



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**METÁTESE DE OLEFINAS COM ÓLEOS VEGETAIS:
UMA ESTRATÉGIA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
BIORREFINARIAS**

Dissertação de Mestrado

Priscilla de Souza Lima

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Porto Alegre, Outubro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRISCILLA DE SOUZA LIMA

**METÁTESE DE OLEFINAS COM ÓLEOS VEGETAIS:
UMA ESTRATÉGIA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
BIORREFINARIAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker pela orientação, ensinamentos e oportunidade de trabalhar no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise.

A minha família pelo amor, apoio, incentivo e carinho inclusive nos momentos difíceis.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise pelo apoio, companhia e risadas. Aos alunos Luiza Hildebrando Freitas e Martin Witzke Rheinheimer pela ajuda. Especialmente ao Leonildo Alves Ferreira pelo companheirismo e constante troca de ideias.

A amiga Carla Tozzi, pela ajuda e por todos os aprendizados que tornaram minha vida mais leve.

Aos amigos e amigas por fazerem parte dos momentos de descontração, fundamentais no desenvolvimento desse trabalho.

A Professora Ione Maluf Baibich membra de defesa da dissertação. Aos Professores Dimitrios Samios e Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, membros da banca do exame de qualificação e membros da banca de defesa da dissertação.

Ao Instituto de química e ao programa de pós-graduação em química da UFRGS.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

A todos aqueles, que de uma forma ou outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE ESQUEMAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 OLEOQUÍMICA.....	5
3.1.1 Composição de ácidos graxos em óleos vegetais.....	5
3.1.2 Propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais.....	6
3.2. METÁTESE DE OLEFINAS.....	8
3.2.1 Definição.....	8
3.2.2 Histórico.....	9
3.2.3 Reações de metátese.....	9
3.2.4 Mecanismo.....	10
3.2.5 Catalisadores de metátese.....	12
3.2.6 Metátese de olefinas com óleos vegetais e derivados.....	17
3.3. TRANSESTERIFICAÇÃO.....	20
3.3.1 Definição.....	20
3.3.2 Mecanismo.....	21
3.3.3 Variáveis interferentes na reação.....	22
3.4. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	24
3.4.1 Biomassa.....	24
3.4.2 Óleos como combustíveis.....	24
3.4.3 Biodiesel.....	26
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.2. SÍNTESE DE OLEATO DE METILA.....	28
4.3. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	28
4.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO.....	29

4.5 REAÇÕES DE METÁTESE DE OLEFINAS – ETENÓLISE	30
4.5.1 Procedimento de preparação dos reagentes.....	30
4.5.2 Reações.....	30
4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS	31
4.6.1 Ressonância magnética nuclear.....	31
4.6.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas GC-MS	31
4.6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. ÓLEOS VEGETAIS	32
5.2 REAÇÕES DE ETENÓLISE.....	34
5.2.1 Estratégia 1: Óleo vegetal como substrato	34
5.2.2. Estratégia 2: Ésteres de ácidos graxos como substrato	46
5.3. INSUMOS RENOVÁVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS	52
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de uma molécula genérica de triglicerídeo.....	5
Figura 2. Complexo Metal-Carbeno.....	11
Figura 3. Evolução do desenvolvimento dos catalisadores nas últimas décadas.	13
Figura 4. Catalisador de Schrock- Alquilideno de Molibdênio.	14
Figura 5. Síntese de carbenos de rutênio como catalisadores de metátese	16
Figura 6. Catalisadores Ru-carbenos com ligantes heterocíclicos nitrogenados (NHC).	17
Figura 7. Reator Parr utilizado nas reações de etenólise e hidrogenação.	27
Figura 8. Catalisadores homogêneos de metátese de olefinas utilizados: Catalisador de Grubbs primeira geração (G1), catalisador de Grubbs segunda geração (G2) e catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração (HG2).	28
Figura 9. Espectro de ¹ H-RMN de um óleo vegetal genérico.....	33
Figura 10. Cromatogramas de HPLC do (a) óleo de oliva e (b) produto da reação de etenólise.	35
Figura 11. Cromatograma de GC do produto da reação de etenólise do óleo de oliva após transesterificação.....	36
Figura 12. Espectros de ¹ H-RMN do óleo de oliva (a), produto da reação de etenólise (b) e 1-deceno (c).	37
Figura 13. Representação dos sinais característicos do (a) óleo de oliva e (b) do produto da etenólise.....	38
Figura 14. Representação da tendência na conversão da reação de etenólise de óleos com diferentes razões de óleo:catalisador.....	46
Figura 15. Caracterização do produto da reação de esterificação do ácido oleico por ¹ H-RMN.	47
Figura 16. Cromatograma gasoso do oleato de metila.	48
Figura 17. Caracterização do produto da reação de transesterificação de diferentes óleos por ¹ H-RMN.	49
Figura 18. Caracterização por ¹ H-RMN das etapas envolvidas na estratégia 1 desde óleo de oliva até a produção de biocombustível: a) Óleo de oliva; b) após etenólise; c) após transesterificação; d) após hidrogenação.....	54
Figura 19. Caracterização da composição dos produtos de um biocombustível formado antes (a) e depois da hidrogenação (b).	55

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Proposta de obtenção de biocombustíveis e insumos renováveis através da etenólise de triglicerídeos insaturados de óleos vegetais (estratégia 1) e ésteres de ácidos graxos de óleos vegetais (estratégia 2).	2
Esquema 2. Ilustração genérica da reação de metátese entre duas olefinas onde [M] representa o metal do catalisador.....	8
Esquema 3. Tipos de reações de metátese de olefinas	10
Esquema 4. Metátese cruzada entre 2-butenos e 2-butenos- d_8	10
Esquema 5. Formação do intermediário metalociclobutano.	11
Esquema 6. Mecanismo geral a partir da formação do primeiro metal-carbeno.....	11
Esquema 7. Reações de auto metátese no óleo vegetal.....	18
Esquema 8. Metátese cruzada de uma mistura FAME.....	19
Esquema 9. Aplicações de produtos das reações de etenólise de ésteres de ácidos graxos insaturados derivados de óleos vegetais.....	20
Esquema 10. Representação genérica da reação de transesterificação.	20
Esquema 11. Reação de transesterificação com triglicerídeos.....	21
Esquema 12. Mecanismo de transesterificação catalisada por base.....	21
Esquema 13. Mecanismo de transesterificação catalisado por ácido.....	22
Esquema 14. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação (não balanceadas).	25
Esquema 15. Reação de esterificação do ácido oléico.	46
Esquema 16. Reação de transesterificação dos óleos vegetais.....	49
Esquema 17. Representação genérica de produtos principais e secundários nas reações de transesterificação.....	50
Esquema 18. Reações de hidrogenação de olefinas terminais obtidas nas reações de etenólise.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades estruturais dos ácidos graxos.	6
Tabela 2. Porcentagem de AG na composição de alguns óleos vegetais.	6
Tabela 3. Aumento da reatividade de grupos funcionais frente a diferentes metais em sua atuação como catalisadores de metátese de olefinas.	15
Tabela 4. As composições dos ácidos graxos nos óleos de oliva, canola e amendoim.	32
Tabela 5. Composição dos produtos de etenólise do óleo de oliva após transesterificação determinada através da análise de GC-MS.	36
Tabela 6. Comparação entre conversões RMN e GC.	40
Tabela 7. Efeito da pressão de etileno e do tempo reacional nas reações de etenólise dos óleos vegetais com o catalisador de Grubbs primeira geração.	41
Tabela 8. Propriedades de diferentes óleos vegetais.	41
Tabela 9. Efeito da pressão de etileno e do tempo reacional nas reações de etenólise com óleo de oliva	43
Tabela 10. Efeito do tempo reacional nas reações de etenólise com óleo de oliva.	43
Tabela 11. Efeito do tipo de catalisador nas reações de etenólise com óleo de oliva	44
Tabela 12. Efeito da adição de solvente nas reações de etenólise com óleo de oliva	45
Tabela 13. Efeito da temperatura nas reações de etenólise com óleo de oliva.	45
Tabela 14. Efeito da razão de catalisador nas reações de etenólise com óleo de oliva.	46
Tabela 15. Efeito do tempo na reação de esterificação.	47
Tabela 16. Comparação de resultados com diferentes procedimentos para transesterificação de óleos	50
Tabela 17. Interferência da pureza do oleato de metila na conversão da etenólise.	51
Tabela 18. Comparação de conversões em reações de etenólise - óleos e ésteres de ácido graxo.	51
Tabela 19. Amostras de produtos de etenólise transesterificadas e hidrogenadas para a produção de biocombustíveis.	53
Tabela 20. Composição dos biocombustíveis obtidos através das reações de etenólise, transesterificação e hidrogenação.	56

LISTA DE ABREVIATURAS

α – alfa.

β – beta.

$^1\text{H-RMN}$ – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

TMS – Tetrametilsiloxano.

GC-MS – (Gas chromatography -Mass spectroscopy) Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.

FID – (Flame ionization detector) Detector de ionização de chama.

HPLC – (High performance liquid chromatography) Cromatografia líquida de alta resolução.

PM – Peso molecular.

INS – Número médio de ligações duplas por triglicerídeo.

IA – Índice de acidez.

AG – Ácidos graxos.

FAME – (Fatty acid methyl ester) Ésteres metílicos de ácidos graxos.

G1 – Catalisador de Grubbs de primeira geração.

G2 – Catalisador de Grubbs de segunda geração.

HG2 – Catalisador de Hoveyda Grubbs de segunda geração.

Pd/C – Catalisador de Paládio suportado em carvão ativado.

Tos – *p*-Tolueno sulfonato.

NHC – (Nitrogen heterocyclic carbenes) Carbenos heterocíclicos nitrogenados.

CM – (Cross Metathesis) Metátese cruzada.

RCM – (Ring Closing Metathesis) Metátese de fechamento de anel.

ROM – (Ring Opening Metathesis) Metátese por abertura de anel.

ROMP – (Ring Opening Metathesis Polymerization) Polimerização de metátese por abertura de anel.

RESUMO

A queima de combustíveis fósseis gera problemas ambientais como o aquecimento global. Além disso, considerando que o petróleo é uma fonte não renovável e seu esgotamento está previsto para o futuro, pesquisas vêm sendo realizadas para a produção de biocombustíveis e materiais de origem renovável. Nesse trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para a produção de biocombustíveis e insumos renováveis através de reações de metátese de olefinas utilizando os catalisadores de Grubbs/Rutênio. Dois diferentes tipos de substratos foram utilizados nessa metodologia: óleos vegetais e ésteres de ácidos graxos obtidos por transesterificação e esterificação. Foram realizadas reações de metátese cruzada entre esses substratos e etileno (etenólise) para a produção de olefinas terminais, que são insumos de grande utilização na indústria química. Os efeitos da influência da temperatura, pressão, tempo, catalisador, adição de tolueno e razão substrato:catalisador foram avaliados para essas reações. A produção de biogasolina/bioquerosene foi testada a fim de se avaliar a possibilidade de obtenção desses biocombustíveis através das reações de transesterificação e hidrogenação desses produtos contendo olefinas terminais. A avaliação das conversões obtidas nas reações de etenólise dos dois tipos de substratos foi realizada por ^1H -RMN e comparada com a caracterização por GC-MS. Foram obtidos os produtos das reações de etenólise contendo olefinas terminais para os dois substratos testados e conversões moderadas foram obtidas. No estudo das reações utilizando óleo de oliva foram obtidos conversões de até 34% quando uma menor razão substrato:catalisador foi aplicada. Utilizando ésteres de ácido graxo a maior conversão obtida foi de 48% quando o oleato de metila comercial foi utilizado. As reações de hidrogenação ocorreram com conversão total das olefinas internas e terminais a compostos saturados. Foram obtidos biocombustíveis contendo até mais de 40% de biogasolina/bioquerosene em sua formulação.

ABSTRACT

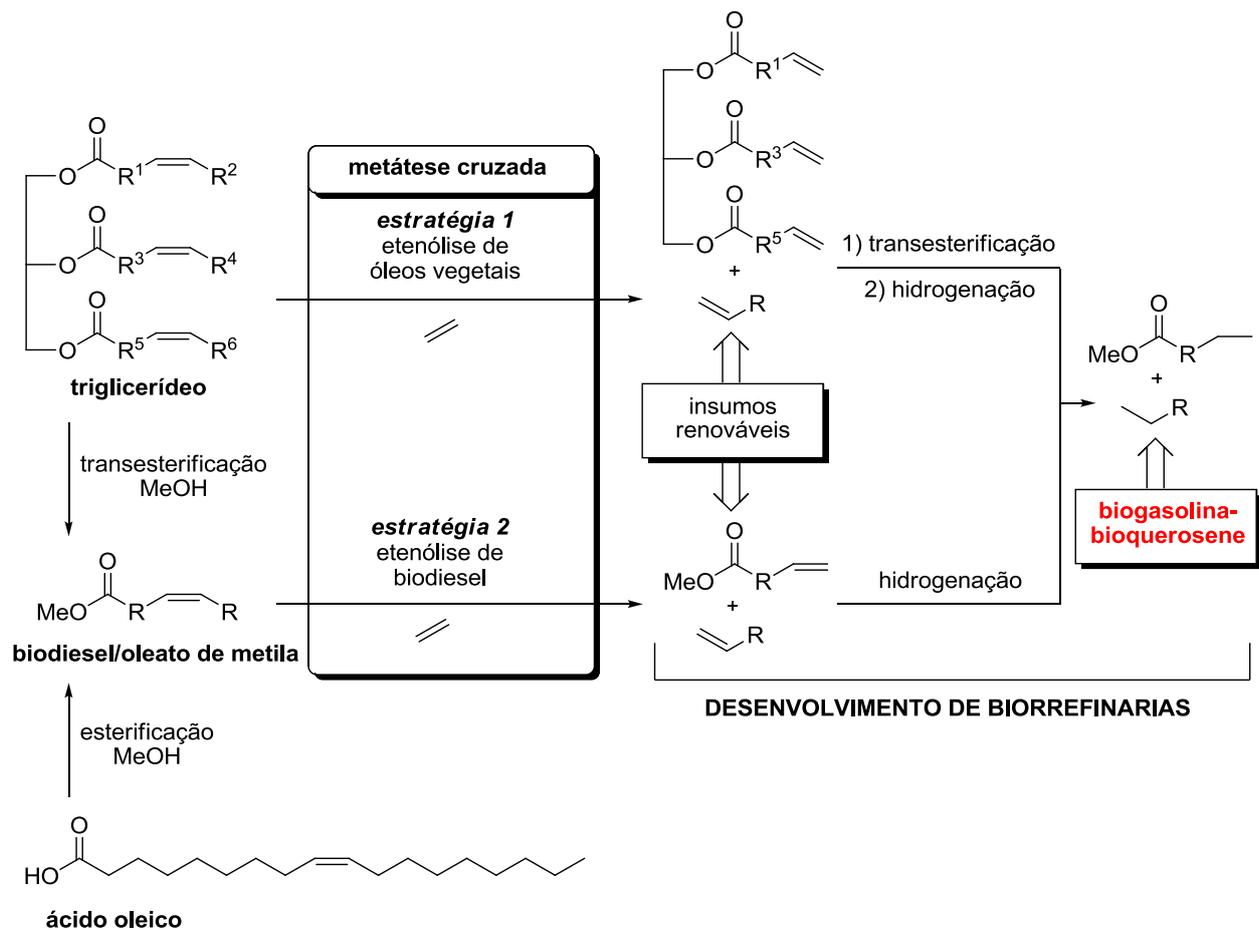
The combustion of fossil fuels causes environmental problems like global warming. Furthermore, considering that petroleum is a non-renewable fuel source implies that its reserves will run out in the near future. As a consequence, intensive research efforts are in progress for the production of biofuels and renewable raw materials, necessary for establishing biorefineries. This thesis addresses a novel methodology for the production of biofuels and renewable raw materials by ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions as key catalytic reaction. Two different substrate types were used in this methodology: vegetable oils and fatty acid esters obtained by transesterification and esterification reactions. Cross-metathesis reactions were performed between these substrates and ethylene (ethenolysis) for the production of terminal olefins, which are raw materials of extensive use in the chemical industry. The influence of temperature, pressure, time, catalyst, solvent additive/solubility and substrate:catalyst ratio was evaluated for these reactions. Transesterification and hydrogenation of the terminal olefin products was performed to produce novel biofuels in the range of biogasoline and biokerosene. The conversions in ethenolysis reactions of both substrates were determined by ^1H -RMN and GC-MS. For the two substrates tested in the ethenolysis reaction, products containing terminal olefins were obtained with moderate conversions. Olive oil ethenolysis was achieved with a conversion of up to 34% when a lower substrate:catalyst ratio was applied. Using fatty acid esters, the highest conversion of 48% was obtained with commercial methyl oleate. Complete conversions of the internal and terminal olefins were achieved in the hydrogenation reactions. Biofuels were obtained containing up to more than 40% of biogasoline/biokerosene in its formulation.

1. INTRODUÇÃO

As utilizações dos diversos derivados do petróleo fornecem ao mundo aplicações essenciais a nossa vida moderna. A dependência mundial a essa fonte é incalculável e escreve a história mundial por provocar conflitos políticos e crises econômicas entre países compradores e fornecedores. O fato de o petróleo ser uma fonte não renovável e de seu esgotamento ser previsto para o futuro é um fator preocupante, pois o fim do petróleo causaria uma crise energética mundial. Nesse contexto o mundo se movimenta em direção a pesquisas que garantam fontes alternativas para esse fornecimento. Se por um lado a vida sem a utilização dos derivados do petróleo é inimaginável por outro lado existem danos ambientais causados pela a utilização e queima de combustíveis fósseis.¹ O dióxido de carbono (CO₂) liberado na queima é responsável pelo aquecimento global, também conhecido como efeito estufa. Portanto, além da garantia do fornecimento é necessário que as pesquisas atuais se foquem em um desenvolvimento sustentável.

O reconhecimento que a sustentabilidade está se tornando cada vez mais importante para a indústria química tem levado a um crescimento significativo no uso de fontes renováveis. Óleos naturais representam uma das matérias primas orgânicas renováveis que são atualmente produzidas em grande escala, e a conversão desses óleos em matérias primas usuais para aplicações comerciais tem recebido considerável atenção.² O conceito de biorrefinarias refere-se a um conjunto de processos de transformação de biomassa para combustíveis, energia e grande variedade de insumos químicos utilizados na indústria química.³

Os catalisadores de metátese de olefinas sofreram modificações nos últimos anos até o ponto de tolerarem funcionalidades de oxigênio,^{4,5} como as que são encontradas nos óleos vegetais que são matérias-primas naturais. Sendo assim, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma técnica para obtenção de biocombustíveis e insumos renováveis, utilizando óleos vegetais insaturados, a partir de reações de metátese de olefinas (Esquema 1). Foram utilizadas duas estratégias diferentes para a reação de metátese cruzada com etileno (etenólise) na presença de catalisadores de Rutênio. Na primeira estratégia parte-se diretamente de triglicerídeos insaturados de óleos vegetais. Após a transesterificação e hidrogenação consecutiva dos produtos da reação de etenólise se tornaria possível a preparação de uma biogasolina/bioquerosene alternativa.⁶ A segunda estratégia parte de óleos vegetais transesterificados (biodiesel), seguida por hidrogenação para a formação do mesmo tipo de biocombustível da primeira estratégia.



Esquema 1. Proposta de obtenção de biocombustíveis e insumos renováveis através da etenólise de triglicerídeos insaturados de óleos vegetais (estratégia 1) e ésteres de ácidos graxos de óleos vegetais (estratégia 2).

O processo de etenólise (metátese cruzada com etileno) pode proporcionar a produção de olefinas terminais,⁵ como mostrado no Esquema 1. O etileno é disponível de fontes fósseis, mas também pode ser obtido a partir do etanol.⁷ Os derivados de 1-alceno são uma fonte útil de alto rendimento para a reforma catalítica e a obtenção de gasolinas.⁸ A hidrogenação do 1-deceno oferece acesso para decano puro.⁶ Além disso as α -olefinas tem numerosas aplicações na indústria química, por exemplo, na formulação de detergentes, poli(α -olefinas), epóxidos, alquil aromáticos, produtos estéticos, sabores e fragrâncias.⁹⁻¹¹

A obtenção dos ésteres de ácido graxo utilizados no desenvolvimento da segunda estratégia também pode ocorrer diretamente através de ácidos graxos. A reação de esterificação de ácidos graxos também fornece o biodiesel utilizado nessas reações, a partir do ácido oleico na obtenção do oleato de metila.

A produção da biogolina/bioquerosene alternativa ocorre após a transesterificação e/ou hidrogenação dessas α -olefinas obtidas nas reações representadas (Esquema 1).^{6,12,13} Esses biocombustíveis possuem especificações próximas de gasolina/querosene de origem fóssil, eliminando a necessidade de adaptar motores existentes. Além disso, estes combustíveis renováveis não possuem impurezas aromáticas e impurezas de substâncias de enxofre, como nos combustíveis fósseis. A possibilidade de misturar estes biocombustíveis com os combustíveis fósseis existentes pode permitir a sua introdução no mercado de uma maneira não perturbadora.¹⁴

2. OBJETIVOS

O presente trabalho de mestrado teve como objetivo demonstrar a viabilidade da reação de metátese de olefinas para a obtenção de biocombustíveis e insumos renováveis, a partir de triglicerídeos insaturados de óleos vegetais e seus ésteres de ácido graxo, sendo esta a principal reação catalítica da estratégia proposta, e desta forma contribuindo para o desenvolvimento de biorrefinarias.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Desenvolvimento de reações de etenólise a fim de identificar as melhores condições e a melhor estratégia (etenólise dos óleos ou dos óleos transesterificados) para a transformação de triglicerídeos insaturados em olefinas terminais.
- 2- Realização de reações de etenólise com diferentes óleos vegetais contendo diferentes índices de insaturação a fim de identificar a melhor fonte renovável para a presente estratégia de obtenção de biocombustíveis e outros insumos da indústria petroquímica.
- 3- Avaliação da possibilidade de obtenção de potenciais biocombustíveis através de reações de transesterificação e hidrogenação dos produtos das reações de etenólise.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OLEOQUÍMICA

Os triglicerídeos representam 90 a 98% em massa dos óleos vegetais ou das gorduras de origem animal, além de outros constituintes como fosfatídeos, álcoois e ácidos graxos livres em pequenas quantidades. Os triglicerídeos podem ser simples, nos quais os três grupos derivados de ácidos graxos são iguais ou, mistos, constituídos por diferentes grupos de derivados de ácidos graxos. Os óleos e gorduras podem ser classificados de acordo com o comprimento e número de ligações duplas dos grupos derivados de ácidos graxos que possuem. Quando líquidos a temperatura ambiente são chamados de óleos, os que são semi-sólidos são chamados de gorduras. Os triglicerídeos são produzidos essencialmente por produtos de condensação entre o glicerol (1,2,3- propanotriol) e ácidos graxos.²⁴⁻²⁷ A Figura 1 representa uma molécula genérica típica de um triglicerídeo, destacando em sua estrutura os seus componentes de origem.

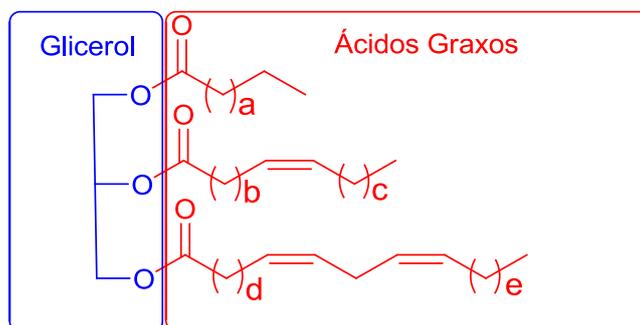


Figura 1. Estrutura de uma molécula genérica de triglicerídeo.

3.1.1 Composição de ácidos graxos em óleos vegetais

Os ácidos graxos que originam os triglicerídeos variam no seu comprimento de cadeia e números de ligações duplas. As informações dos ácidos graxos mais comuns são dadas na Tabela 1. A Tabela 2 resume a composição dos ácidos graxos de alguns óleos vegetais. Os ácidos graxos que são comumente encontrados nos óleos vegetais são esteárico, palmítico, oléico, linoléico e linolênico.²⁸

Tabela 1. Propriedades estruturais dos ácidos graxos.²⁸

Ácido graxo	Nome	Carbonos	Duplas ligações	Código xx:y ^a	Fórmula
<i>Láurico</i>	Dodecanoico	12	0	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
<i>Mirístico</i>	Tetradecanoico	14	0	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
<i>Palmítico</i>	Hexadecanoico	16	0	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
<i>Estearico</i>	Octadecanoico	18	0	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
<i>Araquídico</i>	Eicosanoico	20	0	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
<i>Behênico</i>	Docosanoico	22	0	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
<i>Lignocérico</i>	Tetracosanoico	24	0	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
<i>Oléico</i>	cis-9 octadecenoico	18	1	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
<i>Linoléico</i>	cis-9,cis-12,octadecadienoico	18	2	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
<i>Linolênico</i>	cis-9,cis-12,cis-15,ctadecatrienoico	18	3	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
<i>Erúico</i>	cis-13,docosenoico	22	1	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

^a xx:y = xx indica o número de carbonos na cadeia de ácido graxo e y o número de ligações duplas.

Tabela 2. Porcentagem de AG na composição de alguns óleos vegetais.²⁸

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>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>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>Abacate</i>	0	7	1	0	0	0	0	73	0	18	1
<i>Oliva</i>	0	11	3	0	0	0	2	75	0	9	0

3.1.2 Propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais

As propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais dependem da natureza dos ácidos graxos que dão origem aos triglicerídeos. Com base no número de ligações duplas na cadeia, os ácidos graxos são denominados mono, di-, tri- e poli-insaturados. Quanto maior a porcentagem de ácidos graxos saturados presentes na mistura de triglicerídeos, maior será a temperatura de fusão/ebulição do óleo. As ligações duplas dos ácidos graxos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada, separadas por grupos metilênicos (-CH₂-). As ligações duplas assumem configuração espacial do tipo *cis*. Entretanto a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* no processo de rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas. Algumas propriedades químicas definidas abaixo são bastante importantes no trabalho com óleos:

Índice de acidez: É o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres de um grama de gordura ou óleo. A acidez livre de um óleo ou gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma constante ou característica, é uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo ou gordura, com o processamento e principalmente com as condições de conservação.

Índice de iodo: É o número de gramas de iodo, expressos em iodo, absorvidos por 100 gramas de óleo. O índice de iodo é a medida da insaturação de um óleo, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de iodo. Por essa razão quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice.

Índice de saponificação: É o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar um grama de óleo. O índice de saponificação dos triglicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. Quanto menor for o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação. Os ácidos graxos livres aumentam o índice de saponificação.²⁴

As principais etapas do processo de refinação dos óleos vegetais são:

Degomagem: Consiste em remover substâncias que causam escurecimento do óleo na etapa de desodorização, tais como as gomas (fosfatídeos hidratáveis), ceras, corantes (clorofila, carotenóides) e substâncias coloidais presentes nos óleos brutos.

Neutralização: Tem a finalidade de remover os ácidos graxos livres (com hidróxido de sódio) e outros componentes indesejáveis como produtos de decomposição de glicerídeos, proteínas, ácidos oxidados, etc. A neutralização ocorre na interface do óleo e da solução alcalina e como essas fases não são intersolúveis, esse processo exige uma dispersão de solução alcalina no óleo.

Branqueamento: Apesar do processo de degomagem remover certa quantidade de corantes presentes no óleo e o de neutralização promover o seu branqueamento, eles não deixam o óleo completamente límpido, quase incolor, como exigem os consumidores. Por isso, as indústrias

utilizam terras clarificantes (naturais ou ativadas) e algumas vezes misturadas com carvão ativado para adsorver os corantes presentes nos óleos.

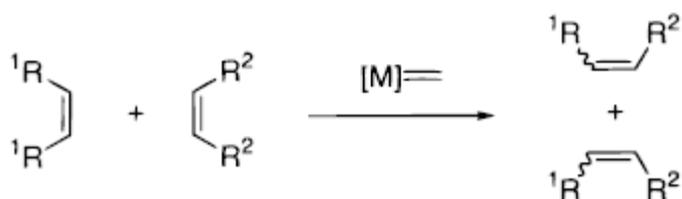
Desodorização: Objetiva remover os odores e sabores indesejáveis causados pelos ácidos graxos livres, bem como alguns compostos que se desenvolveram durante armazenagem e processamento das sementes e óleos, tais como: aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos, etc.²⁵

3.2. METÁTESE DE OLEFINAS

3.2.1 Definição

A palavra metátese é uma combinação de palavras gregas, por tradução direta descreve “troca de posição”. Em química, a reação de metátese refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas. Tratando-se de olefinas, isto ocorre entre átomos de carbono que formam a dupla ligação olefínica como ilustrado no Esquema 2.²⁹ Esta reação consiste em uma redistribuição da cadeia carbônica na qual ligações insaturadas carbono-carbono são reorganizados na presença de metais de transição em complexos carbeno.³⁰ As reações de metátese de olefinas catalisadas por metais de transição apresentam-se como uma ferramenta muito útil para a formação de ligações carbono-carbono na química de polímeros e em síntese orgânica.³¹⁻³⁴

Metátese de olefinas



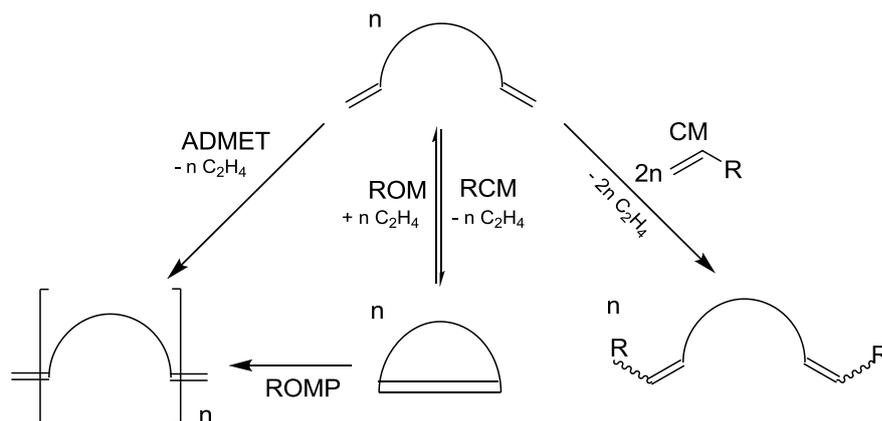
Esquema 2. Ilustração genérica da reação de metátese entre duas olefinas onde [M] representa o metal do catalisador.³⁰

3.2.2 Histórico

A reação de metátese foi descoberta na década de 1950 na Indústria química.^{35,36} O nome inicialmente proposto foi “desproporcionamento de olefinas” e a denominação “metátese” foi introduzida alguns anos mais tarde, por cientistas da GoodYear Tire and Rubber Company. Estudos adicionais foram feitos com varias outras olefinas e sistemas catalíticos, concluindo-se que havia sido descoberta uma nova reação onde olefinas formavam novas olefinas.^{36,37} A primeira descrição da reação só foi publicada na literatura em 1964, para catalisadores heterogêneos suportados em Alumina.³⁸ Uma aplicação bastante importante das reações de metátese, que se iniciou nessa época, a partir de 1977, foi o processo SHOP (Shell Higher Olefin Process). É um processo que tem como objetivo principal a produção de alfa olefinas lineares na faixa de C₁₁-C₁₅, através de reações de oligomerização, isomerização e metátese de olefinas. Esses produtos são de grande aplicação na indústria de plásticos e detergentes.¹⁰³

3.2.3 Reações de metátese

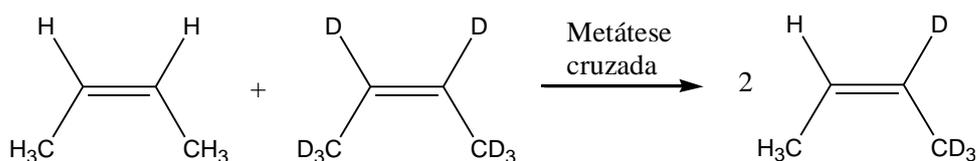
A metátese de olefinas envolve cinco tipos principais de reações químicas. A reação entre duas olefinas distintas recebe o nome de metátese cruzada (CM do inglês “cross-metathesis”) e a sua versão intramolecular, a reação entre duas ligações duplas na mesma molécula, é conhecida como metátese de fechamento de anel (RCM do inglês “ring-closing metathesis”). A formação de dienos não conjugados a partir de olefinas cíclicas é conhecida por abertura de anel por metátese (ROM do inglês “ring-opening metathesis”) e, formalmente é a reação inversa da RCM. Reações de polimerização podem ocorrer entre dienos acíclicos (ADMET do inglês “acyclic diene metathesis polymerization”) ou ainda com alcenos cíclicos, através do processo de polimerização de metátese por abertura de anel (ROMP do inglês “ring-opening metathesis polymerization”).³⁶ Os 5 tipos de reações de metátese estão representadas no Esquema 3.



Esquema 3. Tipos de reações de metátese de olefinas: RCM (“Ring Closing Metathesis”), ADMET (“Acyclic Diene Metathesis”), ROM (“Ring Opening Metathesis”), CM (“Cross-Metathesis”) e ROMP (“Ring Opening Metathesis Polymerization”).²⁹

3.2.4 Mecanismo

O mecanismo da reação de metátese foi alvo de estudos por muitos anos. Experimentos realizados por Calderon et al. utilizando 2-buteno, 2-buteno- d_8 e catalisadores homogêneos conduziram a único tipo de produto, o 2-buteno- d_4 (Esquema 4). Este resultado confirmou a hipótese que a reação ocorria pela clivagem e formação das ligações duplas, descartando-se a possibilidade da troca dos grupos alquila.^{36,38}



Esquema 4. Metátese cruzada entre 2-buteno e 2-buteno- d_8 .

Com base nestes resultados, os primeiros mecanismos foram então propostos e sugeriam a formação de um intermediário metalociclobutano. Em 1971 Chauvin e Herrisson,^{39,40} através de estudos cinéticos, propuseram que a reação se daria por transferência de grupos alquilídenos, sendo o metal um agente de transferência na forma de metal-carbeno. Dessa forma a reação tem início pela formação de um complexo metal-carbeno (Figura 2).^{36,37} Um esquema geral da formação do intermediário metalociclobutano via cicloadição [2+2], após a formação do metal-carbeno, está representado no Esquema 5.

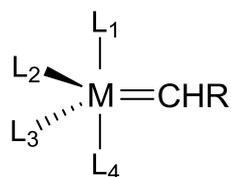
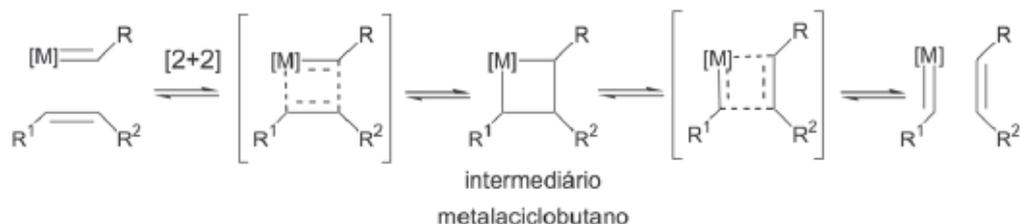
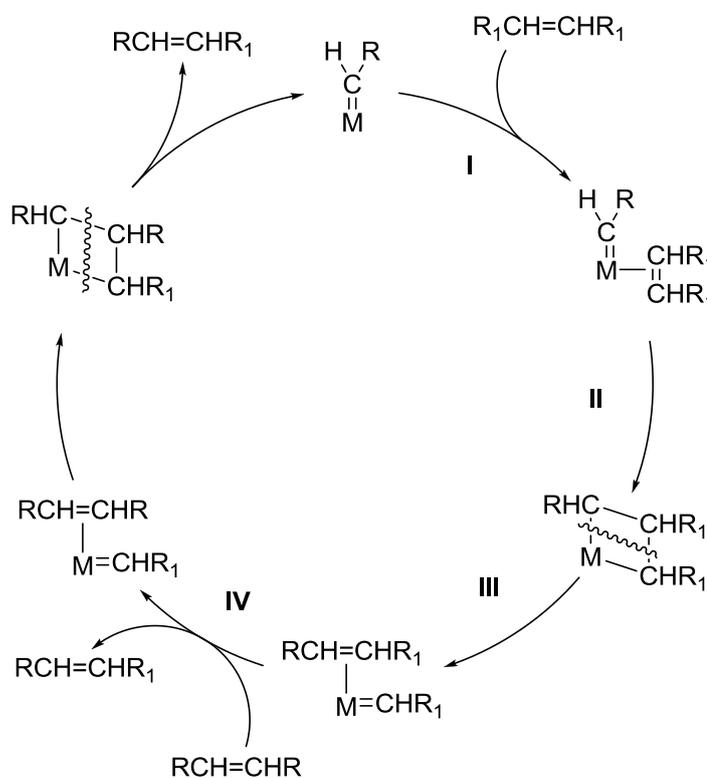


Figura 2. Complexo Metal-Carbeno.³⁶



Esquema 5. Formação do intermediário metalociclobutano.^{36,41}

O ciclo catalítico envolvido no mecanismo a partir da formação do primeiro metal-carbeno está resumido no Esquema 6. Este complexo coordena-se com uma olefina (etapa I), onde ocorre uma reação de cicloadição para formação do intermediário (etapa II), ocorre a desfragmentação do metalociclobutano (etapa III) seguido pela descoordenação que forma uma nova olefina (etapa IV). Uma nova olefina é coordenada que forma um novo metal-carbeno propagando a reação.



Esquema 6. Mecanismo geral a partir da formação do primeiro metal-carbeno.⁵³

Estes complexos metal-carbeno têm então um papel chave na metátese de olefinas, a sua existência e capacidade de realizar a reação de metátese foram confirmadas por Katz,^{37,93} que propôs a possibilidade de isolar estes complexos e utilizá-los para iniciar a reação de metátese. Neste trabalho, foi isolado de fato um complexo metal-carbeno de tungstênio (pentacarboniltungstênio difenil carbeno) que mostrou ser capaz de iniciar a reação de vários alcenos substituídos, bem como a polimerização de diversas olefinas cíclicas. O entendimento do mecanismo possibilitou avanços no desenvolvimento de catalisadores que possibilitaram a ampliação das aplicações das reações de metátese.

3.2.5 Catalisadores de metátese

Alguns anos atrás a extensão da aplicação das reações de metátese era reduzida devido a limitação quanto à sensibilidade dos catalisadores utilizados. Somente através de maiores avanços de pesquisa nessa área que diversas e diferentes aplicações se tornaram possíveis. Na Figura 3 está representada a evolução do desenvolvimento dos catalisadores utilizados. Desde a descoberta das reações de metátese eles passaram de simples sais de metais de transição com utilidade limitada para catalisadores homogêneos que combinam excelente atividade com ampla tolerância a grupos funcionais.

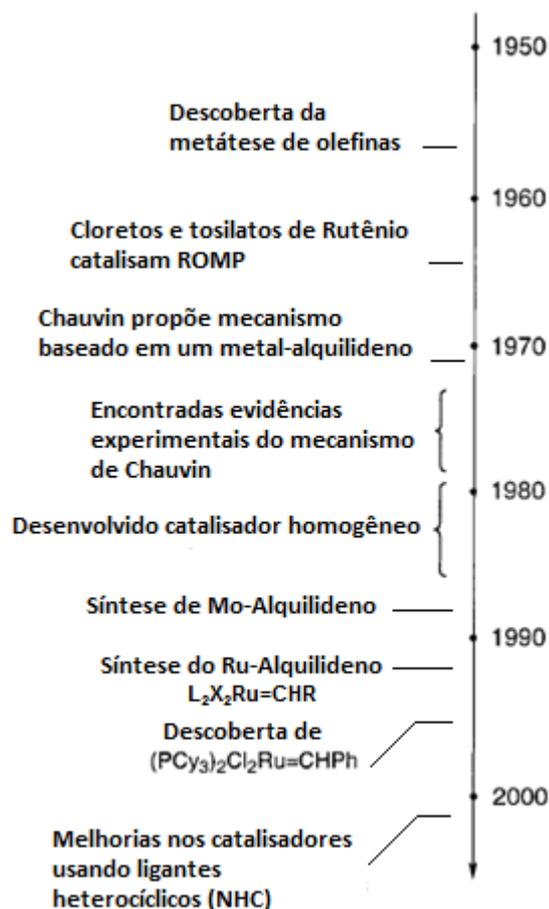


Figura 3. Evolução do desenvolvimento dos catalisadores nas últimas décadas.
(NHC = Carbenos heterocíclicos nitrogenados)³²

Entre 1950 e 1980 as reações de metátese eram catalisadas por catalisadores multicomponentes heterogêneos e homogêneos, envolvendo principalmente o tungstênio, mas também o molibdênio e rênio. Estes sistemas consistiam em sais de metais de transição (principalmente Mo, W e Re), combinados com agentes alquilantes ou depositados em suportes sólidos de alta área superficial. Algumas das combinações clássicas incluíam WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , e Re_2O_7/Al_2O_3 . O sistema mais ativo e seletivo é o Re_2O_7/Al_2O_3 , compostos de metais de transição zerovalentes, como carbonilas, também são ativos. O suporte também pode ser sílica que é mais resistente ao envenenamento.^{37,101,102} A atividade catalítica e a seletividade variam consideravelmente de acordo com as condições de pré-tratamento do catalisador suportado.³⁷ Devido as suas condições severas como ácidos de Lewis a utilidade desses catalisadores era limitada. Eles se tornavam incompatíveis com a presença de grupos funcionais nos substratos e exigiam a utilização de condições reacionais específicas. Essa sensibilidade fez com que a utilização desse metal para os catalisadores de

metátese fosse limitada. As reações eram de difícil iniciação e controle, devido às poucas espécies ativas formadas nas misturas de catalisador.

A elucidação do envolvimento dos complexos metal-carbeno no mecanismo das reações influenciou o trabalho no desenvolvimento de catalisadores. Grandes esforços para sintetizar complexos alquilidenos e metalociclobutanos levaram a descoberta do primeiro catalisador homogêneo para metátese de olefinas durante o período de 1970 até 1980. Esses novos catalisadores incluíram $(CO)_5W=CPh_2$, bis (ciclopentadienil) titanociclobutanos, tantalaciclobutanos e vários complexos dihaloalcoxi-alquilidenos de tungstênio (dihaloalcoxido-alquilideno). Estes catalisadores exibiram melhor iniciação e atividades mais altas sob condições suaves do que as antes testadas, e assim os pesquisadores foram capazes de estudar a relação da estrutura, atividade e o mecanismo em detalhes.

Os alquilidenos de molibdênio e tungstênio de fórmula geral $(NAr)(OR')_2M=CHR$ foram os primeiros desses catalisadores que se tornaram amplamente utilizados, particularmente o complexo de molibdênio (Figura 4), onde $Ar = 2,6\text{-}i\text{-}Pr_2\text{-}C_6H_3$, $R = CMe_2Ph$, e $R' = C(CH_3)(CF_3)_2$. Esse catalisador tem uma alta atividade, a qual permite reagir com ambas olefinas internas e externas. Entretanto estes catalisadores e outros baseados nesses metais de transição são limitados pela alta oxofilicidade do centro metálico, a qual rende a ele uma extrema sensibilidade a oxigênio e umidade, além disso, pela pouca tolerância a grupos funcionais que reduz o número de potenciais substratos. O complexo de Schrock, por exemplo, é incompatível com aldeídos e alcoóis.

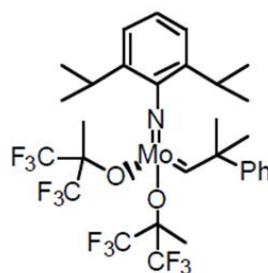


Figura 4. Catalisador de Schrock- Alquilideno de Molibdênio.

Nesses catalisadores, grupos funcionais no substrato ou no solvente (incluindo oxigênio e água) podem interferir na atividade catalítica. Eles podem se ligar competitivamente ao centro ativo do metal e desativar o catalisador, ou eles podem reagir diretamente com o centro metálico e decompor as espécies ativas. Deste modo, a chave para melhorar a tolerância a grupos funcionais na metátese de olefinas foi o desenvolvimento de

catalisadores que reagem preferencialmente com olefinas na presença de funcionalidades heteroatômicas. Através dos estudos realizados foi possível deixar mais claramente definida uma relação entre estrutura e reatividade. Foram observadas as seletividades dos catalisadores frente às olefinas variando-se os centros metálicos como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Aumento da reatividade de grupos funcionais frente a diferentes metais em sua atuação como catalisadores de metátese de olefinas.³²

Titânio	Tungstênio	Molibdênio	Rutênio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Álcoois, Água	Álcoois, Água	Álcoois, Água	Ácidos
Aldeídos	Aldeídos	Aldeídos	Álcoois, Água
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldeídos
Ésteres, Amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas	Ésteres, Amidas

↑
Aumento da reatividade

Como é observado na Tabela 3, o Rutênio reage preferencialmente com olefinas do que as outras espécies, o que faz desses catalisadores não usuais frente a alcoóis, amidas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Devido a essa tendência é possível aumentar a tolerância a grupos funcionais de um catalisador de metátese de olefinas utilizando o rutênio.³²

Trabalhos de 1960 descreveram que cloretos de rutênio e tosilatos tais como $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$, catalisavam a ROMP, com curtos tempos de iniciação.⁵⁹ Durante este período não era conhecido que espécies de carbeno de rutênio poderiam catalisar essas reações de metátese, entretanto o trabalho com carbenos de tungstênio e molibidênio, que mostrou grande atividade, construiu o caminho similar aos catalisadores desenvolvidos com rutênio.

Enfim uma descoberta aconteceu com a síntese do primeiro carbeno de rutênio ativo para metátese (catalisador **3**) da Figura 5. O Tratamento de dicloro(tri-fenilfosfina)rutênio(II) composto **2** da Figura 5 com difenil ciclopropeno, **1** da Figura 5, formou o catalisador **3** diretamente. Essas espécies constituíram um ativo e bem definido pré-catalisador de rutênio para metátese, e sua atividade foi estudada na polimerização de norbonenos. Posteriormente foi possível mostrar que a variação dos ligantes para fosfinas maiores e mais básicas aumentaram a atividade na metátese na ordem: $\text{PCy}_3 > \text{P}(i\text{-Pr})_3 \gg \text{PPh}_3$ (Cy = ciclohexil). O catalisador **4** da Figura 5, usando ligantes PCy_3 foi o melhor definido carbeno de rutênio ativo frente à olefinas acíclicas.

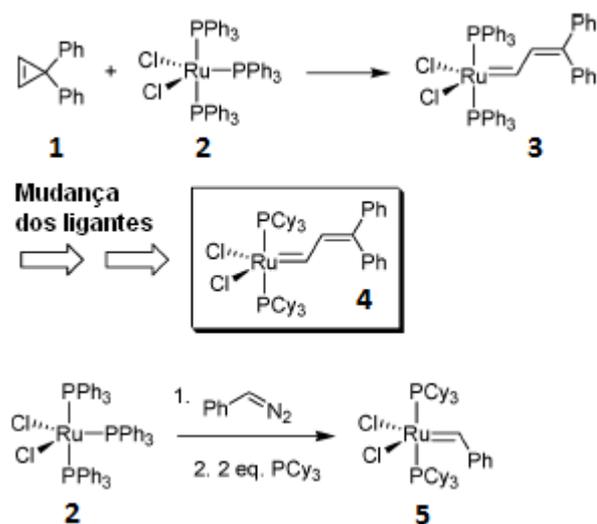


Figura 5. Síntese de carbenos de rutênio como catalisadores de metátese.⁴²

Em pesquisas buscando facilitar a síntese do catalisador **4**, Grubbs e pesquisadores¹⁰⁰ usaram diazoalcanos como fontes de carbono, por questões de facilidade de obtenção desses compostos em comparação com o difenilciclopropeno. Reagindo **2** com fenildiazometano, seguido pela troca dos ligantes PCy₃ resultaram no primeiro catalisador de Grubbs (Grubbs primeira geração) **5** - Figura 5, a combinação do benzilideno com os ligantes básicos geraram um aumento na tolerância a grupos funcionais pelo catalisador. Essas propriedades em adição com a resistência à decomposição na presença de ar e umidade levaram ao surgimento de um maior interesse na utilização das reações de metátese de olefinas.

Na continuidade da pesquisa para maiores avanços no desenvolvimento dos catalisadores de Rutênio foi postulado que ligantes mais fortemente doadores, tais como do tipo NHC estabilizariam as espécies ativas. O uso desses ligantes foi pesquisado em **6** (Figura 6) e o efeito estabilizante desses ligantes foi confirmado, entretanto essa troca de ligantes não mostrou nenhuma melhoria na atividade da reação de metátese, visto que utilizando esse catalisador a reação teve um tempo muito lento de iniciação. Através de pesquisas em diferentes grupos de pesquisa, com trabalhos independentes, chegaram a uma mesma conclusão de que a combinação de fosfinas lábeis para uma rápida iniciação da reação de metátese juntamente com um estabilizante não-lábil ligante heterocíclico NHC, resultaram em complexos heterocíclicos **7-10** mostrados na Figura 6. Estes combinam as características necessárias para melhoria do desempenho nas reações de metátese, quais sejam, a rápida iniciação, maior estabilização de espécies ativas além do benefício anteriormente citado da tolerância a grupos funcionais.

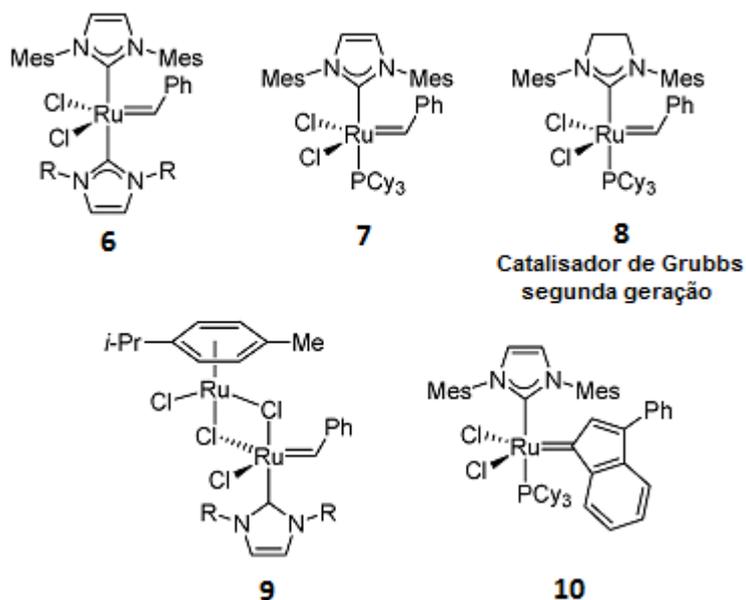
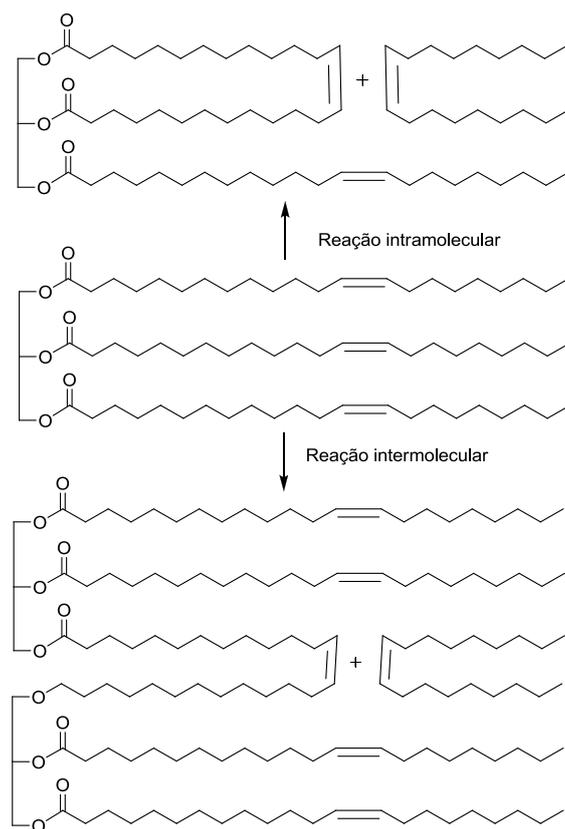


Figura 6. Catalisadores Ru-carbenos com ligantes heterocíclicos nitrogenados (NHC).¹⁷

Estes desenvolvimentos da pesquisa de 1950 até os anos 2000 representaram um significativo avanço para as reações de metátese. No ano de 2005 o prêmio Nobel em Química foi concedido aos pesquisadores Yves Chauvin que elucidou o mecanismo da reação e a Richard R. Schrock, e Robert H. Grubbs que contribuíram de forma expressiva no desenvolvimento de catalisadores.⁴²

3.2.6 Metátese de olefinas com óleos vegetais e derivados

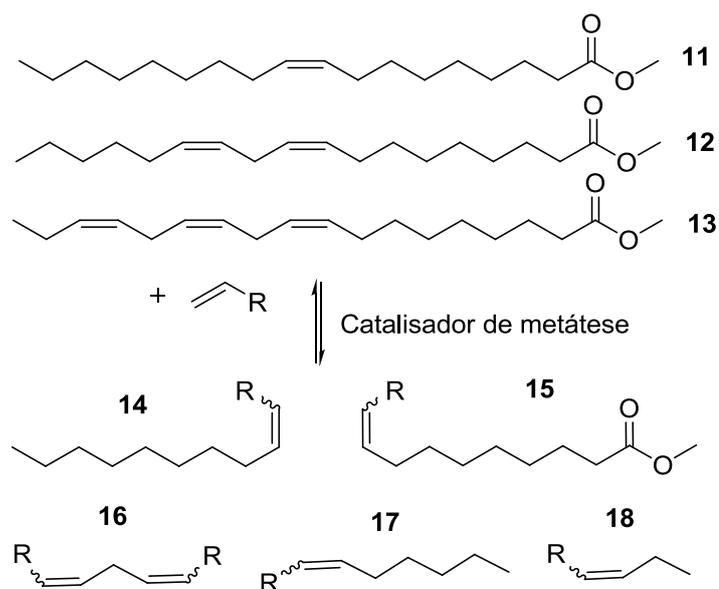
Uma variedade de óleos insaturados pode servir como fonte de matéria prima com baixo custo para reações de metátese. Metátese de óleos que contém triglicerídeos insaturados com grandes cadeias de ácidos graxos reagem tanto de maneira intramolecular como intermolecular, sendo que a maneira intermolecular predomina fortemente (Esquema 7).⁴³



Esquema 7. Reações de auto metátese no óleo vegetal.⁴³

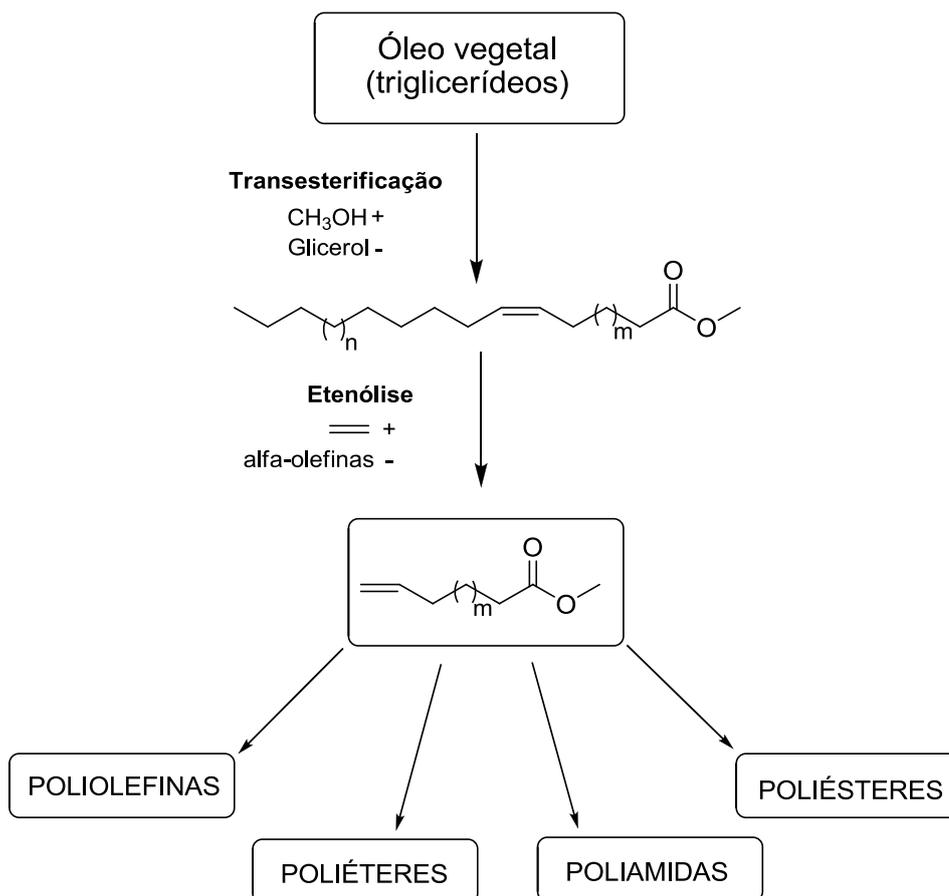
Ésteres metílicos de ácido graxo (*FAME - Fatty acid methyl esters*), derivados de óleos, são uma atraente alternativa como fonte de produtos químicos, visto que suas estruturas são relativamente próximas aquelas dos hidrocarbonetos no óleo do petróleo. A metátese cruzada de FAME é realizada na presença de uma segunda olefina, normalmente uma olefina acíclica. Isso pode resultar em um encurtamento ou um alongamento da cadeia, dependendo da escolha da olefina.²⁸ Se as reações de metátese cruzada são feitas com misturas de ácidos graxos, como ocorrem nos óleos vegetais, uma grande variedade de interessantes reagentes podem ser obtidos como mostrado no Esquema 8. A composição desses produtos irá depender das proporções de derivados de ácidos graxos no óleo de partida. No Esquema 8 oleato de metila **11**, linoleato de metila **12**, e linolenato de metila **13** realizam metátese cruzada para formarem matérias primas renováveis mono ou di-funcionalizadas. Uma mistura de FAME de um óleo com grande quantidade de ácido oleico como o óleo de oliva levaria a uma grande quantidade de **14**, entretanto usando o óleo de linhaça, por exemplo, grandes quantidades de **16**, **17** e **18** seriam formadas devido a altas concentrações de **12** (linoleato de metila) e **13** (linolenato de metila) na mistura de partida. Ambas as misturas produziriam a mesma

quantidade de **15** visto que tanto **11**, **12** e **13** tem a ligação dupla na mesma posição (carbono 9). Sendo assim, pela escolha de diferentes FAME originando-se de diferentes óleos as quantidades de **14**, **16**, **17** e **18** pode ser variada de acordo com a demanda necessária. Geralmente os compostos mono-funcionais como **14**, **17** e **18** tem aplicações como materiais de partida para detergentes e aditivos para biodiesel, enquanto **15** e **16** tem alto valor como material de partida para uma variedade de polímeros.⁴⁴



Esquema 8. Metátese cruzada de uma mistura FAME.⁴⁴

A reação de metátese cruzada de um composto olefínico com eteno é chamada de etenólise. A etenólise de ésteres de ácido graxo insaturado produz ésteres insaturados de cadeia curta e α -olefinas, os quais tem uma ampla faixa de aplicação, por isso, essa reação dentre as de metátese cruzada, é ideal do ponto de vista econômico.⁴⁵ Um excesso de eteno pode facilmente ser aplicado (usando altas pressões) para suprimir a auto metátese e forçar a conversão.⁴³ No Esquema 9 estão representadas as diversas aplicações para os produtos obtidos das reações de etenólise de ésteres de ácidos graxos insaturados derivados de óleos.^{44,46}

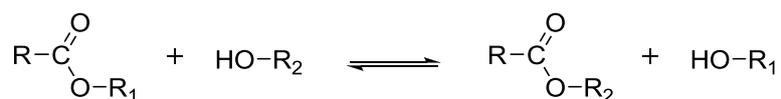


Esquema 9. Aplicações de produtos das reações de etenólise de ésteres de ácidos graxos insaturados derivados de óleos vegetais.

3.3. TRANSESTERIFICAÇÃO

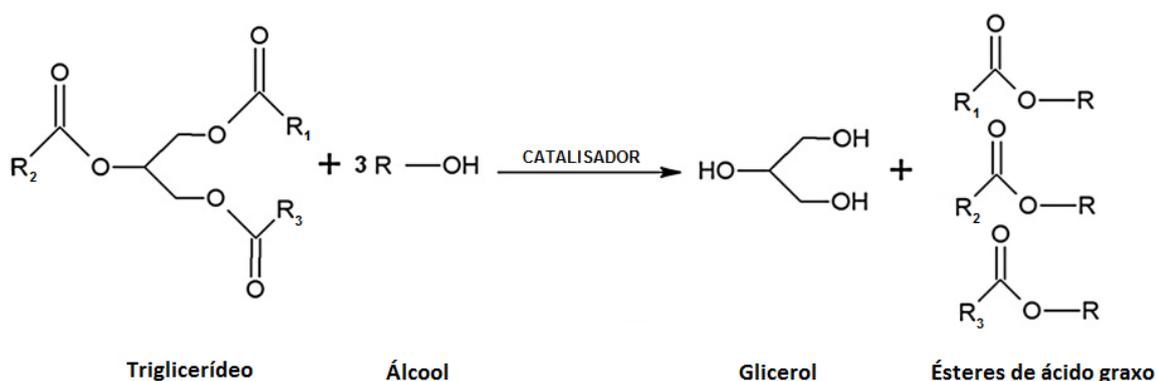
3.3.1 Definição

Transesterificação é a reação química entre um álcool (R''OH) e um éster (RCOOR') que resulta em um novo álcool (R'OH) e outro éster (RCOOR''). A reação de transesterificação está representada no Esquema 10.



Esquema 10. Representação genérica da reação de transesterificação.²⁸

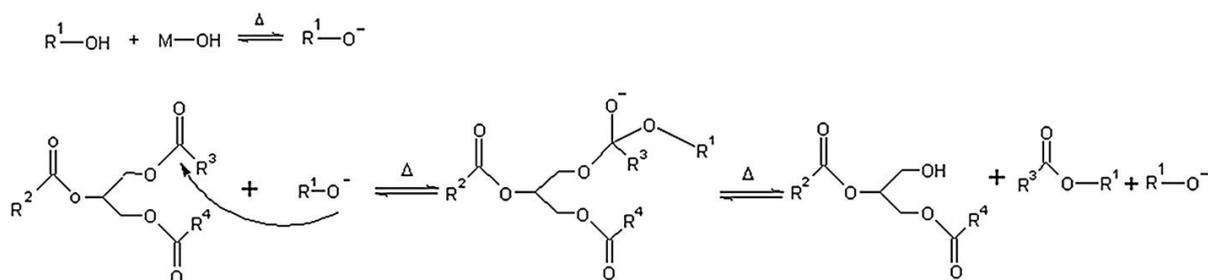
Na oleoquímica esta reação é realizada com óleos e é utilizada para reduzir a viscosidade dos triglicerídeos.¹¹ A reação pode ser catalisada tanto por ácido como por base. Se o álcool utilizado for metanol, a reação será denominada de metanólise, se for utilizado etanol, por exemplo, a reação será a etanólise. A transesterificação de triglicerídeos produz ésteres de ácido graxo e glicerol, como representado no Esquema 11.



Esquema 11. Reação de transesterificação com triglicerídeos.^{20,28}

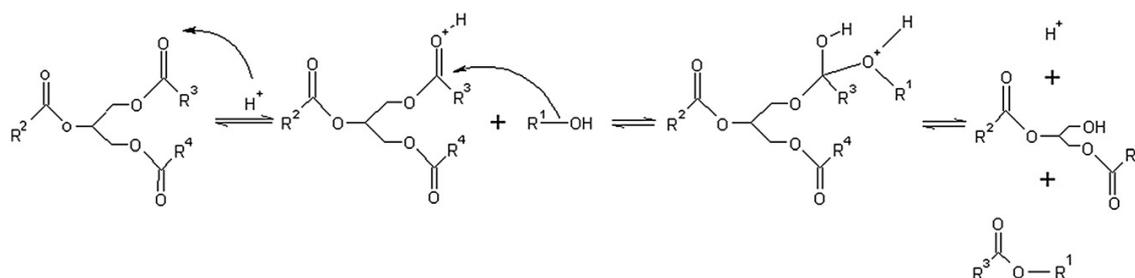
3.3.2 Mecanismo

Na sequência de etapas que ocorrem durante a reação de transesterificação inicialmente o triglicerídeo é convertido a diglicerídeo, o diglicerídeo convertido a monoglicerídeo e o monoglicerídeo é convertido a glicerol. Sendo assim na reação de transesterificação dos triglicerídeos além dos produtos, ésteres de ácido graxo e glicerol, serão formados também diglicerídeos e monoglicerídeos, que são os intermediários desta reação. O mecanismo de transesterificação catalisado por base está representado no Esquema 12.



Esquema 12. Mecanismo de transesterificação catalisada por base.^{11,20}

A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido no carbono da carbonila da molécula do triglicerídeo, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. A reação desse intermediário com o álcool produz o íon alcóxido na segunda etapa. Na próxima etapa o rearranjo do intermediário tetraédrico gera um éster e um diglicerídeo.¹¹ O mecanismo da reação de transesterificação de um óleo vegetal catalisado por ácido está mostrado no Esquema 13.



Esquema 13. Mecanismo de transesterificação catalisado por ácido.^{11,20}

A protonação do grupo carbonila do éster favorece o ataque nucleofílico do álcool, que produz o intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o diglicerídeo, forma um novo éster e regenera o catalisador.^{11,20}

3.3.3 Variáveis interferentes na reação

O processo de transesterificação é afetado por vários fatores dependendo das condições utilizadas, os efeitos e os fatores estão descritos abaixo.¹¹

Efeito do ácido graxo livre e umidade

Os triglicerídeos devem ter baixo valor ácido e devem estar em condições anidras. Os ácidos graxos livres e a umidade são parâmetros chave para a determinação da viabilidade do processo de transesterificação de um óleo vegetal. Para completar a reação é necessário um valor menor do que 3% de ácidos graxos livres. Quanto maior a acidez do óleo menor é a eficiência da conversão. Tanto o excesso quanto a insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabão. A adição de mais catalisador básico compensa uma acidez mais alta,

porém o sabão resultante causa um aumento na viscosidade e na formação de géis, que interferem na reação bem como na separação do glicerol. Quando as condições de reação não alcançam os requerimentos acima os rendimentos dos ésteres são significativamente reduzidos. Os catalisadores básicos deverão estar em condições anidras. Contato prolongado com o ar diminuirá a efetividade desses catalisadores através da interação com o dióxido de carbono e umidade.¹¹

Tipo de catalisador e concentração

Os catalisadores usados para a transesterificação de triglicerídeos podem ser básicos, ácidos ou enzimas. Os catalisadores básicos mais utilizados são o hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio. Se o óleo tem um alto teor de ácidos graxos livres e mais água a transesterificação por catálise ácida é apropriada. Os ácidos podem ser o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ou o ácido sulfônico. Na literatura não existem publicações com 100% de conversão nessa reação. Normalmente os catalisadores básicos geram conversões de aproximadamente 82%, os catalisadores ácidos geram conversões mais altas, aproximadamente 97% mas essas reações são extremamente lentas.^{20,47-53} Catalisadores enzimáticos como lípases são capazes de catalisar eficientemente a transesterificação de triglicerídeos em sistemas aquosos e não-aquosos. Em particular, os subprodutos, glicerol podem ser removidos facilmente sem nenhum processo complexo, e também os ácidos graxos livres contidos nos resíduos de óleos podem ser completamente convertidos em alquil ésteres. Por outro lado, em geral o custo de produção de lípase como um catalisador é significativamente maior que uma base.¹¹

Razão molar do álcool para o óleo

Uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento de um éster é a razão molar do álcool para triglicerídeo. A razão estequiométrica para a transesterificação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triglicerídeo para render 3 mols do éster de ácido graxo e 1 mol de glicerol. Entretanto a transesterificação é uma reação em equilíbrio na qual é necessário um excesso de álcool para deslocar a reação na direção dos produtos. Para um máximo de conversão de éster, uma razão molar de 6 moles de álcool para 1mol de óleo deve ser usada.⁶⁴ Entretanto uma alta razão molar de álcool para óleo interfere com a separação da glicerina

porque ocorre um aumento na solubilidade. Quando a glicerina permanece em solução, isso ajuda a deslocar o equilíbrio para o lado dos reagentes, diminuindo o rendimento dos ésteres.

3.4. BIOCOMBUSTÍVEIS

3.4.1 Biomassa

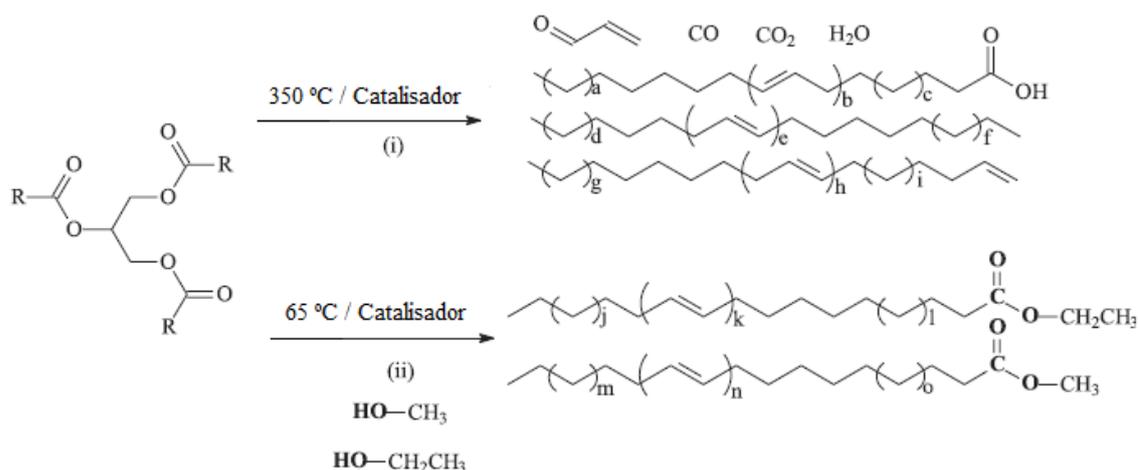
A maioria das necessidades energéticas mundiais são supridas através fontes finitas e esgotáveis; petroquímicas, carvão, energia nuclear e gás natural. Na palavra biocombustíveis o prefixo “bio” refere-se à origem renovável do material, através da biomassa. Historicamente a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade. Com a expansão da indústria do petróleo, a biomassa perdeu sua importância devido à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas, a custos competitivos. Cabe salientar que em alguns segmentos, a biomassa manteve sua posição em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade ou baixo custo, como no caso das fibras de algodão e lã, da borracha natural, do etanol combustível e das tintas à base de resinas alquídicas. No entanto, o constante aumento na demanda por fontes de energia, a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial. Neste contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), in natura ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros.⁵⁴

3.4.2 Óleos como combustíveis

O uso de óleos, de origem vegetal, e seus derivados como combustível remonta ao fim do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes

motores. Existem diversos problemas associados com o uso direto em motores a diesel. Dentre eles incluem-se: problemas de lubrificação, depósitos de carbono, o engrossamento e gelificação do óleo lubrificante devido à contaminação com óleo vegetal entre outros.¹¹

Os óleos vegetais usualmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, água, odorantes e outras impurezas. Por causa disso, óleos vegetais não podem ser utilizados como combustíveis diretamente. Para superar esses problemas os óleos requerem transformações químicas como a transesterificação e pirólise. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto os combustíveis foram ajustados, buscando maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente.⁵⁴ As principais transformações químicas de óleos e ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis estão ilustradas no Esquema 14.



Esquema 14. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação (não balanceadas).⁵⁴

O processo de craqueamento ou pirólise dos óleos, gorduras ou ácidos graxos, mostrado de forma genérica na reação (i) no Esquema 14, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação a quebra das moléculas leva a formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos, e aldeídos além de monóxido e dióxido de carbono e água. A segunda rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, que ocorre a 65 °C, ilustrada na reação (ii) no Esquema 14, dando origem a mono ésteres de ácidos graxos, mais conhecidos como biodiesel.⁵⁴

3.4.3 Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel e é produzido através da reação de transesterificação (Esquema 11). Atualmente a produção do biodiesel não é grande o suficiente para podermos substituir totalmente o uso das fontes não renováveis, pois a demanda mundial de combustíveis é muito grande. Entretanto, atualmente, incentivos tem sido criados pelo governo federal e estaduais, para que um rápido crescimento da produção do biodiesel seja possível. Embora o biodiesel não possa substituir inteiramente o combustível diesel baseado em petróleo, existem pelo menos 5 razões que justificam o seu desenvolvimento:¹⁷

- Ele fornece um mercado para excesso de produção de óleos vegetais e gordura animal.
- Ele diminui, embora não elimine a dependência do país com o petróleo.
- Biodiesel é renovável e não contribui para o aquecimento. Uma análise do ciclo de vida do biodiesel mostrou que as emissões de CO₂ foram reduzidas em 78%, comparada com o combustível baseado em petróleo.
- As emissões exaustivas de monóxido de carbono e hidrocarbonetos são menores com o uso do biodiesel comparado a combustíveis fósseis.
- Quando adicionado ao combustível regular em uma quantidade igual a 1-2%, ele pode converter o combustível com pobres propriedades lubrificantes para combustível diesel de melhor qualidade, dentro do aceitável em combustíveis.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

O solvente Tolueno utilizado foi previamente tratado com agente dessecante adequado. Foi purificado através de destilação com sódio e benzofenona sob atmosfera inerte de argônio. Os óleos utilizados nas reações, comercializados para fins alimentares, foram adquiridos do comércio local. O ácido oleico utilizado foi adquirido da Aldrich e o oleato de metila 96% foi adquirido da ABCR. O reagente para desativação do catalisador na reação de metátese foi o Butil Vinil Éter 98%, adquirido da Acros Organics. Os gases utilizados Etileno, Hidrogênio, e Argônio foram adquiridos da Air Liquid. As reações de etenólise e hidrogenação foram realizadas em reator Parr 4843 com capacidade de 300 mL (Figura 7).



Figura 7. Reator Parr utilizado nas reações de etenólise e hidrogenação.

Os catalisadores homogêneos para as reações de metátese utilizados foram os benzilidenos de Rutênio **G1**, **G2** e **HG2** representados na Figura 8, e foram adquiridos da Aldrich. Todas as manipulações e pesagens foram efetuadas sob atmosfera inerte, utilizando-se a técnica padrão de tubos Schlenk. O catalisador heterogêneo utilizado para as reações de hidrogenação foi o Pd/C, esse catalisador continha 5% de paládio suportado em carvão ativado e foi adquirido da Aldrich.

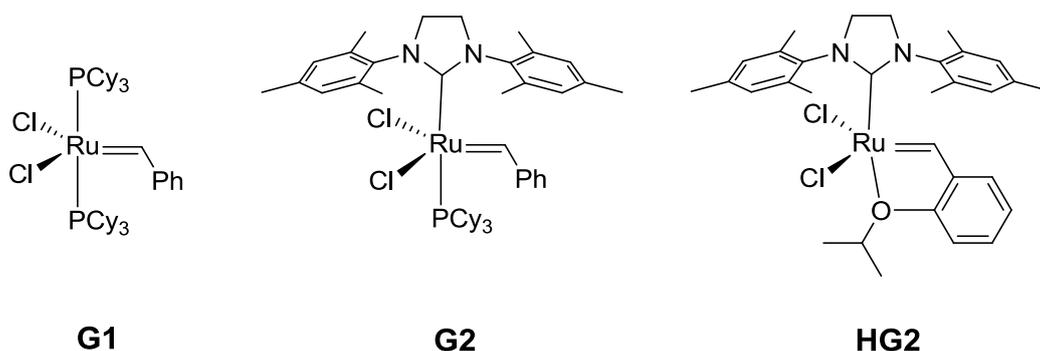


Figura 8. Catalisadores homogêneos de metátese de olefinas utilizados: Catalisador de Grubbs primeira geração (**G1**), catalisador de Grubbs segunda geração (**G2**) e catalisador Hoveyda-Grubbs segunda geração (**HG2**).

4.2. SÍNTESE DE OLEATO DE METILA

A reação foi realizada de acordo com procedimento da literatura.^{12,15} Em um balão contendo um condensador de refluxo foram misturados metanol (0,798 mol; 4,03 equiv.), ácido oléico (0,198 mol; 1,00 equiv.) e (0,01 mol; 0,05 equiv.) H₂SO₄ aquosa (95%). A temperatura do sistema foi mantida em 64 °C ± 5 °C. O tempo reacional foi variado de 2 até 24 horas a fim de se investigar a possibilidade de obtenção de maior quantidade de éster. O produto foi lavado três vezes com 25 mL de água deionizada, seco com sulfato de sódio e depois foi seco na bomba de vácuo a 60 °C por duas horas.

4.3. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Foram testados dois procedimentos da literatura buscando o procedimento que apresentasse uma maior conversão de triglicerídeos em ésteres de ácido graxo. O primeiro procedimento envolvia uma catálise básica.¹⁶ O óleo vegetal (25 g) foi adicionado a um balão de três bocas ligado a um condensador. Em um funil de adição foi colocada uma solução de 11,36 M KOH em metanol. Utilizou-se uma razão molar óleo:metanol de 1:6. A quantidade de catalisador foi de 1% em massa do óleo. Inicialmente o óleo foi colocado no balão e permaneceu até atingir a temperatura de 45 ± 5 °C sob agitação. Nesse momento a solução de KOH foi gotejada, após toda a solução misturar-se com o óleo inicia-se a contagem do tempo de 1 hora de reação. Depois de finalizada a reação o produto composto por duas fases foi colocado em um funil de separação e deixado em repouso por 15 minutos. Então a fase inferior, glicerina, foi retirada e separada. O biodiesel formado foi lavado com porções de 25

mL das seguintes soluções: 1 x 25 mL 1,63 M HCl aquosa, 1 x 25 mL NaCl aquosa saturada (36 g/100 mL H₂O), 2 x 25 mL H₂O deionizada.¹⁶⁻¹⁹ Após a lavagem foi seco com sulfato de sódio e seco na bomba de vácuo a 60 °C por duas horas.

O segundo procedimento foi realizado através de duas etapas consecutivas que envolviam catálise básica e ácida com uma razão molar óleo:metanol de 1:10.²⁰ Partiu-se de 10 mL de óleo vegetal onde foram adicionados 4 mL de uma solução básica contendo 0,044 M de KOH em metanol na temperatura de 45 ± 5 °C. Após a mistura a agitação foi mantida constante e a temperatura foi elevada a 60 ± 5 °C, quando essa temperatura foi alcançada a reação foi mantida por 1 hora. Após esse tempo o sistema foi resfriado até 25 ± 5 °C. A segunda etapa do procedimento foi realizada através da adição de 0,15 mL de 18 M H₂SO₄ e 6 mL de metanol, a temperatura novamente foi programada para 60 ± 5 °C sob agitação constante e o tempo reacional dessa segunda etapa também foi de uma hora. Terminada a reação a glicerina foi retirada e o biodiesel formado foi lavado com 5 porções de 25 mL H₂O deionizada gelada em uma temperatura de aproximadamente 8 ± 4 °C. Após a lavagem o biodiesel foi seco com sulfato de sódio e seco na bomba de vácuo a 60 °C por uma hora.

4.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

As reações foram realizadas baseadas em um procedimento da literatura.¹³ Essa reação foi aplicada em alguns produtos das reações de etenólise posteriormente a reação de transesterificação. Em uma massa de 10 g de amostra a ser hidrogenada foi adicionada uma quantidade de 0,5 g de catalisador de Pd/C, juntamente com 10 g de tolueno. A pressão foi ajustada para 5 bar de H₂ e a temperatura para 100 ± 5 °C com uma velocidade de agitação de 200 rpm. Após o reator chegar à temperatura programada a reação foi mantida por 100 minutos. Ao final da reação o conteúdo do reator foi filtrado com papel filtro para a retirada das partículas de catalisador, o tolueno da amostra foi retirado através de destilação fracionada, para concentrar os produtos da hidrogenação.

4.5 REAÇÕES DE METÁTESE DE OLEFINAS – ETENÓLISE

4.5.1 Procedimento de preparação dos reagentes

Uma quantidade de 15 g do reagente, óleo vegetal ou éster de ácido graxo do óleo vegetal (oliva, amendoim ou canola), foram passados por uma coluna contendo celite e alumina básica, utilizando ar comprimido para aumentar a pressão. Depois de passado pela coluna os reagentes foram desgaseificados. O procedimento utilizado foi uma secagem na bomba de vácuo a temperatura ambiente. Após terminar o desprendimento de gás a temperatura foi elevada até 60 ± 5 °C. Esperou-se o fim do desprendimento de gás novamente, e o balão foi mergulhado em um banho de nitrogênio líquido mantendo o vácuo, após todo o reagente ter sido congelado ele é retirado do banho e deixado descongelar a temperatura ambiente. Esses ciclos de congelar e descongelar foram repetidos por quatro vezes.^{12,21,22}

4.5.2 Reações

O material a ser utilizado (seringas e cânulas) foi previamente deixado na estufa para secagem. No reator foram aplicados 3 ciclos de vácuo e argônio, e após o mesmo foi deixado sob vácuo por aproximadamente 15 min na temperatura de trabalho. A transferência do reagente para o reator (aproximadamente 15g do óleo ou éster) foi feita através da técnica de cânula. Após a transferência o reator contendo o reagente foi pressurizado com etileno na pressão de trabalho.

Foi feita uma solução de catalisador sob argônio com 3 mL de tolueno previamente purificado. No reator a pressão é reduzida até aproximadamente 0,5 bar e o catalisador foi injetado. Após adição do catalisador a pressão de etileno é regulada para a pressão de trabalho e inicia a contagem do tempo. A agitação foi mantida constante em uma velocidade de agitação de 400 rpm. Para a terminação da reação o reator é despressurizado e é adicionada uma solução a temperatura ambiente de butil vinil éter em tolueno (100 µL de butil vinil éter em 1mL de tolueno) e deixado agitar por aproximadamente 5 min.^{12,15,21-24} O produto da reação foi filtrado para a retirada de resíduos de catalisador, utilizando uma coluna com sílica.

4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.6.1 Ressonância magnética nuclear

As análises de ^1H -RMN foram realizadas em um espectrômetro Varian Inova 300 MHz. O solvente utilizado na preparação das amostras foi o clorofórmio deuterado, que possuía o TMS como padrão na marcação do deslocamento químico, foi adquirido da Cambridge Isotope Laboratories, INC - pureza 99,8 %.

4.6.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas GC-MS

As análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu QP2010-GCMS equipado com detector do tipo FID. O programa utilizado foi o GCMS solutions que possuía uma biblioteca para a identificação dos compostos. Foi utilizada uma coluna RTX-5MS de 30 metros com fase estacionária contendo 5% de fenil-metilpolisiloxano.

4.6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC

Análises por cromatografia líquida de alta eficiência foram realizadas com um cromatógrafo UFLC Shimadzu equipado com detector ELSD-LTII. Foi utilizada a coluna C18 e fase móvel reversa gradiente com os seguintes solventes: acetonitrila, água, isopropanol e hexano. O software utilizado foi o LC-solutions e o método gradiente seguiu a seguinte proporção de fase móvel: 0-15 min = 30% H_2O + 70 % acetonitrila; 16-26 min = 100 % acetonitrila; 27-37 min = 55% acetonitrila + 45% solução isopropanol : hexano / 5 : 4; 38-48 min = 30 % H_2O + 70% acetonitrila.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÓLEOS VEGETAIS

Os critérios utilizados para a escolha dos óleos vegetais foram o índice de insaturação e a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados presentes nos mesmos. Sendo assim os óleos vegetais escolhidos nessa pesquisa foram os óleos de oliva, canola e amendoim. As composições dos ácidos graxos e suas respectivas porcentagens presentes nestes óleos vegetais estão representadas na Tabela 4.⁵⁹

Tabela 4. As composições dos ácidos graxos nos óleos de oliva, canola e amendoim.^{59,60}

Ácido graxo	Fórmula	Massa molar g/mol	Oliva	Amendoim	Canola
			% (massa)		
Ácido mirístico	C14:0	228	< 0,05	<0,6	<0,2
Ácido palmítico	C16:0	256	7,5-20,0	6,0-16,0	2,5-6,5
Ácido palmitoléico	C16:1	254	0,3-3,5	<1,0	<0,6
Ácido margárico	C17:0	270	<0,3	<0,1	0
Ácido heptadecenoico	C17:1	268	<0,6	<0,1	0
Ácido esteárico	C18:0	284	0,5-5,0	1,3-6,5	0,8-3,0
Ácido oléico (ômega 9)	C18:1	282	55,0-83,0	35,0-72,0	53,0-70,0
Ácido linoléico (ômega 6)	C18:2	280	3,5-21,0	13,0-45,0	15,0-30,0
Ácido linolênico (ômega 3)	C18:3	278	<0,9	<0,3	5,0-13,0
Ácido araquídico	C20:0	312	<0,6	1,0-3,0	0,1-1,2
Ácido eicosanoico	C20:1	310	<0,4	0,5-2,1	0,1-4,3
Ácido behênico	C22:0	340	<0,2	1,0-5,0	<0,6
Ácido erúxico	C22:1	338	0	<0,3	<2,0
Ácido lignocérico	C24:0	368	<0,2	0,5-3,0	<0,2
Ácido tetracosenoico	C24:1	366	0	0	<0,2

Na Figura 9 está representado o espectro de ¹H-RMN de um óleo vegetal genérico, que serve como um exemplo para demonstração e explicação dos sinais presentes no espectro de um óleo vegetal; os hidrogênios olefínicos são observados em $\delta = 5,26-5,40$ ppm (G); os hidrogênios metilênicos do glicerol em $\delta = 4,10-4,32$ ppm (B); o outro hidrogênio metilênico do glicerol (A) em $\delta = 5,25$ ppm (sobreposto ao sinal de G). Os hidrogênios metílicos são observados em $\delta = 0,80-1,00$ ppm (I). Hidrogênios alílicos internos são observados em $\delta = 2,80-2,70$ ppm (H). Os hidrogênios alílicos externos são observados em $\delta = 2,10-1,90$ ppm (F). Hidrogênios α -carboxílicos são observados em $\delta = 2,34-2,22$ ppm (C). Os hidrogênios β -carboxílicos são observados em $\delta = 1,70-1,50$ ppm (D). Uma sobreposição de picos em $\delta =$

1,40–1,15 centrado em 1,2 ppm (E) corresponde aos demais hidrogênios metilênicos dos ácidos graxos presentes no triglicerídeo.⁶¹

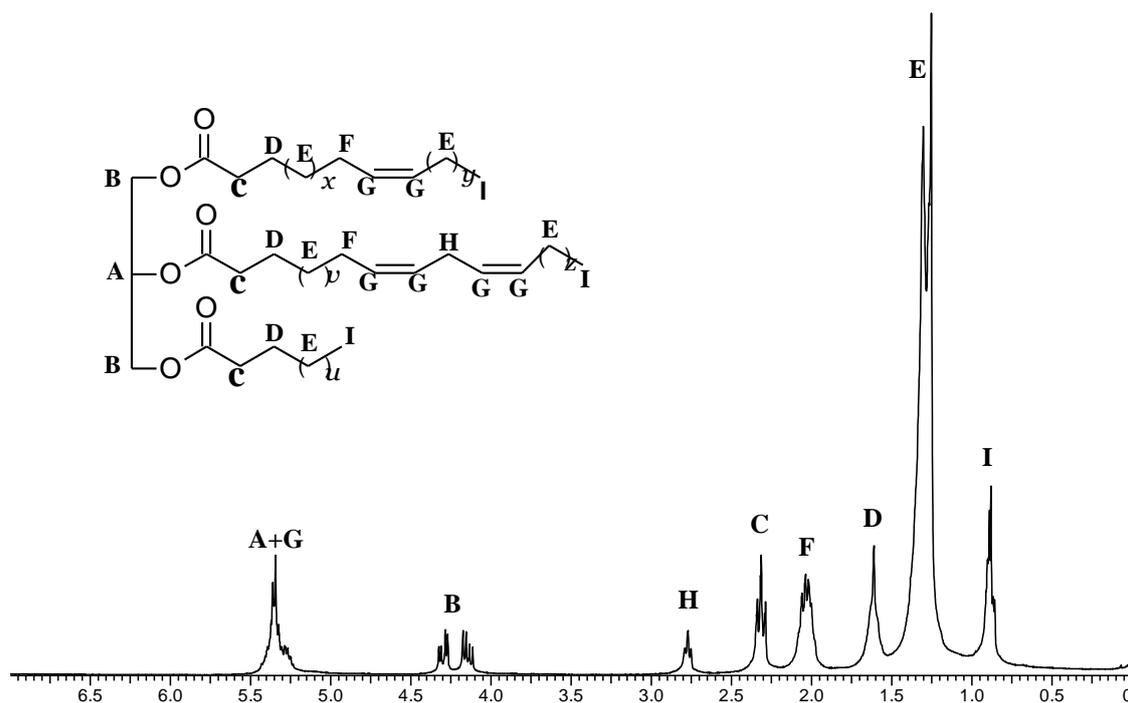


Figura 9. Espectro de ¹H-RMN de um óleo vegetal genérico.

Com base nos valores da integração desses sinais é possível determinar o peso molecular médio conforme as fórmulas abaixo representadas.^{29,62}

Cálculo da área de um hidrogênio (A_p) (Equação I):

$$(I) \quad A_p = \frac{\int B}{4}$$

$\int B$ = Área dos hidrogênios B (representado no espectro genérico da Figura 9).

Como a área relativa a um próton será $\int B/4$ (equação I), logo se diminui a área referente a um hidrogênio e assim é possível identificar a área referente aos hidrogênios olefínicos do óleo.

Cálculo de hidrogênios olefínicos (Equação II):

$$(II) \quad V = \frac{\int(A+G) - A_p}{A_p}$$

$\int(A+G)$ = Área correspondente aos hidrogênios vinílicos somada à sobreposição de um hidrogênio.

Cálculo do total de hidrogênios (T) (Equação III):

$$(III) \quad T = \frac{\int A + \int B + \int C + \int D + \int E + \int F + \int G + \int H + \int I}{A_p}$$

Cálculo do peso molecular médio dos triglicerídeos (PM) (Equação IV):²⁹

$$(IV) \quad PM = 15,03 \frac{\int I}{3A_p} + 14,03 \frac{(\int H + \int C + \int D + \int F + \int E)}{2A_p} + 26,02 \frac{V}{2} + 173,1$$

Onde: PM = Peso molecular médio do triglicerídeo; $\int I$ é a área do sinal dos hidrogênios dos grupos metila (de massa igual 15,03 g/mol) do triglicerídeo; $\int H$, $\int C$, $\int F$, $\int D$ e $\int E$ são as áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metileno (de massa igual a 14,03 g/mol) do triglicerídeo; V representa a área dos hidrogênios vinílicos como representado na fórmula (II) (esse fragmento possui massa de 26,02 g/mol); 173,1 g/mol é o valor da massa molar do fragmento triéster.

Uma maneira de se avaliar o grau de insaturação dos óleos vegetais pode ser realizada através da divisão dos hidrogênios olefínicos por dois. A cada dois hidrogênios olefínicos, V (equação II), teremos uma ligação dupla, depois dessa divisão obtém-se um número médio de ligações duplas por triglicerídeo.

(Equação V):

$$(V) \quad INS = \frac{V}{2}$$

INS = Número médio de ligações duplas por triglicerídeo.

5.2 REAÇÕES DE ETENÓLISE

5.2.1 Estratégia 1: Óleo vegetal como substrato

Foram realizadas reações de etenólise em óleos vegetais como representado no Esquema 1 (página 2). Nessas reações foram utilizados óleo de oliva, canola e amendoim em diferentes condições. A identificação dos produtos foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência (Figura 10), cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (Figura 11) e ¹H-RMN (Figura 12).

Na Figura 10a está representado o cromatograma do óleo de oliva, mostrando 4 picos entre 34 até 39 minutos devido aos diferentes derivados e combinações de ácidos graxos presentes no óleo. Os produtos da reação estão representados na Figura 10b. Foram identificados nos tempos de retenção entre 3 e 5 minutos os produtos referentes a hidrocarbonetos com olefinas terminais e entre 31 e 33 minutos os triésteres de olefina terminal.

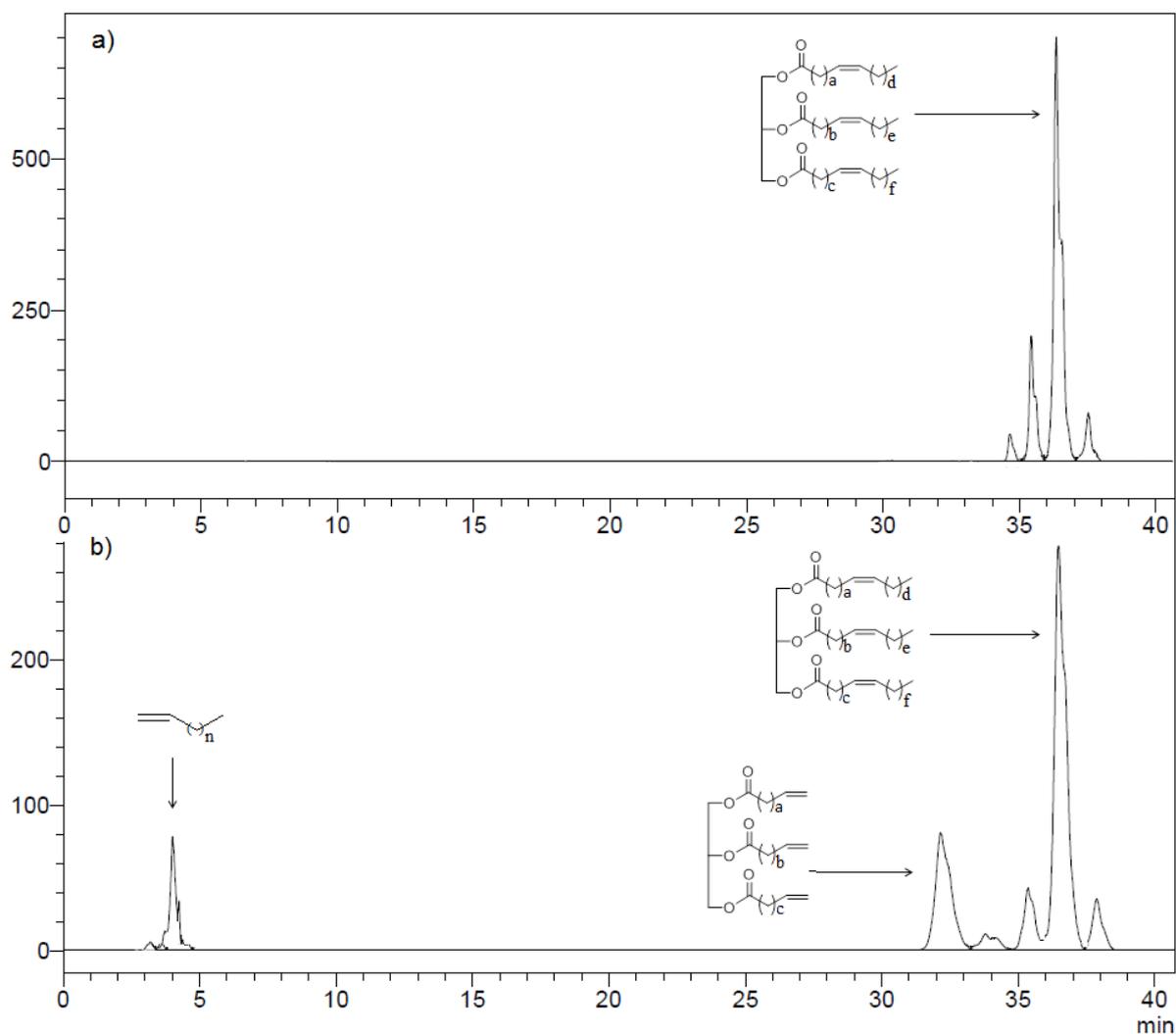


Figura 10. Cromatogramas de HPLC do (a) óleo de oliva e (b) produto da reação de etenólise.

Para a caracterização por cromatografia gasosa, foi necessário primeiramente realizar uma reação de transesterificação na amostra a fim de se obter ésteres com menor peso molecular. O cromatograma obtido está mostrado na Figura 11. A identificação dos sinais foi feita pelo espectrômetro de massas de acordo com as similaridades da biblioteca do

equipamento. As indicações de **(a-j)** foram colocadas no cromatograma para identificação das estruturas e a composição de cada componente está representada na Tabela 5.

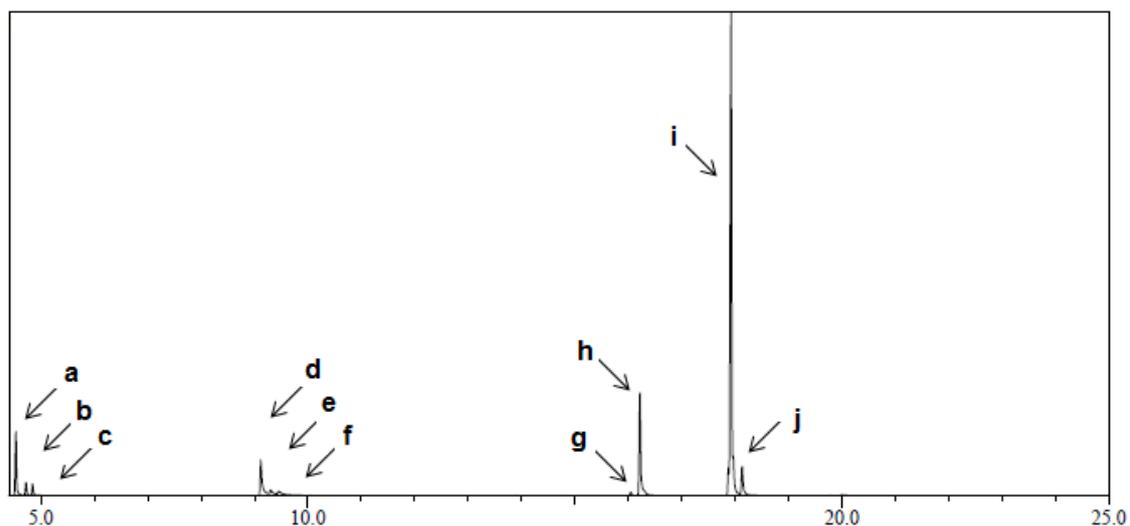


Figura 11. Cromatograma de GC do produto da reação de etenólise do óleo de oliva após transesterificação.

Tabela 5. Composição dos produtos de etenólise do óleo de oliva após transesterificação determinada através da análise de GC-MS.

<i>Identificação</i>	<i>Substância</i>	<i>% (Volume)</i>
a	1-deceno	6,7
b	2-deceno	1,4
c	3-deceno	1,3
d	9-decenoato de metila	5,7
e	8-decenoato de metila	1,5
f	4-decenoato de metila	1,9
g	9-hexadecenoato de metila	0,4
h	hexadecanoato de metila	12,8
i	oleato de metila	61,36
J	octadecanoato de metila	4,4

Avaliando os resultados da Tabela 5, onde as composições foram calculadas por normalização das áreas, os itens **(a e d)** são as olefinas terminais produtos da reação de etenólise, de **(g até j)** aparecem os ésteres de ácido graxo do óleo de oliva que não reagiram na reação de metátese. Os itens **(b, c, e e f)** também são produtos da reação de etenólise nos quais ocorreram reações de isomerização. É conhecido que alguns complexos de rutênio promovem

a isomerização de olefinas e que essas reações de isomerização tendem a aumentar com o aumento da temperatura.⁶³⁻⁶⁶

Na Figura 12 são mostrados os espectros de ^1H -RMN do óleo de oliva antes e depois da reação de etenólise e do 1-deceno que foi utilizado para comparação e identificação dos sinais.

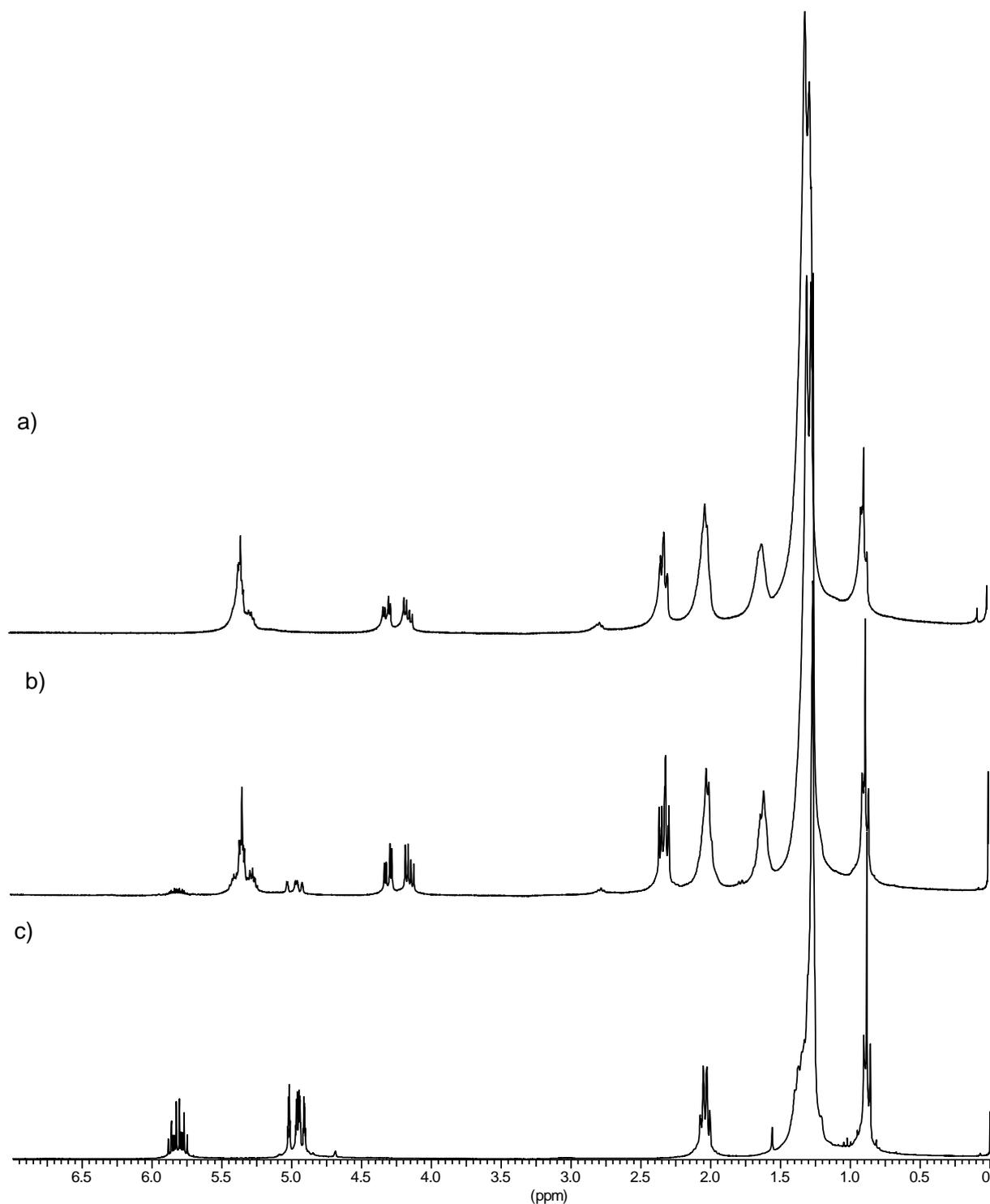


Figura 12. Espectros de ^1H -RMN do óleo de oliva (a), produto da reação de etenólise (b) e 1-deceno (c).

Na Figura 13 estão mostradas expansões dos espectros de ^1H -RMN que representam os sinais referentes aos produtos ($\delta = 4,80\text{-}6,00$ ppm), juntamente com a identificação nas estruturas químicas. No óleo vegetal os sinais referentes insaturação correspondem a olefinas internas. Após a reação de etenólise surgem sinais referentes às ligações duplas terminais do produto. A partir dos dados obtidos pelo RMN foram calculadas as conversões das reações. Esse cálculo de conversão é dito parcial por não considerar a formação de produtos com ligações duplas internas, o que pode ocorrer devido à isomerização da posição da ligação dupla, sendo assim esses cálculos fornecem uma informação coerente com a produção de olefinas terminais nas reações de etenólise. Os cálculos realizados utilizaram as fórmulas abaixo.

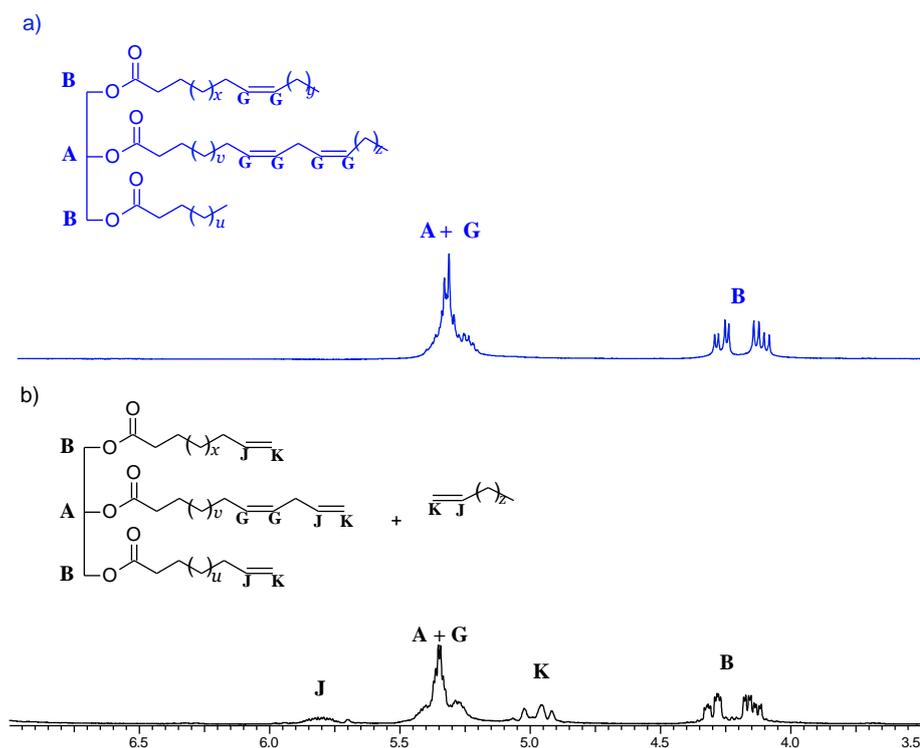


Figura 13. Representação dos sinais característicos do (a) óleo de oliva e (b) do produto da etenólise.

Inicialmente utilizaram-se as fórmulas para o cálculo de massa molar (Equações I e II). Depois se calcula o número de hidrogênios referentes aos produtos, localizados na área do sinal de olefinas terminais, esse valor é dividido pela área de um hidrogênio (Equação VI):

$$(VI) \quad P = \frac{\int K}{A_p}$$

O número total de ligações duplas será a soma de dois hidrogênios olefínicos terminais (sinal K) mais os hidrogênios olefínicos internos. A soma do número de hidrogênios de olefinas terminais **P** com o número de hidrogênios de olefinas internas **V** é dividida por dois, assim temos a informação do número total de ligações duplas (Equação VII):

$$(VII) \quad N = \frac{P + V}{2}$$

Na reação de etenólise, a cada 1 olefina interna são formadas 2 olefinas terminais, sendo assim é necessário que a conversão encontrada seja dividida por dois. A conversão parcial poderá ser calculada pela seguinte fórmula, que já inclui esse fator de correção (Equação VIII):

$$(VIII) \quad \%C = \frac{\left(\frac{P}{2}\right)}{2 \times N} \times 100 = \frac{P}{2 \times (P+V)} \times 100$$

A porcentagem de conversão corresponde à porcentagem de olefinas internas que formaram olefinas terminais durante a reação de etenólise. É possível avaliar o método utilizado para os cálculos de conversão das reações de etenólise nos óleos por ¹H-RMN, através da comparação dos valores encontrados na obtenção de produtos com ligações duplas terminais por ¹H-RMN com as porcentagens de produtos de olefinas terminais encontrados por cromatografia, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação entre conversões RMN e GC.

<i>Amostra</i>	<i>Conversão por ¹H-RMN (%)</i> ^a	<i>Conversão por GC-MS (%)</i> ^b
Óleo de oliva ^c	9	7
Óleo de oliva ^d	29	25
Óleo de canola ^e	13	15

^a Calculado por RMN a partir da equação (VIII). ^b GC após transesterificação. ^c 50 °C; 45 bar de etileno; **G1**; razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 1200 minutos. ^d 50 °C; 45 bar de etileno; **G1**; razão molar óleo:catalisador = 500:1; 120 minutos. ^e 50 °C; 45 bar de etileno; **G1**; razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 1200 minutos.

Nas amostras de produtos de etenólise em óleo de oliva a conversão obtida pelo ¹H-RMN foi maior do que a obtida pelo GC-MS. O cálculo de conversões por ¹H-RMN oferece uma informação referente apenas à conversão de olefinas internas para olefinas terminais, desconsiderando os produtos isomerizados. Na análise por cromatografia gasosa temos uma informação mais detalhada e completa sobre a composição dos produtos, entretanto no processo de derivatização da amostra de óleo até éster, para posterior análise por cromatografia gasosa, mais etapas estão envolvidas (passagem em coluna, transesterificação, lavagem, diluição), o que também pode ocasionar uma perda nos produtos da reação. A Tabela 6 mostra que o procedimento de cálculo da conversão por ¹H-RMN pode ser utilizado de forma comparativa para a avaliação dos resultados, gerando uma informação coerente.

No estudo das reações de etenólise com óleos vegetais o efeito da pressão de etileno e do tempo reacional foi estudado quando o catalisador de Grubbs de primeira geração foi utilizado (Tabela 7). Foram obtidos produtos com todos os óleos testados, porém, através da avaliação dos resultados não é observada uma relação linear entre conversão e o tipo de óleo, cada óleo apresentou um comportamento diferente na modificação das condições. O óleo de oliva foi o único óleo que apresentou formação significativa de produtos, considerando uma pressão mais baixa de etileno e menor tempo reacional, os óleos de amendoim e de canola não formaram produtos nessas condições. Os óleos de canola e oliva apresentaram conversões próximas na condição de alta pressão de etileno e maior tempo de reação diferente do óleo de amendoim.

Foram investigadas diversas propriedades dos óleos vegetais estudados, incluindo propriedades específicas das cadeias hidrocarbônicas dos mesmos. Sendo assim, foram consideradas as informações referentes a peso molecular, índice de acidez, insaturação bem como a porcentagem máxima de ácidos graxos monoinsaturados presentes, a fim de, relacionar esses dados com as conversões obtidas. A Tabela 8 apresenta dados com relação ao peso molecular, índice de acidez e insaturação.

Tabela 7. Efeito da pressão de etileno e do tempo reacional nas reações de etenólise dos óleos vegetais com o catalisador de Grubbs primeira geração.^a

<i>Óleo</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
Amendoim	10	120	0
Canola	10	120	0
Oliva	10	120	6
Amendoim	45	1200	2
Canola	45	1200	13
Oliva	45	1200	11

^a 50 °C; razão molar óleo:catalisador = 2000:1. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII).

Tabela 8. Propriedades de diferentes óleos vegetais.

<i>Óleo</i>	<i>PM</i> ^a	<i>IA</i> ^b	<i>INS</i> ^c
Amendoim	1031	0,26	4
Canola	1022	0,44	3 ou 4
Oliva	1009	0,22	2 ou 3

^a PM = Peso Molecular - Calculado por RMN a partir da equação (IV). ^b IA = índice de Acidez - Determinado pelo método ABNT NBR 14448. ^c INS = Número médio de ligações duplas por triglicérido - Calculado por RMN a partir da equação (V).

Os valores de peso molecular não tem grande variação a ponto de serem determinantes para algum resultado. O índice de acidez observado é maior no óleo de canola, entretanto isso não parece prejudicar de alguma maneira o resultado das reações. Em reações de transesterificação, o índice de acidez passa a prejudicar o resultado dessas reações quando seus valores ultrapassam 3%.¹¹ Com os dados de índice de insaturação observa-se uma maior insaturação nos óleos de canola e amendoim e para investigar melhor essa propriedade é interessante observar que tipo de insaturação predomina nesses óleos. Abaixo segue a ordem decrescente de índice de insaturação e porcentagem máxima de monoinsaturados.

Índice de insaturação: Amendoim > Canola > Oliva.

% Máxima de ácidos graxos monoinsaturados: Oliva > Canola > Amendoim.

Avaliando esta ordem uma relação que se pode fazer das duas propriedades consideradas e as conversões obtidas é que a reação de etenólise em óleos ocorre preferencialmente com os ácidos graxos monoinsaturados. Na Tabela 4 está representado que os óleos de oliva e canola podem ter uma porcentagem de ácidos graxos monoinsaturados mínima e máxima de (56,5 até 87,5%) e (55,9 até 77,1%) respectivamente, e o óleo de

amendoim pode ter (36,9 até 75,5%). De acordo com *Patel et al.*²¹ em estudos realizados na reação de metátese de cruzamento de óleos com 2-buteno (butenólise), utilizando catalisador de Hoveyda Grubbs de segunda geração (HG2 - Figura 8), foram observados melhores resultados em reações com óleos contendo maior porcentagem de ácido oleico, ácido graxo monoinsaturado, em comparação aqueles óleos com maiores proporções de ácidos graxos poliinsaturados. Nesse caso foi utilizado também para comparação a trioleína, que é um óleo sintético contendo 100% de composição de ácido oléico (C18:1), e esse óleo foi o melhor resultado do referido estudo. Outro fator a se considerar é que, possivelmente, o comportamento de alguns óleos na reação de etenólise pode estar exigindo um mínimo de pressão de etileno, para que essas reações de metátese cruzada sejam favorecidas perante as reações competitivas de auto metátese. Essas reações tenderão a ocorrer teoricamente em uma condição reacional de menor pressão de etileno, pois o aumento da pressão de etileno deslocará o equilíbrio para o lado dos produtos de etenólise. Os resultados poderiam indicar que óleos com um maior grau de insaturação favorecem as reações de auto metátese a baixa pressão de etileno, como é o caso do óleo de amendoim que é o óleo mais insaturado utilizado, e seus componentes são predominantemente poliinsaturados, podendo promover reações de auto metátese intra e intermolecular devido a maiores pontos de insaturação no óleo para ocorrência desse tipo de reação (Esquema 7). Essa hipótese é coerente com um estudo realizado publicado na literatura para ésteres,⁶⁷ onde foram estudadas as reações de auto metátese dos ésteres de oleato, linoleato e linolenato de metila utilizando o catalisador de Grubbs de segunda geração (G2 - Figura 8). Nessas reações os ésteres mais insaturados alcançaram maiores conversões para produtos de auto metátese. Apesar das evidências teóricas sobre as reações de auto metátese os produtos característicos dessas reações, não foram identificados pelas técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho, o que não descarta a possibilidade de ocorrência dessas reações.

Os demais estudos realizados nesse trabalho focaram a utilização do óleo de oliva na investigação das melhores condições para a realização das reações de etenólise de óleos vegetais. Para complementar o estudo desenvolvido na Tabela 7 foi realizado um estudo mais detalhado variando a pressão reacional e o tempo utilizando apenas o óleo de oliva (Tabela 9).

Os resultados da Tabela 9 mostram que na pressão de 10 bar o tempo interfere no resultado. Nesse caso um maior tempo reacional promoveu uma melhor conversão. Na pressão de 25 bar com um maior tempo reacional (Tabela 9; reação 4) a conversão se manteve próxima dos valores para as outras pressões, entretanto com 120 minutos (Tabela 9; reação 3) a conversão aumentou, sugerindo que possa existir uma pressão otimizada nessas reações,

sugerindo que mais experimentos em torno desse resultado seriam necessários para comprovar esse resultado. Na pressão mais alta de 45 bar o tempo reacional aparentemente não influenciou nos resultados e a conversão se manteve em torno de 12%. Para a confirmação desse resultado foi realizado um estudo de variação de tempo na pressão de 45 bar apresentado na Tabela 10 que confirmou esse resultado.

Tabela 9. Efeito da pressão de etileno e do tempo reacional nas reações de etenólise com óleo de oliva.^a

<i>Reação</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
1	10	120	6
2	10	1200	13
3	25	120	17
4	25	1200	10
5	45	120	12
6	45	1200	11

^a 50 °C, razão molar óleo:catalisador = 2000:1; **G1**. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII).

Tabela 10. Efeito do tempo reacional nas reações de etenólise com óleo de oliva.^a

<i>Reação</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
1	120	12
2	420	12
3	900	13
4	1200	11
5	2200	9

^a 50 °C; razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 45 bar de etileno; **G1**. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII).

Nas reações realizadas (Tabela 10) o tempo foi variado de 120 minutos até 2200 minutos. Nos primeiros 900 minutos (15 horas) de reação aparentemente não ocorreram variação nos resultados, todas as variações estão dentro de um erro inerente a técnica. Mas, após esse tempo quando a reação completa 1200 minutos o resultado sugere que começa a ocorrer uma ligeira diminuição na conversão, que se torna mais acentuada após 2200 minutos.

Os três catalisadores utilizados na pesquisa (Figura 8) apresentam diferentes propriedades que podem interferir nos resultados finais das reações. São diferentes tempos de iniciação, estabilidade, sensibilidade, solubilidade no solvente entre outros fatores que podem influenciar no meio reacional. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos na avaliação do tipo de catalisador em diferentes tempos e o efeito na conversão da reação de etenólise na pressão de 45 bar.

Tabela 11. Efeito do tipo de catalisador nas reações de etenólise com óleo de oliva^a

<i>Reação</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
1	G1	120	12
2	G1	1200	11
3	G2	120	5
4	G2	1200	10
5	HG2	120	8
6	HG2	1200	10

^a 50 °C; razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 45 bar de etileno. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII).

Os catalisadores de Grubbs de segunda geração e Hoveyda-Grubbs de segunda geração apresentaram resultados inferiores do que o catalisador de Grubbs de primeira geração considerando um tempo menor (120 minutos). Com um tempo maior de reação os resultados ficaram próximos. Tal característica pode estar associada a solubilidade desses catalisadores no solvente utilizado. De acordo com a literatura em estudos de butenólise de óleos,²¹ as reações testadas apresentaram melhores condições quando catalisador de Hoveyda Grubbs de segunda geração foi utilizado. Nesse caso a solubilização do catalisador era feita no solvente diclorometano.

A solubilidade do etileno nos óleos é um fator importante a se considerar nas reações de etenólise. O solvente orgânico, utilizado para solubilização do catalisador na etenólise do oleato de metila, tem um papel importante para melhorar a solubilidade do etileno nesse éster que é limitada e, dependendo da pressão aplicada, a baixa solubilidade do etileno pode favorecer produtos de auto metátese.^{68,69} Para superar essa dificuldade da etenólise, algumas pesquisas vêm tentando produzir reações de metátese cruzada usando reagentes líquidos de cadeia curta, para obtenção de produtos semelhantes aos da etenólise. Como exemplo temos a utilização do 2-butenolise em óleos,²¹ acrilato de metila com oleato de metila e outros.²² Nesses casos surge uma outra dificuldade com relação a purificação do reagente escolhido. Na busca de uma melhoria para a solubilidade do etileno no substrato durante a etenólise, foi testada uma reação utilizando o óleo diluído em solvente orgânico. O objetivo foi que, através dessa diluição, a difusão do etileno no óleo fosse melhorada a fim de avaliar esse efeito na conversão. Na Tabela 12 são apresentadas duas reações em mesmas condições de temperatura, pressão, razão de substrato:catalisador, tipo de catalisador e tempo reacional, sendo a única diferença a diluição do óleo com tolueno, que apresentou uma melhoria com relação à reação sem diluição. A conversão aumentou de 12 em óleo livre de solvente para 18

com o óleo diluído. A variação da temperatura também foi estudada e os valores obtidos variando a temperatura reacional em 25 °C, 50 °C e 75 °C estão representados na Tabela 13.

Tabela 12. Efeito da adição de solvente nas reações de etenólise com óleo de oliva.^a

<i>Reação</i>	<i>Óleo</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
1	Óleo de oliva puro	12
2	Óleo de oliva em tolueno ^c	18

^a 50 °C; razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 45 bar de etileno; **G1**; 120 minutos. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII). ^c Solução de óleo de oliva em tolueno (1:1 / m:m).

Tabela 13. Efeito da temperatura nas reações de etenólise com óleo de oliva.^a

<i>Reação</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
1	25	2
2	50	12
3	75	4

^a Razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 45 bar de etileno; **G1**; 120 minutos. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII).

Na Tabela 13 as temperaturas de 25 °C e 75 °C resultaram em uma diminuição de conversão. A discussão envolvendo a solubilidade do etileno também se aplica nesse caso. A viscosidade de um óleo vai aumentar com a diminuição da temperatura, o que vai prejudicar ainda mais a solubilidade do etileno em uma reação de etenólise. Na reação 1 da Tabela 13, a temperatura de 25 °C, a viscosidade do óleo parece ser um fator prejudicial para reação de etenólise. Na reação 3 a diminuição na conversão é um pouco menor, a explicação nesse caso pode estar associada ao início de uma desativação do catalisador. Estudos comprovam que em 100 °C já é observada a desativação do catalisador.⁷⁰ Na avaliação do aumento da razão de catalisador ocorreu um aumento considerável na conversão. Quando a razão foi aumentada quatro vezes a conversão aumentou mais do que o dobro (Tabela 14). Esse comportamento confirmou-se quando a razão foi aumentada novamente. Apesar de esse aumento ter melhorado as conversões, essa melhoria é limitada. Avaliando a Figura 14 temos uma representação da linha de tendência desse aumento na razão de catalisador que apesar de expressivo parece ter um valor máximo limitado. Sendo assim, para conseguir melhores resultados de conversões é necessário alterar, além da razão de catalisador, outros parâmetros da reação.

Tabela 14. Efeito da razão de catalisador nas reações de etenólise com óleo de oliva.^a

<i>Reação</i>	<i>Razão</i>	<i>Conversão (%)</i> ^b
1	2000:1	12
2	500:1	29
3	100:1	34

^a 50 °C; 45 bar de etileno; **G1**; 120 minutos. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII).

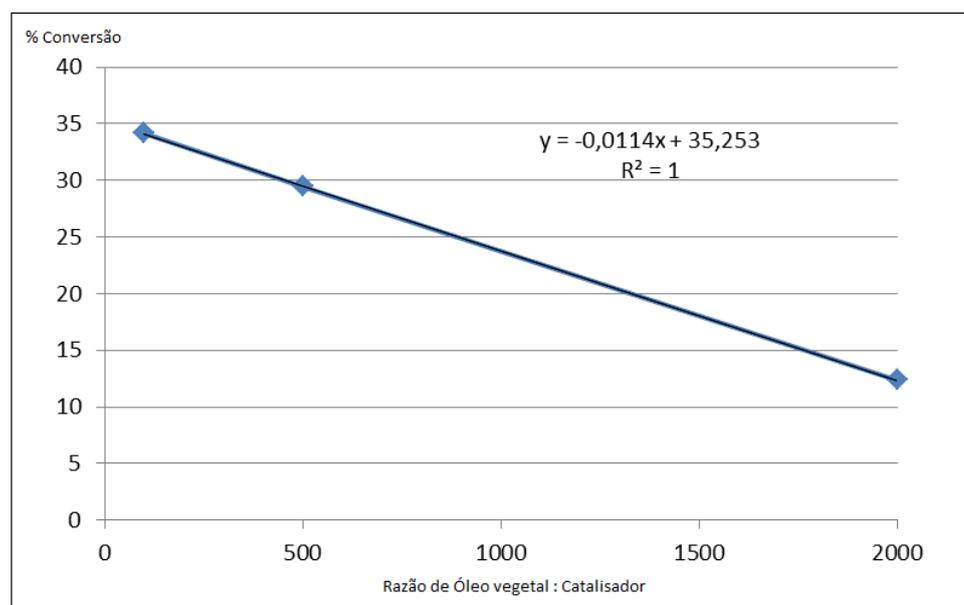
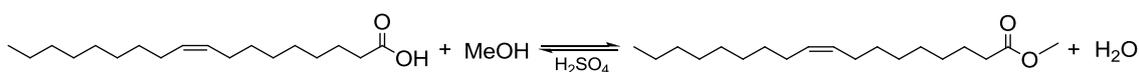


Figura 14. Representação da tendência na conversão da reação de etenólise de óleos com diferentes razões de óleo:catalisador.

5.2.2. Estratégia 2: Ésteres de ácidos graxos como substrato

Na segunda estratégia proposta é necessário primeiramente obter os ésteres de ácidos graxos, o que pode ser feito de duas formas; através de reações de esterificação, quando parte-se de ácidos graxos, e através de reações de transesterificação de óleos vegetais. Reações de esterificação e transesterificação foram realizadas para a obtenção desses ésteres de ácidos graxos. No Esquema 15 está representada a reação de esterificação do ácido oléico com o metanol.



Esquema 15. Reação de esterificação do ácido oléico.

O oleato de metila obtido foi caracterizado por ^1H -RMN (Figura 15) e o sinal característico que identifica a formação do éster aparece como um singlete em $\delta = 3,60$ ppm que é referente aos hidrogênios metílicos.

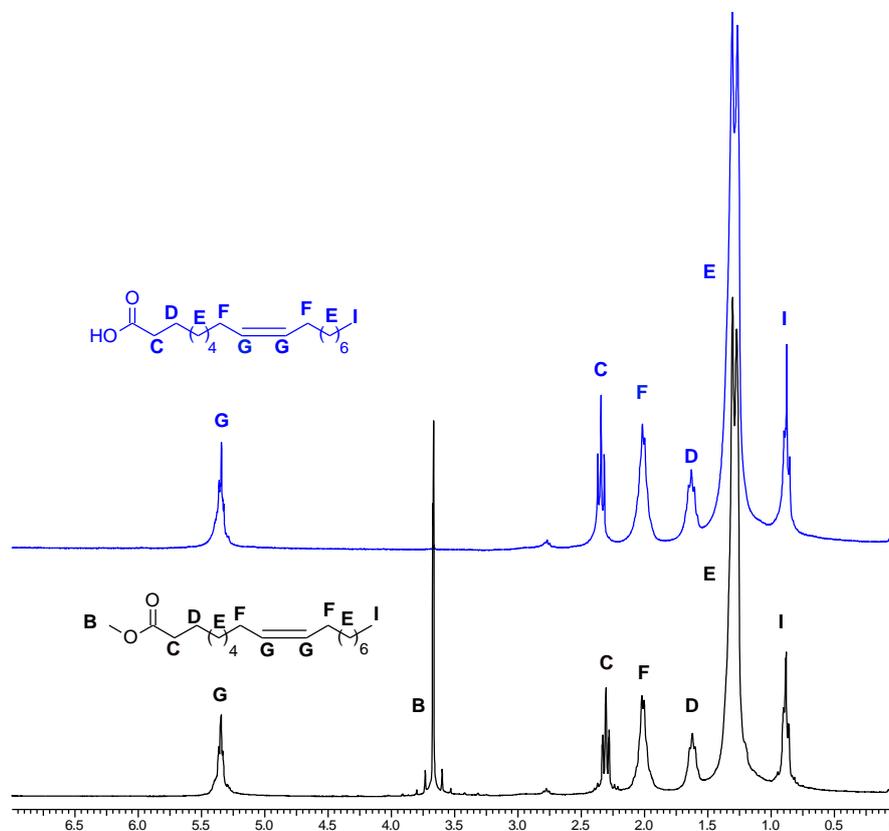


Figura 15. Caracterização do produto da reação de esterificação do ácido oleico por ^1H -RMN.

Foi realizada uma investigação de variação do tempo reacional e o efeito disso na reação de esterificação (Tabela 15). A conversão encontrada nessas reações foi de 100% e a seletividade variou um pouco em função do tempo aplicado, sendo encontrado que 6 horas de reação formou o oleato de metila de melhor pureza (Figura 16).¹⁵

Tabela 15. Efeito do tempo na reação de esterificação.*

<i>Reação</i>	<i>Tempo (horas)</i>	<i>Conversão GC-MS (%)</i>	<i>Seletividade GC-MS (%)</i>
1	2	100	85
2	4	100	90
3	6	100	91
4	10	100	89
5	24	100	89

* Metanol (0,798 mol), ácido oléico (0,198 mol) e (0,01 mol) H_2SO_4 ; $64\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$.

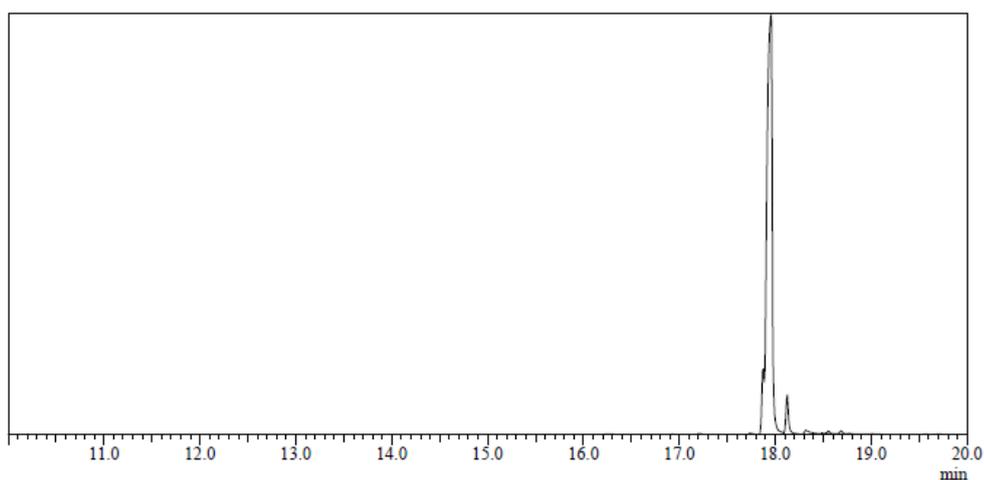
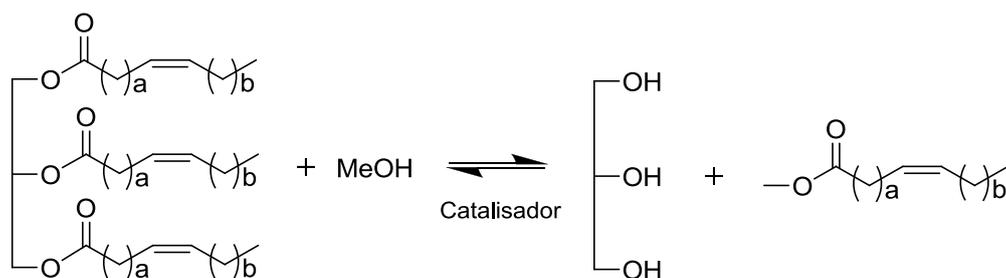


Figura 16. Cromatograma gasoso do oleato de metila (Tabela 15, reação 3).

Cálculos de conversões utilizando $^1\text{H-RMN}$ têm sido utilizados para cálculos de conversão de óleo vegetal para éster de ácido graxo.^{20,71-75} O cálculo de conversão das reações de etenólise dos ésteres também pode ser feito por RMN (um exemplo de espectro de $^1\text{H-RMN}$ para ésteres pode ser visto na Figura 15 e na Figura 17), troca-se a A_p do óleo (equação I) pelo A_p do éster (equação IX) e o V do óleo (equação II) fica $V_{\text{éster}}$ (equação X). Assim é possível aplicar a mesma equação (VIII) para conversão, apenas fazendo as substituições dessas equações.

$$\text{(IX)} \quad A_p(\text{éster}) = \frac{\int B}{3} \quad \text{e} \quad \text{(X)} \quad V_{\text{éster}} = \frac{\int G}{A_p(\text{éster})}$$

A outra maneira de obtenção dos ésteres de ácido graxo é através da transesterificação como representa o Esquema 16. A caracterização dos biodieseis foi feita por $^1\text{H-RMN}$ da mesma forma que o oleato de metila, onde foi observado o mesmo sinal característico em $\delta = 3,60$ ppm, que identifica a formação do éster. Na Figura 17 estão representados os espectros de $^1\text{H-RMN}$ encontrados para os três biodieseis testados de amendoim, canola e oliva. Nos espectros é observado que para os ésteres de ácidos graxos dos óleos de canola e amendoim a área referente ao sinal $\delta = 2,70\text{-}2,80$ ppm é um pouco maior comparada ao óleo de oliva, isso ocorre devido a presença de maiores quantidades de ésteres de ácidos graxos poliinsaturados nesses óleos.



Esquema 16. Reação de transesterificação dos óleos vegetais.

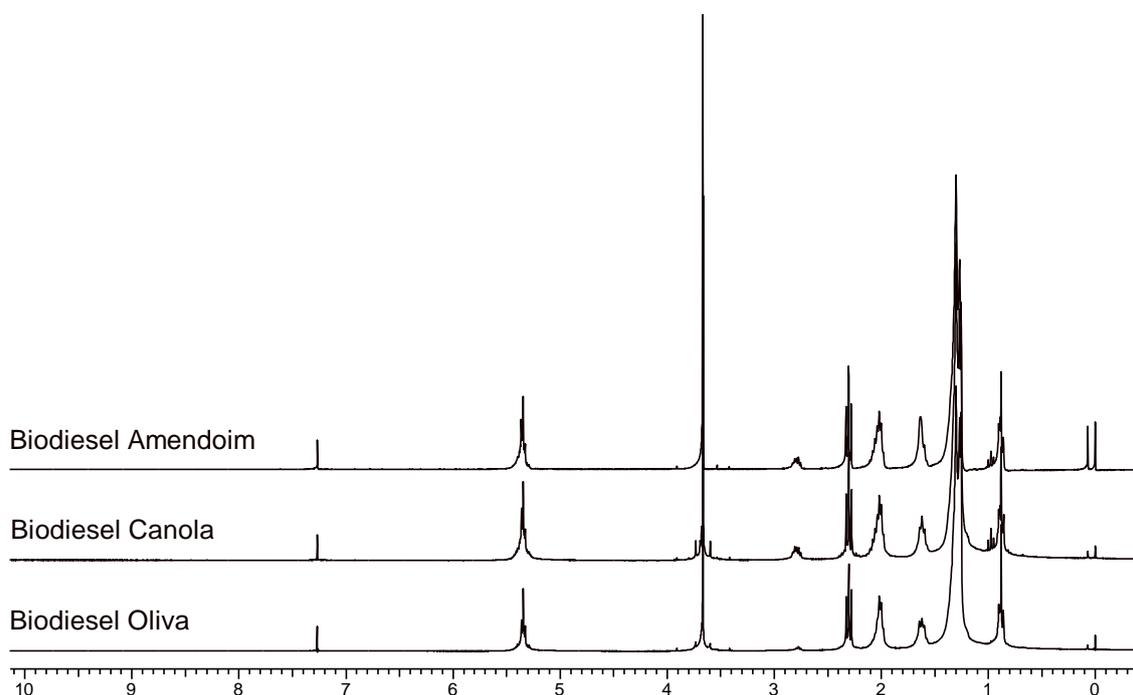


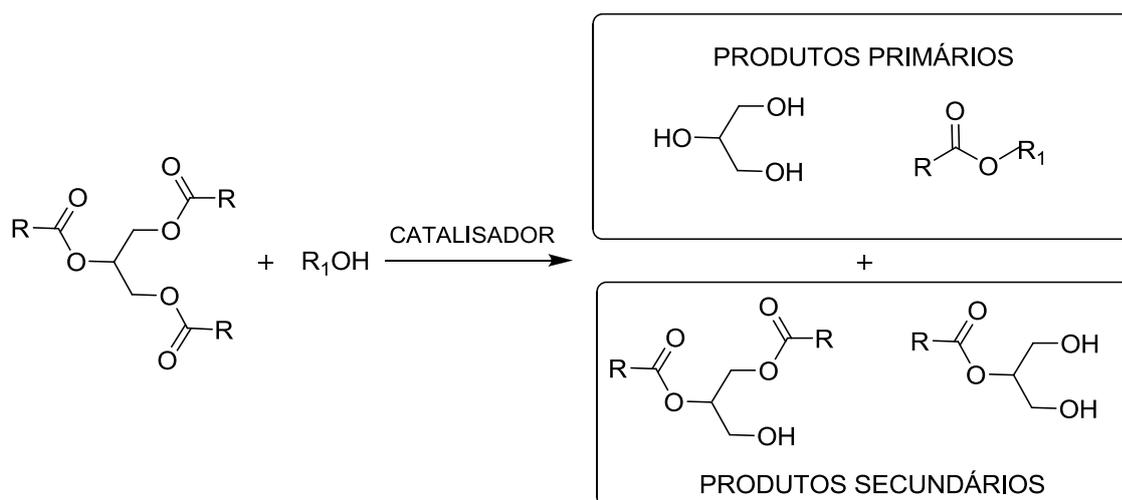
Figura 17. Caracterização do produto da reação de transesterificação de diferentes óleos por ^1H -RMN.

Para as reações de transesterificação foram investigados dois métodos diferentes. No primeiro método foi utilizada apenas a catálise básica,¹⁶ o segundo envolveu duas etapas,²⁰ primeiramente uma catálise básica seguida por uma catálise ácida. A comparação dos resultados obtidos utilizando esses diferentes procedimentos está representada na Tabela 16. O segundo procedimento envolvido apresentou um melhor resultado superando os valores de conversões obtidas no primeiro procedimento. Apesar de a catálise ácida fornecer maiores conversões, a catálise básica algumas vezes é preferida devido ao menor tempo necessário.^{20,47-53} O processo de transesterificação nunca ocorre de forma ideal, sempre ocorre a formação de produtos secundários como monoglicérides e diglicérides. Ao final da reação

além do glicerol e ésteres (produtos principais) temos os diglicerídeos e monoglicerídeos (produtos secundários) e também os resíduos de óleo, catalisador e álcool que não reagiram (Esquema 17).^{11,20} Com o procedimento envolvendo os dois tipos de catálise em duas etapas é possível obter vantagens das duas rotas catalíticas. Para as reações de etenólise existe a necessidade de um procedimento com uma conversão grande de triglicerídeos a ésteres, pois os subprodutos dessa reação podem interferir na reação posterior de etenólise.

Tabela 16. Comparação de resultados com diferentes procedimentos para transesterificação de óleos vegetais.

<i>Reação</i>	<i>Óleo</i>	<i>Procedimento</i>	<i>Conversão (%)^b</i>
1	Oliva	Catálise básica	88
2	Canola	Catálise básica	82
3	Oliva	Catálise básica e ácida	93
4	Canola	Catálise básica e ácida	92



Esquema 17. Representação genérica de produtos principais e secundários nas reações de transesterificação.

Nas reações de etenólise do oleato de metila a pureza do reagente mostrou ser um fator determinante para a conversão. Na maioria de estudos realizados com o oleato de metila em trabalhos descritos na literatura o oleato de metila comercial com aproximadamente 95-99% de pureza é utilizado.^{12,19,21,76} Considerando o maior custo envolvido na utilização desse material, tentativas de síntese de oleato de metila no laboratório foram realizadas (Tabela 15). Na Tabela 17 temos os valores de conversões obtidas nas reações de etenólise do oleato de metila sintetizado em laboratório (reação 1) e do oleato de metila comercial (reação 2). A reação de etenólise com o oleato de metila comercial apresentou um valor de 47 % de

conversão, entretanto o oleato de metila sintetizado no laboratório apresentou uma conversão bem reduzida de 8 %. Avaliando esses resultados é confirmada essa limitação dos resultados das reações dependentes de uma pureza considerável no substrato. Alguns trabalhos descrevem que o uso de amostras do oleato de metila comercial, previamente destiladas antes da etenólise, geram melhores resultados de conversões.^{12,19} A razão substrato:catalisador utilizada nessas reações foi de 2000:1, sabendo que o aumento da razão de catalisador gera uma melhoria na conversão reacional (Tabela 14, Figura 14) pode-se sugerir que uma maior quantidade de catalisador nessa reação melhoraria o resultado da conversão para o oleato comercial.

Tabela 17. Interferência da pureza do oleato de metila na conversão da etenólise.^a

<i>Reação</i>	<i>Pureza do Oleato de metila^b</i>	<i>Conversão (%)^c</i>
1	91,3%	8
2	96,0%	48

^a 50 °C; 240 minutos; 45 bar de etileno; razão molar oleato:catalisador = 2000:1. ^b Pureza determinado por GC-MS. ^c Conversão calculada por RMN a partir da equação (VIII).

A relação dos resultados com a pureza do substrato também se aplica nas reações de ésteres de ácidos graxos obtidos por transesterificação. Na Tabela 18 temos uma comparação de reações de etenólise, nas mesmas condições, realizadas através das diferentes estratégias do presente trabalho; a partir de óleos vegetais (Estratégia 1) e seus respectivos ésteres (Estratégia 2). O resultado que apresentou maior diferença nessas condições foi o óleo de amendoim que aumentou sua conversão em dez vezes quando a etenólise foi realizada com seu éster. O óleo de canola apresentou conversão semelhante nos diferentes processos, entretanto o óleo de oliva diminui a conversão quando a etenólise foi realizada com seu éster. Mais resultados seriam necessários para confirmar esse comportamento.

Tabela 18. Comparação de conversões em reações de etenólise - óleos e ésteres de ácido graxo.^a

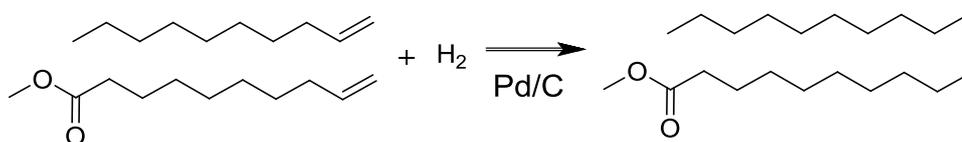
<i>Óleo</i>	<i>Conversão do óleo Estratégia 1^b</i>	<i>Conversão do biodiesel Estratégia 2^c</i>
Amendoim	2	20
Canola	13	11
Oliva	11	8

^a 50 °C; 1200 minutos; razão molar óleo:catalisador = 2000:1; 45 bar de etileno. ^b Calculado por RMN a partir da equação (VIII). ^c Calculado por RMN a partir das equações (IX) e (VII).

A falta de uma ordem nesses dados comparativos sugere que o problema nas reações com os ésteres estão muito mais relacionados a impurezas nos ésteres do que outros fatores como a viscosidade, que é diminuída quando se transforma o óleo em éster. Resquícios de subprodutos das reações de transesterificação (Esquema 17) podem não ter sido suficientemente retirados apenas com o processo de lavagem desses biodieseis. A desativação do catalisador de Grubbs de primeira geração através do contato com um álcool primário ou água por longos tempos é descrita na literatura.⁶³ Uma hipótese para a baixa conversão na etenólise desses ésteres de ácidos graxos pode estar relacionada a um início de desativação do catalisador. No caso dos ésteres originados da transesterificação devido a presença de impurezas como diglicerídeos ou água.

5.3. INSUMOS RENOVÁVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS

As duas estratégias descritas mostraram que é possível, a partir dos óleos vegetais, produzir compostos hidrocarbonetos com olefinas terminais com ou sem grupo éster que possuem grande aplicação na indústria química (Esquema 9). Uma aplicação específica estudada para esses compostos foi a avaliação da possibilidade de obtenção de biocombustíveis partindo desses produtos das reações de etenólise. As reações de etenólise e transesterificação irão formar olefinas terminais, a hidrogenação dessas olefinas é atrativa para obter uma mistura de hidrocarbonetos saturados, com e sem grupos ésteres, como biogasolina/bioquerosene alternativa, independente da estratégia inicial usada (Esquema 18).



Esquema 18. Reações de hidrogenação de olefinas terminais obtidas nas reações de etenólise.

A diferença que existe entre a gasolina e o diesel está relacionada ao peso e o número de carbonos envolvidos. O biodiesel, que vem sendo foco de grandes pesquisas por ser um combustível de origem renovável, possui sua faixa de carbonos entre C₁₄-C₂₂.¹³ A gasolina automotiva é uma mistura de compostos de C₄-C₁₂ obtida da destilação do petróleo na faixa de temperaturas entre 30 e 220 °C.

Após as reações de etenólise de quatro amostras obtidas pela estratégia 1, elas foram transesterificadas e hidrogenadas.¹³ As amostras escolhidas apresentavam diferentes porcentagens de conversão, como mostrado na Tabela 19. O procedimento utilizado hidrogenou totalmente as amostras tanto os produtos da etenólise quanto os ésteres que não reagiram na etenólise. A total hidrogenação dessas amostras foi caracterizada por ¹H-RMN (Figura 18) e por GC-MS (Figura 19).

Tabela 19. Amostras de produtos de etenólise transesterificadas e hidrogenadas para a produção de biocombustíveis.

<i>Amostra</i>	<i>Óleo</i>	<i>Conversão (%) na etenólise</i>	<i>Conversao (%) na hidrogenação</i>
1	Oliva	9	100
2	Oliva	29	100
3	Oliva	34	100
4	Canola	13	100

A Figura 18 fornece os espectros de ^1H -RMN de uma mesma amostra em todas as etapas desde óleo de oliva até o biocombustível de acordo com a estratégia 1:

- a) óleo de oliva (espectro característico de óleo de acordo com Figura 20);
- b) após etenólise (aparecimento de sinais característico para olefinas terminais entre $\delta = 4,80$ e $5,90$ ppm);
- c) após transesterificação (aparecimento do sinal característico de formação da metila dos ésteres em $\delta = 3,60$ ppm)
- d) após hidrogenação (desaparecimento de sinais característico para olefinas $\delta = 4,80$ - $6,00$ ppm).

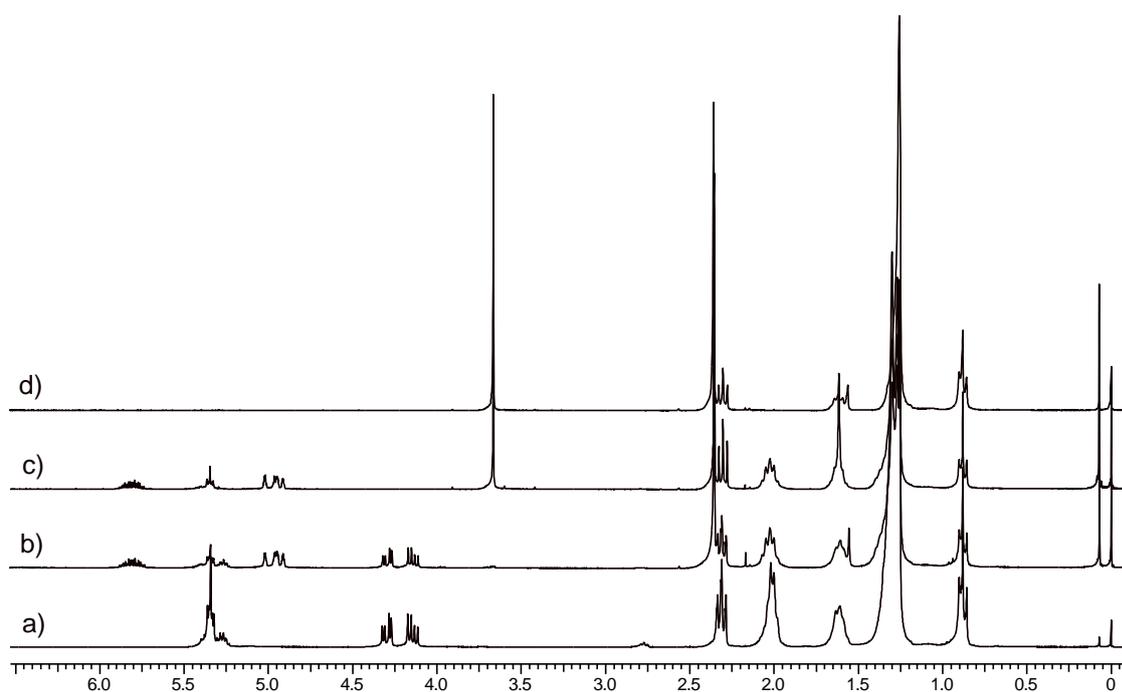


Figura 18. Caracterização por ^1H -RMN das etapas envolvidas na estratégia 1 desde óleo de oliva até a produção de biocombustível: a) Óleo de oliva; b) após etenólise; c) após transesterificação; d) após hidrogenação.

O produto final dos biocombustíveis obtidos nesse trabalho é uma mistura de componentes contendo hidrocarbonetos e ésteres lineares, cadeias com 10 carbonos, e ésteres de cadeias longas lineares (16 e 18 carbonos), que não reagiram na reação da etenólise e continuaram na amostra até a etapa final, pois os componentes contendo cadeias menores não foram separados nesse trabalho. Essa separação seria possível de duas maneiras: destilação fracionada dos compostos contendo dez carbonos ou cristalização fracionada dos compostos de cadeia longa. A Figura 19 apresenta uma informação mais detalhada sobre os componentes

do biocombustível produzido. Através do cromatograma, a Figura 19 faz uma comparação dos produtos antes da hidrogenação: (a) uma mistura de olefinas terminais com ésteres de ácidos graxos e (b) mistura de hidrocarbonetos e ésteres lineares de diferentes tamanhos. Na Tabela 20 é apresentada a composição de cada constituinte para as quatro amostras (Tabela 19) de biocombustíveis produzidos.

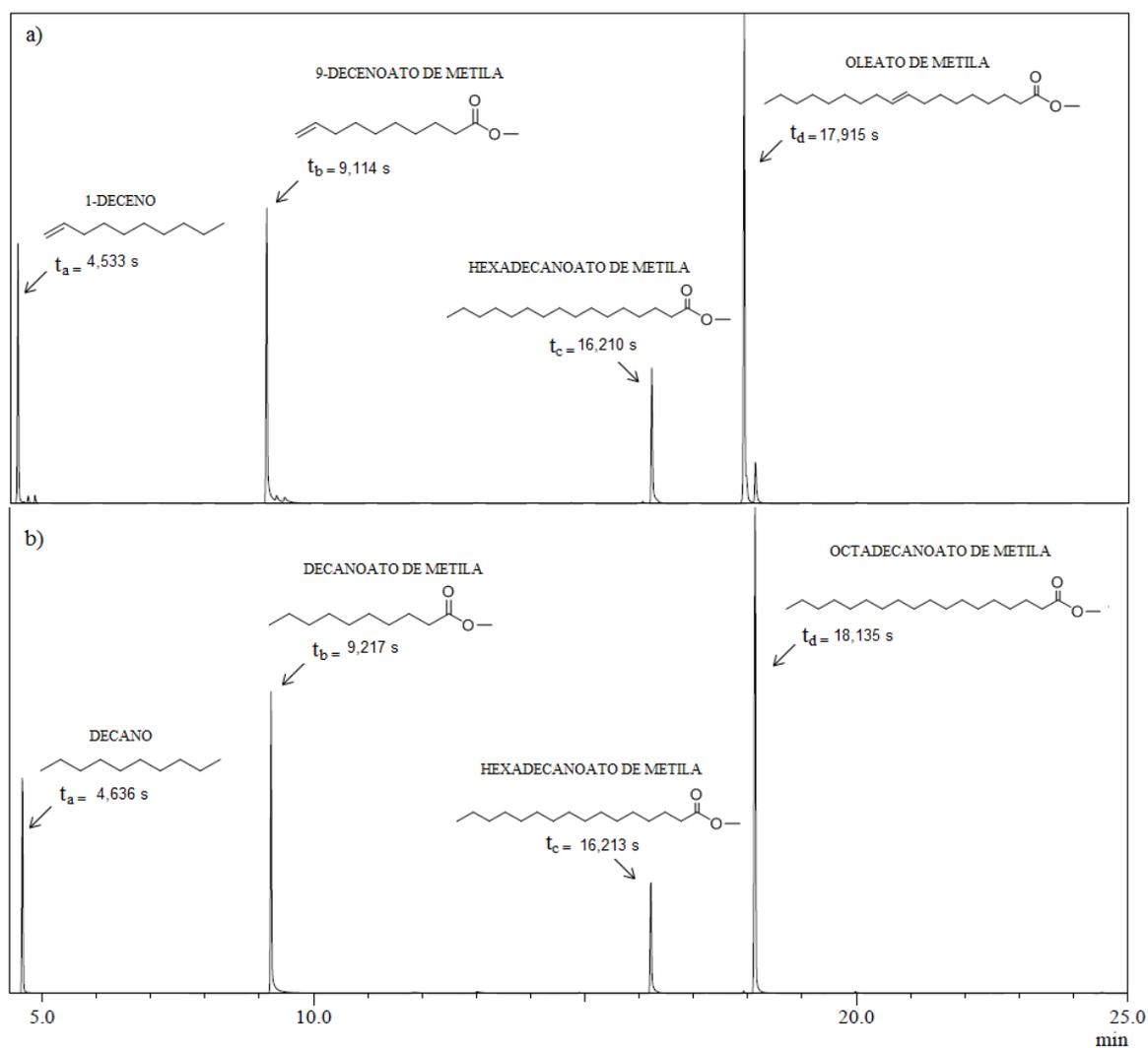


Figura 19. Caracterização da composição dos produtos de um biocombustível formado antes (a) e depois da hidrogenação (b).

Tabela 20. Composição dos biocombustíveis obtidos através das reações de etenólise, transesterificação e hidrogenação.

Componentes C ₁₀ -C ₁₈ ^a	Biocombustível com origem de:			
	Óleo de Oliva	Óleo de Oliva	Óleo de Oliva	Óleo de Canola
	Amostra 1 ^b	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
			%	
Decano	7,9	15,8	19,1	5,9
Decanoato de metila	10,4	25,9	27,0	11,9
Tridecanoato de metila	0	0	0	5,3
Hexadecanoato de metila	11,9	11,0	13,2	8,5
Octadecanoato de metila	68,8	45,0	36,5	63,1
%Biogasolina (C₁₀) no biocombustível	18,3	41,7	46,0	23,1
%Biodiesel (C₁₆-C₁₈) no biocombustível	80,7	56,0	49,6	71,6

^a Composições calculadas por GC-MS. ^b Amostras obtidas das etapas consecutivas de etenólise, transesterificação e hidrogenação (As conversões e informações das amostras na etapa de etenólise estão apresentadas na Tabela 19).

O biocombustível formado apresenta uma faixa de carbonos de C₁₀-C₁₈ apresentando um menor número de carbonos em comparação com o biodiesel. Quanto maior a conversão obtida na reação de etenólise maior será a quantidade de biogasolina/bioquerosene nessa mistura. Uma separação desses componentes poderia fornecer uma biogasolina/bioquerosene pura. A total hidrogenação dos biodieseis torna esses inviáveis para o seu uso como biocombustíveis, devido ao aumento de seu ponto de ebulição e por esses terem sua temperatura de fusão um pouco acima da temperatura ambiente. Sendo assim, devido aos biocombustíveis formados nesse trabalho possuírem uma porcentagem de ésteres totalmente hidrogenados, eles só teriam possibilidade de utilização através da sua separação. Um procedimento de hidrogenação mais branda poderia não hidrogenar totalmente esses ésteres e assim possibilitar o uso desses biocombustíveis diretamente sem a necessidade de separação.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As reações de etenólise com óleos vegetais (Estratégia 1) e com ésteres metílicos de ácido graxos (Estratégia 2) formaram os produtos esperados, entretanto as melhorias nas condições reacionais para aperfeiçoar o empenho dos catalisadores de metátese resultaram em conversões moderadas.

Foi observado que, nas reações utilizando a Estratégia 1, com os óleos de oliva, canola e amendoim, a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados favorece positivamente a conversão da reação de etenólise em comparação aqueles óleos com maiores proporções de ácidos graxos polinsaturados. No uso de óleos com alto grau de insaturação, com maiores proporções de ácidos graxos polinsaturados, somente em condições de alta pressão de etileno que a reação de etenólise ocorreu.

No trabalho exploratório de melhores condições para realização de reações de etenólise, que envolveu a avaliação da influência da temperatura, pressão de etileno, tempo, catalisador, solubilidade do catalisador e razão molar de substrato:catalisador, é possível dizer que a conversão do óleo de oliva em produtos de etenólise foi favorecida na utilização do catalisador de Grubbs de primeira geração quando esse é solubilizado em tolueno. Uma maior razão de catalisador aumenta efetivamente a conversão reacional e o valor máximo de conversão reacional alcançada utilizando a Estratégia 1 foi de 34 %. A temperatura ideal para essas reações foi a de 50 °C. A presença de tolueno misturado ao óleo favoreceu a conversão, possivelmente devido a uma melhoria na solubilidade do catalisador e/ou etileno. As etenólises do óleo de oliva mostraram que em pressões mais baixas é necessário um tempo reacional mais longo para melhores conversões, o que não ocorre no caso de pressões mais altas onde o tempo não apresentou interferência no resultado das reações até 900 minutos. Não foi identificada a presença de produtos de reações de auto metátese nesse trabalho.

As fórmulas desenvolvidas para o cálculo de conversões de olefinas internas em olefinas terminais por $^1\text{H-RMN}$, que foram utilizadas de maneira comparativa entre as diversas reações de etenólise realizadas nesse trabalho, apresentaram resultados coerentes quando comparados com resultados obtidos por cromatografia gasosa.

No caso dos ésteres de ácidos graxos (Estratégia 2) a purificação mostrou ser um requisito essencial para a realização das reações. O melhor resultado obtido através dessa estratégia foi quando o oleato de metila comercial 96% foi utilizado e a máxima conversão obtida foi de 48 %. A síntese de oleato de metila em laboratório apresentou resultados de até

91% de pureza e, entretanto, nas reações de etenólise, esses ésteres não forneceram uma quantidade de produtos comparativa com as reações realizadas no éster obtido comercialmente. Utilizando os ésteres de ácido graxo obtidos por transesterificação, o biodiesel do óleo de amendoim apresentou a maior conversão para olefinas terminais. Para os biodieseis de oliva e canola a reação de etenólise apresentou conversão igual ou menor do que as etenólises realizadas diretamente através do óleo. Tal característica é atribuída à purificação desses ésteres após a reação de transesterificação que, mesmo após uma grande conversão de triglicerídeos a ésteres, podem apresentar resquícios de produtos secundários.

A sequência de reações de etenólise, transesterificação e hidrogenação possibilitaram o desenvolvimento de uma nova estratégia para a obtenção de biocombustíveis de óleos vegetais, a partir de reações de metátese de olefinas, além de fornecer substratos com possibilidade de diversas outras aplicações na indústria química.

Principais perspectivas:

- Procedimentos de purificação de ésteres de ácidos graxos e óleos para aperfeiçoar as conversões das olefinas internas para olefinas terminais
- Estudo das reações de auto metátese, solubilidade do etileno e solubilidade dos catalisadores de metátese nos óleos e ésteres.
- Estudo da preferência de posição da ligação dupla no óleo ou no éster, frente à reação de metátese
- Estudo mais detalhado das reações de etenólise nos óleos de canola, linhaça e girassol.
- Utilização da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, para a quantificação exata dos produtos.
- Purificação e separação de produtos das reações de etenólise.
- Caracterização, separação e avaliação dos biocombustíveis formados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. “Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2007” Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **2007**.
2. Meier, A.R.M.; *Lipid Technology*, **2008**, *20*, 84-87.
3. Huang, H.J.; Ramaswamy, S.; Tschirner, U.W.; Ramarao, B.V.; *Separation and Purification Technology* **2008**, *62*, 1-2.
4. Fenando, S.; Adhikari, S.; Chandrapal, C.; Murali, N.; *Energ. Fuel* **2006**, *20*, 1727-1737.
5. Clark, J. H.; Budarin, V.; Deswarte, F.E.I.; Hardy, J. J. E.; Kerton, F.M.; Hunt, A.J.; Fernando, S.; Adhikari, S.; Kota, K.; Bandi R.; *Fuel* **2007**, *86*, 2806-2809.
6. Bonomi, A.; Poço, J. G. R.; Trielli, M. A.; *Rev. Bras. Eng. Quim.* **2006**, 16-21.
7. Ragauskas, A.J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C.A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T.; *Science*. **2006**, *311*, 484-489.
8. Gray, K. A.; Zhao, L.; Emptage, M.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 141-146.
9. Marvey, B.B.; *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1393-1406.
10. Agarwal, A.K.; *Prog. Energ. Combust.* **2007**, *33*, 233-271.
11. Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2006**, *10*, 248-268.
12. Burdett, K.A.; Harris, L.D.; Margl, P.; Maughon, B.R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P. C.; Wasserman, E.P.; *Organometallics*. **2004**, *23*, 2027-2047.
13. Cizmeci, M.; Musari, A.; Tekin, A.; Kayahan, M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 1063-1068.
14. Corma, A.; Oborra, S.; Velty, A.; *Chem.Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
15. Nicolau, A.; Mariath, R. M.; Martini, E. M.; Martini, D. S.; Samios, D.; *Mater. Sci. Eng.* **2010**.
16. Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Biores.Tech.* **2004**, *93*, 297-305.
17. Gerpen, J.V.; *Fuel Process.Tech.* **2005**, *86*, 1097-1107.
18. Geris, R.; Santos, N. A. C.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; *Quim. Nova.* **2007**, *30*, 1369-1373.
19. Patel, J.; Mujcinovic, S.; Jackson, R.; Robinson, A J.; Serelis, A.K.; Such. C.; *Green Chem.* **2006**, *8*,450-454.

20. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M.; *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 599–605.
21. Patel, J.; Elarid, J.; Jackson, W.R.; *Chem. Commun.* **2005**, 5546-5547.
22. Rybak, A.; Meier, M.A.R.; *Green Chem.* **2007**, 9, 1356-1361.
23. Mol.J.C.; *Top.Catal.* **2004**, 27, 1-4.
24. Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos - São Paulo, *Livraria Varela*. **1998**.
25. Pereira, A.F.C.; Dissertação de mestrado; Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Química; João Pessoa - Brasil, **2007**.
26. Solomons, T.W.G.; Organic chemistry, Volume 2, 6ª edição, John Wiley e Sons, **1996**, cap 23, 404.
27. Oliveira, J.A.; Dissertação de mestrado; Universidade Federal de Ouro Preto— Departamento de Engenharia de Minas; Ouro Preto, **2005**.
28. Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2000**, 4, 111-133.
29. Matos, J.M.; Batista, N.C.; Carvalho, R.M.; Santana, S.A.; Puzzi, P.N.; Sanchas, M.; Lima, B.S.; *Quim. Nova.* **2007**, 30, 431-435.
30. Blackwell, H.E.; O’Leary, J.D.; Chatterjee, A.K.; Washenfelder, R.A.; Bussmann, D.A.; Grubbs, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 58-71.
31. Fürstner, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 17, 3012.
32. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
33. Schrock, R.R.; Hoveyda, A.H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 4592.
34. Grubbs, R.H.; *Tetrahedron* **2004**, 60, 7177.
35. Anderson, A. W.; Merckling, N. G.; Polymeric bicycle [2.2.1] hept-2-ene. U.S. Patent 2, 721, 189, **1955**.
36. Frederico, D; Brocksom, U; Brocksom, T.M; *Quim. Nova*, **2005**, 28, 692-702.
37. Baibich, I.M.; Gregório, J.R.; *Quim. Nova* **1993**, 2, 16
38. Banks, R.L.; Bailey, G.C.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **1964**, 3, 170.
39. Chauvin, Y.; Herrison, J. L.; *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
40. Katz, T. J.; McGinnis, J.; Hurwitz, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 605.
41. Santos, A.A.; Kaiser, C.R.; *Quim. Nova*, 31- 3, **2008**, 655-668.
42. Prashant, H.; Blechert, S.; *Dalton Trans.* **2007**, 2479–2491.
43. Mol, J. C.; *Green Chem.* **2002**, 4, 5–13.
44. Meier, A.R.M.; *Lipid Technology*, **2008**, 20, 84-87.

45. Scott, S. L.; *Helia*. **2007**, *30*, 133-142.
46. Warwel,S.; Bruse,F.;Demes, C.; Kunz, M.; Runz, M.; *Chemosphere*, **2001**, *43*, 39-48.
47. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas R.M.; *J Braz Chem Soc* **1998**, *9*,1, 199 - 210.
48. Goodwin, J.G.; Lotero,E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; *Ind. and Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353–363.
49. Otera, J.; *Chemical Reviews* **1993**, *95*, 1449–1470.
50. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J.G.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *245*, 132–140.
51. Hanna, M.A.; *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1–15.
52. Crabbe, E.; Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A.; *Process Biochemistry* **2001**, *37*, 65–71.
53. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, *92*, 405–416.
54. Meneghetti, P.S.M.; Meneghetti, M.R.; *Quim. Nova*, *30-3*, 667-676, **2007**.
55. Amaral, D.M.; Navarro, F.; Navarro, M.; *Quim. Nova.* **2004**, *27- 2*, 301-307.
56. Zini, C. A.; Holleben, M.L.A.; *Química nova*, **1992**,15-1.
57. Pelisson, M.M.; *Mecanismos de reações orgânicas*, Poliedro-Brasil- **2004**, cap.5, 63-64.
58. Parshall, G.W.; *Homogeneous Catalysis*, Wiley, Nova Iorque, **1980**.
59. Site do fornecedor campestre Ind. e Com. de Óleos vegetais LTDA, - www.campestre.com.br - consultado em Novembro de **2010**.
60. Vigli, G.; Philippdis, A. *J.Agric.Food.Chem.* **2003**, *52*, 5715-5722.
61. Redal, S.W.; Carneiro, P. I. B.; *UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa*, **2006**, *12*, 31-36.
62. Miyake,Y.; Yokomoto, K.; Matsuzaki, N.; *JAOCs*. **1998**, *75*, *1*, 15-19.
63. Dinger, M. B.; *Mol. J. C. Organometallics* **2003**, *22*, 1089-1095.
64. Lehman, S.E.; Schwendeman,J.E.; O'Donnell, P.M; Wagener, K.B.; *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *345*, 190-198.
65. Meier, A. R. M.; *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1073–1079.
66. Fokou,P.A.; Meier, M.A.R.; *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 368–373.
67. Holser, R.; Doll, K.; Erham, S.; *Fuel* **2006**, *85*, 393–395.
68. Marinescu, S. C.; Schrock, R. R.; Muller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10840–10841

69. Park, C.P.; Wingerden, M.M.V.; Han, S.Y.; Kim, D.P.; Grubbs, R.H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 9.
70. Marvey, B. B.; Segakweng, C.K.; Manie, H. C.; *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 615-625.
71. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management*, **2009**, *50*, 14–34.
72. Morgenstern, M.; Cline, J.; Meyer, S.; Cataldo, S.; *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1350-1353.
73. Knothe, G.; Kenar, J.A.; *European Journal of Lipid Science and Technology* **2004**, *106*, 88–96.
74. Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R.M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.F.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1995**, *72*, 1239–1241.
75. Knothe, G.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, **2000**, *77*, 489–493.
76. Thurier, C.; Fischmeister, C.D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H.; *ChemSusChem*. **2008**, *1*, 118 – 122.
77. Mol, J. C.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 1-11.
78. Nugo, H. L.; Jones, K.; Thomas, A. F.; *JAOCS*. **2006**, *83*, 7.
79. Courchay, F. C.; Sworen, J.C.; Ghiviriga, I.; Abboud, K.A.; Wagener, K.B.; *Organometallics* **2006**, *25*, 6074-6086.
80. Alé, J. V.; *Textual* **2002**, *1*, 35-42.
81. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.; *Chem. Ver.* **2006**, *106*, 4044-4098.
82. Fargione, J.; Hill, J.; Tilman, D.; Polasky, S.; Hawthorne, P.; *Science* **2008**, *319*, 1235-1238.
83. Tollefson, J.; *Nature* **2008**, *451*, 880-883.
84. Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; Rangel, M. C.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M. J. C.; Cruz, R. S.; Oliveira, A. M.; Torres, E. A.; Andrade, J. B. *Energ. Fuel* **2007**, *21*, 2433-2445.
85. Varisli, D.; Dogu, T.; Dogu, G. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5349-5352
86. McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2596.
87. Zaera, F.; *J. Mol. Cat. A* **2005**, *228*, 21-26.
88. Buchmeiser, M. R.; *New J. Chem.* **2004**, *28*, 549-557.
89. Petrus, L.; Noordermeer, M. A.; *Green Chem.* **2006**, *8*, 861-867.
90. Clark, J. H.; Budarin, V.; Deswarte, F. E. I.; Hardy, J. J. E.; Kerton, F. M.; Hunt, A. J.; Luque, R.; Macquarrie, D. J.; Milkowski, K.; Rodriguez, A.; Samuel, O.; Tavener, S. J.; White, R. J.; Wilson, A. J.; *Green Chem.* **2006**, *8*, 853-860.
91. Leite, R. C. C.; Leal, M. R. L. V.; *Novos Estudos* **2007**, *78*, 15-21.

92. Calderon, N.; Ofstead, E.; Ward, S. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4133.
93. Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N.; *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4247-4253.
94. Novak, B. M.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960.
95. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H.; *J Am Oil Chem Soc* **1986**, *63*, *10*, 1375–1380.
96. Tomasevic, A.V.; Marinkovic, S.S.; *Fuel Process Technol* **2003**, *81*, 1-6.
97. Refvik. M.D ; Larock. R.C.; *J Am Oil Chem Soc*, **1999**, *76*, 99–102.
98. Marvey, B.B.; Vosloo.H.C.M.; *Mol, J.C.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, *201*, 297–308.
99. Tang, T. S.; *Journal of Oil Palm Research.* **2002**, *14-1*, 1-8.
100. Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
101. Banks, R.L.; *CHEMTECH*, **1979**, *9*, 494.
102. Banks, R.L.; *Heterogeneous catalysis*, **1983**, 403.
103. Grubbs, R.H.; Swetnick, S.J.; *J.Mol.Catal*, **1980**, *8*, 25