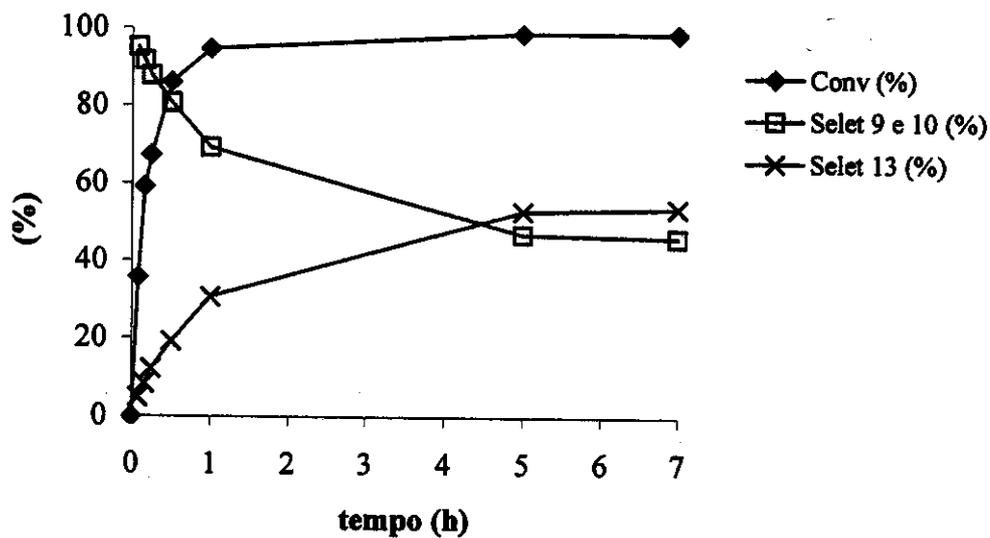
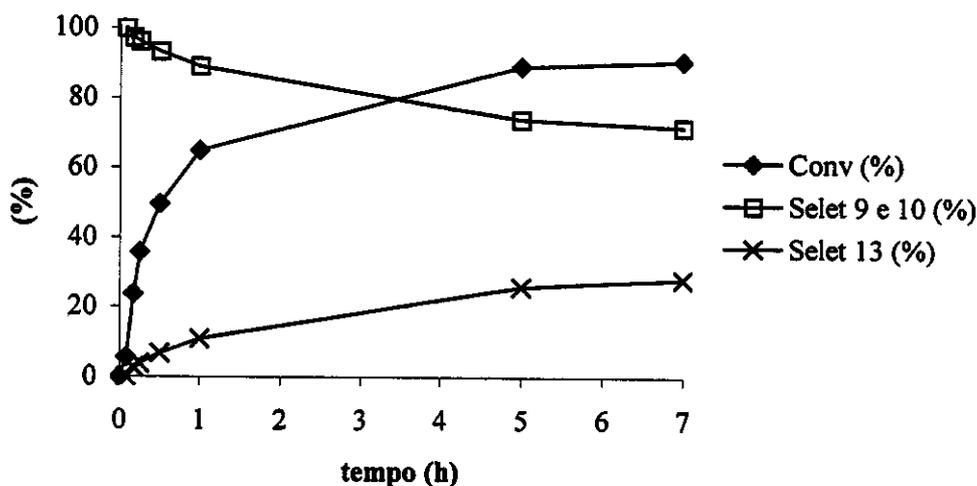


Figura 21: Produtos obtidos através da epoxidação do linoleato de metila (8).

Os resultados obtidos na epoxidação do linoleato de metila na presença e ausência de piridina são mostrados na Figura 22.



(a)



(b)

Figura 22: Efeito da piridina na epoxidação de linoleato de metila 8 catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{linoleato de metila/hexadecano/piridina} = 1/407/170/46/24$

Observou-se um aumento na velocidade da reação com adição de piridina. Os monoepóxido (9) e (10), intermediários da reação são consumidos mais rapidamente aumentando a seletividade para o diepóxido (13). Não foram observados diois nesta reação. Diferentemente do oleato de metila o principal sub-produto da epoxidação do linoleato são oligômeros, caracterizados posteriormente por GPC.

Os índices de iodo e epóxido esperado para o linoleato de metila 8 e para o composto 13 são respectivamente I.I. = 172,5 e I.E. = 10,9.

Os índices de epóxido e de iodo obtidos para as reações com e sem piridina foram os seguintes: I.I. = 69, I.E. = 6,5 e I.I. = 65, I.E. = 3,8, respectivamente.

As análises feitas por titulação estão de acordo com os resultados obtidos por cromatografia. Apesar de todo o linoleato ser consumido, ainda restam duplas ligações ao final da reação, visto que os monoepóxidos 9 e 10 ainda estão presentes. Portanto a atividade do sistema é menor do que a observada na reação com oleato, provavelmente pelo fato dos monoepóxidos formados se coordenarem ao catalisador, diminuindo sua atividade e pela maior quantidade de duplas ligações com relação ao catalisador. Um cromatograma típico obtido nesta reação está descrito na Figura 23.

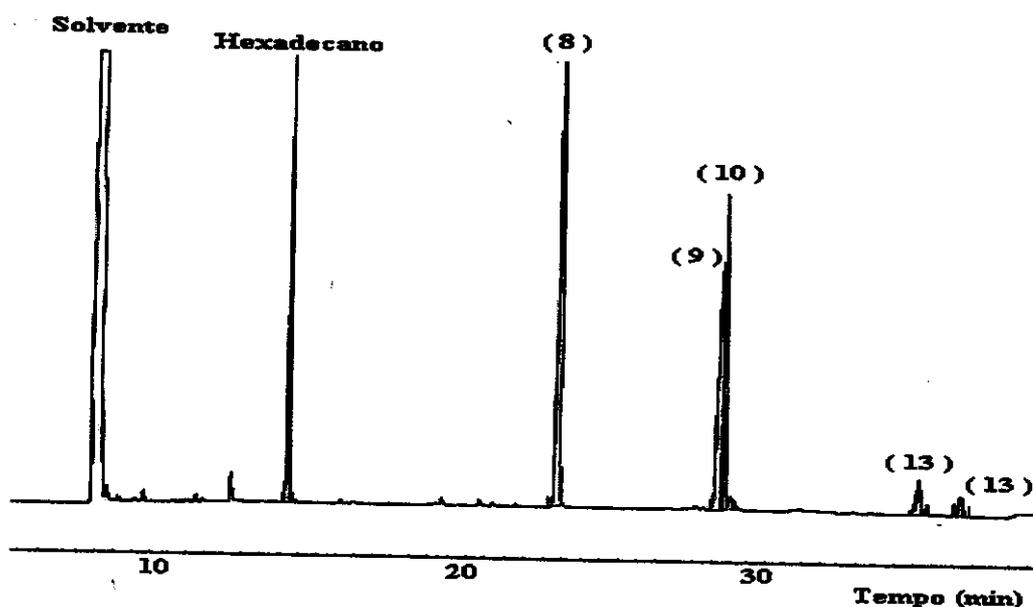


Figura 23: Cromatograma típico para o linoleato de metila epoxidado na ausência de piridina com 60 min de reação, $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{linoleato de metila/hexadecano} = 1/407/170/46$.

O produto 13 aparece como 2 picos, cada um deles contendo uma mistura racêmica, que são diastereoisômeros entre si.⁽⁵¹⁾

Tentou-se separar os produtos 9 e 10 pôr cromatografia em coluna, mas eles são muito semelhantes quimicamente, impossibilitando a sua separação. As análises por CG-EM, IV, índice de iodo e epóxido sugeriram estas estruturas.

4.1.3 Epoxidação do linolenato de metila com e sem piridina.

A epoxidação do linolenato de metila leva a um número muito grande de produtos. Visto que ele está em pequena quantidade no óleo de soja, realizou-se apenas uma análise semiquantitativa dos produtos formados. Os epóxidos que poderiam ser teoricamente obtidos estão na Figura 24.

⁵¹ Gustone, F. D., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **70** (1993) 1139-1144.

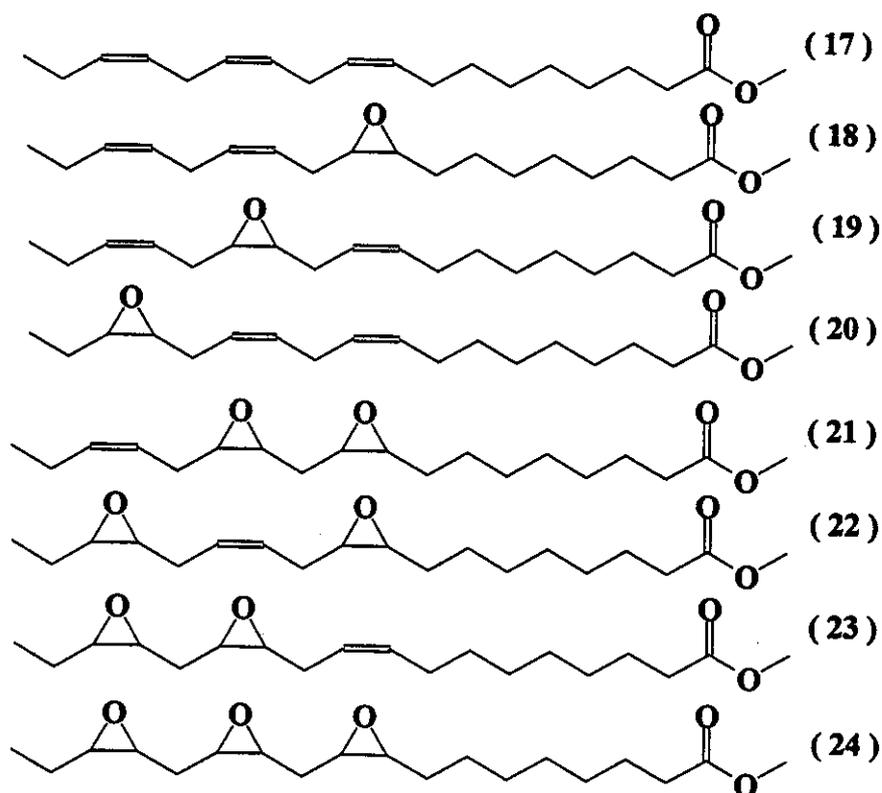
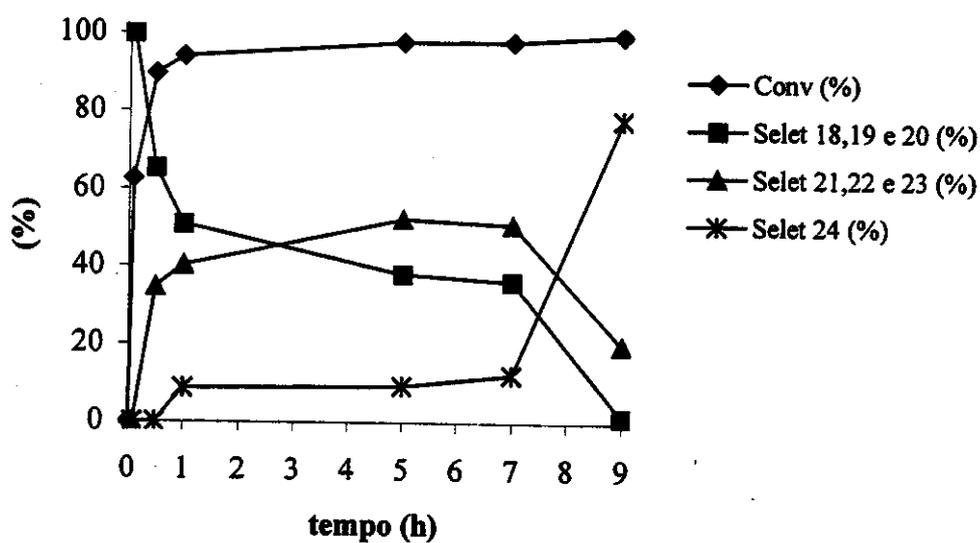
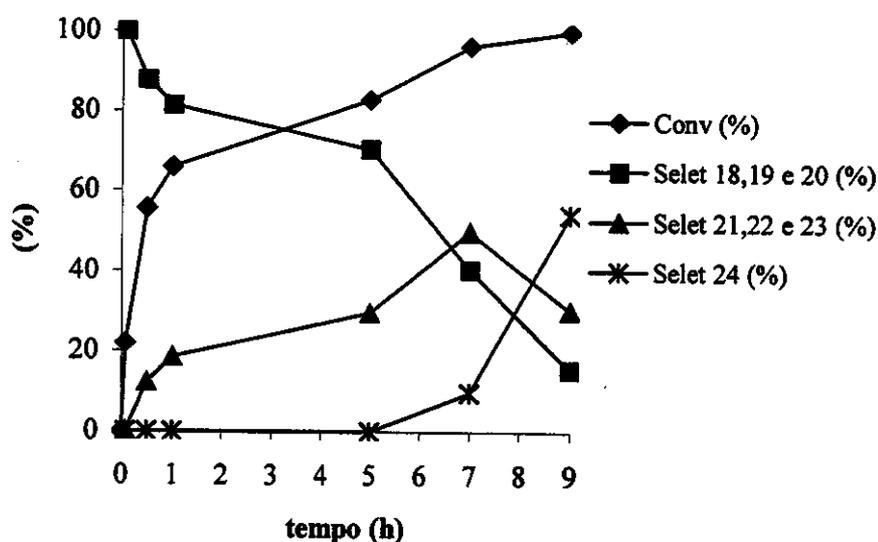


Figura 24: Produtos obtidos através da epoxidação do linoleato de metila.

Os resultados obtidos na epoxidação do linolenato com e sem piridina estão na Figura 25.



(a)



(b)

Figura 25: Efeito da piridina na epoxidação de linolenato de metila (17) catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{linolenato de metila}/\text{hexadecano}/\text{piridina} = 1/607/170/46/24$

Esta reação é ainda mais lenta do que quando se utiliza o linoleato, confirmando a desativação do sítio ativo pela coordenação dos mono e diepóxidos formados, sendo que o tri-epóxido é formado apenas após 5h de reação. Deve-se lembrar ainda que a razão duplas ligações/Re é maior neste caso o que também contribui para a diminuição na velocidade da reação. Semelhante ao observado para o linoleato de metila, observou-se um aumento na velocidade da reação com a adição de piridina, bem como no consumo dos mono-epóxidos intermediários (18), (19) e (20) e dos di-epóxidos (21), (22) e (23), levando a uma maior seletividade para o tri-epóxido (24).

O índice de iodo esperado para o linolenato de metila 17 é 260 e o índice de epóxido esperado para o composto 24 é 16,4.

Nesta reação não foi possível efetuarmos as análises por titulação devido a pequena quantidade de amostra disponível.

Alguns dos produtos foram caracterizados por comparação com o tempo de retenção dos produtos obtidos na epoxidação do linoleato de metila, associado com CG-EM. Não foram observados dióis nesta reação. Um cromatograma típico da epoxidação do linoleato de metila esta descrito na Figura 26.

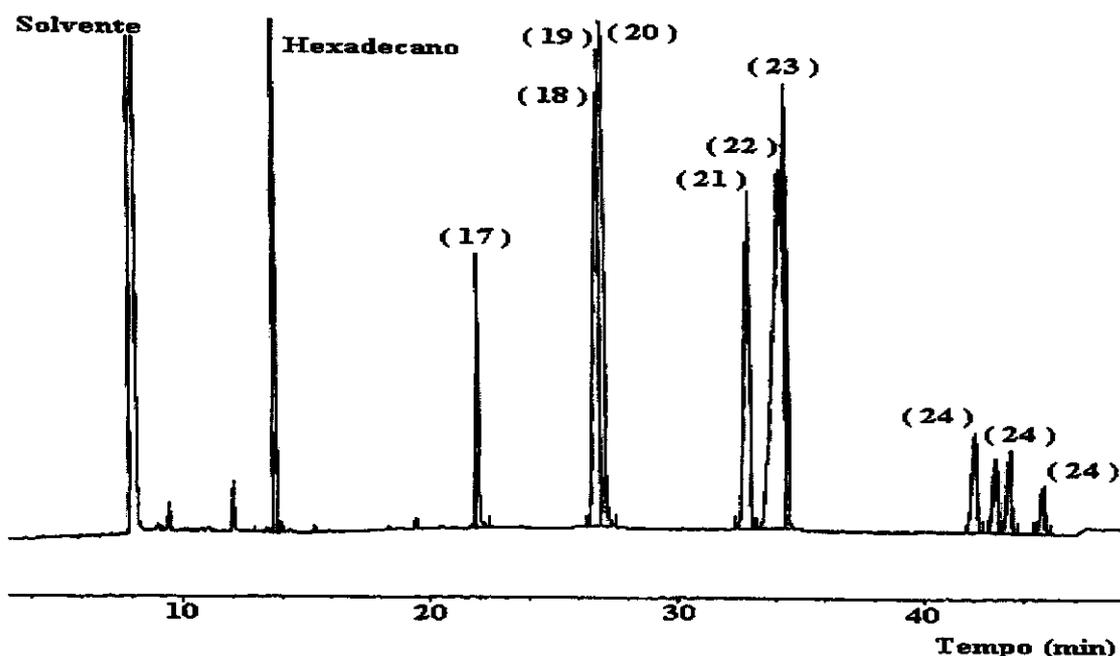


Figura 26: Cromatograma típico para o linolenato de metila epoxidado na ausência de piridina com 60 min de reação, $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{linolenato de metila/hexadecano} = 1/607/170/46$.

Podemos observar os mono-epóxidos 18, 19 e 20 do linoleato em 27 min. Em aproximadamente 34 min aparecem três picos, referentes aos seis racematos dos di-epóxidos 21, 22 e 23 que são diastereoisômeros entre si. Os quatro últimos picos são referentes aos quatro diastereoisômeros do tri-epóxido 24.⁽⁵¹⁾

4.2 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja na presença e ausência de piridina.

Na Figura 27 são mostrados os produtos da transesterificação do óleo de soja com metanol.

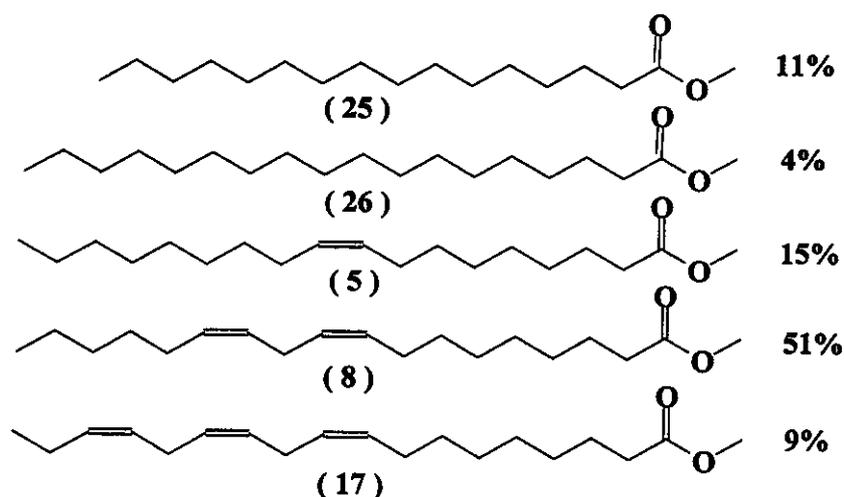


Figura 27: Ésteres metílicos do óleo de soja.

O composto (25) é o palmitado de metila e o composto (26) o estearato de metila. Em todos os testes realizados, utilizou-se esta mistura de ésteres metílicos como substrato para facilitar as análises por cromatografia gasosa. Também foram realizadas reações com o óleo de soja. Análises por cromatografia gasosa apresentaram resultados de conversões semelhantes para ambos os casos. (Figura 28)

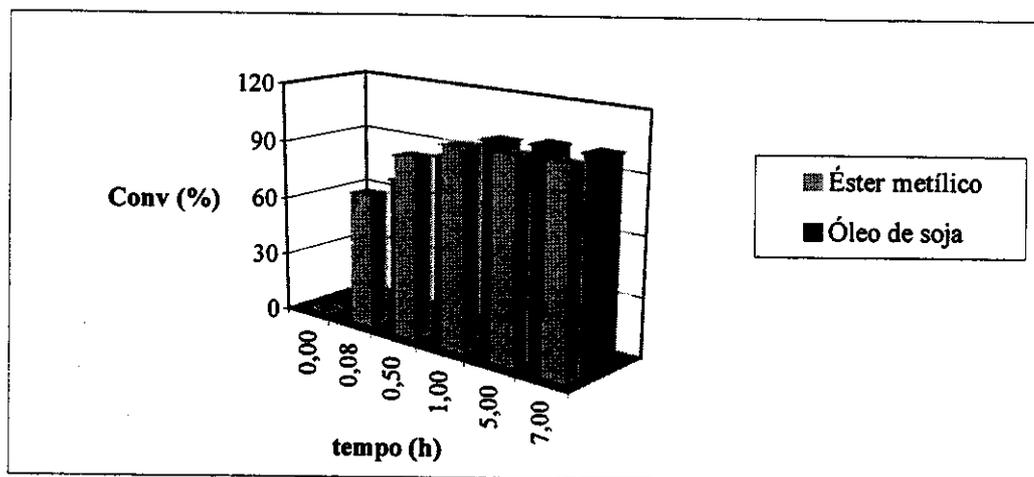


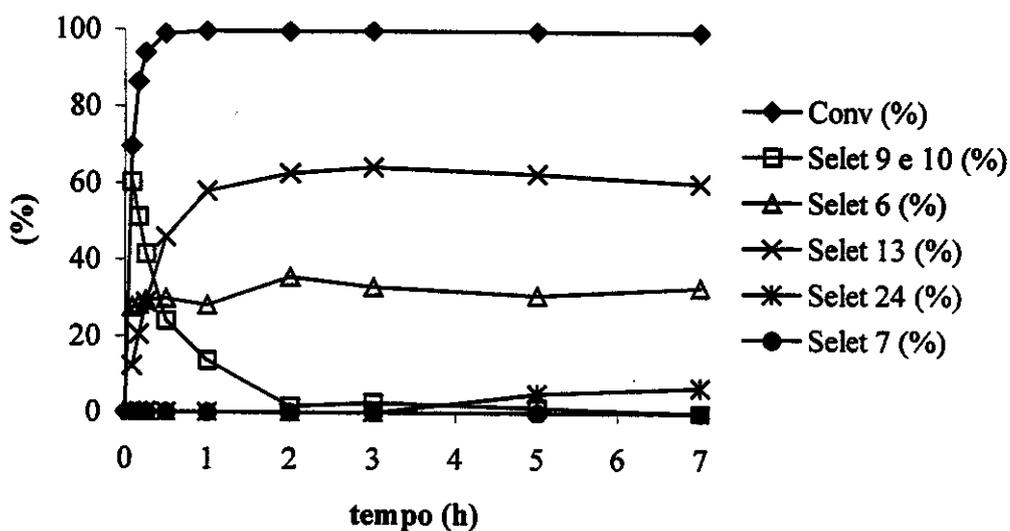
Figura 28 : Comparação entre as conversões obtidas na epoxidação dos ésteres metílicos e do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol de duplas ligações/hexadecano/piridina} = 1/293/243/46/24$

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

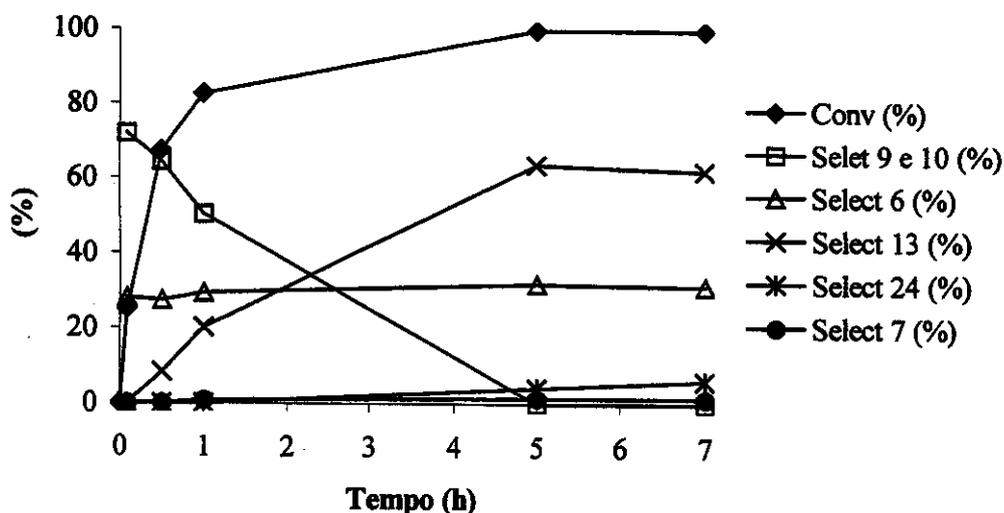
Através da análise de índice de epóxido, foi possível constatarmos que a transesterificação posterior do óleo de soja não promove a abertura dos anéis epóxidos. O I.E. obtido para o óleo de soja epoxidado foi de 7,4 e para os ésteres metílicos epoxidado foi de 7,3.

4.2.1 Estudo da influência da adição de piridina na epoxidação dos ésteres metílicos de óleo de soja.

Primeiramente, foi testado o CH_3ReO_3 na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com e sem piridina. Os resultados obtidos estão na Figura 29.



(a)



(b)

Figura 29: Efeito da piridina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa), (a) com piridina e (b) sem piridina. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/hexadecano/piridina} = 1/293/243/46/24$

Na reação com piridina após 1 h de reação, observou-se 99,7% de conversão dos ésteres, contra 82,7% na reação sem piridina, obtendo-se uma seletividade de 58% e 20% respectivamente para os di-epóxidos 13 e 13,7% e 50,4% para os mono-epóxidos 9 e 10, provenientes do linoleato de metila. Após 5h de reação, os mono-epóxidos foram completamente convertidos para os di-epóxidos. Observamos também um aumento na seletividade para o epóxido do oleato, visto que na reação sem piridina formou-se 0,3 mol do diol 7 e com piridina não observa-se este produto.

O balanço de massa para a reação com piridina foi de 98% contra 94% da reação sem piridina, indicando que 2% e 6% do material foi convertido em oligômeros, que não são detectáveis por cromatografia a gás. Estes oligômeros foram identificados por GPC.

4.2.2 Análise por Cromatografia Gasosa (CG) dos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado.

Um cromatograma típico para a epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com CH_3ReO_3 esta mostrado na Figura 30.

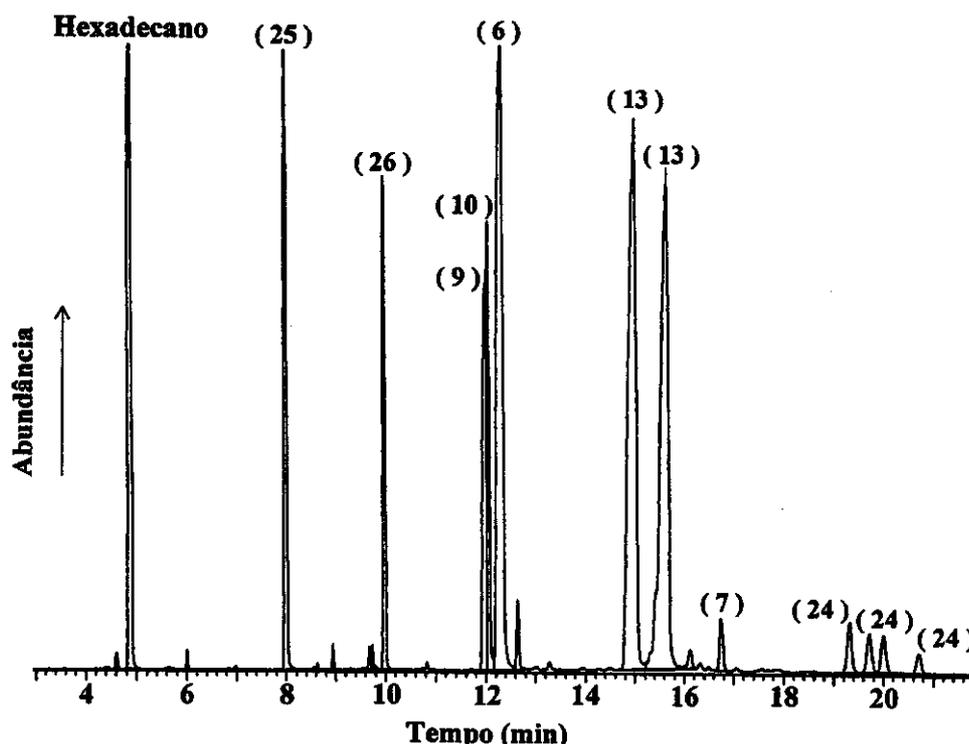


Figura 30: Cromatograma típico para os ésteres metílicos epoxidados do óleo de soja. Catalisado por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /ligações duplas/hexadecano = 1/293/243/46.

O primeiro pico é referente ao padrão interno (hexadecano), o segundo ao palmitato de metila 25, o terceiro ao estearato de metila 26. Podemos observar os mono-epóxidos do linoleato de metila 9 e 10 e o epóxido do oleato de metila 6 em ~12min. Os di-epóxidos 13 aparecem em ~15min e os tri-epóxidos 24 em ~20min. Também é possível observarmos o diol do oleato de metila 7 em ~17min.

Nos cromatogramas obtidos para os ésteres metílicos epoxidados, os compostos (14) e (15) (epóxido-diois) não foram observados, o que nos leva a concluir que após a formação dos mesmos, estes reagem com outro éster epoxidado formando os oligômeros.

4.2.3 Análise por Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) dos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado com e sem piridina.

Na epoxidação do óleo de soja e dos ésteres metílicos do óleo de soja, os principais sub-produtos são oligômeros, que seriam formados através da reação entre os compostos epoxidados. Como exemplo mostramos a reação na Figura 31.

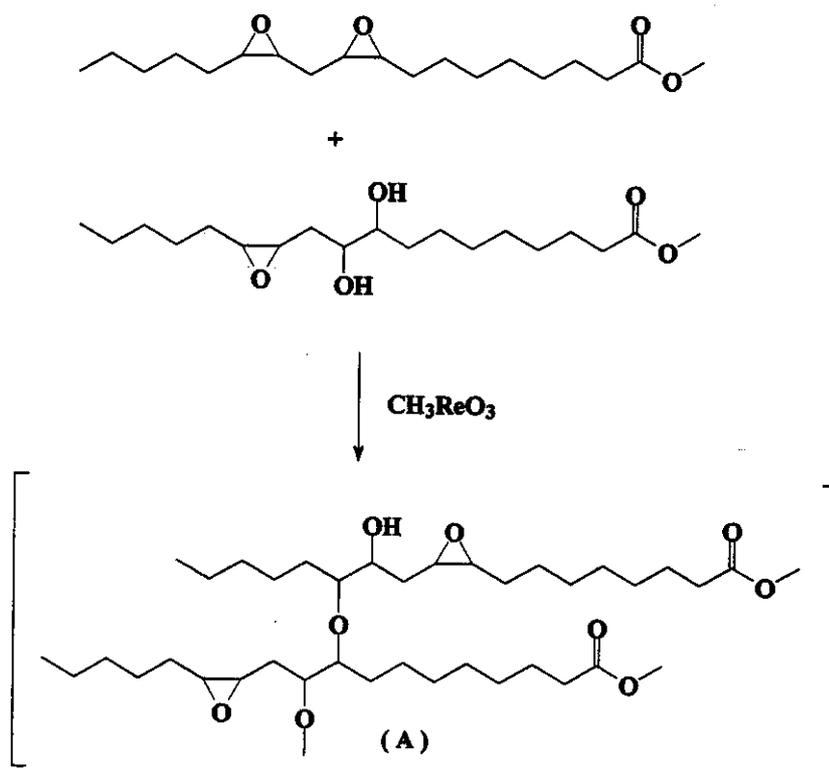


Figura 31: Estrutura proposta para um dos oligômeros formados a partir dos ésteres metílicos epoxidados.

Foram realizadas análises por GPC dos produtos finais das duas reações, com e sem piridina, para verificarmos a ocorrência de oligômeros provenientes da reação entre os ésteres metílicos epoxidados. Os cromatogramas são mostrados na Figura 32 e Figura 33.

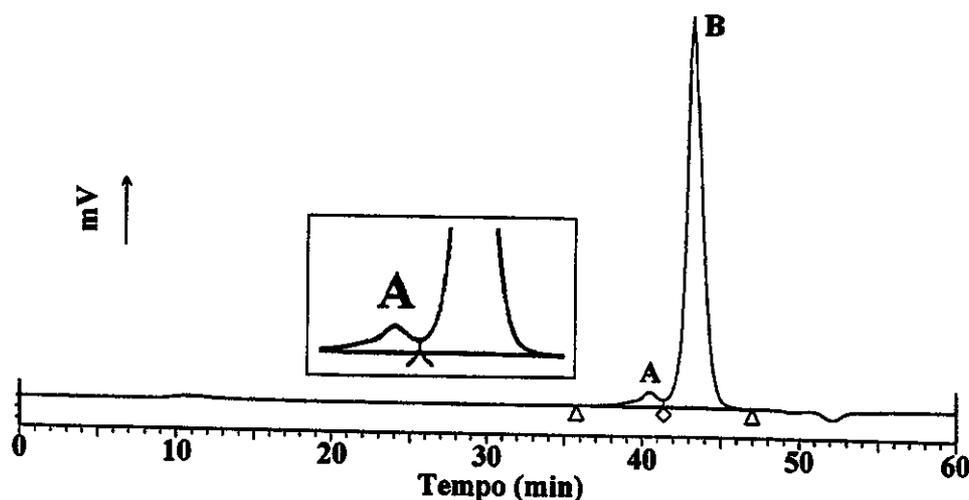


Figura 32: Análise por GPC para os ésteres metílicos epoxidados do óleo de soja sem piridina.

Podemos observar através das figuras 32 e 33 que na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja sem piridina, o pico do oligômero A é maior. O pico B em 44min é corresponde aos ésteres metílicos epoxidados.

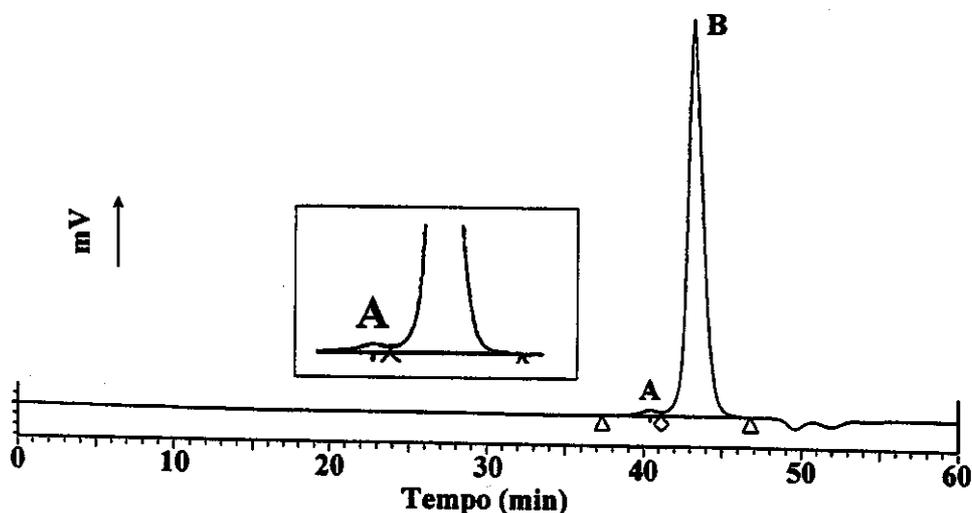


Figura 33: Análise por GPC para o ésteres metílicos epoxidados do óleo de soja com piridina.

A quantidade dos oligômeros (em área %), para as reações com e sem piridina foi 1,7% e 5,2% respectivamente, o que indica que a adição de piridina diminui consideravelmente a formação destes subprodutos. Isto ocorre devido á coordenação da

piridina ao CH_3ReO_3 , que é um ácido de Lewis, minimizando o ataque do mesmo aos anéis epóxido. Na Figura 34 é proposto um possível mecanismo para a produção dos diois.

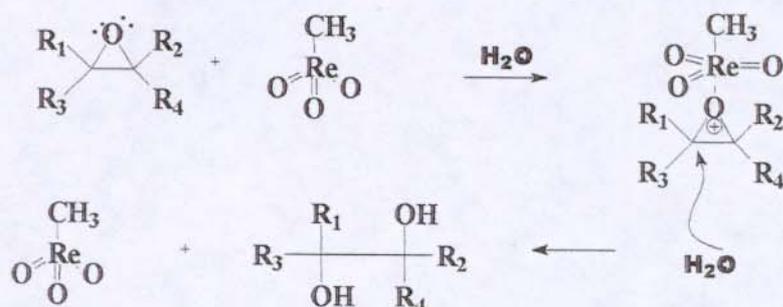


Figura 34: Mecanismo proposto para a formação dos diois.

Estes diois reagem com outros epóxidos, podendo formar os oligômeros.

4.2.4 Análise por Infravermelho (IV) para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado com e sem piridina.

Foram feitas análises de infravermelho para os produtos finais das reações com e sem piridina. Os espectros são mostrados na Figura 35.

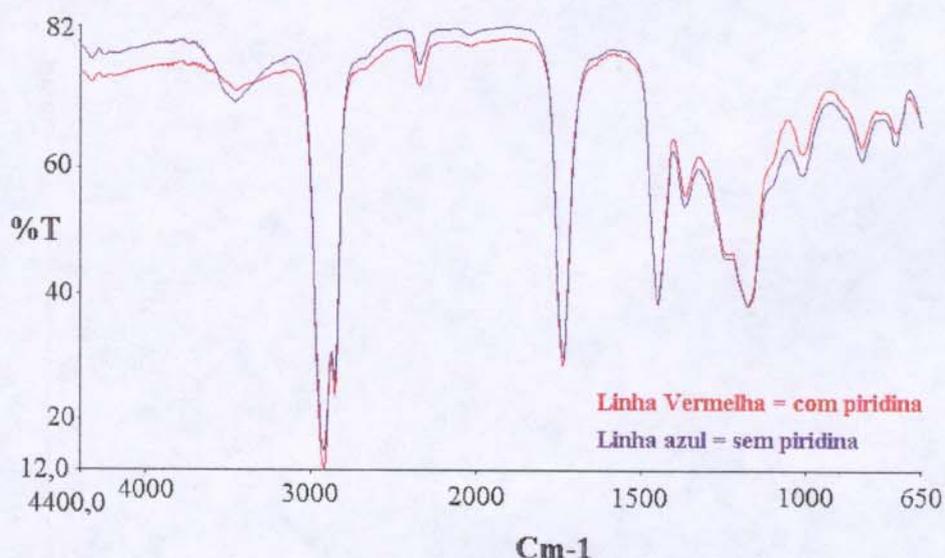


Figura 35: Análise de Infravermelho para os produtos da reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com e sem piridina.

Podemos observar pelos dados da figura 35 que na região de 3300 cm^{-1} (relativa ao estiramento O-H dos grupos hidroxilas), que na reação com piridina a intensidade do pico referente às hidroxilas é diminuída, o que indica que a adição de piridina minimiza a formação dos diois e oligômeros na reação.

4.2.5 Análise por Resonância Magnética Nuclear (RMN ^1H) para os ésteres metílicos do óleo de soja e para os ésteres metílicos epoxidados.

Foram efetuadas análises de RMN ^1H nos ésteres metílicos do óleo de soja (Figura 36). Os deslocamentos químicos (em δ) para os diversos grupos de hidrogênios presentes estão apresentados na Figura 37.

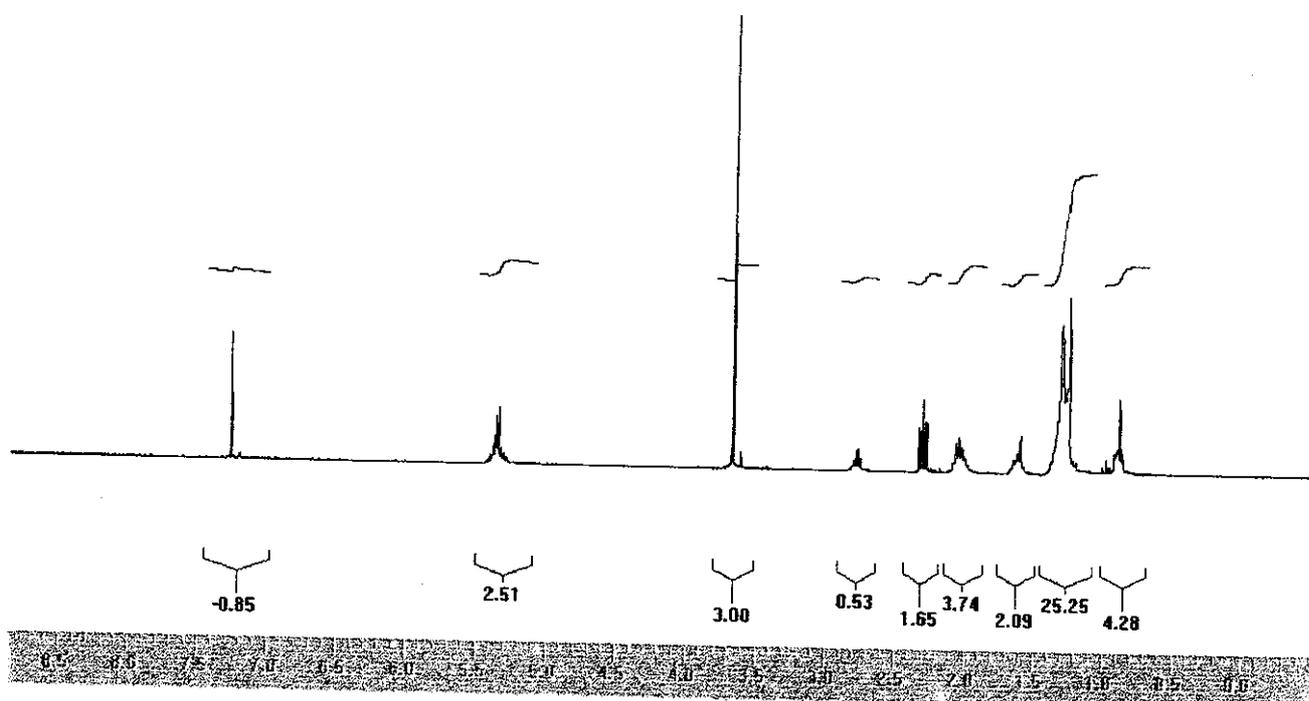


Figura 36: Análises de RMN ^1H para os ésteres metílicos do óleo de soja.

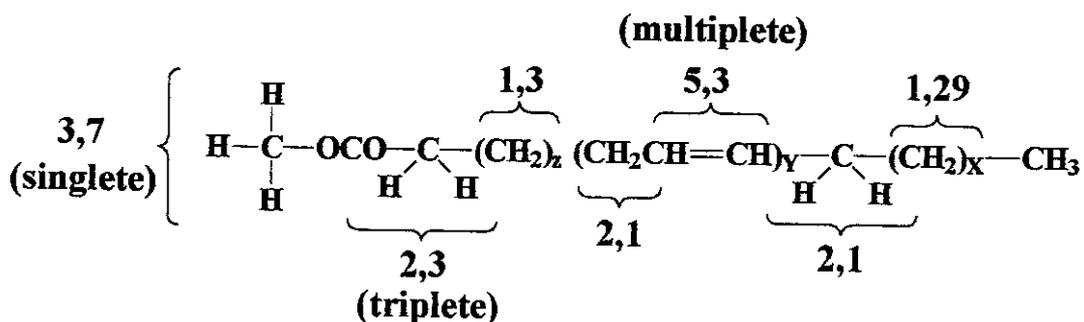


Figura 37: Deslocamentos químicos (em δ) dos diversos grupos de hidrogênio, presentes nos ésteres metílicos do óleo de soja.

O espectro de RMN ^1H para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado com CH_3ReO_3 esta mostrado na Figura 38 e os deslocamentos químicos (em δ) para os diversos grupos de hidrogênios apresentados na Figura 39.

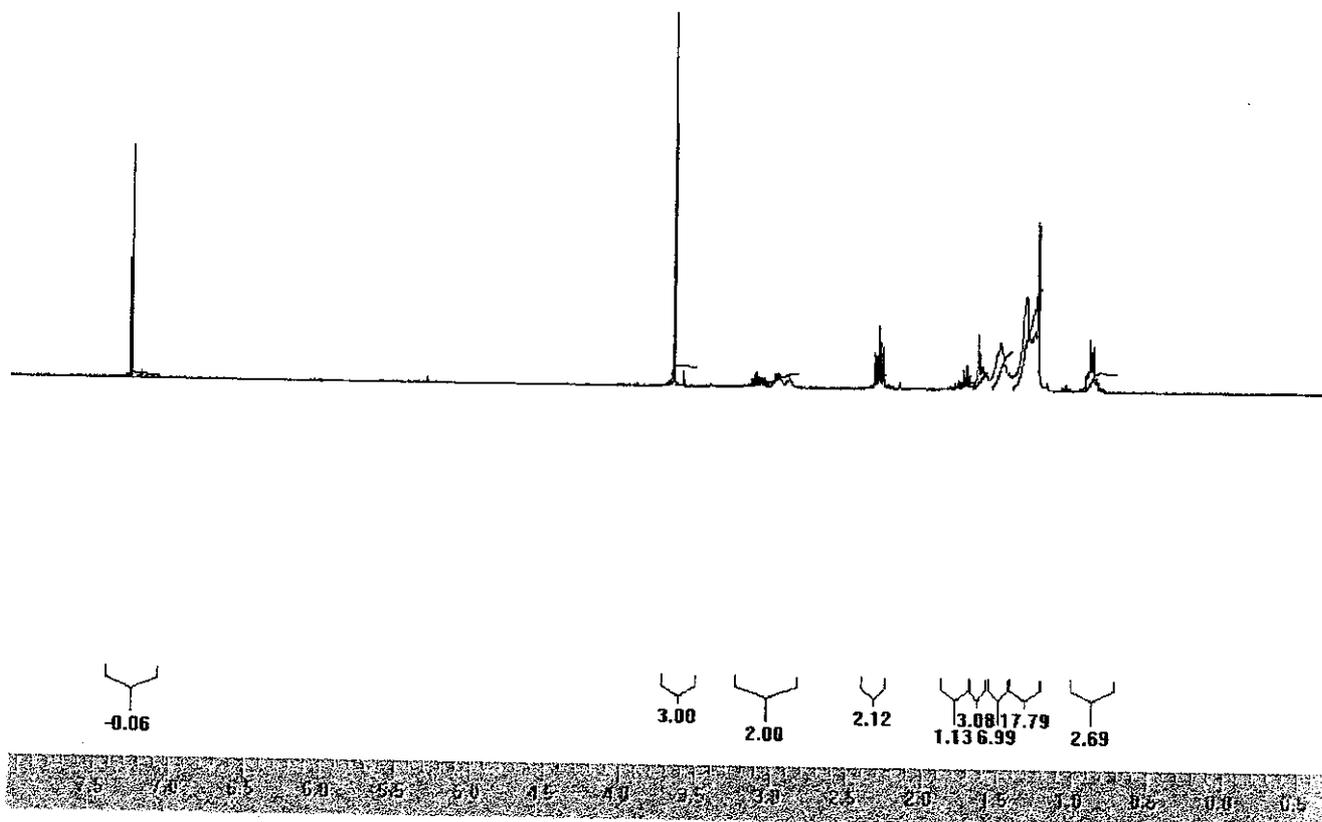


Figura 38: Análises de RMN ^1H para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado com CH_3ReO_3 .

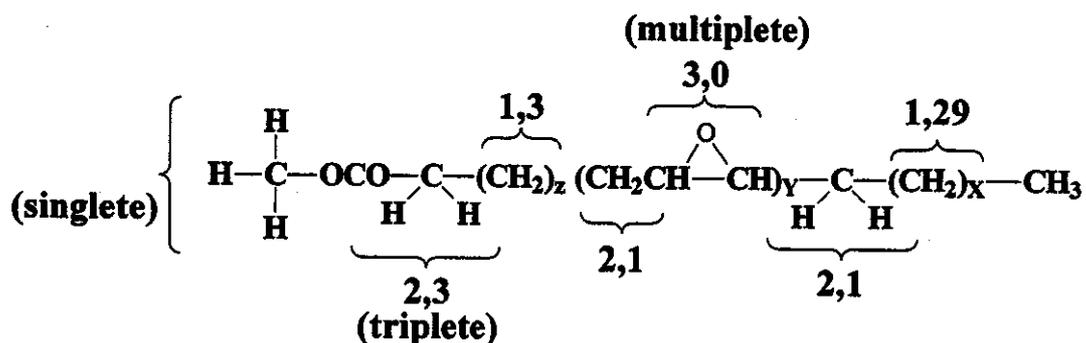


Figura 39: Deslocamentos químicos (em δ) dos diversos grupos de hidrogênio, presentes nos ésteres metílicos do óleo de soja epoxidado.

Podemos observar pelo gráfico da Figura 38 que o multiplete em δ 5,3 referente as duplas ligações desapareceu, e que simultaneamente aparece um multiplete em δ 3,0 referente aos hidrogênios do oxirano.

4.2.6 Análise por Espectroscopia no Ultravioleta (UV) para os ésteres metílicos do óleo de soja epoxidados com e sem piridina.

Nas reações de epoxidação, após a adição de H_2O_2 , observou-se a formação de um complexo de coloração amarela, típica do complexo *bis(peroxo)rênio* 3. Foram efetuadas análises por espectroscopia no ultravioleta para acompanhar a formação deste complexo, que é a espécie ativa nas reações de epoxidação. Foram feitas análises na ausência e presença de piridina. Os resultados são mostrados na Figura 40 e Figura 41.

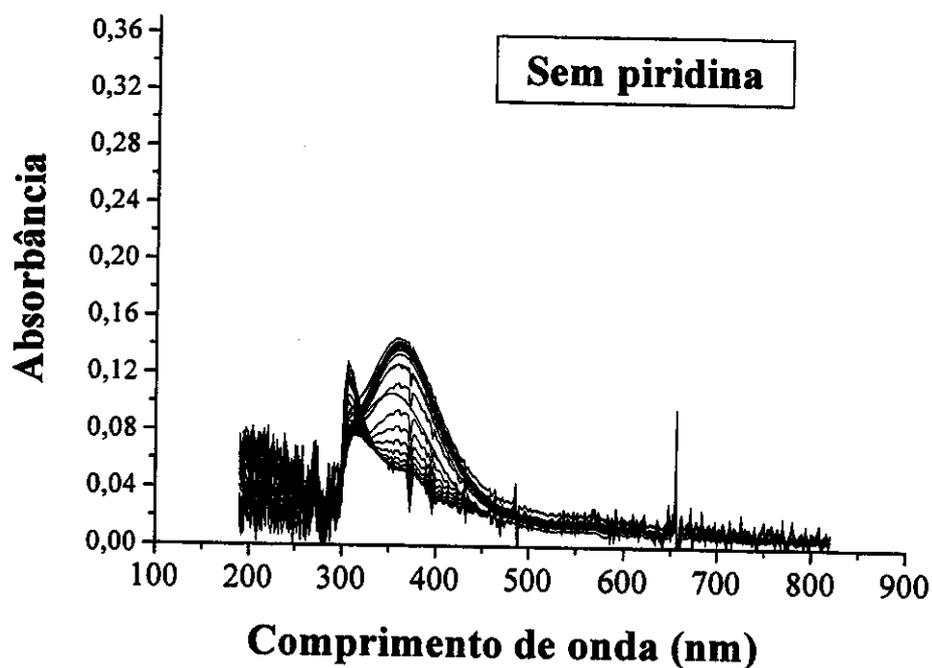


Figura 40: Análise de ultravioleta para o complexo 3 sem piridina.

As análises foram efetuadas sem a presença do substrato (ésteres metílicos).

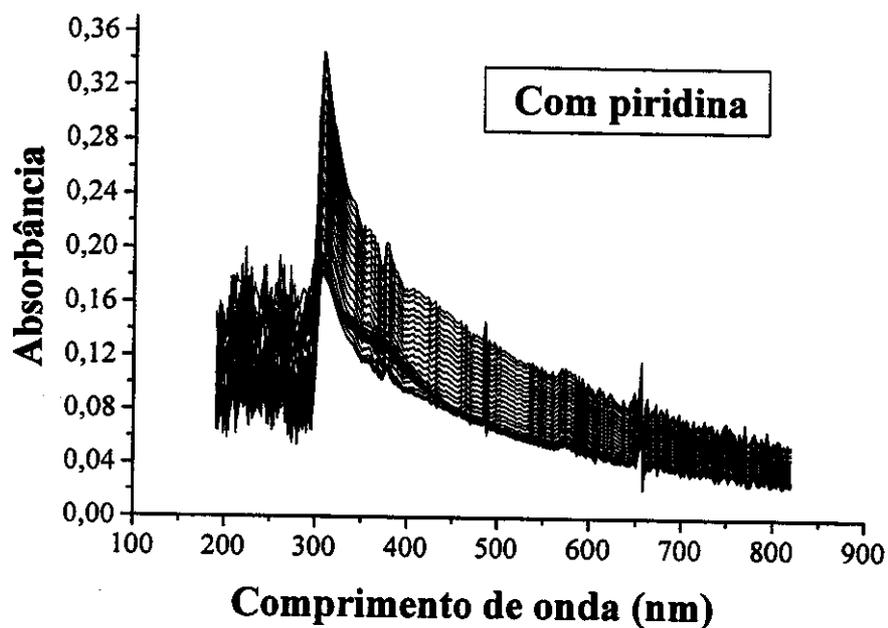


Figura 41: Análise de ultravioleta para o complexo 3 com piridina.

Em ambos os espectros pode-se observar a banda em 310nm característica da espécie *bisperoxo* 3, que é a espécie ativa nas reações de epoxidação de olefinas.

Podemos observar pelos dados das figuras 40 e 41 que com a adição de piridina aumentamos consideravelmente a absorbância para o complexo 3. No espectro da figura 40, também se observa-se a espécie *mono-peroxo* 2 em 360-370nm.⁽⁵²⁾ Esta espécie é considerada por alguns autores como inativa na epoxidação de olefinas, mas existem trabalhos que mostram sua importância na oxidação de outros substratos.

Um gráfico do máximo de absorbância versus tempo é apresentado na Figura 42 e Figura 43.

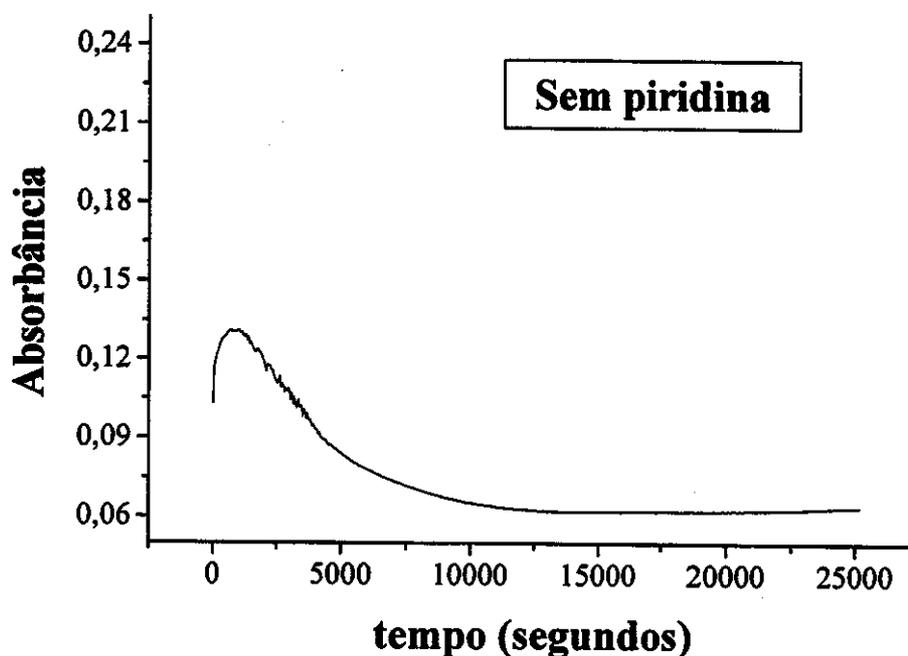


Figura 42: Análise da Absorbância em 310nm x tempo para o complexo 3 sem piridina.

⁵² Abu-Omar, M. M., Hansen, P. J. e Esperson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 4966

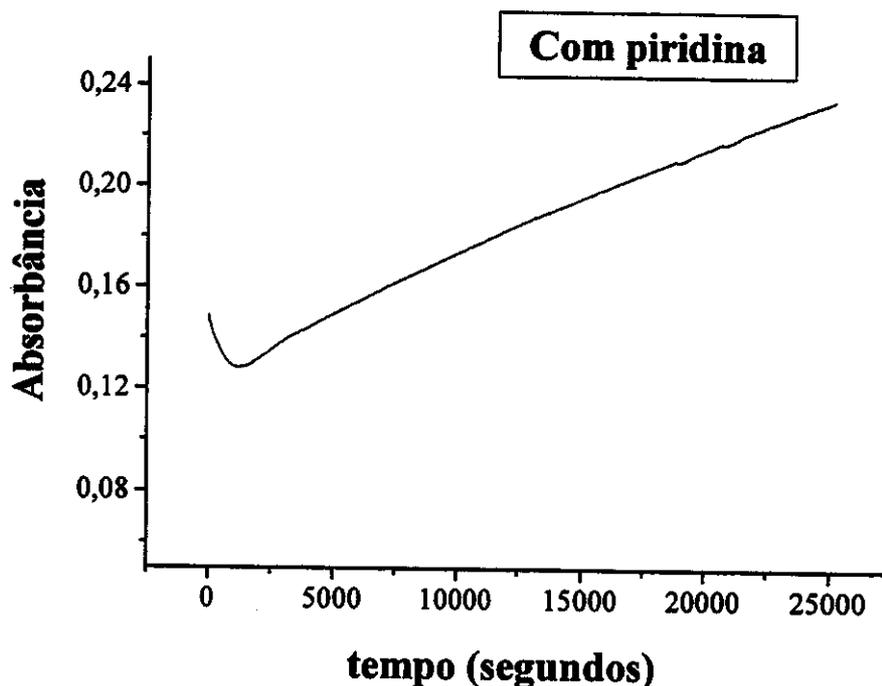


Figura 43: Análise da Absorbância em 310nm x tempo para o complexo 3 com piridina.

Podemos observar pelos dados da figura 43 que no teste com piridina, o complexo 3 manteve-se ativo por mais tempo. Indicando que a piridina estabiliza este complexo, aumentando a sua concentração no meio reacional, o que explica o aumento da velocidade de reação para as epoxidações em presença de piridina.

4.3 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja na presença de bases nitrogenadas.

Nesta etapa do trabalho estudou-se o efeito da adição de bases na atividade e seletividade do sistema. Foram testadas as bases 4-picolina, 3-picolina e 2-picolina. Os resultados obtidos estão nas figuras 44, 45 e 46.

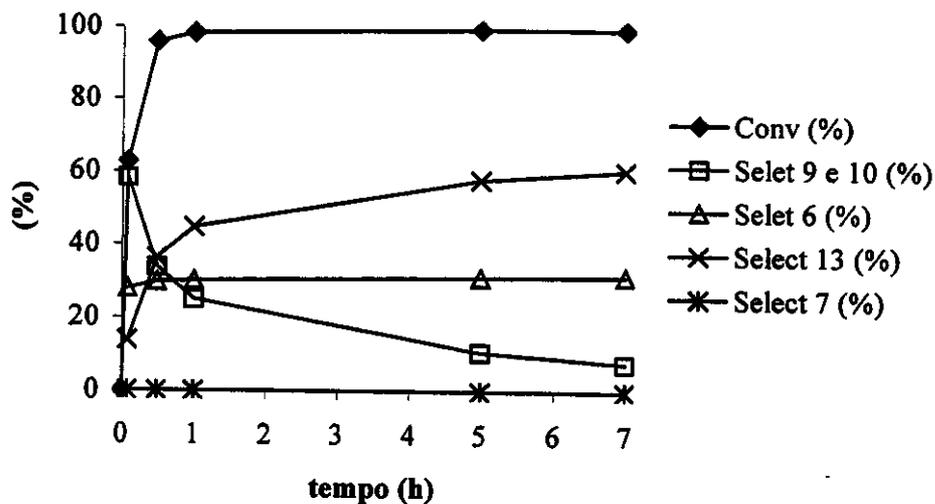
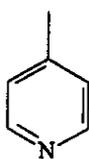


Figura 44: Efeito da 4-picolina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligação dupla}/\text{Hexadecano}/4\text{-picolina} = 1/291/244/46/24$

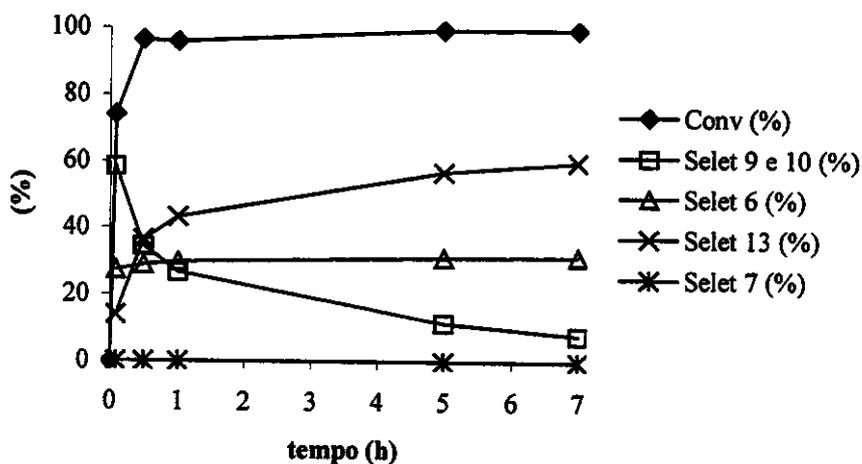
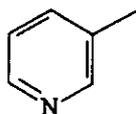


Figura 45: Efeito da 3-picolina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas}/\text{Hexadecano}/3\text{-picolina} = 1/291/244/46/24$

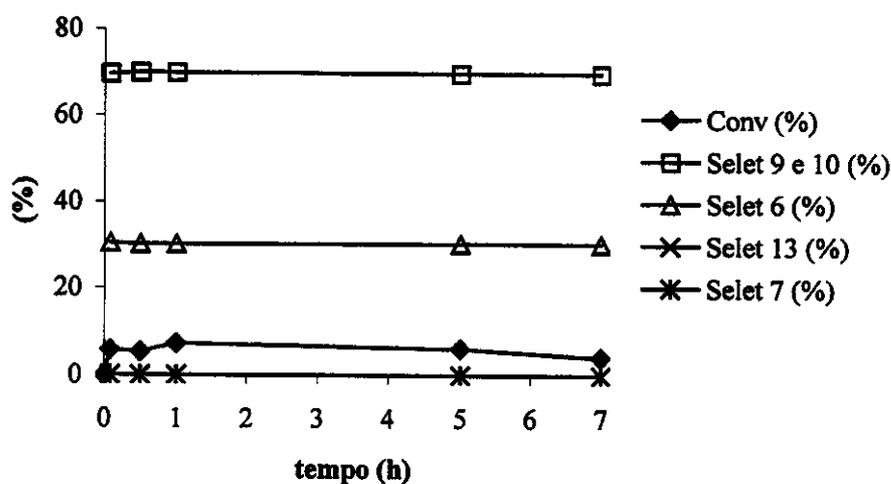
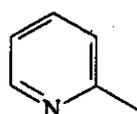


Figura 46: Efeito da 2-picolina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas}/\text{Hexadecano}/2\text{-picolina} = 1/291/244/46/24$

A 4-picolina e a 3-picolina apresentaram resultados semelhantes, aumentando a velocidade da reação, mas de maneira menos significativa do que a piridina. A 2-picolina envenenou o catalisador, observando-se apenas a formação de 5% de epóxido. Isto provavelmente ocorreu devido a posição da metila na 2-picolina, que impede estericamente o sítio ativo do catalisador. Resultado semelhante foi descrito por Sharpless *et al* na epoxidação de cicloocteno.⁽⁴¹⁾

Estudou-se também o efeito da adição de pirazol, óxido de biperidina, pirazina, 2-cloropiridina e 3-cianopiridina na reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja. O resultado para a reação com o óxido de biperidina, pirazol e a pirazina estão descritos na Figura 47, Figura 48 e Figura 49.

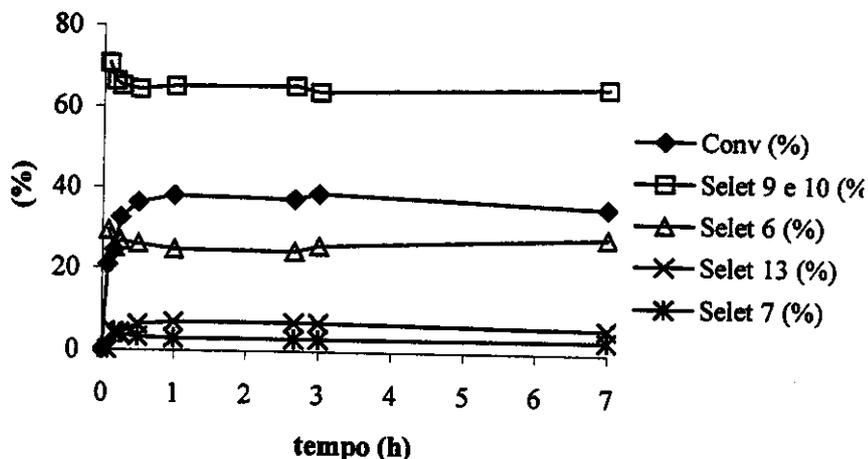
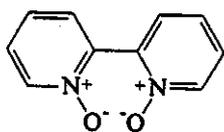


Figura 47: Efeito do óxido de biperidina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/óxido de biperidina} = 1/291/244/46/24$.

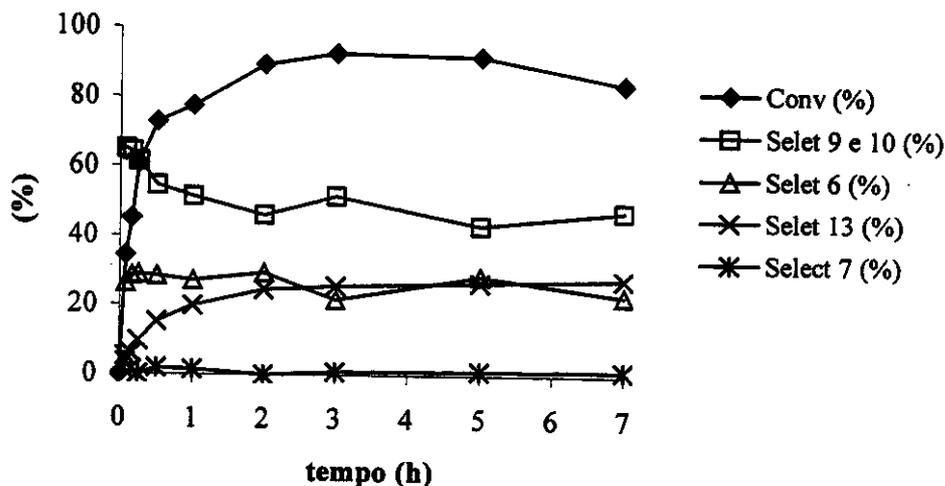
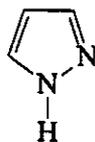


Figura 48: Efeito do pirazol na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/pirazol} = 1/291/244/46/24$

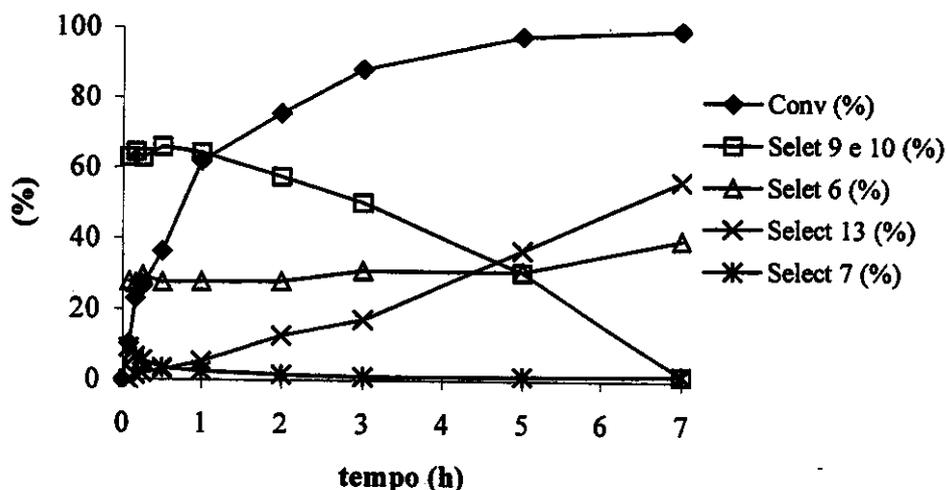
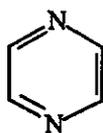


Figura 49: Efeito da pirazina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano/pirazina} = 1/291/244/46/24$

As reações efetuadas com o óxido de piridina e o pirazol apresentaram baixas conversões (40% e 85% respectivamente) e baixa seletividade para o di-epóxido 13 (5% e 22%). De acordo com a literatura, estas bases aumentaram a atividade e seletividade na epoxidação de α -olefinas e estireno respectivamente^(53 e 54), mas não funcionaram para os derivados do óleo de soja. Na reação com a pirazina após sete horas de reação obtivemos 100% de conversão e 58% de seletividade para o di-epóxido 13, porem a reação foi mais lenta do que a com piridina.

Os resultados para as reações com a 3-cianopiridina e a 3-cloropirina estão descritos na Figura 50 e Figura 51.

⁵³ Nakajima, M., Sasaki, Y., Iwamoto, H. e Hashimoto S., *Tetrahedron Lett.*, **39** (1998) 87-88.

⁵⁴ Herrmann, W. A., Kratzer, R. M., Ding, H., Thiel, W. R., Glas, H., *J. Organometallic Chem.*, **555** (1998) 293-295.

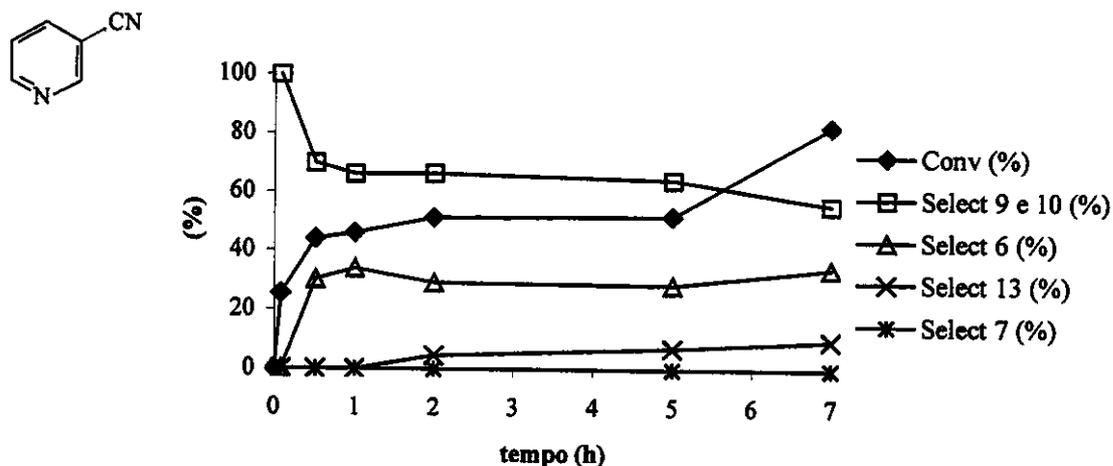


Figura 50: Efeito da 3-cianopiridina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/Hexadecano}/3\text{-cianopiridina} = 1/291/244/46/24$

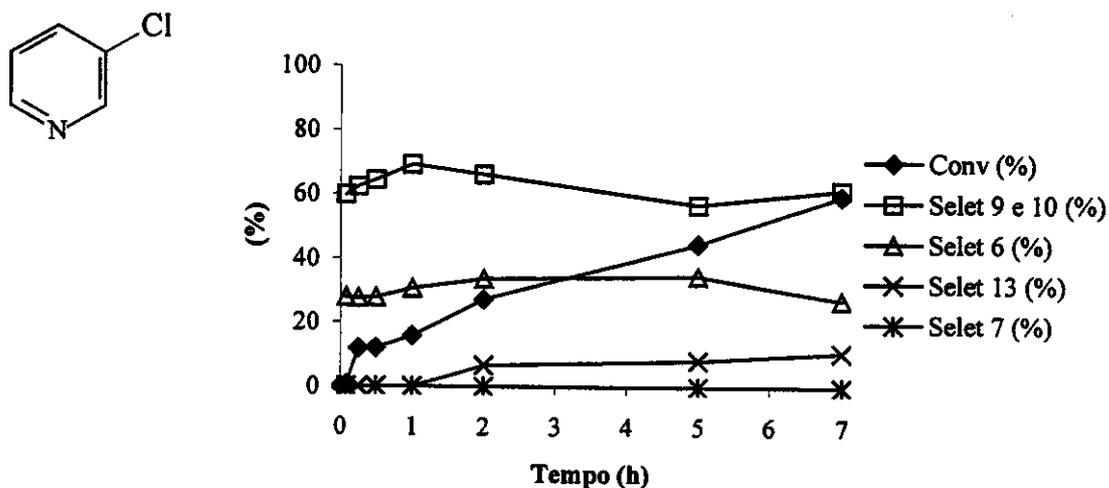


Figura 51: Efeito da 3-cloropiridina na epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{duplas ligações/Hexadecano}/3\text{-cloropiridina} = 1/293/244/46/24$.

Podemos observar pelos gráficos das figuras 50 e 51 que na reação com a 3-cianopiridina e 3-cloropiridina, após 7 horas de reação, a conversão foi baixa (84% e 60% respectivamente) e a reação foi muito lenta. Este resultado poderia estar relacionado com a menor basicidade destas bases, que possuem um grupo retirador de elétrons, e consequentemente um pK_b maior do que a piridina.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Pode-se então fazer um estudo comparativo do efeito das bases, utilizando-se as alíquotas com 60min de reação. Os resultados estão na Figura 52.

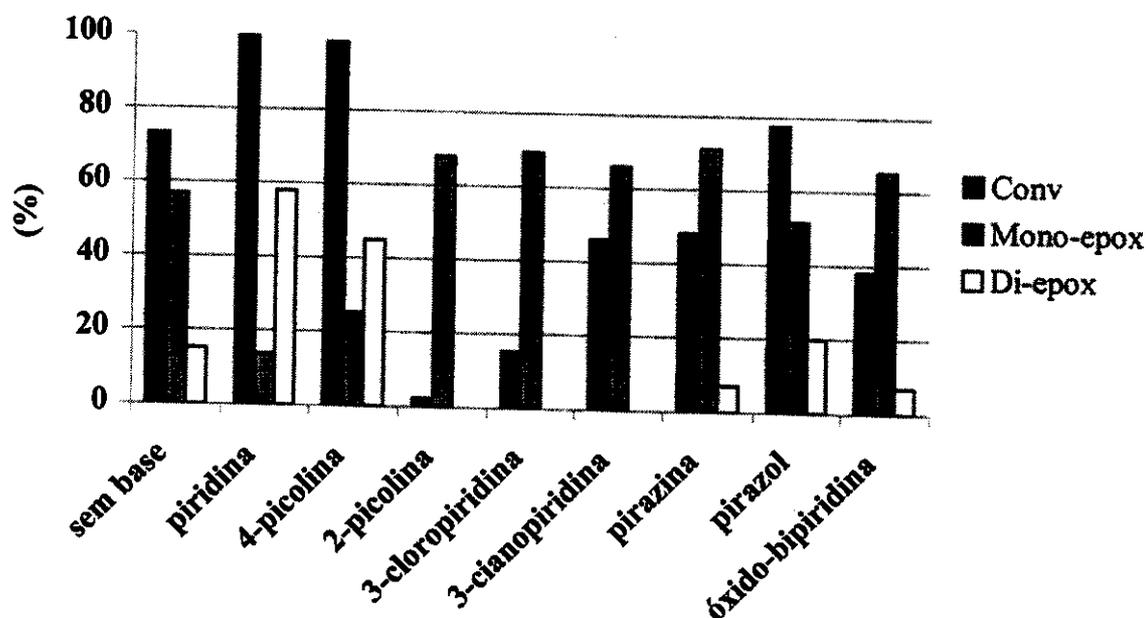


Figura 52: Comparação entre a atuação das diferentes bases na epoxidação do óleo de soja com 60min de reação. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{duplas ligações}/\text{Hexadecano}/\text{base} = 1/293/244/46/24$

A adição das bases aumenta a conversão e seletividade para o di-epóxido 13. O efeito é mais pronunciado para a piridina. A 4 e 3-picolina também levam a aumentos na conversão e seletividade, mas menores do que a piridina. A adição das bases preveniu a formação do diol 6. A adição da 2-picolina diminuiu a atividade do catalisador, com a coordenação da base ao catalisador, a posição do grupo metila, impede estericamente a formação do composto 3 que é a espécie cataliticamente ativa na epoxidação das olefinas. A 3-cloropiridina e a 3-cianopiridina desativaram o catalisador, neste caso temos grupos retiradores de densidade eletrônica que diminuem a basicidade da piridina, e que possuem grupos substituintes em posição meta que também podem desfavorecer por impedimento estérico a formação do complexo ativo 3. A pirazina, o pirazol e o óxido de bipiridina, não aumentaram a conversão para epoxidação do óleo de soja.

4.4 Estudo da reprodutibilidade da reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com piridina.

Foram realizados seis ensaios em replicata para a reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, com o intuito de estimar o erro experimental. Os resultados estão descritos na Figura 53.

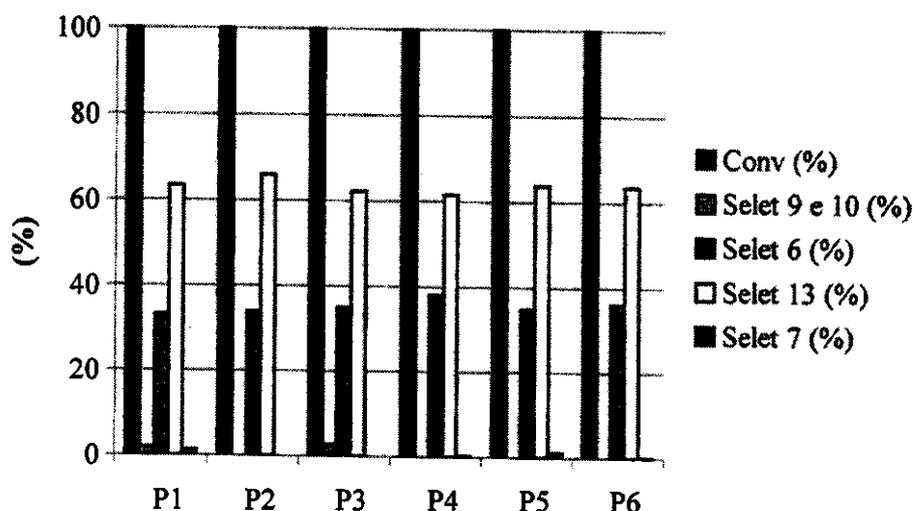


Figura 53: Reprodutibilidade para a reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com piridina com 420min de reação.

Podemos verificar pelos dados da figura 53 que a reação é bastante reprodutiva. A conversão média obtida e o respectivo desvio padrão foi de $100\% \pm 0$. A seletividade média e o desvio padrão para 6 e 13 foram de $35,2\% \pm 1,7$ e $63,5\% \pm 1,5$ respectivamente.

4.5.1 Estudo do efeito do solvente na reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja.

Também foi avaliado o efeito de diferentes solventes na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, os resultados estão descritos na Figura 54.

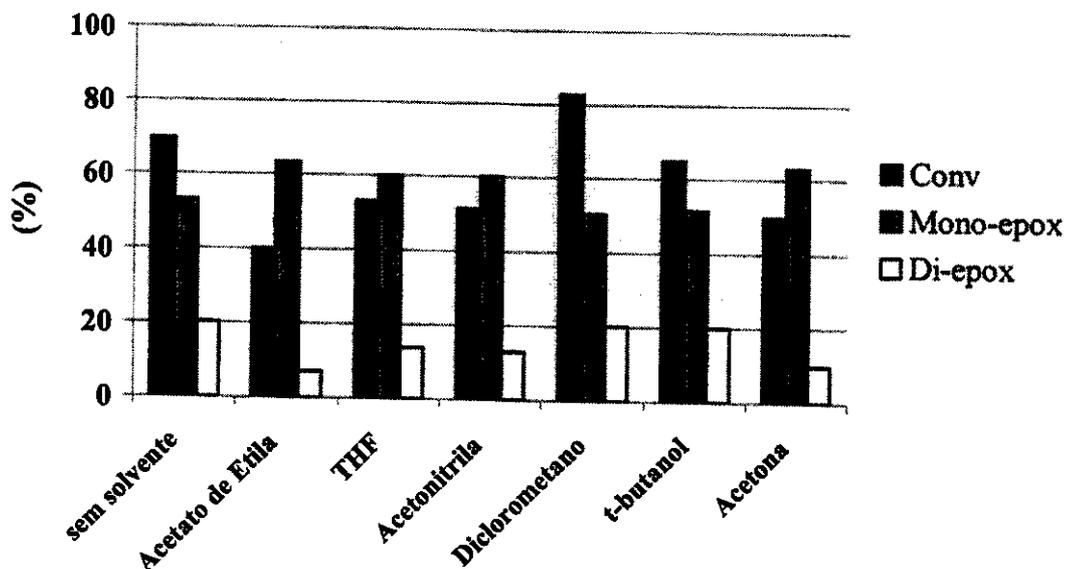


Figura 54: Estudo da influência dos solventes na reação de epoxidação catalisado por CH_3ReO_3 com 60min de reação. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{duplas ligações}/\text{Hexadecano}/\text{piridina} = 1/293/244/46/24$.

Dentre os solventes testados o diclorometano foi o que apresentou o melhor resultado; após 60min de reação obtivemos 82,7% de conversão, 50,4% de mono-epóxidos 6 e 20,3% de di-epóxidos 13. Portanto a utilização de um solvente menos miscível com a água, que mantenha o substrato e o catalisador protegidos parece ser de grande importância na atividade do sistema.

4.5.2 Reação de epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja em meio anidro (sistema monofásico).

Efetuuou-se a reação de epoxidação em meio anidro, utilizando-se H_2O_2 em acetato de etila como oxidante e acetato de etila como solvente. Os resultados são apresentados na Figura 55.

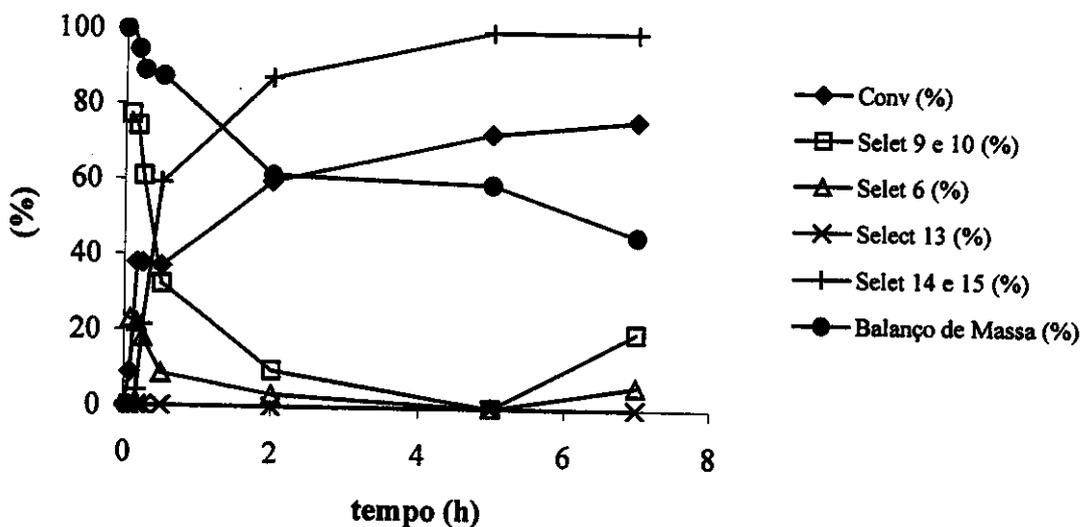


Figura 55: Epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja em meio anidro, catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, acetato de etila). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{duplas ligações}/\text{Hexadecano} = 1/293/244/46$.

Após 60 minutos, observou-se 59% de conversão dos ésteres e uma seletividade de apenas 10% para os monoepóxidos do linoleato 9 e 10 e 60% para os epóxido-diois (14) e (15). O di-epóxido 13 não foi observado nesta reação. Observou-se que o balanço de massa da reação diminuiu com o tempo (após sete horas de reação detectamos apenas 45% dos produtos), visto que são formados oligômeros que não são detectados por cromatografia gasosa.

Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura, pois estudos recentes de Herrmann *et al* ⁽⁵⁰⁾ indicaram que trabalhando-se com H_2O_2 30% em um sistema bifásico, diminuiu-se sensivelmente o ataque do H_2O_2 e da H_2O aos anéis epóxidos, evitando-se a formação de diois.

4.6 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja com CH_3ReO_3 suportado em vários polímeros orgânicos.

Na segunda etapa do trabalho, o catalisador foi heterogeneizado em polímeros orgânicos, e sua atividade avaliada na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja. Nestas reações, utilizou-se uma razão ligações duplas/Re de 59, colhendo-se uma alíquota após 7h de reação. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 56. Dos polímeros estudados, a poli(4-vinilpiridina) apresentou melhores resultados. Foram feitos testes deste polímero com dois graus de reticulação: 2% e 25% de divinilbenzeno (DVB) e os melhores resultados foram obtidos com o menor grau de reticulação, obtendo-se uma conversão de 70% após 7h. A poli(4-vinilpiridina) reticulada com 25% de divinilbenzeno levou a uma conversão de 9%, isto se deve ao fato deste polímero, mais reticulado, inchar menos do que o polímero menos reticulado, o que provavelmente dificultava o acesso do substrato ao sítio ativo do catalisador. Os demais suportes, *nylon-6*, *nylon-6,6* e poli(N-vinilpirolidona) apresentaram valores de conversão muito baixos e não se mostraram adequados para a heterogeneização.

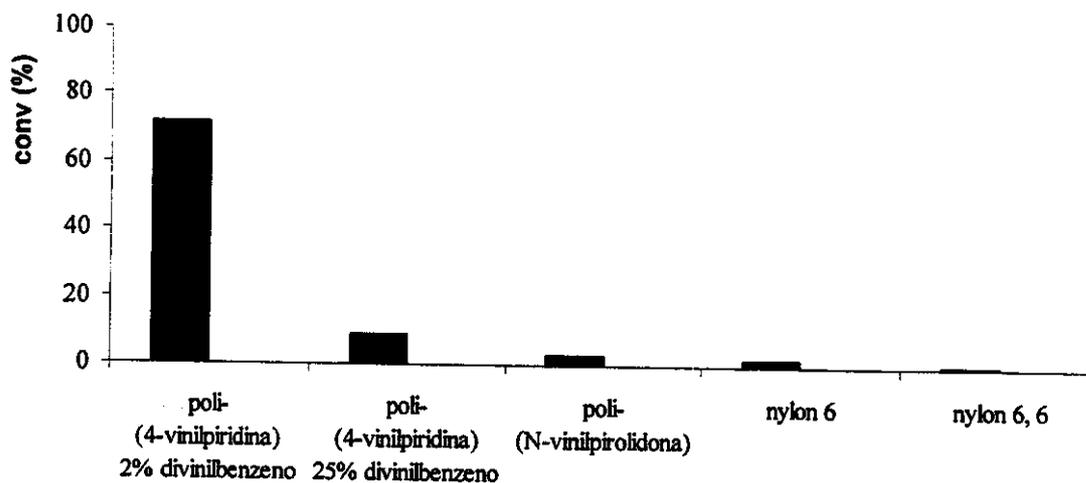


Figura 56: Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 /polímero, com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /ligações duplas/hexadecano = 1/29/25/3, $t=7\text{h}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Visto que o $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{poli}(4\text{-vinilpiridina}/ 2\% \text{ de divinilbenzeno})$ foi o melhor catalisador, efetuou-se um estudo de sua atividade na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, em função do tempo. Os resultados obtidos, são mostrados na Figura 57. Mesmo utilizando uma razão ligações duplas/Re menor, a atividade do sistema é menor, quando comparado ao sistema homogêneo. Após 60 min, observou-se uma conversão de 70%, e uma seletividade de 9% para o di-epóxido 13, 60% para os mono-epóxidos 9 e 10 e 28% para o mono-epóxido 6. A diminuição na atividade fica evidenciada pela presença dos mono-epóxidos 9 e 10 após 5h de reação, os quais foram completamente transformados nos diepóxidos, pelo sistema homogêneo. Também foram realizados testes com o óleo de soja bruto (sem prévia transesterificação), e os resultados foram similares aos obtidos com o óleo transesterificado.

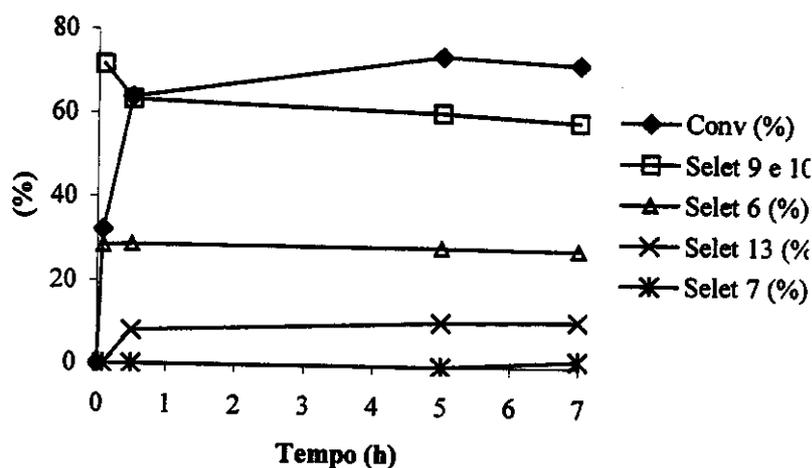
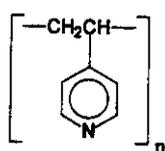


Figura 57: Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 suportado em poli(4-vinilpiridina/ 2% de DVB) com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ésteres metílicos do Óleo de Soja}/\text{Hexadecano}/ = 1/29/25/3$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Para verificar se as espécies ativas eram realmente heterogêneas, efetuou-se um teste de lixiviação com este catalisador. Neste teste, o $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{poli}(4\text{-vinilpiridina}/ 2\% \text{ de DVB})$ foi adicionado a uma solução de H_2O_2 30% e CH_2Cl_2 e mantido sob agitação. Após 1h filtrou-se o catalisador, lavou-se com CH_2Cl_2 e adicionou-se o substrato ao filtrado, prosseguindo-se a reação. A quantidade de produtos nestes testes de lixiviação foi

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

desprezível, indicando que o sistema é realmente heterogêneo. Na etapa seguinte, testou-se a estabilidade deste sistema, através da reciclagem do catalisador. Os resultados obtidos na primeira reação, e nas duas reciclagens são mostrados na Figura 58.

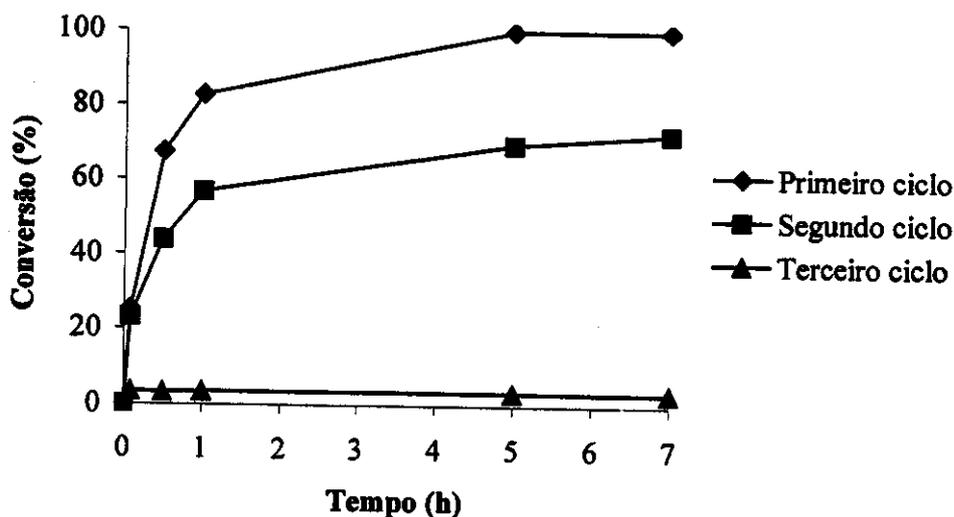


Figura 58: Reciclagem do $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{poli}(4\text{-vinilpiridina}/ 2\% \text{ de DVB})$, com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas}/\text{hexadecano} = 1/29/25/3$, $T=25^\circ\text{C}$.

A conversão dos ésteres metílicos diminui no segundo ciclo e o catalisador praticamente perde a atividade na terceira reação. Observando-se a textura do catalisador, após as três reações, observa-se que o polímero foi oxidado pelo sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, sendo degradado após cada ciclo.

Capítulo 5 - Conclusões

- O CH_3ReO_3 é ativo na epoxidação do óleo de soja.
- A adição de bases nitrogenadas aumenta a velocidade da reação e a seletividade para os epóxidos, devido à estabilização do complexo ativo *bisperoxo*, que aparece em maior concentração no meio reacional.
- É importante que na reação seja mantido um sistema bifásico no qual a espécie ativa é separada do oxidante.
- Os subprodutos majoritários são oligômeros formados pela reação entre os grupos epóxidos.
- Devido ao alto custo do catalisador a sua aplicação industrial em fase homogênea e limitada a epoxidação de compostos de elevado valor comercial.
- A heterogeneização do catalisador é possível, porém o polímero orgânico é decomposto e o número possível de ciclos reacionais é pequeno.
- Deverá ser desenvolvido um catalisador a base de rênio em um suporte inorgânico que seja mais estável.

Epoxidation of Soybean Oil Catalysed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

H. Sales,^{a,b} R. Cesquini,^a S. Sato,^b D. Mandelli^c and U. Schuchardt^a

^aInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
P.O. Box 6154, 13083-970, Campinas, SP - Brazil.

^bHenkel S/A Indústrias Químicas,
P.O. Box 050, 12300-970, Jacareí, SP - Brazil

^cInstituto de Ciências Biológicas e Química, Pontifícia Universidade Católica de Campinas,
P.O. Box 1111, 13020-904, Campinas, SP - Brazil.

The epoxidation of soybean oil with hydrogen peroxide catalysed by CH_3ReO_3 was investigated in order to evaluate the effect of nitrogen-containing bases (pyridine, 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, pyrazole and bipyridine N,N' -dioxide) on the activity and selectivity of the catalytic system.

1. INTRODUCTION

The oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide or dioxygen catalysed by transition metal complexes is an important industrial process which produces compounds with a higher added value. Epoxidised oils, especially soybean oil, are produced on an industrial scale ($\approx 10^4$ ton/year) and are used as stabilisers and plasticisers in the production of polyvinyl chloride [1]. These compounds can be prepared in the presence of CH_3ReO_3 as a catalyst. This alkylrhenium complex reacts with H_2O_2 forming the *bis-peroxo* species $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}$, which is active in the epoxidation of olefins [2]. The current industrial process for the production of epoxidised olefins is via percarboxylic acid, which is a slow reaction, producing acids as side products.

The epoxidation catalysed by CH_3ReO_3 (A) shows a much higher reaction rate and can be carried out at room temperature, reducing the amount of side products. (A) reacts with two H_2O_2 molecules to form (C), which is the catalytically active intermediate for the epoxidation of alkenes, as shown in Figure 1 [2]. (C) transfers one oxygen atom to the alkene, forming the epoxide and regenerating (B).

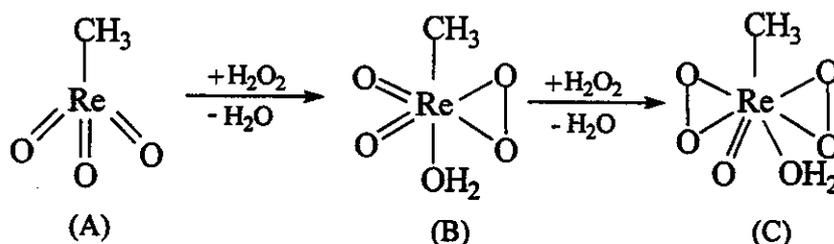


Fig. 1. Formation of *peroxo* and *bis-peroxo* species from CH_3ReO_3 and H_2O_2 [2].

A serious problem in these processes is the acid catalysed ring-opening reaction of the formed epoxide [3]. Recently, Sharpless and co-workers have reported that the addition of pyridine derivatives in a biphasic system (solvent/water) suppresses the ring-opening reaction, with no effect on the reaction rate [4]. Pyridine stabilizes the $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system and increases the generation of the *peroxorhenium* species. The base coordinated to the *bis-peroxorhenium* complex seems to be also responsible for the acceleration of the epoxidation reaction. The basicity of pyridine also lowers the activity of hydronium ions in the reaction medium, reducing the rate of epoxide ring opening [5,6]. A large excess of pyridine is required to maintain the catalytic activity due to the rapid oxidation of pyridine to pyridine *N*-oxide, in the presence of CH_3ReO_3 . Pyridine *N*-oxide also forms a highly selective, but less active co-catalyst with $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. The presence of the aqueous phase ensures high epoxidation activities, due to the rapid and efficient removal of the pyridine *N*-oxide [6] from the organic media, avoiding its contact with the catalyst.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Aqueous hydrogen peroxide (30 wt.%), dichloromethane, and the nitrogen-containing bases (pyridine, 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, and pyrazole) were used without further purification. The bipyridine *N,N'*-dioxide was prepared by a procedure described in the literature [7]. Soybean oil was obtained from Henkel S.A Industrias Químicas. CH_3ReO_3 was prepared as described in the literature [3].

2.2. Epoxidation reactions

In the epoxidation reactions, soybean oil (5.0 g, 24,4 mmol of double bonds), CH_3ReO_3 (25 mg, 0.1 mmol), nitrogen-containing base (2.4 mmol), H_2O_2 30% (3.3 g, 29.1 mmol) and hexadecane (0.65 g, 2.9 mmol, internal standard) were added to 10 mL of CH_2Cl_2 . The mixture was kept at 25°C under magnetic stirring for 7 h. The reaction was quenched by adding a catalytic amount of MnO_2 to decompose any remaining H_2O_2 and a stoichiometric amount of anhydrous MgSO_4 to remove the formed water. The suspension was then filtered and submitted to transesterification with methanol, following a procedure described in the literature [8]. The methyl esters obtained were quantified by gas chromatography.

2.3. Product characterisation

The yields of the epoxidation products were determined by GC, using a Hewlett-Packard gas chromatograph (Hewlett-Packard 5890 II) equipped with a split/splitless injector, flame ionization detector and fitted with a Ultra II HP-5 column (Hewlett-Packard). External standard calculations were applied to obtain the response factor of the epoxidized soybean oil methyl ester products.

The structures of the products were determined by GC/mass spectrometry (Hewlett-Packard 5970) and by comparison of their retention times with those of authentic samples, which were obtained in a large scale epoxidation experiment via peracids, and isolated using column chromatography. These authentic samples were analysed by ^1H NMR and ^{13}C NMR, IR and GC-MS.

The ^{13}C and ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker AM 300 spectrometer at 300 MHz, using CDCl_3 as the solvent. Infrared spectra were obtained on a Perkin-Elmer 1600 FTIR M-80 Specord spectrometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The typical fatty acid composition of soybean oil is shown in Figure 2.

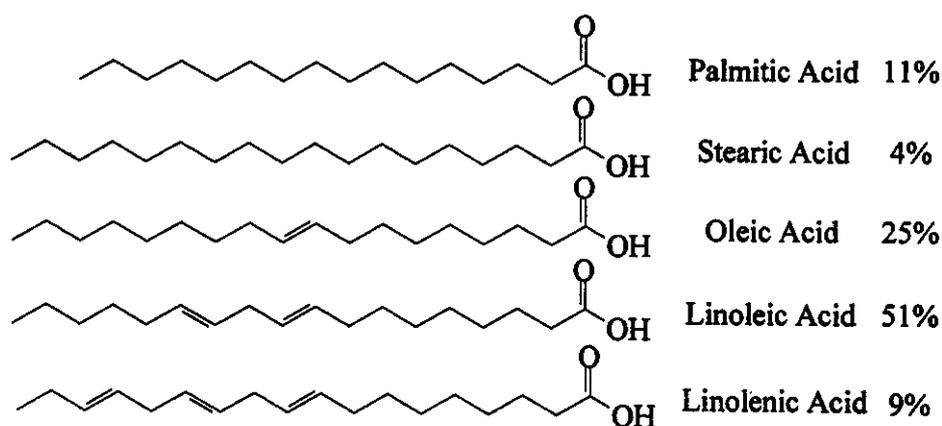


Fig. 2: Typical fatty acid components of soybean oil

The principal products obtained in the epoxidation of soybean oil using $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (after transesterification) are shown in Figure 3.

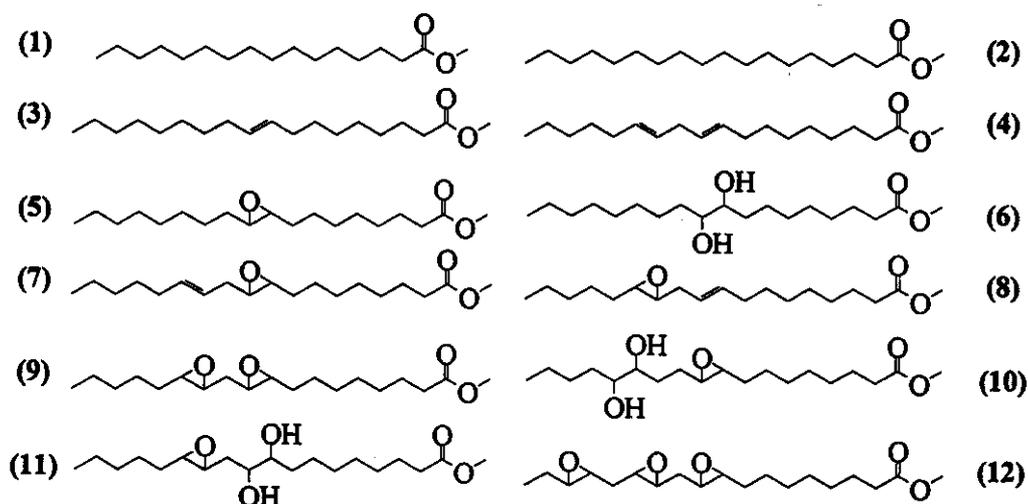


Fig. 3: Principal products obtained in the epoxidation of soybean oil.

Oleic, linoleic and linolenic esters present in the soybean oil are thus converted to mono-, di-, tri-epoxides and their respective diols. A typical chromatogram obtained for the epoxidised soybean oil after transesterification with methanol is shown in Figure 4.

The epoxidation of olefins with CH_3ReO_3 is a stereospecific (*cis*) addition. Since the starting olefin (unsaturated vegetable oil) is a *cis* isomer, the resulting epoxide will be *cis* as well. The *bis-peroxo* complex can be coordinated on both sides of the double bond. Thus, oleic esters give two enantiomeric epoxystearates, which appear as a single peak, corresponding to the racemic mixture (5). Linoleate gives two (9) diastereoisomeric

racemates. The diastereoisomeric racemates are not necessarily formed in equal amounts [9]. The racemic mixtures from the linolenate epoxide (12), were not detected by gas chromatography. These epoxides react, giving oligomers detected by GPC (gel permeation chromatography).

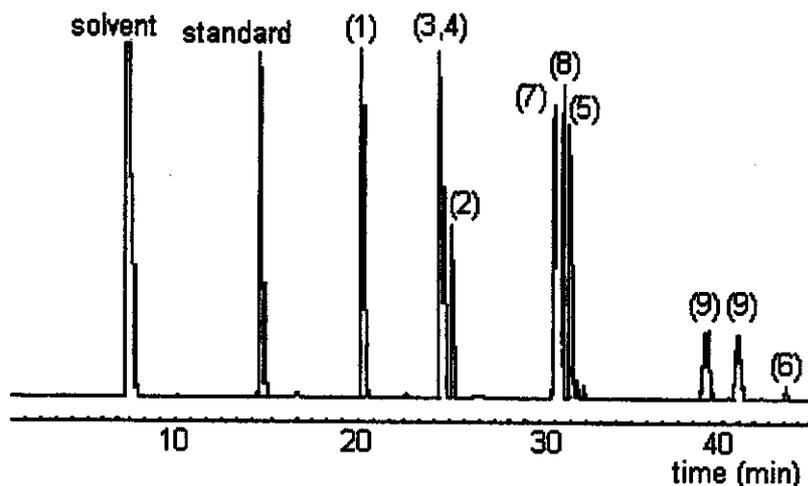


Fig. 4. Chromatogram of methyl esters of epoxidised soybean oil.

3.1 Epoxidation of soybean oil in the presence of pyridine.

The results for the epoxidation reaction of soybean oil with $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in the absence and presence of pyridine are shown in figure 5 and 6.

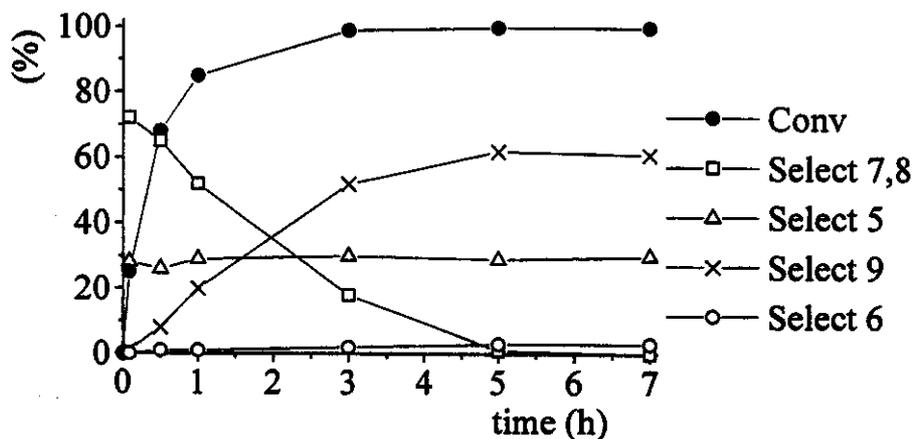


Fig. 5: Epoxidation of soybean oil without pyridine. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{double bonds}/\text{hexadecane} = 1/291/244/46$

The addition of pyridine causes an increase in the reaction rate. The reaction is practically finished after 60min, while it takes 300min in the absence of pyridine. The monoepoxide intermediates (7) and (8) react faster, forming the diepoxides (9) in a shorter reaction time. In the absence of base, 0.3 mol of the diol (6) was produced, and no diol (6)

was produced in the presence of pyridine. This Lewis base accelerates the generation of the *bis-peroxorhenium* species, which coordinates to the olefin. The acceleration of the epoxidation reaction is explained by its higher concentration with the presence of pyridine [5].

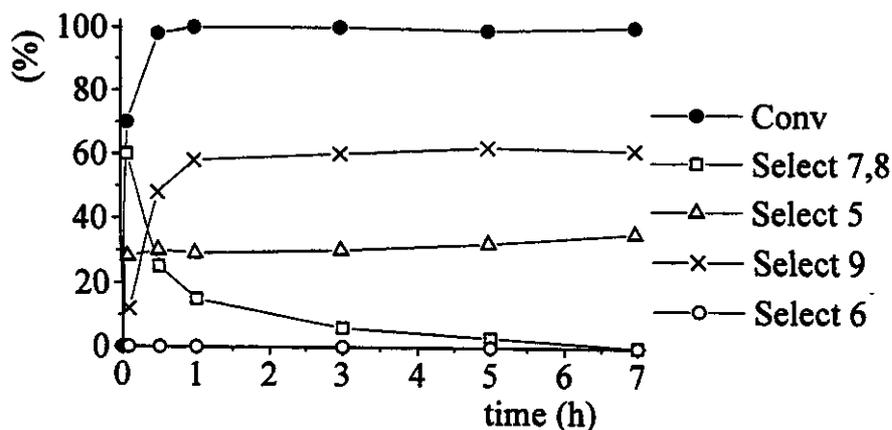


Fig. 6: Epoxidation of soybean oil with pyridine. $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{double bonds}/\text{hexadecane}/\text{pyridine} = 1/291/244/46/24$

3.2 Epoxidation of soybean oil in the presence of other bases.

We have compared the effect of pyridine, 4-, 3- and 2-picoline, pyrazol and bipyridine *N,N'*-dioxide in the epoxidation of soybean oil with $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. The results are shown in Figure 7.

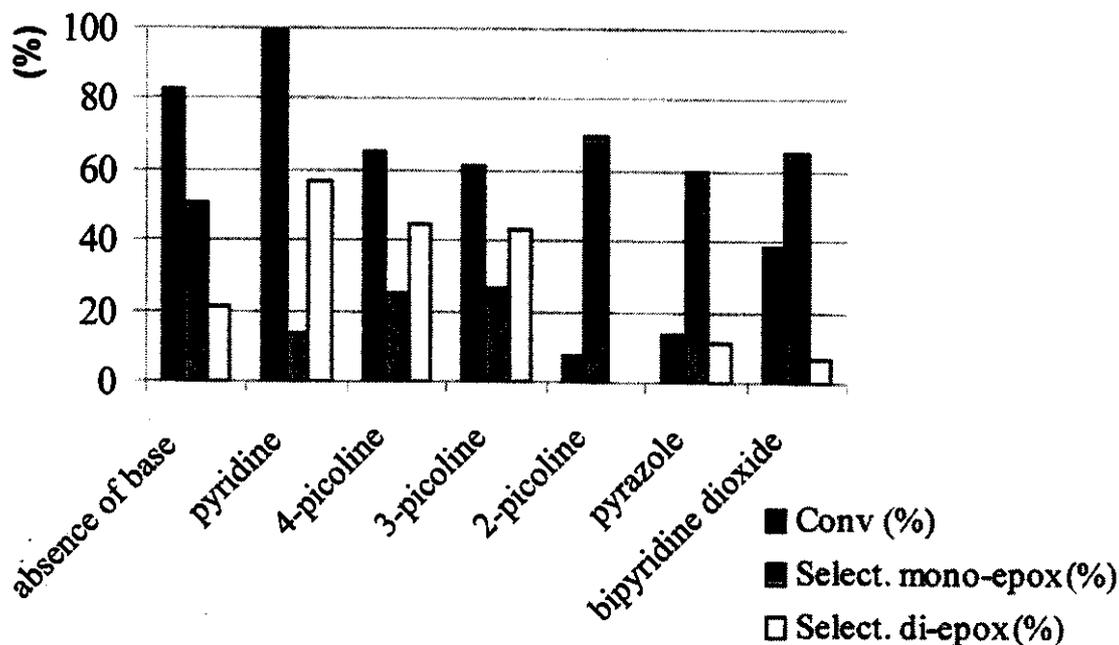


Fig.7. Effect of the addition of bases in the epoxidation of soybean oil after 60 min.

The addition of bases normally increased both conversion and selectivity for the di-epoxide (9). This effect was more pronounced for pyridine, showing that the intrinsic basicity of the base was not proportional to the yield of the products, since 3- and 4-picoline have a higher pK_b. The bases also prevented the formation of the diol (6). The addition of 2-picoline reduced the activity of the catalyst, giving a 5% yield to the mono-epoxide after 60 min, which is probably due to the steric hindrance of the active site caused by the methyl group at the *ortho* position. A similar result was described by Sharpless in the epoxidation of cyclooctene [4].

The reactions carried out with bipyridine dioxide and pyrazole showed low conversions (approx. 40 and 18%, respectively). According to the literature [7,10], these bases increase the activity of the catalyst and the selectivity for the epoxide in the epoxidation of α -olefins and styrene, respectively, but were rather inactive when soybean oil was used as the substrate.

4. CONCLUSIONS

We have found that CH₃ReO₃/H₂O₂ is an active catalytic system for the epoxidation of soybean oil. The activity of this system can be increased by the addition of nitrogen-containing bases, which also prevent the formation of diols, thus increasing the yield of the desired epoxides. Pyridine proved to be the most efficient co-catalyst, whereas typically efficient bases such as pyrazole and bipyridine *N,N'*-dioxide are not active. 2-picoline poisons the catalyst due to steric hindrance of the active site.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by Henkel S.A. Industrias Químicas, FAPESP and CNPq. The authors are grateful to Dr. Ricardo Sercheli and Ir. Michiel van Vliet for helpful discussions.

REFERENCES:

1. F.D. Gustone, J. Am. Oil Chem. Soc., 70 (1993) 1139.
2. A.M. al-Ajlouni and J.H. Espenson, J. Org. Chem., 61 (1996) 3969.
3. W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch and W. Scherer, J. Mol. Catal., 86 (1994) 243.
4. J. Rudolph, K.R. Reddy, J.P. Chiang and K.B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 6189.
5. W. Wang and J.H. Espenson, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 11335.
6. W.A. Herrmann, H. Ding, R.M. Kratzer, F.E. Kühn, J.J. Haider and R.W. Fischer, J. Organomet. Chem. 549 (1997) 319.
7. M. Nakajima, Y. Sasaki, H. Iwamoto and S. Hashimoto, Tetrahedron Lett., 39 (1998) 87.
8. Ü. Schuchardt and O.C. Lopes, J. Am. Oil Chem. Soc., 65 (1988) 1940.
9. L.T. Han, J. Am. Oil Chem. Soc., 71 (1994) 669.
10. W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, H. Ding, W.R. Thiel and H. Glas, J. Org. Chem., 555 (1998) 293.

Epoxidação de Óleo de Soja Catalisada por CH_3ReO_3 Heterogeneizado em Polímeros Orgânicos.

Henrique Sales^a, Dalmo Mandelli^b, Renato Cesquini^c, Setsuo Sato^a e Ulf Schuchardt^c

^aCognis Brasil Ltda, Jacareí-SP, Brasil, ^bPontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas-SP, Brasil, ^cInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970.

ulf@iqm.unicamp.br

palavras-chave: epoxidação, óleo de soja, metiltrioxorênio heterogeneizado.

Introdução

Nos últimos anos tem aumentado a preocupação sobre o esgotamento das reservas mundiais de petróleo. Os óleos vegetais epoxidados podem ser utilizados para obtenção de alguns produtos que normalmente são obtidos através de insumos petroquímicos. A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado na indústria para a obtenção de epóxidos [i]. Um método alternativo é através da epoxidação catalítica de olefinas com hidroperóxidos, utilizando metais como Re[ii], W [iii] ou Mn [iv]. Atualmente, tem crescido o número de trabalhos envolvendo complexos de rênio como catalisador na oxidação de compostos orgânicos. O CH_3ReO_3 é o mais ativo deles, sendo utilizado nas oxidações de olefinas [v,vi], fenóis e anisóis [vii,viii], derivados de piridina [ii], álcoois e alcanos [ix,x].

Na Figura 1 são mostrados os complexos *peroxo* formados na reação entre CH_3ReO_3 e H_2O_2 . O catalisador reage inicialmente com uma molécula de peróxido de hidrogênio, formando um complexo *peroxo*. Com mais um equivalente de H_2O_2 , observa-se a formação do complexo *diperoxo*, cuja estrutura foi caracterizada por difração de raios-X [xi]. Esta espécie é considerada como sendo ativa nas reações de oxidação. Espenson *et al* [xii] realizou estudos cinéticos e caracterizou estas duas espécies, calculando para as mesmas as suas respectivas constantes de velocidade de reação.

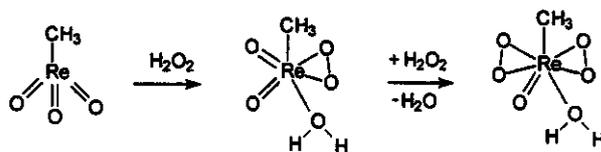


Figura 1: Complexos *peroxo* e *diperoxo* formados na reação entre CH_3ReO_3 e H_2O_2 [xi]

A heterogeneização do CH_3ReO_3 facilitaria sua aplicação industrial, visto que o catalisador poderia ser facilmente separado e recuperado ao término da reação, permitindo a obtenção de uma maior quantidade de produtos oxidados por mol de catalisador. Alguns polímeros foram utilizados por Herrmann *et al* [xiii] como suporte para o CH_3ReO_3 e utilizados em reações de epoxidação. Os catalisadores obtidos, bem como o método de síntese foram patenteados, mas os resultados descritos na patente não são muito claros. Neste trabalho, estudou-se a epoxidação de ésteres metílicos do óleo de soja com H_2O_2 , catalisada por CH_3ReO_3 homogêneo e heterogeneizado em polímeros orgânicos, avaliando-

se a atividade catalítica e a estabilidade dos catalisadores heterogêneos com relação à lixiviação.

Experimental

Heterogeneização do CH_3ReO_3 em Polímeros Orgânicos

O CH_3ReO_3 foi preparado seguindo-se o procedimento descrito na literatura [xiv]. A heterogeneização foi feita em um balão de 50mL ao qual foi adicionado 0,8g (3,2mmol) de CH_3ReO_3 , 9,2g de polímero e 20,0mL de tetrahidrofurano (THF). O sistema foi mantido a temperatura ambiente por 20h, filtrado e o sólido posteriormente lavado várias vezes com THF. Foram utilizados os seguintes polímeros; *nylon 6*, *nylon 6,6*, poli(4-vinilpiridina) e poli(N-vinilpirolidona).

Epoxidação de Óleo de Soja

Em um balão de 30 mL, foram adicionados 5,0g (24,4mmol, referente ao número de mol de ligações duplas) de óleo de soja transesterificado, 0,65g (2,9mmol) de hexadecano como padrão interno para cromatografia a gás, 10mL de CH_2Cl_2 , 25mg (0,1mmol) de CH_3ReO_3 ou 3,2g do CH_3ReO_3 /polímero e 3,30g (29,1mmol) de H_2O_2 30%. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a temperatura ambiente, em banho termostatizado por até 7h, colhendo-se alíquotas em diferentes tempos de reação e adicionando-se às mesmas MnO_2 , para decompor a H_2O_2 e interromper a reação. Os produtos foram quantificados por cromatografia a gás (CG), utilizando-se um detector por ionização em chamas e uma coluna capilar Ultra HP-5. Uma mistura padrão dos epóxidos foi produzida por epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja via perácido, e separada em coluna de SiO_2 , utilizando uma mistura de acetato de etila e hexano como solvente. Os principais produtos foram isolados e caracterizados por RMN, CG-EM e IV. Estes produtos foram utilizados na obtenção das curvas de calibração para análise por CG.

A mistura dos ésteres metílicos do óleo de soja utilizado continha a seguinte composição: 11% palmitato de metila, 4% estearato de metila, 25% oleato de metila, 51% linoleato de metila e 9% de linolenato de metila.

Teste de Lixiviação para o CH_3ReO_3 Suportado nos Polímeros Orgânicos

Os testes de lixiviação foram feitos mantendo-se sob agitação uma mistura de 3,2g do CH_3ReO_3 -polímero, 3,30g (29,1mmol) de H_2O_2 30% e 10mL de CH_2Cl_2 . Após 1h o sistema foi filtrado, adicionando-se à fase líquida, 5,0g (24,4mmol) de óleo de soja e 0,65g (2,9mmol) de hexadecano. Este sistema foi mantido a temperatura ambiente, retirando-se alíquotas para análise por cromatografia a gás.

Resultados e Discussão

Neste trabalho utilizou-se óleo soja, transesterificado com metanol, na presença de guanidina como catalisador [xv]. Os principais produtos obtidos na epoxidação destes ésteres metílicos são os epóxidos e dióis, mostrados na Figura 2. O diepóxido (8) corresponde a uma mistura de quatro diastereoisômeros, que aparecem como dois picos

no cromatograma. O tripóxido (11) possui oito diastereoisômeros, sendo observado apenas três picos no cromatograma. Os produtos de principal interesse para a indústria são estes dipóxidos e triepóxidos, que podem ser utilizados como plastificante para PVC [i].

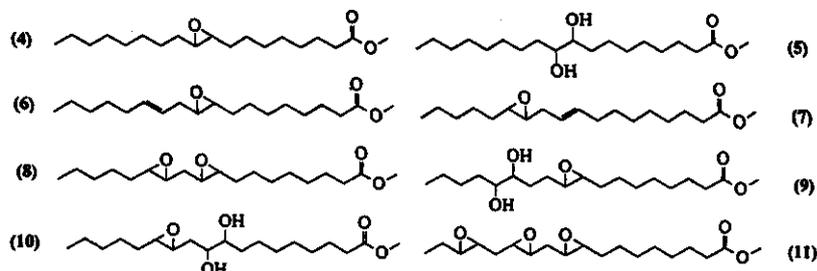


Figura 2: Principais produtos obtidos da epoxidação do óleo de soja.

Primeiramente, foi testado o CH_3ReO_3 na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja. Nas condições de reação, este catalisador é solúvel no meio reacional. Após a adição de H_2O_2 , observou-se a formação de um complexo de coloração amarela, típica do complexo *bis-peroxo* (Figura 1), também solúvel no sistema. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.

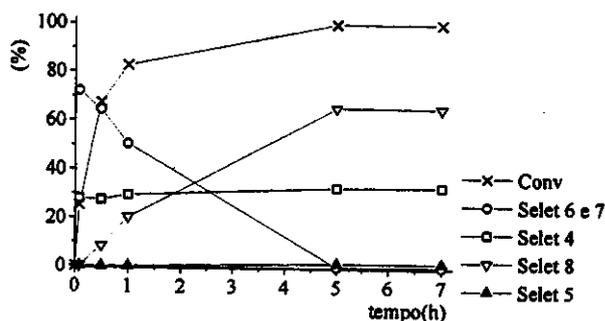
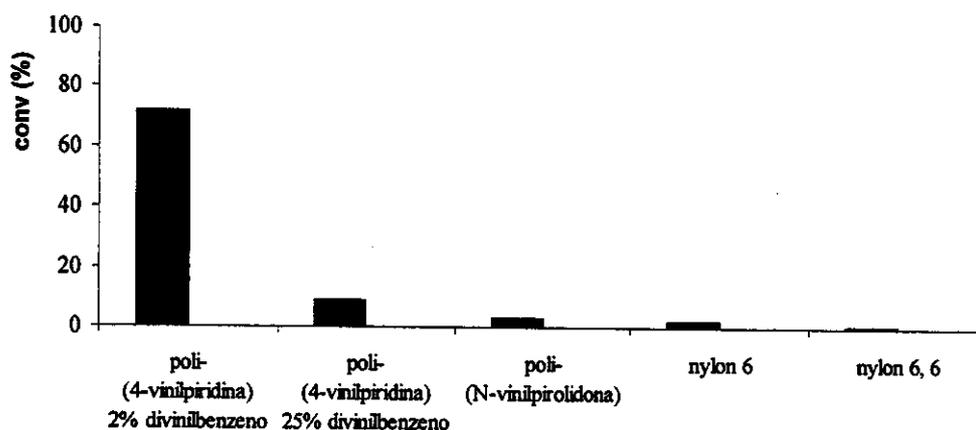


Figura 3: Epoxidação do éster metílico do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 homogêneo, com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ligações duplas/hexadecano} = 1/293/243/29$, $T=25^\circ\text{C}$

Após 60 minutos, observou-se 83% de conversão dos ésteres, e uma seletividade de 20% para os diepóxidos (8) e 50% para os monoepóxidos (6) e (7), provenientes do linoleato de metila. Também observou-se 27% de seletividade para o monoepóxido (4), obtido da epoxidação do oleato de metila. Após 5h de reação, os monoepóxidos foram completamente convertidos para os diepóxidos. O balanço de massa desta reação foi de 92%, indicando que 8% do material foi convertido em oligômeros, que não são detectáveis por cromatografia a gás.

Na etapa seguinte este catalisador foi heterogeneizado em polímeros orgânicos, e sua atividade foi avaliada na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja. Nestas reações, utilizou-se uma razão ligações duplas/Re de 59, colhendo-se uma alíquota após 7h de reação. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4. Dos polímeros estudados, a poli(4-vinilpiridina) apresentou melhores resultados. Foram feitos testes deste polímero com dois graus de reticulação: 2% e 25% de divinilbenzeno e os melhores resultados foram obtidos com o menor grau de reticulação, obtendo-se uma conversão de 70% após 7h. A poli(4-vinilpiridina) reticulada com 25% de divinilbenzeno levou a uma conversão de 9%. Este material se apresentava na forma de grânulos com tamanho bem maior do que o polímero menos reticulado, o que provavelmente dificultava o acesso do substrato ao sítio



ativo do catalisador. Os demais suportes, *nylon 6*, **Figura 4:** Epoxidação do éster metílico do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 /polímero, com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /ligações duplas/hexadecano = 1/29/25/3, $t=7\text{h}$, $T=25^\circ\text{C}$.

nylon 6,6 e poli(N-vinilpirolidona) apresentaram valores de conversão muito baixos e não se mostraram adequados para a heterogeneização.

Visto que o CH_3ReO_3 /poli(4-vinilpiridina) 2% de divinilbenzeno foi o melhor catalisador, efetuou-se um estudo de sua atividade na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja, em função do tempo. Os resultados obtidos, são mostrados na Figura 5. Mesmo utilizando uma razão ligações duplas/Re menor, a atividade do sistema é menor, quando comparado ao sistema homogêneo. Após 60 min, observou-se uma conversão de 70%, e uma seletividade de 9% para os diepóxidos (8), 60% para os monoepóxidos (6) e (7) e 28% para o monoepóxido (4). A diminuição na atividade fica evidenciada pela presença dos monoepóxidos (6) e (7) após 5h de reação, os quais foram completamente transformados nos diepóxidos, com o sistema homogêneo. Também foram realizados testes com o óleo de soja bruto (sem prévia transesterificação), e os resultados foram similares aos obtidos com o óleo pré-transesterificado.

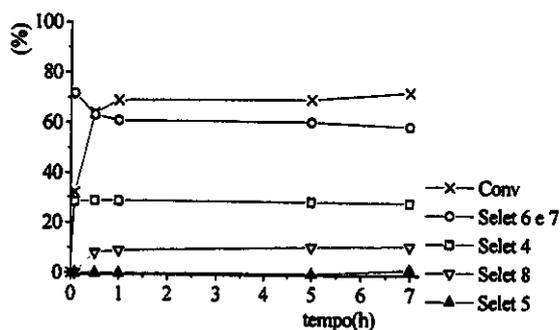


Figura 5: Epoxidação do éster metílico do óleo de soja, catalisada por CH_3ReO_3 /poli(4-vinilpiridina) 2% de divinilbenzeno, com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /ligações duplas/hexadecano = 1/29/25/3, $T=25^\circ\text{C}$.

Para verificar se as espécies ativas eram realmente heterogêneas, efetuou-se um teste de lixiviação com o CH_3ReO_3 /poli(4-vinilpiridina) 2% de divinilbenzeno. Neste teste, o catalisador foi adicionado a uma solução de H_2O_2 30% e CH_2Cl_2 e mantido sob agitação. Após 1h filtrou-se e adicionou-se o substrato ao filtrado, prosseguindo-se a reação. A quantidade de produtos nestes testes de lixiviação foi desprezível, indicando que o sistema é realmente heterogêneo. Na etapa seguinte, testou-se a estabilidade deste sistema, através da reciclagem do catalisador. Os resultados obtidos na primeira reação, e nas duas reciclagens são mostrados na Figura 6.

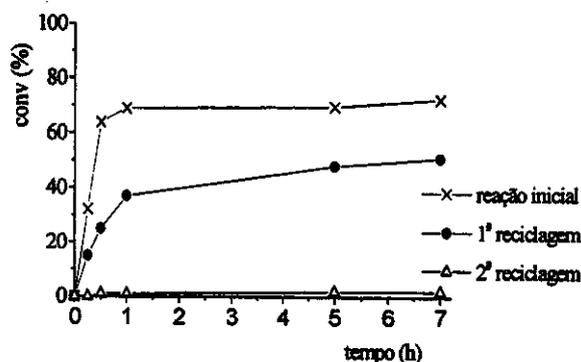


Figura 6: Reciclagem do CH_3ReO_3 /poli(4-vinilpiridina) 2% de divinilbenzeno, com H_2O_2 (30%, aquosa). $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /ligações duplas/hexadecano = 1/29/25/3, $T=25^\circ\text{C}$.

A conversão dos ésteres metílicos diminui no segundo ciclo e o catalisador praticamente perde a atividade na terceira reação. Observando-se a textura do catalisador após as três reações, observa-se que o polímero também foi oxidado pelo sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, sendo degradado após cada ciclo.

Conclusão

O sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é ativo para a epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja. O CH_3ReO_3 foi heterogeneizado em vários polímeros orgânicos, mas os melhores resultados foram obtidos com a poli(4-vinilpiridina) reticulada com 2% de

divinilbenzeno. O catalisador obtido com este polímero é estável com relação a lixiviação, contudo após duas reações perde a atividade, devido à oxidação do polímero pelo sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

-
- [i] F. D. Gustone, *J. AM. Oil, Chem. Soc.*, 70 (1993) 1139.
[ii] C. Copéret, H. Adolfson, J. P. Chiang, A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *Chem. Comm.*, (1998) 761.
[iii] C. Venturello and R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 1553.
[iv] D.E. De Vos, B.F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao and P.A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1998) 3221.
[v] W.A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch e W. J. Scherer, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 243.
[vi] W. Adam, e C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 533.
[vii] E. I. Karasevich, A. V. Nikitin e V. L. Rubailo, *Kinetikai Catal.*, 35 (1994) 878.
[viii] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin e C. R. Saha-Möller, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 8281.
[ix] R.W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, e J.T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 6415.
[x] U. Schuchardt, D. Mandelli, e G.B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996) 6487.
[xi] Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Scherer, W. e Rauch, M. U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32(1993)1157
[xii] A.M. Al-Ajlouni, e J.H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9243.
[xiii].W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, R. W Fischer, .US Pat. 75,155,247, 1992.
[xiv] W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch e W. Scherer, *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 243.
[xv] U. Schuchardt e O. C. Lopes, PI BR 82 02.429; 1984.

FAPESP/CNPq/Cognis Brasil Ltda.