

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JÚLIA LACERDA COUTO

**OBTENÇÃO DE PRECURSORES PARA DETERGENTES E POLÍMEROS VIA  
METÁTESE COM ÓLEOS VEGETAIS.**

PORTO ALEGRE, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JÚLIA LACERDA COUTO

**OBTENÇÃO DE PRECURSORES PARA DETERGENTES E POLÍMEROS VIA  
METÁTESE COM ÓLEOS VEGETAIS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker  
Orientador

PORTO ALEGRE, 2014

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, por todo carinho e compreensão. As minha irmãs, Dinda, Dindo, pai e especialmente a minha avó Hélia e minha mãe Sonia que são meus exemplos de força e coragem e que sempre me disseram para seguir em frente apesar das pedras e tropeços pelo caminho. À minha amada sobrinha Maria Clara que fez dos meus dias muito mais coloridos e que me faz crer em mundo melhor e à pequena Cloé por reavivar esse sentimento. Amo muito vocês.

Agradeço ao Professor Henri Schrekker pela confiança em mim depositada para o desenvolvimento desse trabalho pela orientação e pelos ensinamentos passados.

Agradeço aos colegas e ex-colegas de iniciação científica, Flávia, Giulia, Henrique, Giovane, Aline e Arthur, pelas boas risadas e momentos de descontração.

Agradeço aos demais integrantes do Laboratório E206A, Yuri, Lili, Balaji e em especial ao Leonildo, por todos ensinamentos passados e pela grande ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço as minhas amigas, Mariana, Kenia, Juliana, Geise e Mislaine obrigada pelos bons momentos que passamos juntas e que me ajudaram a aliviar a tensão.

Agradeço aos professores e professoras do Instituto de Química da UFRGS pela dedicação e ensinamentos passados.

Agradeço aos técnicos e técnicas do Instituto Química pelos esforços que dedicam para manter o bom funcionamento das disciplinas.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

## RESUMO

Esse projeto tecnológico tem por objetivo a proposta de uma rota para obtenção de precursores para monômeros e detergentes através da metátese cruzada de óleos vegetais com ácido maleico. Para demonstrar que é possível a utilização de tal rota realizou-se em laboratório reações de metátese do produto da transesterificação do óleo de oliva com ácido maleico, utilizando como catalisador o complexo de rutênio **G2**. As reações foram realizadas variando a razão molar ácido maleico:éster metílico do óleo oliva:**G2**, na temperatura de 50 °C, utilizando tetraidrofurano como solvente, sob atmosfera inerte de argônio, com duração de 4h. As razões molares utilizadas foram: 800:200:1, 200:200:1, 400:400:1 e 4000:4000:1. Durante as reações foram coletadas alíquotas, que foram derivatizadas e analisadas por técnica de Cromatografia Gasosa (GC). A última alíquota de cada reação foi analisada por técnica de Ressonância Magnética Nuclear de próton. Para avaliar a conversão das reações tomou-se como padrão a razão entre os ésters que compõem o FAME do óleo de oliva, oleato de metila e palmitoleato de metila. Em todas as reações se obteve conversão acima de 99%, exceto na reação com razão molar 4000:4000:1, na qual foi obtida uma conversão de 70%. Os resultados foram comparados com ensaios descritos na literatura, que foram realizados em semelhantes condições. A comparação mostrou que os resultados aqui apresentados são melhores que os relatos por outros grupos de pesquisa.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de glicerol e representação genérica de mono, di e triglicerídeo.....	11
Figura 2. Alguns catalisadores de rutênio.....	16
Figura 3 - Faturamento líquido estimado da Indústria Brasileira no ano de 2009.....	18
Figura 4. Estrutura de um alquilbenzeno linear (LAB) e de um alquilbenzeno ramificado (BAB).....	19
Figura 5. Ácido sebácico e ácido adípico.....	21
Figura 6. Cromatograma FAME do óleo de oliva.....	30
Figura 7. Espectro RMN- <sup>1</sup> H do FAME do óleo de oliva.....	30
Figura 8. Cromatograma da reação com razão molar 200:200:1 (0,5 mol% de catalisador), no tempo de 5 minutos.....	31
Figura 9. Cromatograma da reação com razão molar 200:200:1 (0,5 mol% de catalisador), no tempo de 15 minutos.....	31
Figura 10. Espectro do RMN- <sup>1</sup> H da última alíquota da reação com razão molar 200:200:1 (0,5 mol% de catalisador).....	33
Figura 11. Conversão de ácido oleico em função do tempo.....	35
Figura 12. Metátese cruzada de oleato de metila com dimetil maleato catalisada por <b>HG2</b> . Condições: Oleato de metila:dimetil maleato: <b>HG2</b> = 500:2000:1 (0,2 mol% de <b>HG2</b> ); em 5 mL de C <sub>8</sub> Mim MTf <sub>2</sub> ; 50 °C; sob Ar.....	36
Figura 13. Espectro RMN <sup>1</sup> H do FAME do óleo de oliva com os sinais assinalados para uso no calculo da massa molecular.....	40

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Potencial da metátese na transformação dos óleos vegetais.....	9
Esquema 2. Classes de reações de metátese de olefinas.....	13
Esquema 3. Mecanismo de metátese de olefina.....	13
Esquema 4. Metátese intra (a) e intermolecular (b) de triglicerídeos.....	14
Esquema 5. Etenólise de oleato de metila.....	14
Esquema 6. Oxidação de furfural a ácido maleico	17
Esquema 7. Rota para obtenção dos precursores para detergentes e polímeros.....	24
Esquema 8. Diagrama da rota para obtenção dos precursores para detergentes e polímeros.....	24
Esquema 9. Metátese do oleato de metila com ácido maleico.....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ADMET:** Metátese de dienos acíclicos (do inglês: *Acyclic Diene Metathesis*)

**AM:** Ácido maleico

**BAB:** Alquilbenzeno ramificado (do inglês: *Branched Alkylbenzene*)

**Cat:** Catalisador

**CM:** Metátese Cruzada (do inglês: *Cross Metathesis*)

**FAME:** Éster metílico de ácido graxo (do inglês: *Fatty Acid Methyl Ester*)

**LAB:** Alquilbenzeno linear (do inglês: *Linear Alkylbenzene*)

**RDC:** Resolução da Diretoria Colegiada

**ROMP:** Polimerização via metátese de abertura de ciclo (do inglês: *Ring Opening Metathesis Polymerization*)

**RCM:** Metátese de fechamento de ciclo (do inglês: *Ring Closing Metathesis*)

**ROCM:** Polimerização via metátese de abertura de ciclo e metátese cruzada (do inglês: *Ring Opening-Cross Metathesis*)

**RPM:** Rotações por minuto

**SHOP:** *Shell Higher Olefin Process*

**THF:** Tetraidrofurano

## SUMÁRIO

<b>1. APRESENTAÇÃO</b> .....	8
<b>2. ESTADO DE ARTE</b> .....	10
2.1. ÓLEOS VEGETAIS.....	10
2.1.1. <b>Propriedades químicas dos óleos vegetais</b> .....	12
2.2. METÁTESE DE OLEFINAS.....	12
2.2.1. <b>Catalisadores de Metátese</b> .....	14
2.3. ÁCIDO MALEICO .....	16
<b>3. SITUAÇÃO ATUAL</b> .....	18
3.1. PRECURSORES PARA DETERGENTES .....	18
3.2. PRECURSORES PARA POLÍMEROS .....	20
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	22
<b>5. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b> .....	23
<b>6. METODOLOGIA</b> .....	25
6.1. MATERIAIS .....	25
6.2. TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA E PURIFICAÇÃO DO PRODUTO .....	25
6.3. REAÇÕES DE METÁTESE DO FAME DO ÓLEO DE OLIVA COM ÁCIDO MALEICO .....	26
6.3.1. <b>Derivatização das alíquotas</b> .....	27
6.4. CARACTERIZAÇÃO.....	27
6.4.1. <b>Resonância Magnética Nuclear</b> .....	27
6.4.2. <b>Cromatografia Gasosa</b> .....	28
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
7.1. CONVERSÃO DO OLEATO DE METILA .....	29
7.2. CUSTO DOS REAGENTES.....	36
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	37
<b>9. REFERÊNCIAS</b> .....	38
<b>ANEXO A</b> .....	40



## 1. APRESENTAÇÃO

O petróleo é a base da indústria petroquímica, que é responsável por uma alta gama de materiais e da qual a economia mundial é intrinsecamente dependente. É a fonte para combustíveis e insumos para fertilizantes, plásticos, fibras, tintas, corantes, elastômeros, adesivos, solventes, tensoativos, gases industriais, detergentes, inseticidas, fungicidas, herbicidas, pesticidas, explosivos, produtos farmacêuticos, e outros. Devido à futura escassez do petróleo e aos prejuízos ambientais decorrentes da sua exploração e do processamento, cresce a cada dia a busca por uma estratégia para garantir a eficiência energética e a qualidade de vida. O uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem cada vez mais despertado o interesse da sociedade como um recurso de grande potencial no futuro. O setor energético já vem explorando os recursos renováveis para obtenção de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel.

Atualmente muitos produtos que são obtidos de matérias-primas renováveis não possuem potencial para competir com produtos provenientes da indústria petroquímica, pois possuem maior custo associado a obtenção e processamento, o que exige o desenvolvimento de processos competitivos, que tornem o custo dos produtos provenientes de matérias-primas renováveis mais próximos dos derivados fósseis. Em compensação ao maior custo da matéria-prima os materiais derivados de fontes renováveis trazem, associados a eles um novo valor, pois além de promoverem um desenvolvimento sustentável, minimizam impactos ambientais, por possuírem um ciclo fechado de carbono. Dentro desse contexto tem-se o conceito de biorrefinarias, que visa a utilização de biomassa como fonte para a produção das matérias-primas que são obtidas em refinarias tradicionais.

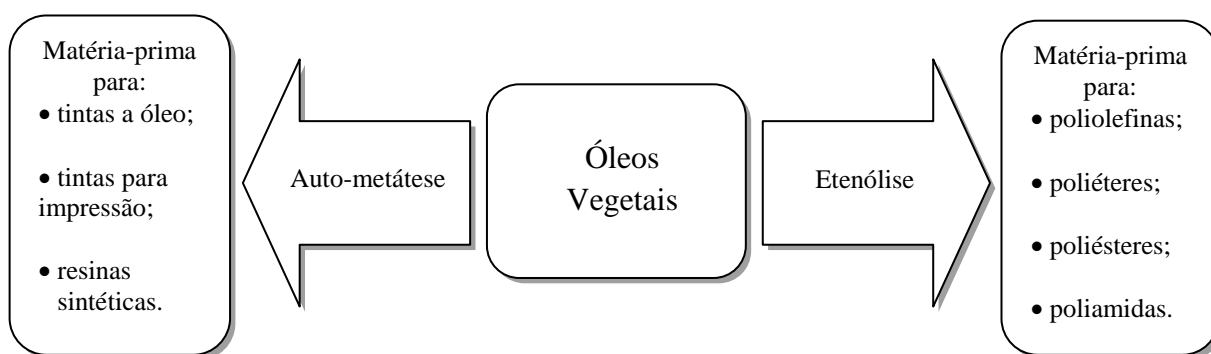
Dentre as matérias-primas mais largamente utilizadas atualmente na indústria química, com aplicações que incluem combustíveis, estão os óleos vegetais, polissacarídeos (principalmente celulose e amido), açúcares, madeiras, entre outros. Óleos vegetais são considerados as mais importantes matérias-primas renováveis da indústria química e são altamente utilizados como material de partida para surfactantes, cosméticos e lubrificantes.

Tomando os mesmos ideais para a o desenvolvimento das biorrefinarias, para a utilização de óleos vegetais em processo catalíticos é necessário um processo que seja tolerante a grupos funcionais. Nesse contexto tem-se a metátese de olefinas, que é uma

importante reação catalítica na síntese orgânica, na qual olefinas são convertidas em novos produtos através da ruptura e reformação das duplas ligações C-C.

A metátese de óleos vegetais pode ser classificada em duas categorias, a auto-metátese, quando a reação ocorre entre duas moléculas de triglicerídeo, e a metátese cruzada, quando a reação ocorre entre um cadeia de ácido graxo e uma diferente molécula insaturada, como por exemplo a etenólise, que é quando a reação ocorre entre uma cadeia insaturada e etileno.

Esquema 1. Potencial da metátese na transformação dos óleos vegetais.



## 2. ESTADO DE ARTE

### 2.1. ÓLEOS VEGETAIS

Segundo a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 270, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA, óleos e gorduras vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura. Os óleos vegetais são líquidos e as gorduras vegetais são sólidas ou pastosas à temperatura de 25 °C, respectivamente.

Os ácidos graxos ocorrem na natureza na forma de substância livre e em maior parte na forma esterificada com o glicerol, formando os triglicerídeos componentes dos óleos e gorduras<sup>1</sup>. Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos vegetais são o esteárico, palmítico, oleico, linoleico e linolênico<sup>2</sup> (Tabela 1). A composição de alguns óleos vegetais é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Propriedades estruturais dos ácidos graxos.

<i>Ácido Graxo</i>	<i>Nome Sistemático</i>	<i>Estrutura xx:y*</i>	<i>Fórmula</i>
<i>Láurico</i>	Dodecanoico	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mirístico</i>	Tetradecanoico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
<i>Palmítico</i>	Hexadecanoico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
<i>Esteárico</i>	Octadecanoico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
<i>Araquídico</i>	Eicosanoico	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
<i>Behênico</i>	Docosanoico	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
<i>Lignocérico</i>	Tetracosanoico	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
<i>Oleico</i>	Cis-9-Octadecenoico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
<i>Linoleico</i>	Cis-9-cis-12-Octadecadienoico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
<i>Linolênico</i>	Cis-9-cis-12-cis-15-Octadecatrienoico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
<i>Erúxico</i>	Cis-13-Docosenoico	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

\* xx:y = xx indica o número de carbonos na cadeia de ácidos graxos e y o número de duplas ligações

Fonte: Prasad e Srivastava, 2000.

Tabela 2. Porcentagem de ácidos graxos em alguns óleos vegetais\* .

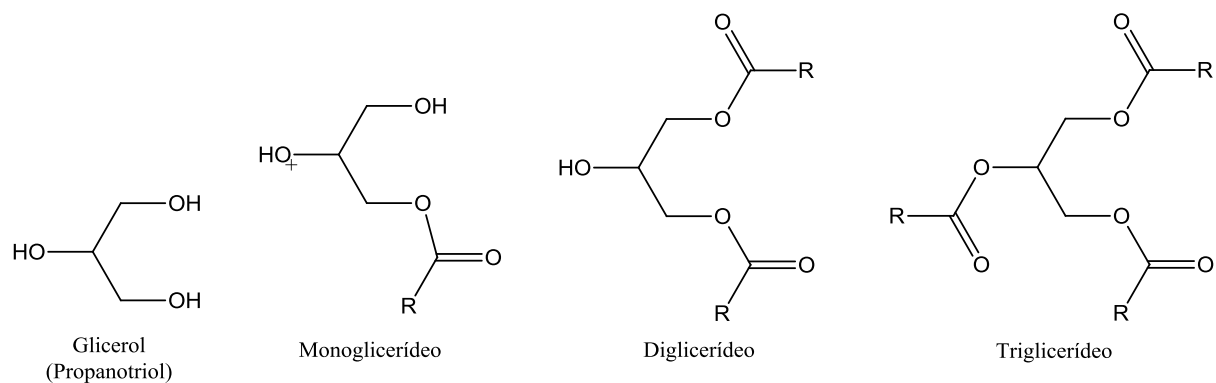
Óleo vegetal	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	16:1	18:1	22:1	18:2	18:3
<i>Milho</i>	0	12	2	Tr	0	0	0	25	0	6	Tr
<i>Algodão</i>	0	28	1	0	0	0	0	13	0	58	0
<i>Semente de Linho</i>	0	5	2	0	0	0	0	20	0	18	55
<i>Amendoim</i>	0	11	2	1	2	1	0	48	0	32	1
<i>Semente de Colza</i>	0	3	1	0	0	0	0	64	0	22	8
<i>Gergelim</i>	0	Tr	4	0	0	0	Tr	53	0	30	0
<i>Semente de Soja</i>	0	12	3	0	0	0	0	23	0	55	6
<i>Girassol</i>	0	6	3	0	0	0	0	17	0	74	0
<i>Oliva</i>	0	11	3	0	0	0	2	75	0	9	0

\*Tr = Traços

Fonte: Lima, 2011; Prasad e Srivastava, 2000.

Os glicerídeos podem ser mono, di e tri substituídos (Figura 1). Existem duas subclasses de triglicerídeos, os simples, onde os três grupos derivados de ácidos graxos são iguais e os mistos, constituídos por diferentes derivados de ácidos graxos<sup>1</sup>. Os não-glicerídeos que compõem os óleos vegetais, correspondem a menos de 5% da composição dos óleos vegetais brutos e menos de 2% dos óleos vegetais refinados. Na refinação, alguns dos não-glicerídeos são removidos completamente e outros parcialmente. Os não-glicerídeos que permanecem no óleo refinado ainda que em traços, podem dar ao óleo certas propriedades como: ação pró ou antioxidante, odor, sabor atenuante, cor. Os não-glicerídeos mais comuns em óleos vegetais são fosfolípidios, fosfatídeos, carotenoides, tocoferol, compostos sulfurados e traços de água<sup>1,2</sup>.

Figura 1. Molécula de glicerol e representação genérica de mono, di e triglicerídeo.



### 2.1.1. Propriedades químicas dos óleos vegetais

As propriedades químicas e físicas dos óleos vegetais dependem da natureza dos derivados de ácidos graxos que estão presentes nas moléculas dos triglicerídeos. Nos ácidos graxos saturados os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples e nos ácidos graxos insaturados por ligações simples e duplas. Os ácidos graxos mono e polinsaturados são denominados mono, di, tri e poli-insaturados, com base no número de ligações duplas presentes na cadeia. As duplas ligações dos ácidos graxos insaturados estão localizadas nas cadeias de forma não conjugada, separadas por grupos metilênicos (-CH<sub>2</sub>-). As duplas ligações possuem configuração *cis* (Z). Entretanto a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* (E) no processo de rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e em aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas<sup>1</sup>. Algumas das mais importantes propriedades químicas no trabalho com óleos e gorduras estão definidas abaixo:

**Índice de Acidez:** É o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres de um grama de óleo ou gordura.

**Índice de Saponificação:** É o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar um grama de óleo ou gordura.

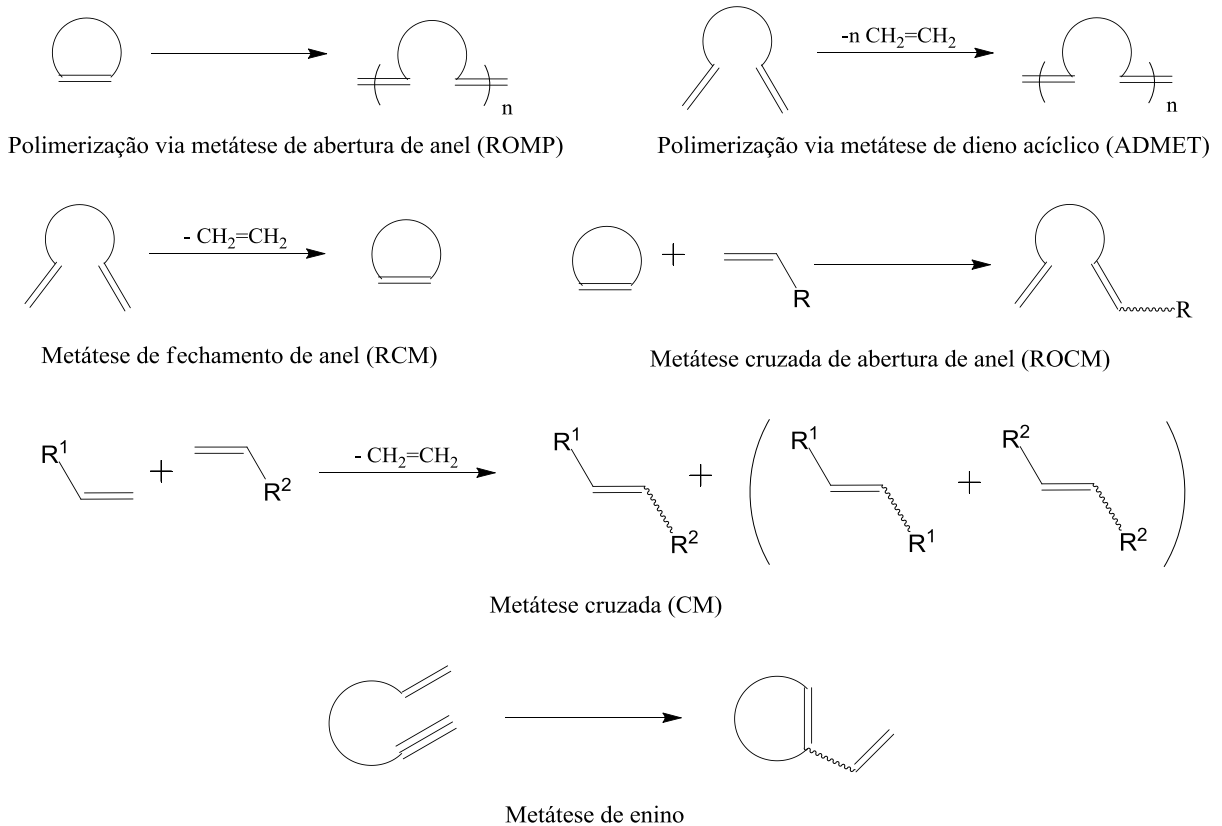
**Índice de Iodo:** É o número de gramas de halogênio expressos em iodo, absorvido por 100 gramas do óleo ou gordura.

**Índice de Peróxidos:** É a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 g de óleo ou gordura<sup>3</sup>.

## 2.2. METÁTESE DE OLEFINAS

A reação de metátese de olefinas é uma estratégia versátil para formação de ligações carbono-carbono. O termo metátese de olefinas foi cunhado por Calderon e colaboradores em 1967, e consiste na redistribuição das ligações duplas carbono-carbono, catalisada por um metal de transição. Dentre os principais usos da metátese de olefinas estão as aplicações na química fina, na síntese de fármacos, e na síntese de polímeros<sup>4</sup>. No Esquema 2, estão representadas diferentes classes de reações de metátese de olefinas.

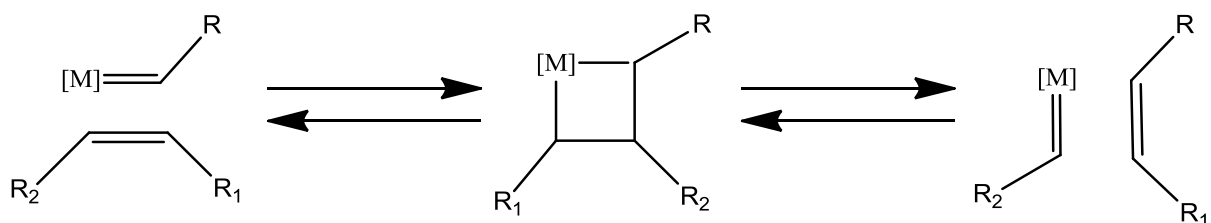
Esquema 2. Classes de reações de metátese de olefinas.



Fonte: GRELA et al., 2009.

O mecanismo de metátese aceito pela comunidade científica é o proposto por Chauvin em 1971. O Esquema 3 ilustra a proposta de metátese de olefinas de Chauvin, que envolve a interconversão de uma olefina e um metal alquilideno, através de um intermediário metalaciclobutano, por alternadas cicloadições e fragmentações<sup>4</sup>.

Esquema 3. Mecanismo de metátese de olefina.

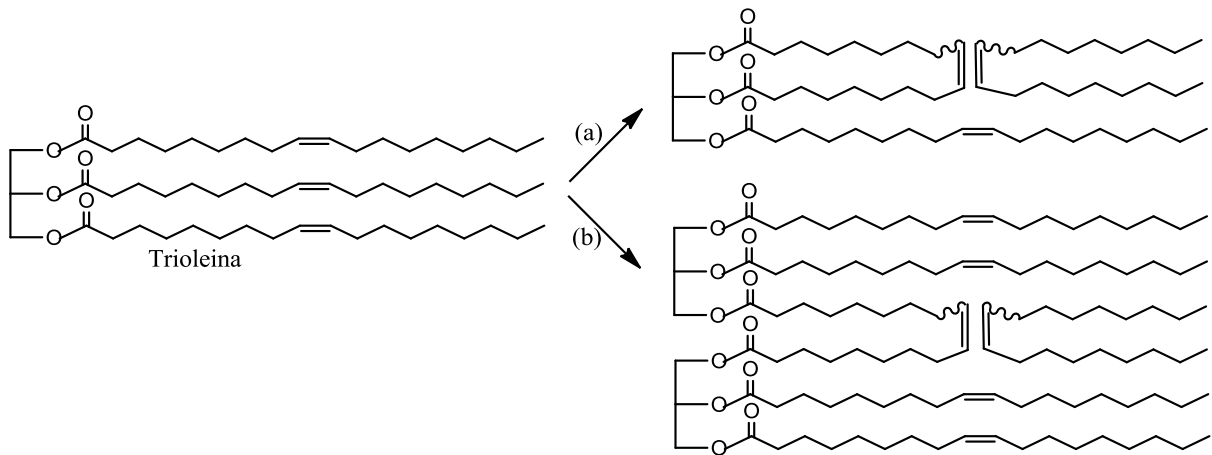


Fonte: GRUBBS E TRNKA, 2001.

A metátese de óleos que contém triglicerídeos derivados de ácidos graxos com longas cadeias insaturadas procede tanto de forma intramolecularmente (auto-metátese), quanto

intermolecularmente (metátese cruzada) (Esquema 4), sendo que a última é a reação dominante. A metátese de óleos resulta em óleos viscosos, com alto peso molecular e propriedades secantes, que são valiosas matérias-primas na manufatura de tintas a base de óleo, tintas de impressão e resinas sintéticas<sup>6</sup>.

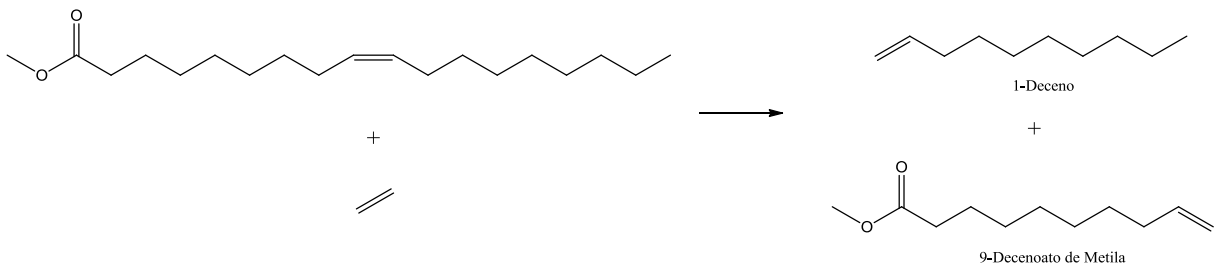
Esquema 4. Metátese intra (a) e intermolecular (b) de triglicerídeos.



Fonte: MOL, 2002.

A metátese cruzada de óleos vegetais ou seus derivados com alcenos de baixo peso molecular, como eteno (etenólise) (Esquema 5), é uma reação que tem atraído especial atenção devido ao custo relativamente baixo. A etenólise tem como produtos alcenos “curtos” e ésteres os quais podem ser funcionalizados e usados como intermediários na síntese orgânica, para produção de poliolefinas, lubrificantes e surfactantes<sup>7</sup>.

Esquema 5. Etenólise de oleato de metila



Fonte: DIXNEUF, 2010.

### 2.2.1. Catalisadores de Metátese

Entre as décadas de 50 e 80, todas as reações de metátese eram realizadas por catalisadores “mal definidos”, que consistiam em sistemas homogêneos ou heterogêneos

multicomponentes, formados por sais de metais de transição combinados com agentes alquilantes ou depositados em suportes sólidos. Devido ao baixo custo e fácil preparação, esses catalisadores tem importante papel em aplicações comerciais da metátese de olefinas, como no Shell Higher Olefin Process (processo SHOP). Dentre as combinações mais clássicas estão:  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$  e  $Re_2O_7/Al_2O_3$ . Porém, a utilização desses catalisadores é limitada pelas condições severas e a necessidade de utilizar ácidos de Lewis fortes, que os torna incompatíveis para a maioria dos grupos funcionais. Além disso, a iniciação e o controle das reações são difíceis, devido à baixa quantidade de espécies ativas formadas<sup>4</sup>.

O mecanismo reacional proposto por Chauvin contribuiu não somente para o entendimento das reações de metátese de olefinas, como também, para o desenvolvimento de novos catalisadores. Os esforços subsequentes para sintetizar complexos alquilidênicos e metalaciclobutanos levaram à descoberta de catalisadores homogêneos com estrutura bem definida, durante as décadas de 70 e 80. Esses novos catalisadores incluíam  $(CO)_5W=CPh_2$ , bis(ciclopentadienil)titanociclobutanos, (trisariloxido)tantalociclobutanos, dentre vários outros complexos di-halo-alcoxi-alkilidênicos de molibdênio e tungstênio. Esses catalisadores “bem definidos” apresentaram melhor iniciação e alta atividade sob condições mais brandas e permitiram o estudo da relação entre estrutura e atividade e o mecanismo<sup>4</sup>.

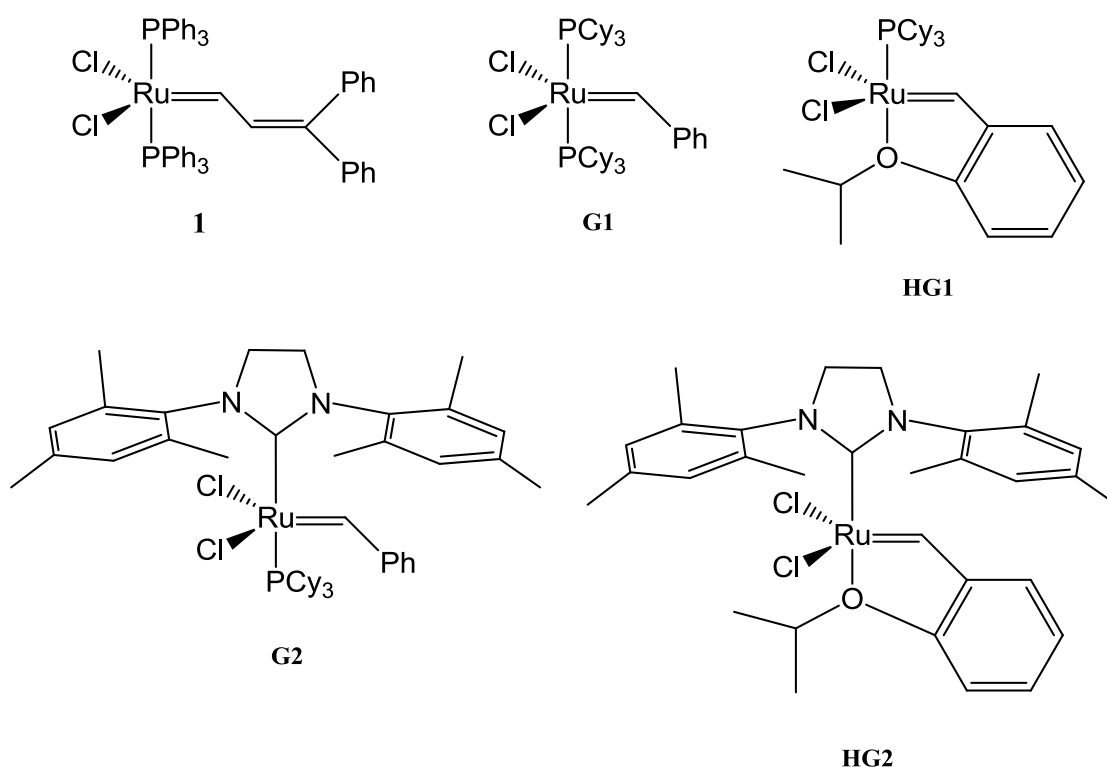
Os complexos alquilidênicos de molibdênio e tungstênio<sup>8,9</sup>, de fórmula geral  $(NAr)(OR')_2M=CHR$ , foram os primeiros a tornarem-se amplamente utilizados. Entretanto, catalisadores baseados nos metais de transição dos grupos 4-6 são limitados pela alta oxofilicidade dos centros metálicos, a qual os torna extremamente sensíveis a oxigênio e umidade. Além disso, catalisadores de metais dos grupos 4-6 são fundamentalmente mais limitados pela moderada a muito baixa tolerância a grupos funcionais a qual reduz o número de substratos funcionalizados<sup>4</sup>.

Durante a década de 60 foram feitos diversos relatos de ROMP de derivados de norbornenos catalisados por  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ , porém, somente no final da década de 80 é que o potencial dos catalisadores de rutênio para ROMP foi revisto. A triagem de outros catalisadores mostrou que o complexo  $Ru(H_2O)_6(tos)_2$  (*p*-toluenosulfonato) apresentou curto tempo de iniciação e atividade, embora limitada, na catálise da ROMP de norbornenos funcionalizados<sup>4</sup>.



O primeiro catalisador de rutênio “bem definido” de metátese foi o complexo de rutênio alquilideno **1**, ilustrado na Figura 2, que mostrou atividade na polimerização de norbornenos na presença de água e etanol. Todavia, esse complexo apresentou baixa atividade para substratos tensionados, além de, ser difícil de sintetizar. Os avanços levaram à síntese de outros complexos de grande importância na metátese de olefinas, dentre os mais conhecidos estão **G1**<sup>10</sup> (catalisador de Grubbs de primeira geração), **G2**<sup>11</sup> (catalisador de Grubbs de segunda geração), **HG1**<sup>12</sup> (catalisador de Hoveyda-Grubbs de primeira geração) e **HG2**<sup>13</sup> (catalisador de Hoveyda-Grubbs de segunda geração).

Figura 2. Alguns catalisadores de rutênio.



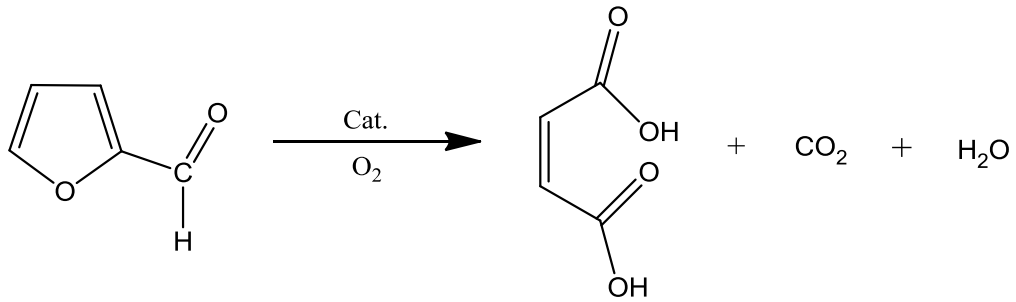
Fonte: HOVEYDA et al. 2000.

### 2.3. ÁCIDO MALEICO

Ácido maleico ou ácido *cis*-butenodienoico, é um ácido dicarboxílico, de cadeia insaturada que inicialmente era obtido a partir da oxidação do benzeno na fase gasosa, passou a ser obtido a partir da oxidação do buteno. Atualmente, a principal forma de obtenção é a partir do aquecimento em água do anidrido maleico, que por sua vez também é obtido a partir da oxidação térmica incompleta do benzeno<sup>14</sup>. Também é possível obter ácido maleico a partir de recursos renováveis, através da oxidação de furfural em solução aquosa utilizando sais de

cobre como catalisador<sup>15</sup>. Ácido maleico é utilizado como monômero para poliésteres e poliamidas, em resinas alquídicas, vernizes, plastificantes e lubrificantes. Devido ao fato de ser difuncionalizado, o ácido maleico é um interessante componente para utilização na metátese cruzada com olefinas.

Esquema 6. Oxidação de furfural a ácido maleico

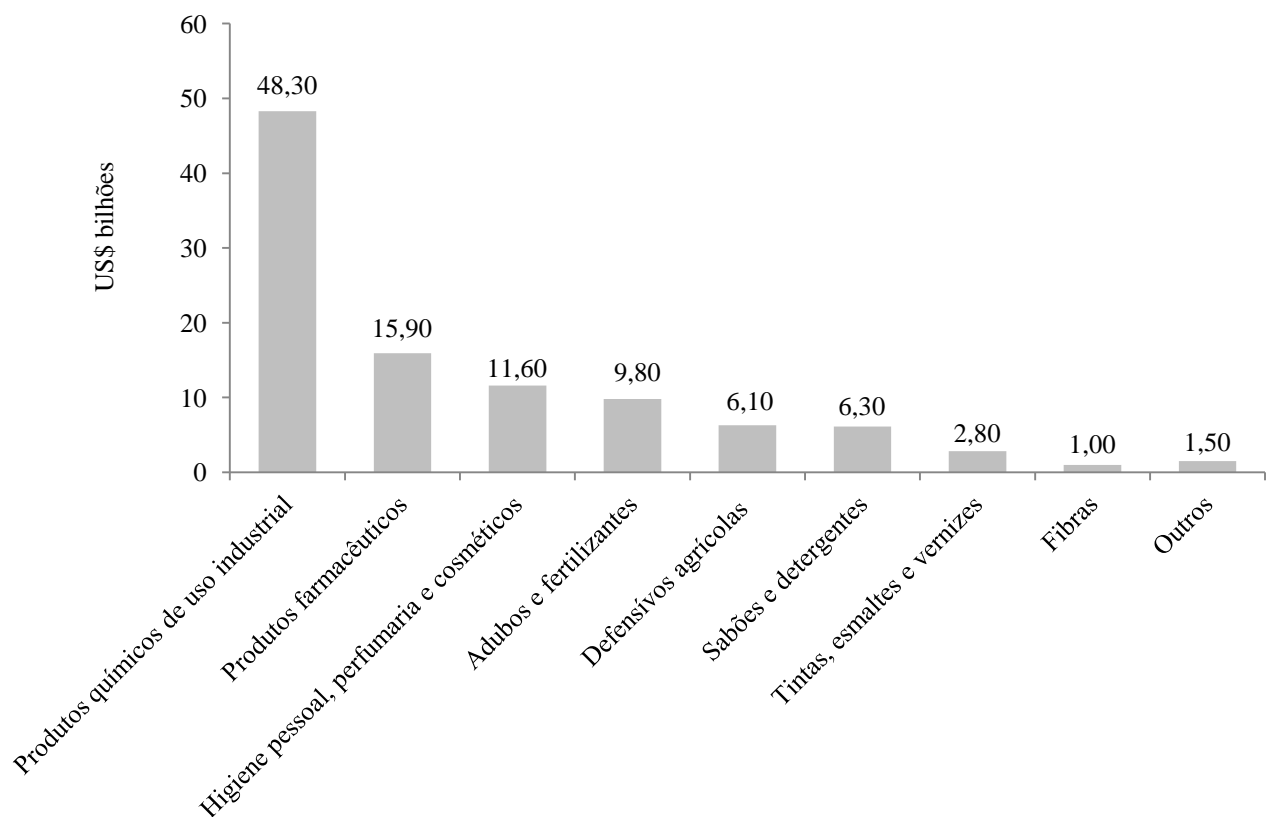


Fonte: YIN, G. et al., 2011.

### 3. SITUAÇÃO ATUAL

A matéria-prima derivada do petróleo e gás natural é base para produção de uma ampla variedade de materiais de importância fundamental para sociedade, dentre eles estão os polímeros e detergentes. No ano de 2009, o faturamento líquido da Indústria Química Brasileira correspondente ao setor de sabões e detergentes foi de US\$ 6,1 bilhões e o do setor de fibras foi de US\$ 1,0 bilhões, o que corresponde a 5,90 % e 0,96 %, respectivamente, do faturamento total de US\$ 103,3 bilhões<sup>16</sup>.

Figura 3 - Faturamento líquido estimado da Indústria Brasileira no ano de 2009.



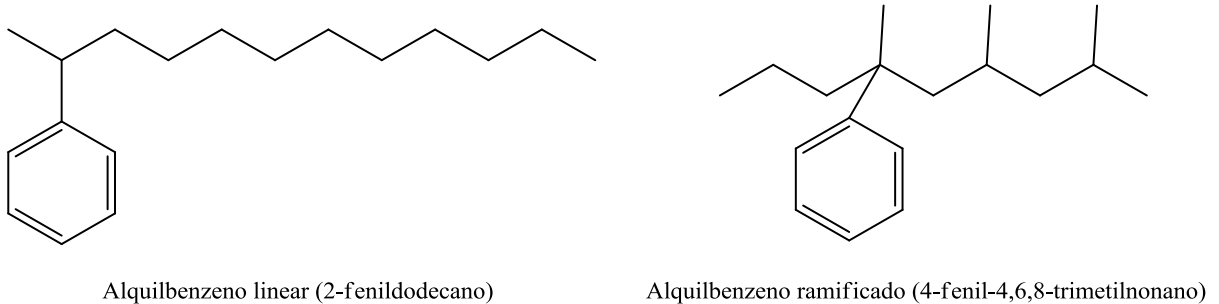
Fonte: ABIQUIM

#### 3.1. PRECURSORES PARA DETERGENTES

De todos os surfactantes utilizados nas formulações de detergentes os alquilbenzeno sulfonatos são a matéria-prima mais amplamente utilizada e fazem parte da classe de surfactantes aniônicos. Como consequência os alquilbenzenos são mais amplamente utilizados como matéria-prima para surfactantes. Os alquilbenzenos utilizados na manufatura de detergentes podem ser lineares (LAB) ou ramificados (BAB) (Figura 4). Devido a uma questão de biodegradabilidade cresce o uso de LAB enquanto o uso de BAB diminui<sup>15</sup>.

Devido a suas ramificações o BAB não é degradado por ação bacteriana, porém ainda é produzido, pois o custo de produção é baixo<sup>18</sup>.

Figura 4. Estrutura de um alquilbenzeno linear (LAB) e de um alquilbenzeno ramificado (BAB).



Fonte: ZOLLER, 2009.

Em muitos casos BAB é produzido nos mesmos locais que produzem LAB, porém, as matérias-primas são diferentes. Para a produção de BAB, o tetrâmero de propileno (tetrapropileno) é a matéria-prima olefínica utilizada para alquilação de benzeno. O tetrâmero de propileno é produzido em dois tipos de plantas:

- aquelas dedicadas a oligomerização de propileno e;
- plantas que possuem capacidade de oligomerização flexível, para misturas de propileno, butileno e penteno.

O tetrâmero de propileno é altamente ramificado e não possui uma única estrutura para representá-lo. O catalisador de alquilação utilizado para produzir BAB, tem sido exclusivamente ácido fluorídrico<sup>17</sup>.

São variados os processos de alquilação de benzeno para produção de LAB, depende da matéria-prima utilizada. A matéria-prima pode ser olefinas lineares com cadeias carbônicas de C<sub>10</sub> a C<sub>13</sub>. O material de partida para as olefinas consiste em olefinas terminais, ou seja,  $\alpha$ -olefinas, ou, alternativamente, uma mistura em equilíbrio de olefinas terminais e internas. Por conta da relação de custo-benefício, as olefinas internas são as preferidas para alquilação do benzeno. A produção dessas olefinas se dá através da hidrogenação de parafinas extraídas do querosene por um processo de adsorção seletiva<sup>17</sup>.

As  $\alpha$ -olefinas, com exceção do 1-buteno que é produto de refinaria, são obtidas através da oligomerização do eteno, onde é obtido um amplo espectro de produtos com comprimentos de cadeia contendo número par de carbonos. São três os processos de oligomerização de olefinas utilizados na indústria:

- o processo Ziegler-Natta, que foi introduzido na década de 60 e é de propriedade da Chevron Phillips e BP, utiliza trietilalumínio como catalisador e produz  $\alpha$ -olefinas que contém somente um mesmo número de carbonos;
- o Shell Higher Olefin Process (SHOP), utiliza complexos de níquel com ligantes fosfinas como catalisador e fornece a separação de  $\alpha$ -olefinas C6-C18, utiliza temperaturas moderadas, porém, altas pressões;
- a Sasol produz olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, a partir de gás de síntese, o processamento é seguido pela extração das olefinas por fracionamento, é possível recuperar  $\alpha$ -olefinas C<sub>8</sub>, e ainda produzir  $\alpha$ -olefinas C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, pelo mesmo processo<sup>17</sup>.

O processo de alquilação do benzeno inclui como catalisadores o emprego de ácido fluorídrico e cloreto de alumínio<sup>17</sup>.

Percebe-se que a manufatura de surfactantes para detergentes é bastante dependente dos derivados fósseis e derivados de óleos vegetais são pouco empregados na produção de surfactantes para detergentes devido a escolha limitada do número de carbonos dos óleos vegetais, que contém principalmente C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>. Dentre os óleos mais empregados na manufatura de surfactantes estão o óleo de coco e óleo de dendê, que são constituídos majoritariamente de ácidos graxos de cadeias de C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub><sup>17</sup>.

### 3.2. PRECURSORES PARA POLÍMEROS

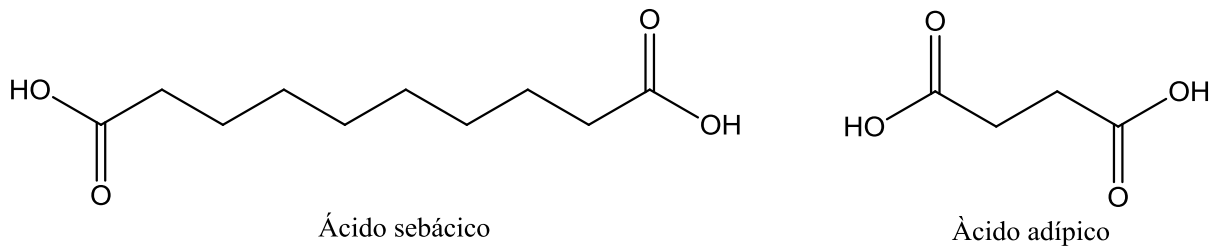
Os ácidos dicarboxílicos são utilizados, principalmente, como monômeros em vários polímeros, tais como poliamidas, poliésteres e poliuretanas. Além de também serem empregados em resinas, fibras, revestimentos e adesivos<sup>19</sup>. Os ácidos dicarboxílicos mais conhecidos são os com número par de carbonos dos quais são exemplos o ácido adípico e o ácido sebácico, ambos são empregados na produção de nylon. Ácidos dicarboxílicos com número ímpar de carbonos são pouco comercializados devido à dificuldade de obtenção.

O ácido sebácico (ácido decanodióico) é amplamente empregado na produção de nylon 6.10, porém, também é empregado como plastificante para resinas vinílicas e na

manufatura de sebacato de dioctilo. O ácido sebácico é manufaturado através da clivagem oxidativa catalítica térmica do óleo de mamona<sup>20</sup>.

O ácido adípico (ácido hexanodioico) é empregado principalmente na produção de nylon 6.6 e é manufaturado através da oxidação de cicloexano, que pode ser em uma ou duas etapas<sup>21</sup>.

Figura 5. Ácido sebácico e ácido adípico.



#### **4. OBJETIVOS**

Esse projeto tecnológico tem por objetivo desenvolver um processo que permita a obtenção de precursores para monômeros utilizados na manufatura de polímeros como poliamidas, poliésteres e poliuretanas, e surfactantes utilizados nas formulações de detergentes, utilizando matéria-prima renovável, no caso óleos vegetais, através de reações de metátese com ácido maleico.

## 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Como já foi citado anteriormente, para a utilização dos óleos vegetais na indústria é necessário uma estratégia de reação que seja tolerante aos grupos funcionais, como a metátese de olefinas, que é uma valiosa ferramenta sintética na química orgânica. A metátese cruzada de ácidos graxos com alcenos funcionalizados<sup>19, 22</sup>, fornece um método direto, seletivo e eficiente para preparar substratos  $\alpha,\omega$ -difuncionais que podem servir como precursores para uma variedade de produtos. A metátese de óleos vegetais com alcenos funcionalizados é relatada utilizando os complexos de rutênio como catalisadores de metátese<sup>6</sup>, os quais demonstraram alta atividade para tais substratos. Assim, levando em consideração o conceito de biorrefinarias, esse trabalho visa desenvolver um processo que proporcione a obtenção, a partir de óleos vegetais, de precursores para detergentes e polímeros, que são produtos de grande importância econômica e social. Para tal, propõem-se a seguinte rota reacional de metátese de óleos vegetais com ácido maleico, utilizando **G2** como catalisador, seguida pela hidrogenação e por último a hidrólise dos produtos (Esquema 7).

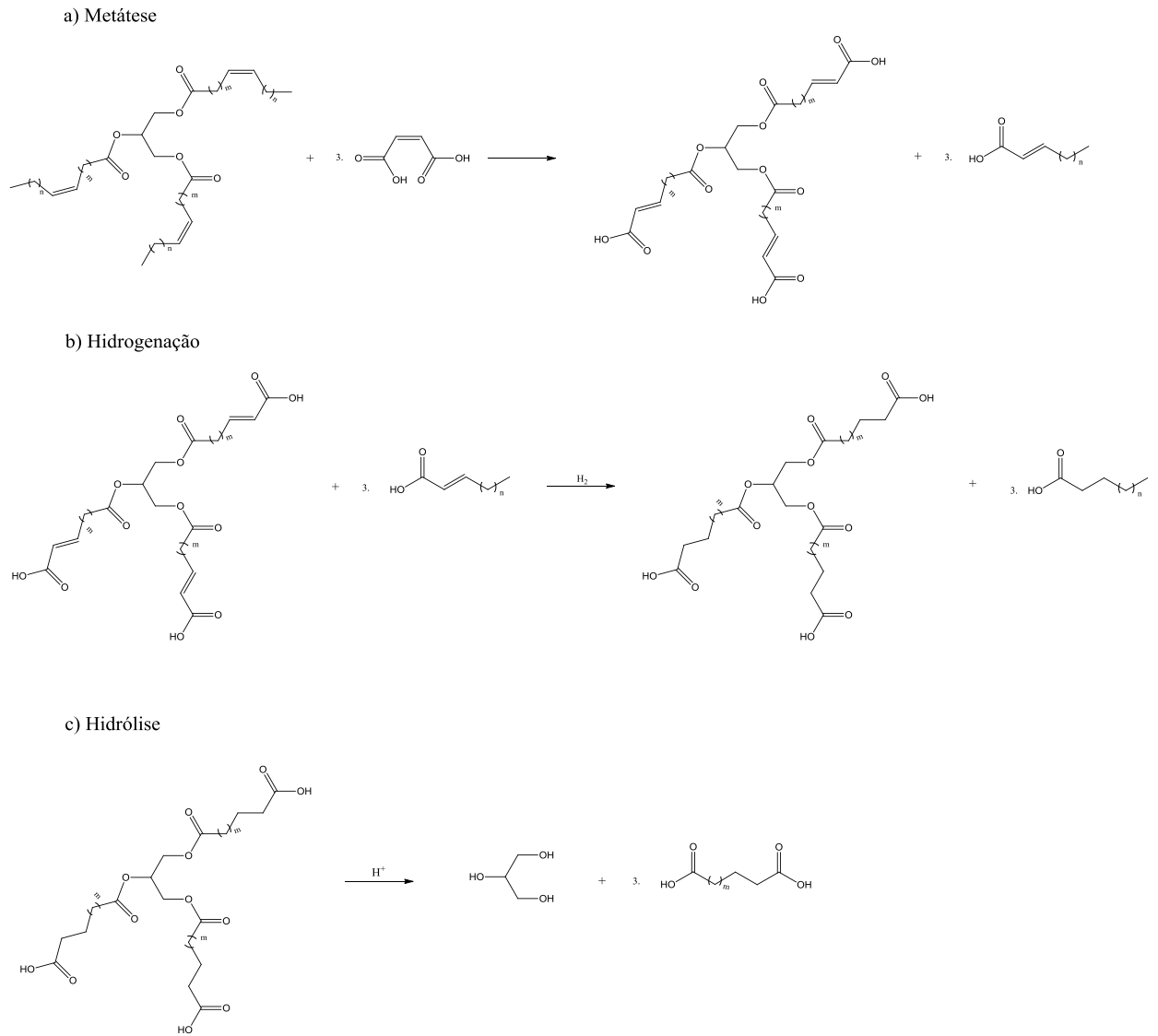
Como vantagens para o processo proposto têm-se:

- utiliza matéria-prima renovável;
- minimização das emissões de CO<sub>2</sub>;
- a utilização de ácido maleico e não de seus ésteres derivados, como vem sendo descrito na literatura, exclui a etapa de hidrólise do mono-ácido.

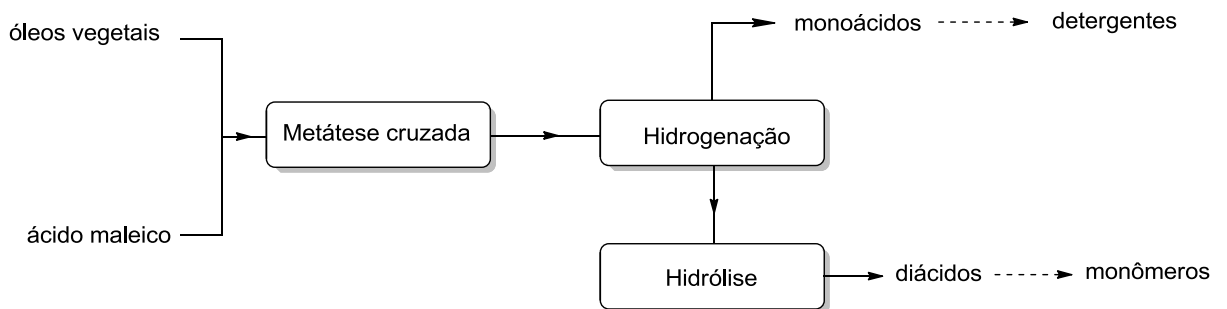
Como desvantagem para o processo tem-se o custo maior que o dos processos já existente para manufatura dos mesmos produtos. Para demonstrar a viabilidade técnica, realizou-se em laboratório reações de metátese do éster metílico do óleo de oliva, onde se variou a razão molar entre os substratos e o catalisador.



Esquema 7. Rota para obtenção dos precursores para detergentes e polímeros.



Esquema 8. Diagrama da rota para obtenção dos precursores para detergentes e polímeros.



## 6. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise e as análises realizadas na Central Analítica, ambos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### 6.1. MATERIAIS

- Tetraidrofurano (Nuclear) – destilado em sódio e benzofenona<sup>23</sup>, sob atmosfera de nitrogênio e armazenado em frasco contendo peneira molecular com porosidade de 0,3 nm;
- Catalisador de Grubbs de segunda geração **G2** (Aldrich);
- Ácido Maleico (Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 99,0\%$ );
- Metanol (Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 99,8\%$ );
- Metanol P. A. (Vetec);
- Butilvinil éter (Aldrich)
- Ácido sulfúrico comercial (Vetec, concentração 95-99%);
- Hexano (Tedia, pureza  $\geq 95\%$ );
- Diclorometano P. A. (Vetec);
- Hidróxido de Potássio (Nuclear);
- Carvão ativo granulado (Vetec);
- Sílica gel para cromatografia (Sigma-Aldrich, 60 Å);
- Óxido de alumínio básico (Vetec);
- Sulfato de magnésio anidro (Vetec);
- Nitrogênio (Air Liquid, 99,999 % de pureza);
- Argônio (Air Liquid, 99,999 % de pureza);
- Benzofenona (Aldrich);
- Sódio metálico (Vetec);
- Peneira molecular (Merck , porosidade de 0,3 nm) foi ativada a 180 °C sob vácuo por 2 horas e mantida em atmosfera de argônio;
- Óleo de oliva adquirido no comércio local.

### 6.2. TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA E PURIFICAÇÃO DO PRODUTO

Os procedimentos realizados estão descritos na literatura<sup>24</sup>. O procedimento é realizado em uma etapa de catálise básica seguida de uma etapa de catálise ácida, com uma razão molar metanol/óleo igual a 10. Partiu-se de 100 mL de óleo de oliva, em um balão de 500 mL ao qual foi adicionado 40 mL de uma solução básica com concentração 2,5% de KOH em metanol (m/v) na temperatura de aproximadamente 45 °C, sobre agitação constante e vigorosa. Ao balão foi acoplado um condensador de refluxo e a temperatura foi aumentada para 60 °C, quando essa temperatura foi alcançada, manteve-se a reação por mais 1 hora. Após esse tempo o sistema foi resfriado até aproximadamente 25 °C. A segunda etapa do procedimento consistiu na adição de 60 mL de metanol e 1,5 mL de ácido sulfúrico na concentração 18 mol/L. A mistura reacional foi submetida a constante agitação e a temperatura foi elevada para aproximadamente 60 °C com condensador de refluxo acoplado. Após estabilização da temperatura o sistema foi mantido por 1 hora. Após esse tempo o sistema foi resfriado a temperatura de cerca de 25 °C. Ocorreu a formação de duas fases, que foram separadas, sendo a fase inferior glicerina e a superior o FAME que foi lavado com 5 porções de água deionizada gelada, aproximadamente 8 °C. Após a reação de transesterificação foi realizada purificação do FAME que foi dissolvido em 300 mL de diclorometano e foi adicionado 17 g de carvão ativo granulado e a mistura foi mantida sob agitação por 12 horas. Após esse tempo, a mistura foi filtrada em papel filtro e passada através de uma coluna de 1 cm de diâmetro com aproximadamente 15 cm de sílica gel e através de outra coluna de aproximadamente 15 cm de óxido de alumínio básico. Secou-se a mistura com sulfato de magnésio anidro e filtrou-se em papel filtro. O solvente foi removido em rotaevaporador e o FAME foi seco sob vácuo a 50 °C por 12 horas. A massa molecular do FAME foi calculada por RMN-<sup>1</sup>H, utilizando as fórmulas descritas no anexo A.

### 6.3. REAÇÕES DE METÁTESE DO FAME DO ÓLEO DE OLIVA COM ÁCIDO MALEICO

O material utilizado (seringas, frascos do tipo Schlenk e demais vidrarias utilizadas) foi previamente seco em estufa a 100 °C e posteriormente armazenado em dessecador com pérolas de sílica-gel. Foram utilizadas técnicas padrão de em atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio para a manipulação de solventes e reagentes sensíveis a oxigênio e/ou umidade.

As reações foram realizadas variando a razão molar AM:FAME:G2. As razões molares de AM:FAME:G2 e número de mols dos substratos e catalisador encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Razão molar AM:FAME:Cat. e número de mols de AM, FAME e catalisador **G2**.

<i>Reação</i>	<i>Razão molar AM:FAME:Cat</i>	<i>AM (mmol)</i>	<i>FAME (mmol)</i>	<i>G2 (<math>\mu</math>mol)</i>
<i>1</i>	800:200:1	9,72	2,43	12,1
<i>2</i>	200:200:1	2,43	2,43	12,1
<i>3</i>	400:400:1	4,86	4,86	12,1
<i>4</i>	4000:4000:1	35,7	35,7	8,92

O FAME do óleo de oliva e ácido maleico foram pesados em um frasco do tipo Schlenk, que foi tampado com septo de borracha. A mistura foi desgaseificada com ciclos de congelamento e descongelamento sob vácuo e em seguida solubilizada com 8 mL de THF (exceto na razão molar 4000:4000:1, em que foram utilizados 13 mL de THF). O sistema foi pré-aquecido até 50 °C, usando um banho de óleo de silicone. Quando a temperatura estabilizou adicionou-se **G2**, solubilizado em 2 mL de THF. Iniciou-se a contagem de tempo. Durante todo o período de reação o sistema foi mantido com atmosfera de argônio e agitação constante. Alíquotas de aproximadamente 0,3 mL foram retiradas e armazenadas em tubos de ensaio contendo 4,5 mL de solução de vinilbutil éter em metanol 0,0189 M, para desativação do catalisador.

### 6.3.1. Derivatização das alíquotas

Para que fosse possível a análise das alíquotas coletadas em cromatógrafo gasoso foi necessário a derivatização das mesmas. Foi utilizado, para derivatização, procedimento adaptado da literatura<sup>25</sup>. A cada alíquota foi adicionado 0,9 mL de solução 2,25 M de ácido sulfúrico em metanol. As alíquotas foram postas em banho de óleo pré-aquecido a 65 °C. A reação foi mantida por 2 horas, sob agitação constante. Após o término os tubos foram resfriados em banho de gelo. A cada tubo adicionou-se 5 mL de hexano e 1 mL de água deionizada. Os tubos foram agitados em vórtex e em seguida postos na centrífuga por 10 minutos a 1000 rpm. A fase orgânica (fase superior) foi extraída com pipeta pasteur e armazenada em frascos.

## 6.4. CARACTERIZAÇÃO

### 6.4.1. Ressonância Magnética Nuclear

Foram realizadas análises de RMN-<sup>1</sup>H da última alíquota retirada em cada reação para avaliar a conversão. Os espectros foram obtidos em clorofórmio deuterado a temperatura ambiente em espectrômetro Inova300 operando a 300 MHz. Foi utilizado o pico residual do solvente como referência.

#### **6.4.2. Cromatografia Gasosa**

Cromatogramas foram adquiridos em cromatógrafo DANI.

**Método:** (produtos da isomerização do oleato de metila com ácido maleico)

Coluna: DN-WAX (30 m), fase estacionária polietilenoglicol

Temperatura inicial: 80 °C

Tempo na temperatura inicial: 3 min

Rampa: 6 °C/min

Temperatura final: 180 °C

Tempo na temperatura final: 15 min

Velocidade de fluxo: 28,6 mL/min (N<sub>2</sub>)

Split: 1:50

Temperatura do injetor: 230 °C

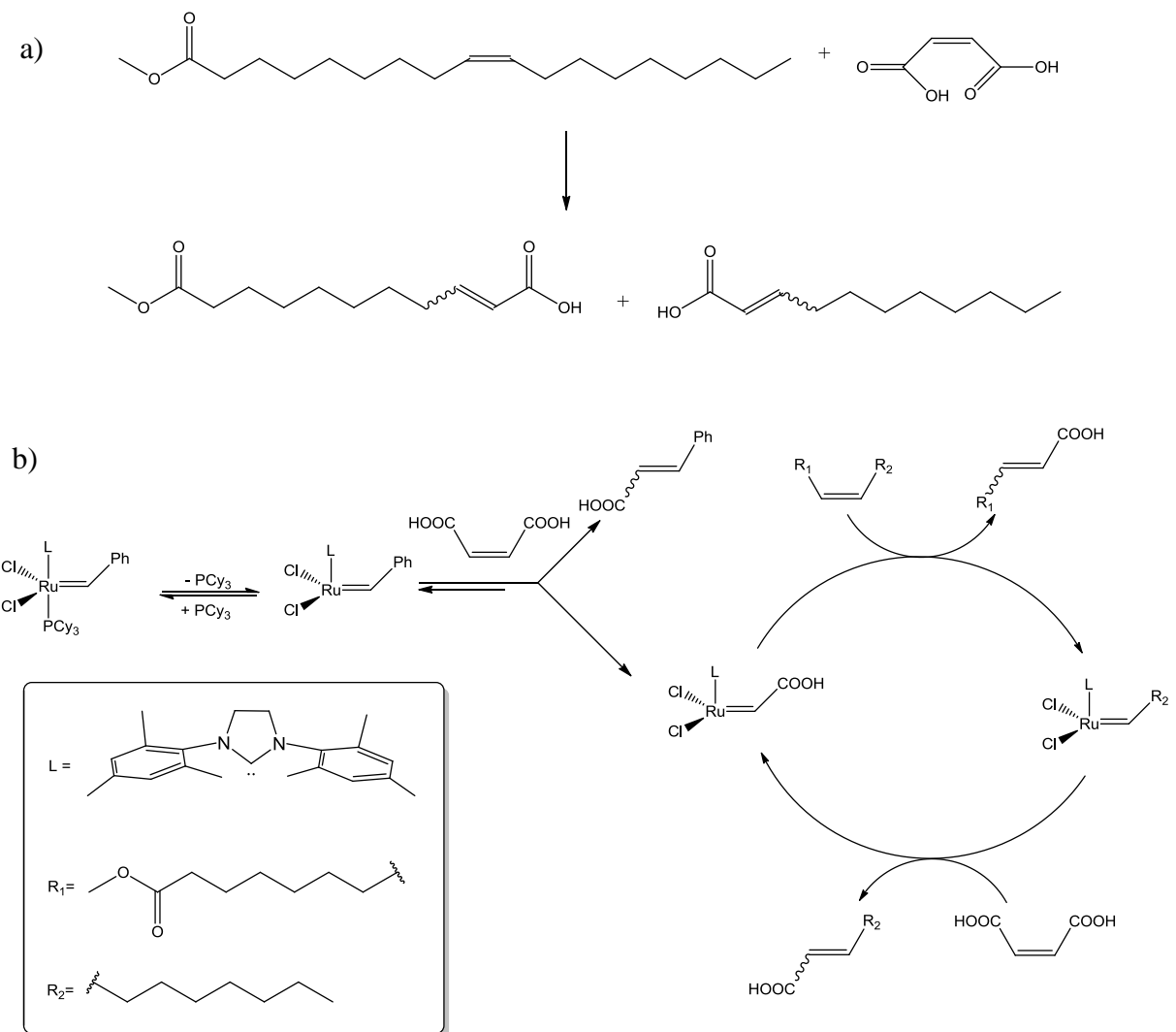
Temperatura do detector: 230 °C

Detector: detector de ionização em chama – FID

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas reações de metátese do oleato de metila, que é o FAME de óleo de oliva com ácido maleico (AM), variando a razão molar destes em relação ao catalisador, Grubbs 2ª geração **G2**. A reação de interesse é a metátese do oleato de metila com ácido maleico (Esquema 9).

Esquema 9. a) Reação de oleato de metila com ácido maleico. b) Mecanismo da metátese do oleato de metila com ácido maleico.



### 7.1. CONVERSÃO DO OLEATO DE METILA

A conversão do oleato de metila presente no FAME do óleo de oliva em produtos foi calculada a partir dos cromatogramas de cada uma das alíquotas. Como padrão para o cálculo da conversão, utilizou-se o pico referente ao palmitoleato de metila (C16:0).

Figura 6. Cromatograma do FAME do óleo de oliva.

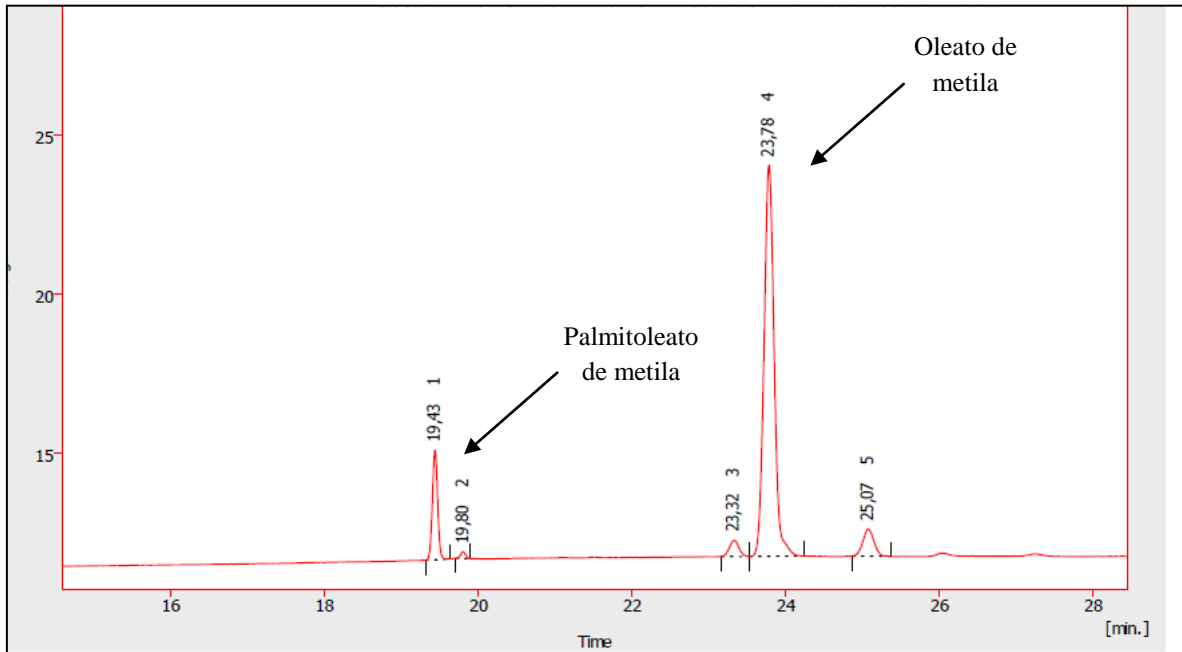
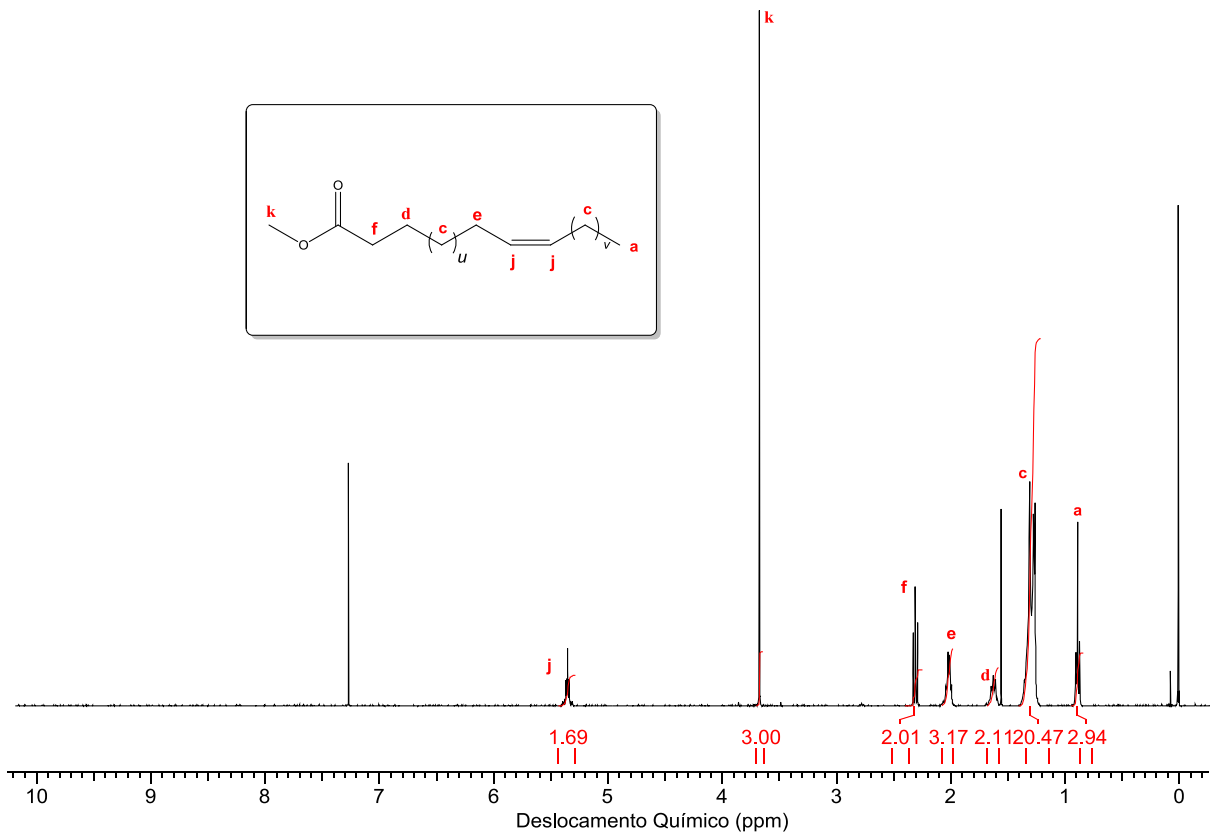


Figura 7. Espectro RMN-<sup>1</sup>H do FAME do óleo de oliva.



Espectômetro Bruker, 300 MHz, amostra em  $\text{CDCl}_3$

Figura 8. Cromatograma da reação com razão molar 200:200:1 (0,5 mol% de catalisador), no tempo de 5 minutos.

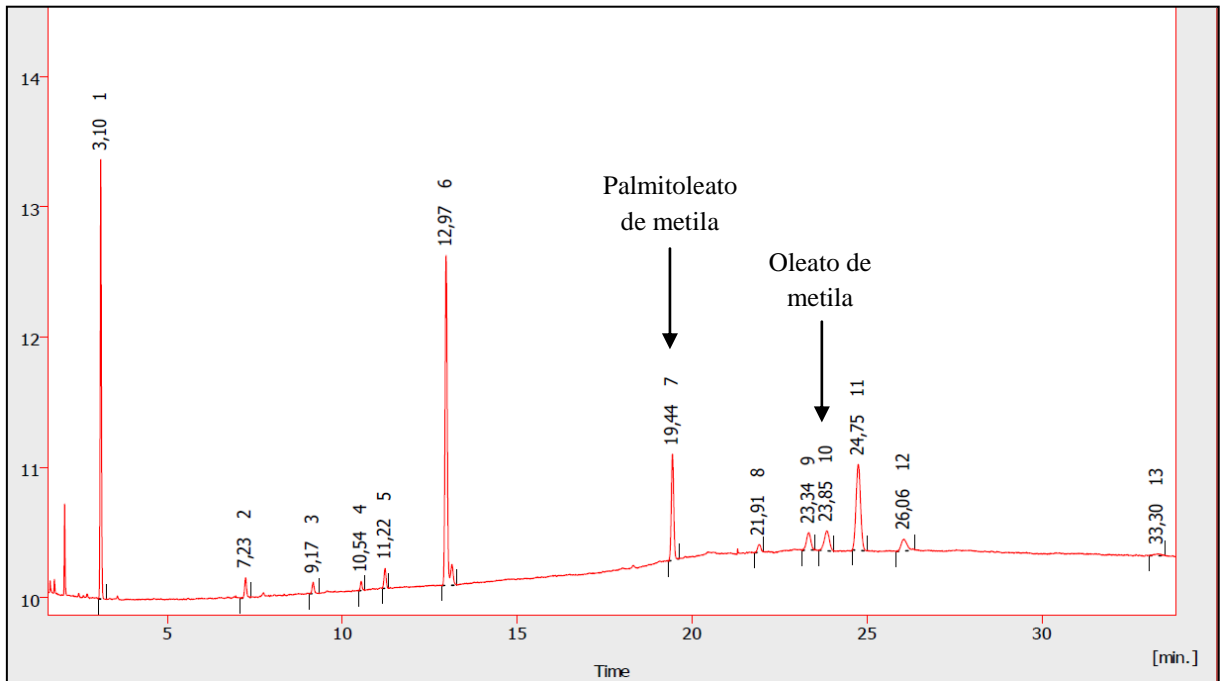
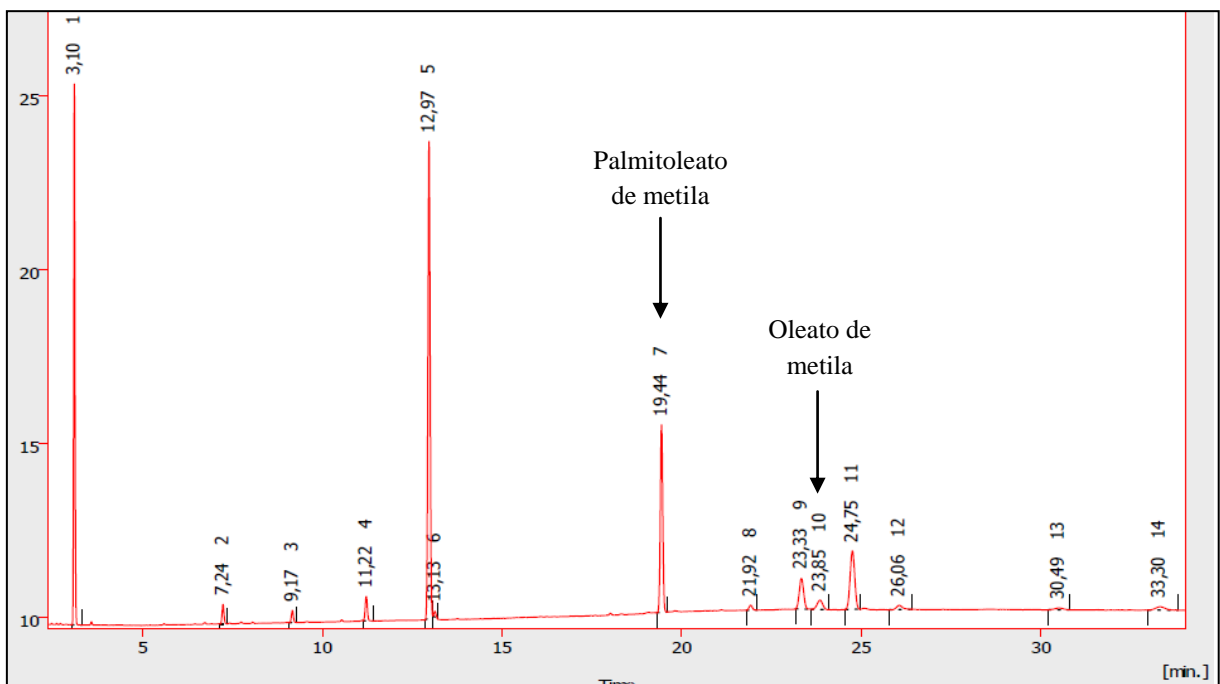


Figura 9. Cromatograma da reação com razão molar 200:200:1 (0,5 mol% de catalisador), no tempo de 15 minutos.





O pico referente ao palmitoleato de metila tem concentração constante e por esse motivo é possível utilizá-lo como padrão interno para o cálculo da conversão.

Tabela 4. Conversão do oleato de metila

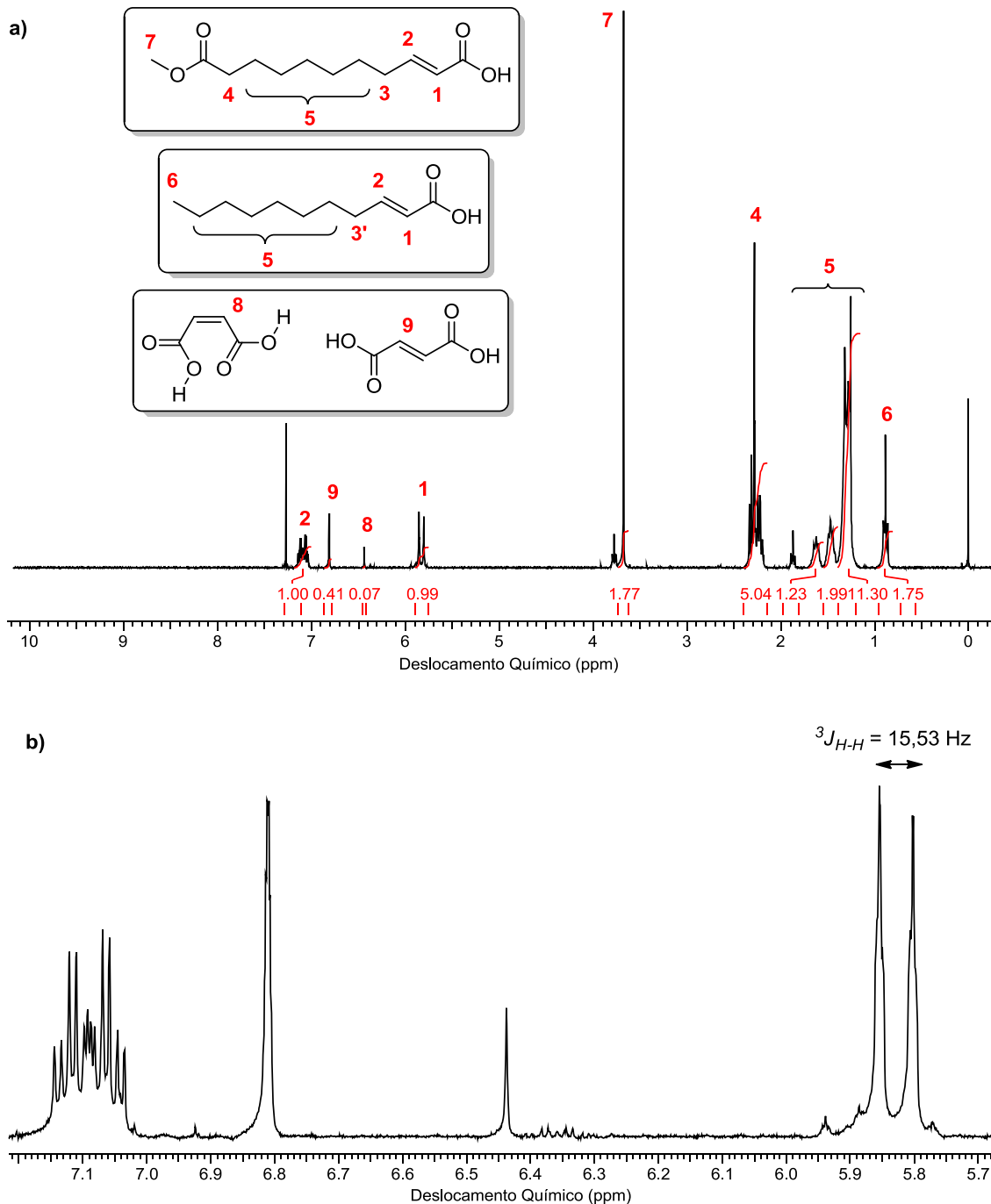
<i>Reação</i>	<i>Razão molar AM:FAME:G2</i>	<i>Conversão (%)</i>
<b>1</b>	800:200:1	> 99
<b>2</b>	200:200:1	> 99
<b>3</b>	400:400:1	> 99
<b>4</b>	4000:4000:1*	70

Condições de reação: 4 h, 10 mL de THF, atmosfera de argônio.\*15 mL de THF.

Apenas na reação com razão molar 4000:4000:1 (0,025 mol% de **G2**) não obteve conversão maior que 99%, o que sugere que alguma impureza presente em algum dos substratos possa ter desativado o catalisador. Para as demais reações a conversão superior a 99% demonstra que não existe necessidade de utilizar ácido maleico em excesso, pois obteve-se resultados semelhantes nas reações contendo quantidades equivalentes de ácido maleico e FAME.

A conversão do oleato de metila foi comprovada através do RMN <sup>1</sup>H da última alíquota de cada reação, no tempo de 4 horas.

Figura 10. Espectro do RMN-<sup>1</sup>H da última alíquota da reação com razão molar 200:200:1 (0,5 mol% de catalisador).



Espectômetro Bruker, 300 MHz, amostra em CDCl<sub>3</sub>. a) Espectro de RMN-<sup>1</sup>H da última alíquota da reação com os picos característicos identificados. b) Ampliação da região das duplas ligações características dos produtos.

Através de uma comparação entre o espectro de RMN-<sup>1</sup>H do FAME do óleo de oliva e o espectro de RMN-<sup>1</sup>H da última alíquota das três primeiras reações, pode-se claramente perceber o desaparecimento do sinal referente a dupla ligação interna C-C do oleato de metila,

o que confirma a conversão completa. Além disso, há o aparecimento dos sinais referentes as duplas ligações C-C dos produtos. A ausência de qualquer sinal entre 4,00 e 5,70 ppm além de indicar conversão completa do oleato de metila também indica que não há produtos oriundos da auto-metátese deste.

Na imagem ampliada do espectro dos produtos (Figura 10. (b)) consegue-se observar que o duplete em  $\delta = 5,83$  ppm correspondente ao hidrogênio ligado ao carbono alfa da dupla ligação C-C conjugada ao grupo carboxílico possui constante de acoplamento, ( ${}^3J_{H-H}$ ), igual a 15,53 Hz. Esta constante de acoplamento é característica de olefinas em *trans*. Os dois sinais em  $\delta = 7,09$  e 7,10 ppm (triplo-duplete;  ${}^3J_{H-H} = 15,53$  Hz;  ${}^3J_{H-H} = 7,03$  Hz) são característicos de hidrogênio olefínico acoplado através de três ligações com outro hidrogênio olefínico (em *trans*) e através de três ligações com outros dois hidrogênios vizinhos. O deslocamento químico e a multiplicidade destes dois sinais confirmam a formação dos produtos de interesse.

Ao avaliar o progresso da reação em função do tempo (Figura 11), pode-se observar que todo o oleato de metila foi convertido nos primeiros minutos de reação exceto quando foi utilizado uma razão AM:FAME:Cat de 4000:4000:1 (0,025 mol% de **G2**). Considerando a reação com razão AM:FAME:Cat de 400:400:1 (reação 3, Tabela 4) tem-se TON (Turnover number) de 400 e TOF (Turnover frequency) (calculado em 5 minutos) igual a  $1,33 \text{ s}^{-1}$ .

Levando em consideração os resultados descritos na literatura<sup>22</sup>, que realizam as reações em condições semelhantes, porém, utilizando excesso de dialquil maleato, pode-se dizer que os resultados apresentados nesse trabalho são melhores (Figura 12), uma vez que não foi necessário usar excesso de ácido maleico para obter conversão completa do FAME nos produtos de metátese cruzada de interesse. Além disso, as condições utilizadas nesse projeto resultaram na conversão completa do FAME em um menor tempo de reação.

Figura 11. Conversão de ácido oleico em função do tempo.

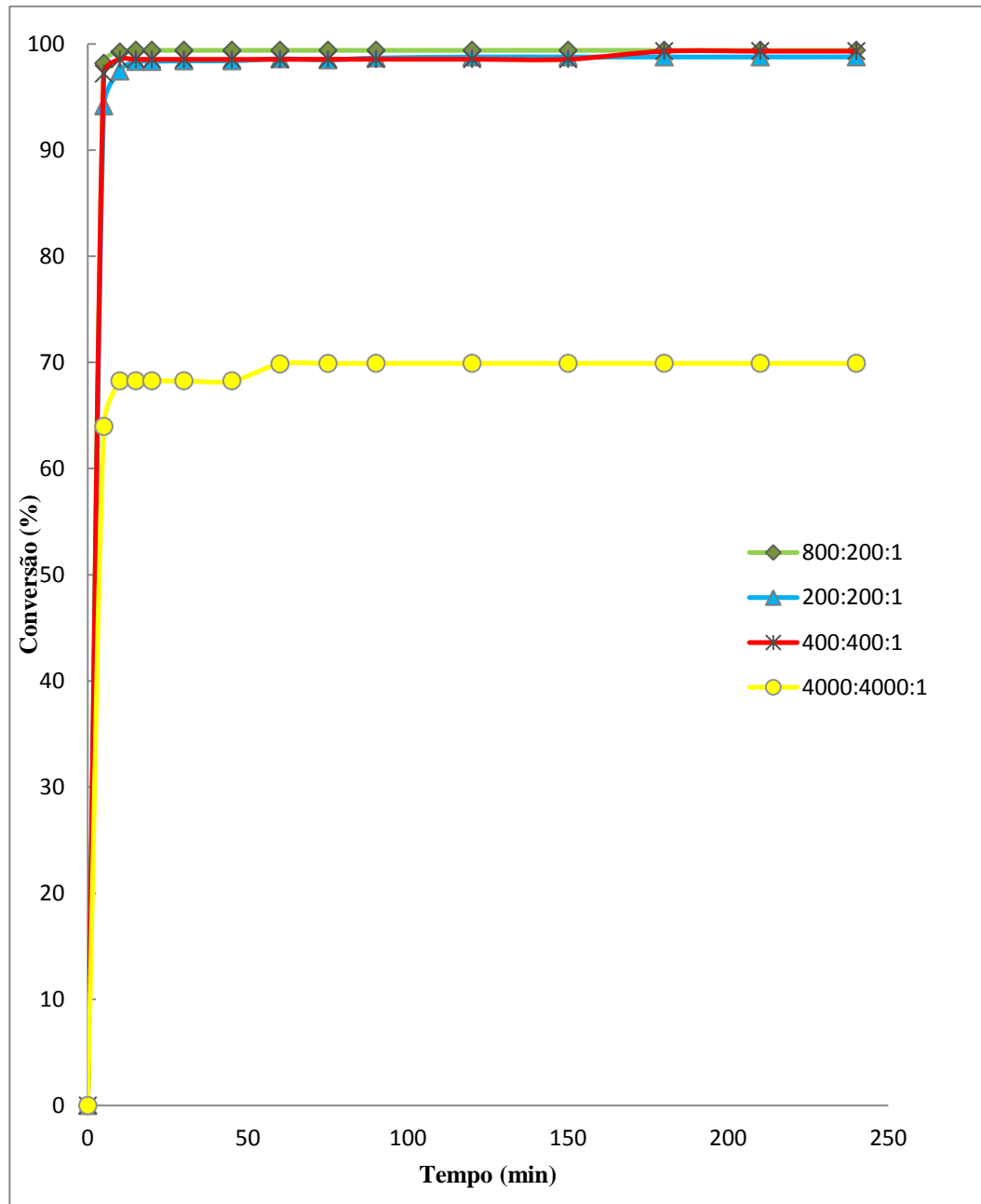
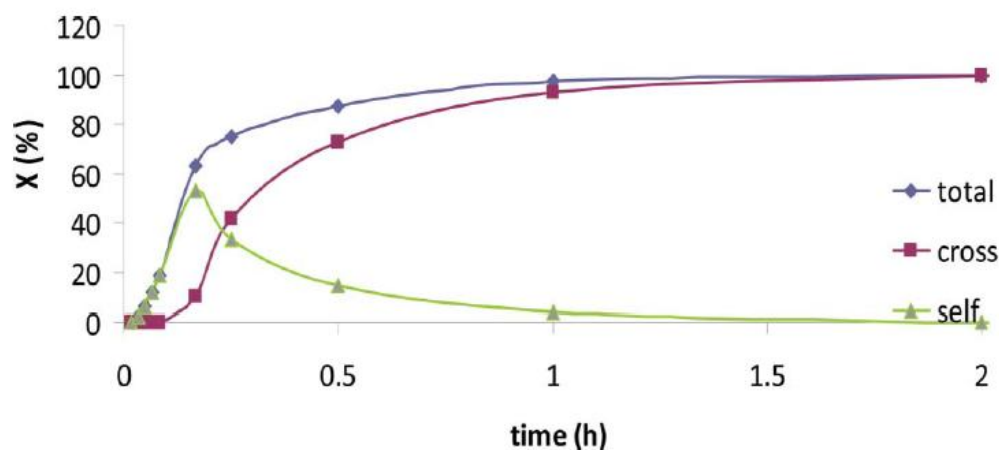


Figura 12. Metátese cruzada de oleato de metila com dimetil maleato catalisada por **HG2**.  
Condições: Oleato de metila:dimetil maleato:**HG2** = 500:2000:1 (0,2 mol% de **HG2**); em 5 mL de  $C_8MImNTf_2$ ; 50 °C; sob Ar.



Fonte: COLE-HAMILTON et al., 2011.

## 7.2. CUSTO DOS REAGENTES

Realizou-se uma pesquisa de mercado para avaliar os custos dos reagentes utilizados nos experimentos realizados. Na Tabela 5 estão relacionados os respectivos valores de mercado com as quantidades.

Tabela 5. Pesquisa de mercado do valor dos reagentes utilizados nos experimentos.

<i>Reagente</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Valor (R\$)</i>
<i>Óleo de oliva</i>	250 mL	7,68
<i>Metanol P. A.</i>	1 L	13,00
<i>KOH</i>	250 g	85,00
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentração 95-99%</i>	1 L	45,00
<i>Ácido Maleico, pureza ≥99%</i>	500 g	148,00
<i>G2</i>	2 g	3060,00

Fonte: Sigma-Aldrich.

## 8. CONCLUSÃO

A estratégia de obtenção de precursores para detergentes e polímeros a partir de óleos vegetais mostrou-se bastante promissora. Os resultados obtidos a partir da metodologia proposta foram altamente satisfatórios. Através das reações de metátese cruzada realizadas obteve-se uma alta e rápida conversão do oleato de metila em produtos, resultados esses melhores que os descritos na literatura utilizando condições semelhantes, o que prova que o projeto proposto é possível.

As conversões máximas de oleato de metila foram alcançadas antes dos 30 minutos de reação e em apenas uma das reações não se obteve mais de 99% de conversão, todos os resultados apontam para a alta eficácia dessas reações.

Diante do sucesso dos procedimentos realizados no laboratório, pode-se dizer que a proposta tecnológica deste trabalho possui grande potencial de aplicação futura, porém, ainda existe a necessidade de desenvolvimento de processos que tornem possível a reciclagem do catalisador, para tornar essa proposta viável do ponto de vista econômico, de forma que possa competir com os processos já existentes na indústria.

## 9. REFERÊNCIAS

- 1) MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.
- 2) PRASAD, R.; SRIVASTAVA A. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Índia. v. 4, p. 111-133, 2000.
- 3) LIMA, P. S.; **Metátese de Olefinas com Óleos Vegetais: Uma Estratégia para o Desenvolvimento de Biorrefinarias**. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- 4) GRUBBS R. H.; TRNKA, T. M. The Development of  $L_2X_2Ru=CHR$  Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. **Accounts of Chemical Research**. Estados Unidos. v. 34, p. 18-29, 2001.
- 5) GRELA, K.; BIENIEK, M.; SAMOJLOWICZ, C. Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. **Chemical Reviews**. Polônia. v. 109, n. 8, p. 3708–3742, 2009.
- 6) MOL, J. C. Application of olefin metathesis in oleochemistry: an example of green chemistry. **Green Chemistry**. Holanda. v. 4, p. 5-13., 2002.
- 7) DIXNEUF, H. P.; MALACEA, R. Alkene Metathesis and Renewable Materials. In: DRAGUTAN, V. et al. **Selective Transformations of Plant Oils. Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology**. Holanda. Springer, 2010. Cap 14, p. 185-206.
- 8) SCHAUVERIEN, C. J.; DEWAN, J. C.; SCHROCK, R. R. A Well-Characterized, Highly Active, Lewis Acid Free Olefin Metathesis Catalyst. **Journal American Chemical Society**. Estados Unidos. v. 108, p. 2771-2773, 1986.
- 9) SCHROCK, R. R. et al. Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins. **Journal American Chemical Society**. Estados Unidos. v. 112, p. 3875-3886, 1990.
- 10) GRUBBS, R. H.; SCHWAB, P.; ZILLER, J. W. Synthesis and Applications of  $RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2$ : The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. **Journal American Chemical Society**. Estados Unidos. v. 118, p. 100-110, 1996.
- 11) GRUBBS, R. H. et al. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. **Organic Letters**. Estados Unidos. v. 1, n.6, p. 953-956, 1999.

- 12) HOVEYDA, A. H. et al. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. **Journal of American Chemical Society**. Estados Unidos. v. 121, p. 791-799, 1999.
- 13) HOVEYDA, A. H. et al. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. **Journal of American Chemical Society**. Estados Unidos. v. 122, p. 8168-8179, 2000.
- 14) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7 ed; VCH: Weinheim, Alemanha, 2005.
- 15) YIN, G.; SHI, S.; GUO, H. Synthesis of maleic acid from renewable resources: Catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen. **Catalysis Communications**. China. v. 12 p. 731–733, 2011.
- 16) A Indústria Química Brasileira em 2009. Disponível em :< <http://www.abiquim.org.br/a-industria-quimica/conceito-conjuntura-estatistica-pergunta-resposta>>. Acesso em 15 outubro 2014.
- 17) ZOLLER, U. **CRC, Handbook of Detergents, Part F: Production**. v. 142. Estados Unidos, 2009. 624 p.
- 18) JONES, M. N.; SCOTT, J. M. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochimica et Biophysica Acta**. Reino Unido. v. 1508, p. 235-251, 2000.
- 19) BEHR, A., GOMES, J. P.; BAYRAK, Z. Cross-metathesis of methyl 10-undecenoate with diethyl maleate: Formation of an  $\alpha,\omega$ -diester via a metathesis reaction network. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Alemanha. v. 113, p. 189-196, 2011.
- 20) OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**. Nigéria. v. 97, p. 1086-1091, 2006.
- 21) CASTELLAN, A.; BART, J. C. J.; CAVALLARO, S. Industrial production and use of adipic acid. **Catalysis Today**. Itália. v. 9, p. 237-254, 1991.]
- 22) COLE-HAMILTON, D. J. et al. Continuous flow homogeneous alkene metathesis with built-in catalyst separation. **Green Chemistry**. Escócia. v. 13, p. 1187-1195, 2011.
- 23) SHRIVER, D.F.; DREZDZON, M.A. **The manipulation of air sensitive compounds**. 2 Ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1986.
- 24) SAMIUS, D. et al. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**. Porto Alegre. v. 90, p. 599-605, 2009.
- 25) ICHIHARA, K.; FUKUBAYASHI, Y. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-liquid chromatography. **Journal of Lipid Research**. Japão. v. 51, p. 635-640, 2010.

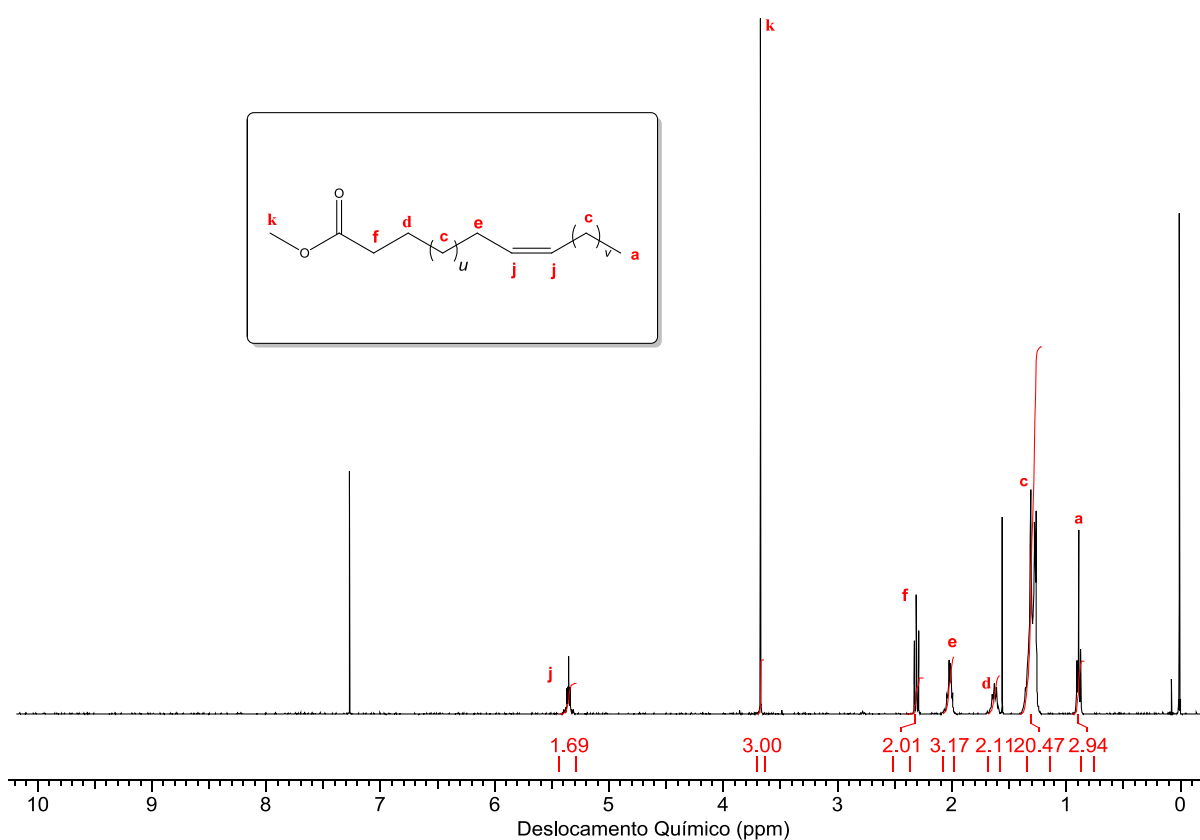


## ANEXO A

Cálculo da massa molecular do FAME de óleos vegetais por RMN  $^1\text{H}$ 

A massa molecular do FAME de óleo de oliva foi calculada por RMN  $^1\text{H}$  utilizando-se fórmulas adaptadas da literatura\*\*\*:

Figura 13. Espectro RMN  $^1\text{H}$  do FAME do óleo de oliva com os sinais assinalados para uso no calculo da massa molecular.



$$MM = 15,03 \left( \frac{a}{3Ap} \right) + 14,03 \left( \frac{b+c+d+e+f+g}{2Ap} \right) + 26,02 \left( \frac{j}{2Ap} \right) + 59,04402 \quad (\text{I})$$

onde Ap é a área referente aos hidrogênios da metila ligada ao oxigênio, calculada por:

$$Ap = \frac{k}{3} \quad (\text{II})$$

\*\*\*(MIYAKE, Y.; YOKOMOTO, K.; MATSUKAKI, N. *Journal American Chemical Oil Society*. v. 75, n. 1, p. 15-19, 1998.)