

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

MARITANA FARIAS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ESTUDO
DE SUAS ATIVIDADES CATALÍTICAS NA EPOXIDAÇÃO DE
ÓLEOS VEGETAIS**

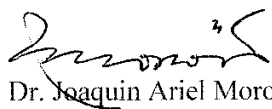
Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química.

Prof.^a Dr.^a Márcia Martinelli
Orientadora

Porto Alegre, outubro de 2010.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2006 e outubro de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Márcia Martinelli. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Joaquin Ariel Moron-Villareyes



Prof.^a. Dr.^a. Roseli Aparecida Ferrari



Prof.^a. Dr.^a. Annelise Engel Gerbase



Prof.^a. Dr.^a. Katia Bernardo Gusmão



Prof.^a. Dr.^a Márcia Martinelli
Orientadora



Maritana Farias

AGRADECIMENTOS

À direção do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia - Campus Pelotas pelo incentivo e dispensa para a realização deste trabalho.

À professora Doutora Márcia Martinelli pela sua amizade, apoio e por mais uma vez aceitar orientar-me e acreditar na concretização desta pesquisa.

A todos os colegas que convivi no laboratório D 112: Carol, Tales, Nelson, Denize, Paula, Silvana, Melissa, Isabel, Tauane, Lívia e Márcia pela amizade e carinho.

Em especial às colegas Cíntia, Diana, Dani, Júlia e Luíza pelo apoio nas horas difíceis. Ao bolsista Guilherme meu carinho e agradecimento por tudo.

À amiga Joyce pelo carinho, empenho e dedicação nas análises de RMN.

A toda a minha família que me possibilitou chegar até aqui. À minha mãe Ana (*in memoriam*) e irmãos Ana, Amélia, Maria e Mário.

Ao meu marido David e minha filha Analice por entender os momentos de ausência e por todo o carinho, paciência e incentivo.

Senhor,

Dá-me o espírito de resistência perante as lutas que tenho pela frente. Quando surgir a dor, o obstáculo, a dificuldade, o problema, bafeja-me na fragrância do teu amor. Não me deixes entregue a perturbação mental que destrói a harmonia interna, leva ao egoísmo e a um beco de treva e sofrimento. No meio da luta quero estar firme, compreensivo e inteligente encarando com tranquilidade e coragem os acontecimentos que trazem confronto, imposição e dificuldade. Peço-te ter sempre presente o entendimento do imenso valor da minha vida que está posta em Tuas mãos e obedece a elevados objetivos que ainda não posso compreender. Refreia-me a impulsividade, a intolerância, a revolta e impõe-me a calma, a alegria e a paz. Assim fazendo, obedeço à marcha da vida e progrido sem interrupção. Obrigado, obrigado.

Do livro “Preces do Coração”

Lourival Lopes

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS DA TESE

1. FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; SAUCIER, C. *Epoxidação do óleo de soja catalisada por $MoO_2(acac)_2$* . XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras, **2007**, Florianópolis, S.C.
2. SAUCIER, C.; FARIAS, M.; MARTINELLI, M. *Epoxidação do óleo de soja com catalisador de molibdênio (VI)*. XIX Salão de Iniciação Científica, **2007**, Porto Alegre, R.S.
3. FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; HOFF, S. *$MoO_2(aca)_2$ imobilizado em montmorilonita usado como catalisador na epoxidação do óleo de soja com TBHP*. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2008**, Águas de Lindóia, S.P.
4. HOFF, S.; FARIAS, M.; MARTINELLI, M. *Estudo Comparativo de Catalisadores Homogêneo e Heterogêneo de Molibdênio nas Reações de Epoxidação do Óleo de Soja*. XX Salão de Iniciação Científica, **2008**, Porto Alegre, R.S.
5. FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; HOFF, S. *Comparação da Reação de Epoxidação dos Óleos de Soja e Mamona com o Sistema catalítico $MoO_2(acac)_2/TBHP$* . XVI Encontro de Química da Região Sul, **2008**, Blumenau, S.C.
6. FARIAS, M.; MARTINELLI, M. *Epoxidação do Óleo de Soja através do Sistema Catalítico Homogêneo e Heterogêneo com Complexo de Mo(VI)*. 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, **2009**, Búzios, R.J.
7. FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; BOTTEGA, D.P.; *Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex*, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 384, 213-219.
8. FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; ROLIM, G.K.; *Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on montmorillonite K-10 as catalyst for epoxidation of vegetable oils*, *J. Catal.*, em elaboração.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Composição Química dos Óleos Vegetais.....	4
2.2. Epoxidação de Óleos Vegetais.....	7
2.2.1. Principais Métodos para Epoxidação de Olefinas.....	11
2.2.1.1. Epoxidação com Ácidos Percarboxílicos.....	11
2.2.1.2. Epoxidação com Hidroperóxidos Catalisada por Metais de Transição.....	15
2.2.1.2.1. Sistemas Homogêneos.....	15
2.2.1.2.2. Sistemas Heterogêneos.....	19
2.2.1.2.3. Sistemas Bifásicos – Líquidos Iônicos.....	25
3. OBJETIVOS	30
4. PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1. Materiais e Reagentes.....	31
4.2. Equipamentos.....	31
4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear.....	31
4.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	32
4.2.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível.....	32
4.2.4. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	32
4.2.5. Difração de Raios-X (DRX).....	34
4.2.6. Área Superficial Específica (BET) Volume e Diâmetro do Poro (BJH).....	34
4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS).....	34
4.2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	34
4.2.9. Análise Termogravimétrica.....	35
4.2.10. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).....	35
4.3. Análises Realizadas nas Matérias-primas.....	35

4.3.1. Índice de Iodo.....	35
4.3.2. Índice de Acidez.....	36
4.3.3. Índice de Saponificação.....	37
4.3.4. Teor de Água.....	37
4.3.5. Determinação da Viscosidade.....	38
4.3.6. Determinação da massa molar média e do número de ligações duplas dos óleos de soja e de mamona.....	38
4.3.7. Caracterização oleoquímica dos óleos de soja e de mamona.....	44
4.3.8. Análise da composição dos óleos de soja e de mamona por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	45
4.4. Determinação da Concentração do <i>Terc</i> -butilhidroperóxido (TBHP).....	46
4.5. Reações de Epoxidação: Catálise Homogênea.....	46
4.6. Imobilização dos Complexos na Argila Montmorilonita K10.....	47
4.7. Reações de Epoxidação: Catálise Heterogênea.....	47
4.8. Reações de Epoxidação em Líquido Iônico.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. Epoxidação do Óleo de Soja com os Sistemas Catalíticos Homogêneos.....	49
5.1.1. Complexo [MoO ₂ (acac) ₂].....	49
5.1.2. Outros Complexos.....	63
5.2. Epoxidação do óleo de mamona com os sistemas catalíticos homogêneos.....	65
5.2.1. Complexo [MoO ₂ (acac) ₂].....	65
5.2.2. Outros Complexos.....	71
5.3. Caracterização da Argila Montmorilonita K10 Imobilizada com os Complexos Metálicos de Mo(VI) e Ti(IV).....	73
5.3.1. Caracterização da Argila Imobilizada com Complexo de Mo(VI).....	74
5.3.2. Caracterização da Argila Imobilizada com Complexo de Ti(IV).....	82
5.4. Catálise Heterogênea.....	87
5.4.1. Epoxidação do Óleo de Soja com o Sistema Catalítico K10-Mo/TBHP.....	88
5.4.2. Epoxidação do Óleo de Mamona com o Sistema Catalítico K10-Mo/TBHP.....	89
5.4.3. Epoxidação do Óleo de Soja com o Sistema Catalítico K10-Ti/TBHP.....	91
5.4.4. Epoxidação do Óleo de Mamona com o Sistema Catalítico K10-Ti/TBHP.....	91
5.5. Reutilização dos Catalisadores.....	95

5.5.1. Reutilização do Catalisador K10-Mo.....	95
5.5.2. Reutilização do Catalisador K10-Ti.....	103
5.6. Reações de Epoxidação em Líquido Iônico.....	105
6. CONCLUSÃO.....	109
7. BIBLIOGRAFIA.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral de um triglicerídeo.....	4
Figura 2. Reação de epoxidação do etileno.....	7
Figura 3. Algumas reações do grupo epóxido.....	7
Figura 4. Diagrama de energia da reação de um epóxido e de um éter com um nucleófilo.....	8
Figura 5. Reação de epoxidação de um triglicerídeo.....	9
Figura 6. Estrutura molecular do óleo de vernônia.....	9
Figura 7. Estrutura de uma molécula de óleo de soja epoxidado e suas transformações.....	11
Figura 8. Reação de Prilezhaev.....	12
Figura 9. Reação de epoxidação do cicloocteno.....	12
Figura 10. Reação de epoxidação de uma olefina por perácidos.....	13
Figura 11. Obtenção de perácidos a partir de ácidos graxos.....	13
Figura 12. Reação químico-enzimática de “auto”-epoxidação de ácidos graxos insaturados.....	14
Figura 13. Mecanismo peroxometal para epoxidação de olefinas com hidroperóxido catalisada por metais de transição.....	16
Figura 14. Estrutura proposta para o produto da reação do 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina com $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$	17
Figura 15. Mecanismo da reação de epoxidação do ácido oléico com <i>t</i> -BuOOH catalisada por $[\text{Mo}(\text{O}_2)(\text{SAP})(\text{EtOH})]$	19
Figura 16. Mecanismo proposto para a epoxidação de alqueno com H_2O_2 catalisada por Al_2O_3	20
Figura 17. Estrutura sugerida para o composto Ti(IV)-sílica.....	21
Figura 18. Estrutura esquemática da esmectita (montmorilonita).....	22
Figura 19. Representação esquemática do complexo de Cu(II) imobilizado em argila montmorilonita K10.....	24
Figura 20. Etapas de imobilização do complexo nas argilas.....	25
Figura 21. Epoxidação do geraniol usando TBHP como fonte de oxigênio.....	25
Figura 22. Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio.....	26

Figura 23. Processo de imobilização de líquidos iônicos contendo complexos metálicos.....	27
Figura 24. Complexos de dioxomolibdênio.....	28
Figura 25. Estrutura da molécula de BSA.....	33
Figura 26. Espectro de RMN de ¹ H do óleo de soja de partida, representado pelo ácido graxo linoleico.....	39
Figura 27. Fragmento do triglicerídeo.....	40
Figura 28. Espectro de RMN de ¹ H do óleo de mamona de partida.....	40
Figura 29. Principais deslocamentos químicos (ppm) de hidrogênios.....	43
Figura 30. Cromatograma do íon total do óleo de soja degomado.....	45
Figura 31. Cromatograma do íon total do óleo de mamona.....	46
Figura 32. Espectros de infravermelho do óleo de soja de partida e do óleo de soja epoxidado.....	51
Figura 33. Espectros de RMN de ¹ H do óleo de soja.....	51
Figura 34. Variação da conversão, seletividade e epoxidação para a reação de epoxidação do óleo de soja a 80 °C com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP.....	53
Figura 35. Espectro de RMN de ¹ H do óleo de soja diepoxidado a 80 °C por 16 horas.....	54
Figura 36. Variação da conversão, seletividade e epoxidação para a reação de epoxidação do óleo de soja a 110 °C com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP.....	55
Figura 37. Espectro de RMN de ¹ H do óleo de soja diepoxidado a 110 °C por 2 horas.....	56
Figura 38. Mecanismo proposto para a epoxidação de olefinas pelo sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP.....	58
Figura 39. Espectro de RMN de ¹³ C do óleo de soja degomado.....	59
Figura 40. Espectro de RMN de ¹³ C do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP.....	59
Figura 41. Cromatograma do íon total do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP, 2 horas a 110 °C.....	60
Figura 42. Espectro de massas do produto epoxidado do óleo de soja com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP, 2 horas a 110 °C.....	61
Figura 43. Fragmentações do oleato de metila epoxidado.....	61
Figura 44. Fragmentação do diepóxido do linoleato de metila por várias técnicas de ionização testadas.....	62

Figura 45. Variação da conversão, seletividade e epoxidação para a reação de epoxidação do óleo de soja a 110 °C com o sistema catalítico [TiO(acac) ₂]/TBHP.....	64
Figura 46. Espectros de RMN de ¹ H do óleo de mamona e óleo de mamona epoxidado.....	67
Figura 47. Espectros de infravermelho do óleo de mamona e óleo de mamona epoxidado.....	68
Figura 48. Espectro de RMN de ¹³ C do óleo de mamona.....	69
Figura 49. Espectro de RMN de ¹³ C do óleo de mamona epoxidado com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP.....	69
Figura 50. Cromatograma do íon total do óleo de mamona epoxidado com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP.....	70
Figura 51. Fórmulas estruturais para o ricinoleato de metila e os produtos da sua oxidação.....	71
Figura 52. Rearranjo proposto via catálise ácida para cetoepóxido a furano.....	71
Figura 53. Difractogramas da argila K10 e da argila imobilizada K10-Mo.....	74
Figura 54. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C para K10 e K10-Mo.....	76
Figura 55. Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDS da argila K10 e da argila imobilizada K10-Mo.....	77
Figura 56. Espectro de FTIR-ATR para K10, K10-Mo e [MoO ₂ (acac) ₂].....	79
Figura 57. Curvas da análise termogravimétrica para K10 e K10-Mo.....	81
Figura 58. Espectro de UV-Vis com reflectância difusa (UV-Vis-DRS) para [MoO ₂ (acac) ₂], K10-Mo e K10.....	82
Figura 59. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS da argila imobilizada K10-Ti.....	83
Figura 60. Espectro de FTIR-ATR para K10, K10-Ti e [TiO(acac) ₂].....	85
Figura 61. Curvas da análise termogravimétrica para K10 e K10-Ti.....	86
Figura 62. Espectro de UV-Vis com reflectância difusa (UV-Vis-DRS) para [TiO(acac) ₂], K10-Ti e K10.....	87
Figura 63. Resultados da reutilização do sistema catalítico K10-Mo/TBHP para a epoxidação do óleo de soja.....	96
Figura 64. Resultados da reutilização do sistema catalítico K10-Mo/TBHP para a epoxidação do óleo de mamona.....	97
Figura 65. Espectros de FTIR-ATR para K10, K10-Mo, K10-Mo1 e K10-Mo5.....	98

Figura 66. Curvas da análise termogravimétrica para a K10, K10-Mo, K10-Mo1 e K10-Mo5.....	99
Figura 67. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS da argila imobilizada K10-Mo5.....	100
Figura 68. Micrografias obtidas por MET para K10, K10-Mo e K10-Mo1.....	101
Figura 69. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C para K10-Mo1.....	102
Figura 70. Mecanismo proposto para a imobilização direta do complexo metálico de Mo(VI) na argila montmorilonita K-10.....	103
Figura 71. Resultados da reutilização do sistema catalítico K10-Ti/TBHP para a epoxidação do óleo de mamona.....	104
Figura 72. Espectros de FTIR-ATR para K10, K10-Ti, K10-Ti1 e K10-Ti3.....	105
Figura 73. Espectros de RMN de ¹ H do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico [MoO ₂ (acac) ₂]/TBHP em [bmim][PF ₆].....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Ácidos graxos representativos em alguns óleos e gorduras.....	5
Tabela II. Distribuição dos ácidos graxos em óleos e gorduras comerciais.....	6
Tabela III. Atividade catalítica de complexos de molibdênio na reação de epoxidação do ácido oléico com CHP.....	18
Tabela IV. Epoxidação do cicloocteno com TBHP como oxidante e complexos de Mo como catalisadores.....	28
Tabela V. Experimentos da reciclagem do $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$ (QOH = 8-quinilol) em [hidemim][BF_4] e NaHCO_3 como co-catalisador usado na epoxidação de uma mistura de oleato de metila e linoleato de metila.....	29
Tabela VI. Caracterização oleoquímica dos óleos de soja e de mamona.....	44
Tabela VII. Composição dos ácidos graxos presentes nos óleos de soja e de mamona.....	45
Tabela VIII. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$	50
Tabela IX. Epoxidação do óleo de soja a 80 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.....	52
Tabela X. Epoxidação do óleo de soja a 110 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.....	54
Tabela XI. Epoxidação do ácido oleico com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.....	57
Tabela XII. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{TiO}(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$	64
Tabela XIII. Epoxidação do óleo de mamona a 80 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.....	65
Tabela XIV. Epoxidação do óleo de mamona a 110 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.....	66
Tabela XV. Especificação das bandas identificadas no espectro de infravermelho do óleo de mamona.....	68
Tabela XVI. Comparação de sistemas catalíticos homogêneos de complexos de metais de transição na epoxidação de substratos graxos com TBHP.....	73

Tabela XVII. Área superficial específica, volume do poro e diâmetro do poro da argila (K10) e argila imobilizada (K10-Mo).....	75
Tabela XVIII. Área superficial específica, volume do poro e diâmetro do poro da argila (K10) e argila imobilizada (K10-Ti).....	83
Tabela XIX. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP.....	89
Tabela XX. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP.....	90
Tabela XXI. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Ti/TBHP.....	91
Tabela XXII. Comparação dos sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos nas reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona.....	93
Tabela XXIII. Resultados das reações de epoxidação de substratos graxos com catalisadores de Ti(IV).....	94
Tabela XXIV. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP reutilizado.....	95
Tabela XXV. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP reutilizado.....	97
Tabela XXVI. Área superficial específica, volume do poro e diâmetro do poro dos sistemas heterogêneos K10-Mo e K10-Mo1.....	102
Tabela XXVII. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Ti/TBHP reutilizado.....	104
Tabela XXVIII. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro em $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$	106
Tabela XXIX. Reutilização do sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro em $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ na epoxidação do óleo de soja.....	108

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Acac – Acetilacetato

AOCS – American Oil Chemists' Society

APTES - (3-aminopropil)trietóxisilano

ATR – *Attenuated Total Reflectance* (Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada)

Bmim – cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BET – Brunauer-Emmett-Teller – Análise de adsorção de Nitrogênio para determinação da área superficial específica

BJH – Barret, Joyner e Halenda - Análise de adsorção de Nitrogênio para determinação do volume e diâmetro dos poros

BSA – *bis* (trimetil) silil acetamida

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

CHP – Hidroperóxido de cumila

DRX – Difração de raios X

EBHP – Hidroperóxido de etilbenzeno

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X)

FAME – *Fatty Acid Methyl Ester* (éster metílico de ácido graxo)

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

Hidemim – cátion 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio

ICP-OES – Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ND – Número de ligações duplas

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Salen - *N,N-bis*(salicilideno) etilenodiamina

SAP – Base de Schiff constituída por salicilaldeído e *o*-aminofenol

TBHP – Hidroperóxido de *terc*-butila

TGA – Análise Termogravimétrica

TON – Número de rotação

TOF – Frequência de rotação

UV-Vis-DRS – *Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy* (espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível)

v - estiramento

δ - deformação do tipo tesoura

Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo das reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona com os complexos metálicos $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ e $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ em meio homogêneo e heterogêneo, usando TBHP como agente oxidante. A heterogeneização dos complexos foi feita por imobilização na argila montmorilonita K10 e os sistemas heterogêneos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de ICP-OES, DRX, BET/BJH, TGA, FTIR-ATR, UV-Vis-DRS, MEV-EDS e MET. Para o sistema homogêneo, os melhores resultados foram com o complexo de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, sob refluxo de tolueno e razão molar TBHP anidro:número de ligações duplas do óleo:catalisador 100:100:1, obtendo-se 70% de conversão e 77% de seletividade para o óleo de soja, 99% de conversão e 81% de seletividade para o óleo de mamona, usando excesso de TBHP. Para os sistemas heterogêneos, maiores tempos reacionais e excesso de oxidante foram necessários para a obtenção de melhores resultados. Sendo o reuso de catalisadores suportados, um dos mais importantes benefícios da catálise heterogênea, foi investigada também, a reutilização dos sistemas heterogêneos nas reações de epoxidação. Foi observado que, pelo menos até o quinto uso do catalisador K10-Mo, a atividade catalítica é mantida, inclusive aumentando após o primeiro uso do catalisador. Embora o sistema heterogêneo K10-Ti tenha apresentado menor atividade catalítica, esta também foi mantida durante a sua reutilização para as reações de epoxidação do óleo de mamona. Também foi investigada a reação de epoxidação do óleo de soja na catálise bifásica, usando o sistema $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ /TBHP no líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$. Este sistema apresentou atividade catalítica para as reações de epoxidação nas condições testadas, porém os resultados ainda precisam ser otimizados. Todos os resultados das reações de epoxidação foram quantitativamente avaliados por RMN de ^1H .

Abstract

This work was carried out to study the epoxidation reactions of soybean oil and castor oil with metal complexes $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ and $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ in homogeneous and heterogeneous medium, using TBHP as oxidizing agent. The heterogenization of the complexes was performed by immobilization on montmorillonite K10 clay and the heterogeneous systems so produced were characterized by the techniques of ICP-OES, XRD, BET / BJH, TGA, FTIR-ATR, UV-Vis-DRS, SEM-EDS and TEM. Concerning the homogeneous system, the best results were achieved when submitting the complex $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ to conditions of toluene reflux and molar ratio anhydrous TBHP: number of double bonds of the oil: catalyst 100:100:1, resulting in 70% conversion and 77% selectivity for soybean oil, 99% conversion and 81% selectivity for the castor oil, using excess of TBHP. As for heterogeneous systems, longer reaction times and excess of oxidant were necessary to obtain better results. Since the reuse of supported catalysts is considered to be one of the most important benefit of heterogeneous catalysis, the reuse of heterogeneous systems in epoxidation reactions was also investigated. It was noted that, at least until the fifth use of K10-Mo, its catalytic activity is maintained, even showing some improvement after its first use. Although the heterogeneous system K10-Ti has shown a lower catalytic activity, this characteristic was also maintained for its reuse in epoxidation reactions of castor oil. We also investigated the reaction of epoxidation of soybean oil in biphasic catalysis, using the system $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ /TBHP in the ionic liquid $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$. This system showed catalytic activity for epoxidation reactions under the conditions tested, but the results still need to be optimized. All the results for epoxidation reactions were quantitatively evaluated by ^1H NMR.

1. INTRODUÇÃO

A modificação química dos óleos vegetais é uma rota importante para obter produtos industriais usando matéria prima de origem renovável. Há ainda um grande potencial para desenvolver novos caminhos de reações eficientes e a favor do meio ambiente que conduzam a novos produtos ou encontrar novas aplicações para oleoquímicos já existentes. Esta estratégia contribuirá para diminuir nossa dependência de recursos naturais não renováveis, e conseqüentemente limitados, tais como o óleo mineral.

Uma reação importante para a indústria oleoquímica é a epoxidação, que ocorre nas posições insaturadas presentes nas moléculas dos triglicerídeos dos óleos vegetais, sendo os produtos formados substratos mais reativos. Os óleos vegetais epoxidados são considerados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações.

Os métodos clássicos para a epoxidação de óleos vegetais utilizam processos catalíticos que geram muitos resíduos, corrosão nos equipamentos e necessitam grandes volumes de reagentes. Neste sentido, nosso estudo visa à substituição de métodos clássicos de epoxidação para óleos vegetais, na procura por tecnologias mais limpas que gerem menos resíduos.

Uma das alternativas, em substituição aos catalisadores clássicos utilizados nas reações de epoxidação de óleos vegetais, é o uso direto de complexos metálicos na catálise homogênea ou o uso destes imobilizados em suportes sólidos na catálise heterogênea ou em líquidos iônicos nos sistemas bifásicos. Estes últimos tendo a vantagem da fácil separação e do reaproveitamento do catalisador.

A heterogeneização de catalisadores homogêneos é uma área interessante de pesquisa do ponto de vista industrial, pois tem o objetivo de reunir as vantagens dos catalisadores homogêneos, tais como, alta atividade e seletividade, com as vantagens dos catalisadores heterogêneos como fácil separação do catalisador, longa vida catalítica, fácil regenerabilidade do catalisador, estabilidade térmica e reciclo.

Atualmente, um grande número de materiais tem sido utilizado como suportes sólidos para a heterogeneização de complexos metálicos. Dentre eles, as argilas merecem destaque, pois possuem grande área superficial, são materiais abundantes e baratos. A adição de metais de transição nas argilas através de diferentes estratégias

pode produzir catalisadores adequados a diferentes reações com várias classes de substratos orgânicos.

A montmorillonita é uma das argilas mais importantes utilizadas em catálise, sendo que as propriedades desta argila em aplicações catalíticas são exploradas há décadas. A montmorillonita comercial K10 é obtida da montmorillonita natural por tratamento com ácidos minerais fortes a alta temperatura, resultando em um aumento significativo da área superficial e acidez em comparação à argila natural. Complexos metálicos imobilizados diretamente na argila montmorillonita K10 já foram usados nas reações de epoxidação de alquenos.

A busca por minimizar os efeitos nocivos causados ao ambiente pelos solventes orgânicos, resultou em um rápido crescimento da pesquisa sobre meios de reação alternativos, e mais atenção tem sido dada à reutilização de solventes e catalisadores para o desenvolvimento de processos de baixo custo. Nos últimos anos, a substituição de solventes orgânicos clássicos por líquidos iônicos, tem atraído muita atenção. Os líquidos iônicos, especialmente aqueles baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, tais como o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim][PF₆] e seu análogo tetrafluoroborato [bmim][BF₄] são estáveis ao ar e umidade, possuem pressão de vapor desprezível, baixa viscosidade e estabilidade térmica, química e eletroquímica elevada. Devido a sua alta polaridade, os líquidos iônicos estão sendo empregados como solventes para catalisadores a base de complexos de metais de transição. Na quase totalidade dos processos catalíticos, os produtos são facilmente separados por simples decantação e a fase iônica contendo o catalisador pode ser reutilizada para novas bateladas.

Há um crescente interesse no uso de líquidos iônicos com catalisadores metálicos nas reações de epoxidação de alquenos. Existem estudos na literatura sobre o uso de líquidos iônicos como solventes para as reações de epoxidação de alquenos, usando metais de transição. Atualmente, em pesquisa realizada no SCOPUS – Basic Search foram encontrados 115 trabalhos publicados sobre reações de epoxidação em líquidos iônicos (1993–2010), mas somente um artigo sobre epoxidação de uma mistura de ésteres metálicos de ácidos graxos em líquido iônico, usando como catalisador um complexo metálico.

Os óleos vegetais usados para as reações de epoxidação foram os óleos de soja e mamona. O óleo de soja foi escolhido por ser o óleo mais abundante e disponível em nossa região. Além disso, trata-se de um óleo poliinsaturado rico em ácido linoleico,

cujos produtos epoxidados foram estudados e identificados na literatura e, atualmente, já encontram várias aplicações industriais. O estudo do óleo de mamona, também por ter seus derivados epoxidados uso industrial, deve-se ao fato de ser um óleo com características químicas atípicas quando comparadas à maioria dos óleos vegetais, pois além da presença do triglicerídeo do ácido ricinoleico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco frequente nos óleos vegetais, este está presente numa faixa de 84,0% a 91,0% da sua composição. A hidroxila presente confere a este óleo características como alta viscosidade e solubilidade em álcoois. Portanto, como são substratos com características diferentes, estudou-se neste trabalho o comportamento da atividade dos sistemas catalíticos para as reações de epoxidação dos óleos de soja e mamona.

Neste trabalho, os complexos de metais de transição Mo(VI), Ti(IV), Mn(II), Mn(III), Cu(II) e Cr(III) com o ligante acetilacetona (Hacac) foram testados como catalisadores homogêneos nas reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona. O solvente utilizado para as reações foi o tolueno e como doador de oxigênio foi usado o hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP). Todas as reações foram avaliadas quantitativamente por RMN de ^1H , sendo determinados os tempos de relaxação (T1) dos hidrogênios do material de partida e produtos formados. Também foram feitas análises de RMN de ^{13}C , espectroscopia na região do infravermelho (IV) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Para os metais, cujas reações levaram à formação de produtos epoxidados, nas condições testadas, seus complexos foram imobilizados na argila montmorilonita K10 e caracterizados por difração de raios-X (DRX), área superficial específica (BET), volume e diâmetro dos poros (BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho e do ultravioleta-visível e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os complexos metálicos heterogeneizados na argila foram novamente testados nas reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona. Também foi estudada a atividade catalítica na reutilização destes catalisadores heterogêneos.

A epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro no líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ também foi investigada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os óleos vegetais fazem parte de uma grande família de compostos químicos conhecidos como gorduras ou lipídios. São constituídos predominantemente por triésteres do glicerol com ácidos graxos, geralmente chamados triacilgliceróis ou triglicerídeos, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 4 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Os lipídios estão amplamente distribuídos na natureza, são derivados de fonte vegetal, animal e marinha e são frequentemente subprodutos na produção das proteínas destas fontes. As gorduras de todos os tipos têm sido usadas como alimentos, combustíveis, lubrificantes e materiais de partida para outros produtos químicos. Estas aplicações resultam das estruturas químicas originais e das propriedades físicas das gorduras. Devido às diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química, éster e insaturações, os triglicerídeos exibem uma grande versatilidade reacional.¹ A Figura 1 mostra a estrutura geral de uma molécula de triglicerídeo.

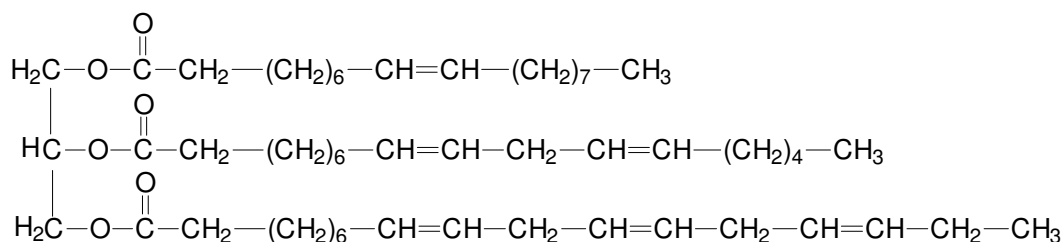


Figura 1. Estrutura geral de um triglicerídeo.

2.1. Composição Química dos Óleos Vegetais

Conforme a espécie de oleaginosa, variações são esperadas na composição química do óleo vegetal que são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição dos ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação.² A Tabela I lista os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras com suas principais fontes naturais e designação técnica.^{3, 4} A Tabela II mostra como estes ácidos graxos estão distribuídos em alguns óleos e gorduras de significância comercial.³

Tabela I. Ácidos graxos representativos em alguns óleos e gorduras.^{3,4}

Ácido graxo	Nome comum (designação)^a	Fonte
Butanóico	butírico (4:0)	manteiga
Hexanóico	caprónico (6:0)	manteiga
Octanóico	caprílico (8:0)	coco
Decanóico	cáprico (10:0)	coco
Dodecanóico	láurico (12:0)	coco, amêndoa
Tetradecanóico	mirístico (14:0)	coco, amêndoa, manteiga
Hexadecanóico	palmítico (16:0)	palma, algodão, manteiga, gordura animal
<i>cis</i> -9-hexadecanóico	palmitoleico(16:1 9c ^b)	manteiga, gordura animal
Octadecanóico	esteárico (18:0)	manteiga, gordura animal
<i>cis</i> -9-octadecenóico	oleico (18:1 9c)	oliva, amendoim, manteiga, gordura animal
<i>cis-cis</i> -9,12-octadecadienóico	linoleico (18:2 9c,12c)	girassol, milho, soja algodão
<i>cis-cis-cis</i> -9,12,15- octadecatrienóico	linolênico (18:3 9c,12c,15,c)	linhaça
<i>cis-trans-trans</i> -9,11,13- octadecatrienóico	α -eleosteárico (18:3 9c,11t ^c ,13t)	tungue
12-hidróxi- <i>cis</i> -9- octadecenóico	ricinoleico (18:1 9c, 12-OH)	mamona
<i>cis</i> -11-eicosenóico	(20:1 11c)	colza
<i>cis</i> -13-docosenóico	erúxico (22:1 13c)	colza

^a número de átomos de carbono:número de insaturações

^b configuração *cis*

^c configuração *trans*

Tabela II. Distribuição dos ácidos graxos em óleos e gorduras comerciais.³

Gordura	Composição dos ácidos graxos (% p/p)							Outros ácidos (% p/p)
	12:0 ^a	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
babassu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8		11-12
mamona			0,8-1,1	0,7-1,0	2,0-3,3	4,1-4,7	0,5-0,7	ricinoleico (89)
coco	44-51	13-18,5	7,5-10	1-3	5-8,2	1,0-2,6		12-19
milho			7	3	43	39		
algodão		1,5	22	5	19	50		
linhaça			6	4	13-37	5-23	26-58	
oliva		1,3	7-16	1,4-3,3	64-84	4-15		
palma		0,6-2,4	32-45	4-6,3	38-53	6-12		
amendoim		0,5	6-11,4	3-6	42-61	13-33		5,5-6,5
colza		1,5	1-4,7	1-3,5	13-38	9,5-22	1-10	erúcido (40-64)
soja			2,3-10	2,4-6	23-31	49-51	2-10,5	
girassol			3,5-6,5	1,3-3	14-43	44-68		
tungue			4	1	8	4	3	α- eleosteárico (80)
manteiga	3	10	25	11	28,5	2,5		9,5

^a número de átomos de carbono:número de insaturações

2.2. Epoxidação de Óleos Vegetais

A epoxidação é aplicável a compostos que tenham ligações insaturadas em suas cadeias carbônicas, visando transformar essas ligações em grupos oxirânicos mediante processos adequados e controlados de oxidação.⁵

A epoxidação do etileno feita com ar ou oxigênio, na presença de prata como catalisador a 220-280 °C sob pressão, forma o óxido de etileno ou oxirano. Este processo é feito industrialmente em grandes quantidades conforme é mostrado na Figura 2.⁶

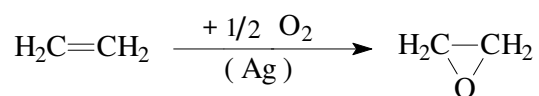


Figura 2. Reação de epoxidação do etileno.

Em virtude da tensão provocada pelo anel oxirânico, os epóxidos reagem facilmente com ácidos, bases, nucleófilos, eletrófilos, agentes redutores e alguns agentes oxidantes, conforme alguns exemplos mostrados na Figura 3.^{5,7}

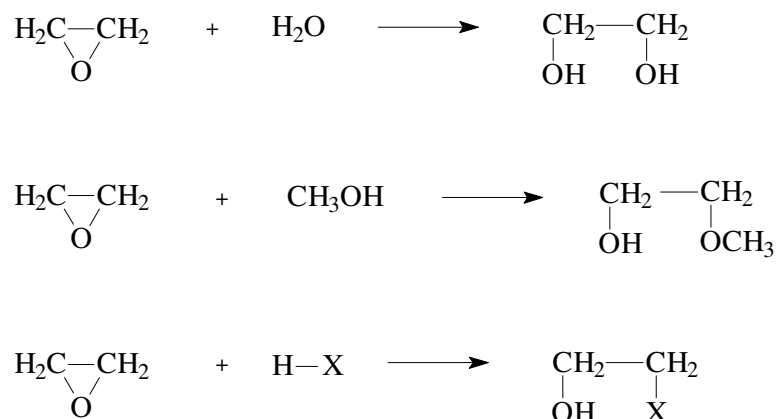


Figura 3. Algumas reações do grupo epóxido.

A Figura 4 compara as energias necessárias para as reações de um epóxido e de um éter com um mesmo nucleófilo. Devido à grande energia de tensão do anel oxirânico (25 Kcal/mol), é necessária uma energia menor para o epóxido reagir com o nucleófilo do que a necessária para o éter.

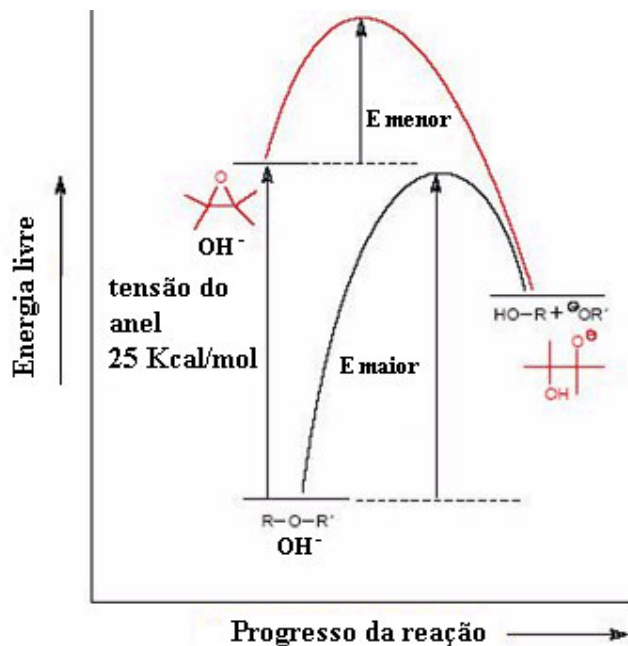


Figura 4. Diagrama de energia da reação de um epóxido e de um éter com um nucleófilo.

Os óleos de origem vegetal por serem constituídos principalmente de uma mistura de triglicerídeos, contendo na sua cadeia ácidos graxos com ligações insaturadas, também podem ser transformados em epóxidos através do uso de agentes oxidantes e catalisadores adequados, tornando-se, neste caso, substratos mais reativos, conforme reação da Figura 5.

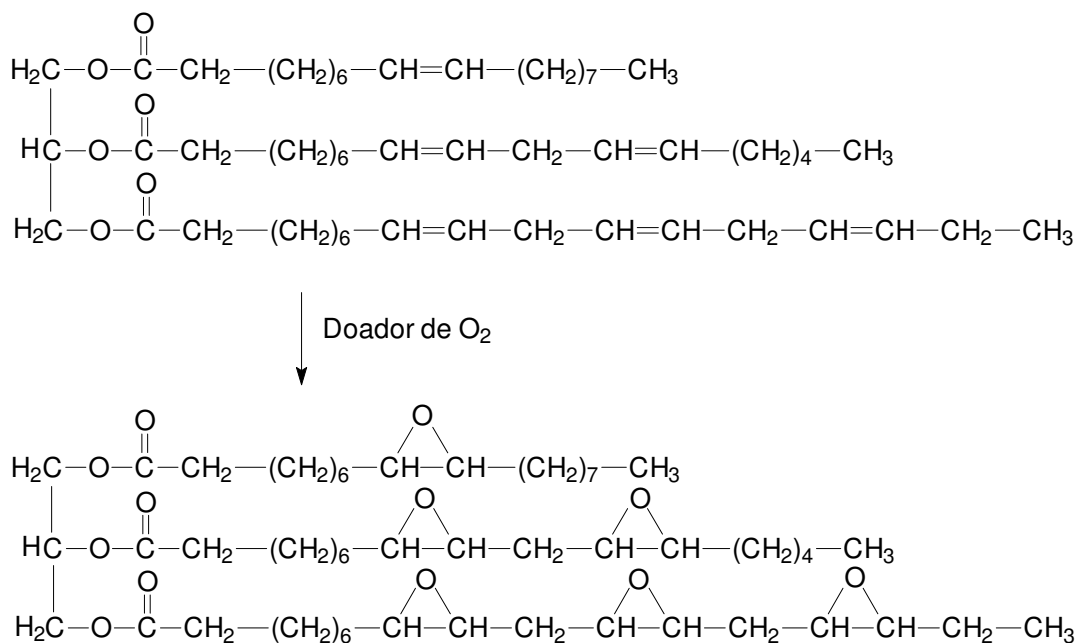


Figura 5. Reação de epoxidação de um triglicerídeo.

O único óleo vegetal naturalmente epoxidado é o óleo de vernônia, produzido pela planta *Vernonia galamensis*, contendo 82-83% de ácido vernólico (*cis*-12,13-epóxi-*cis*-9-octadecenóico). Conforme mostrado na Figura 6, o óleo de vernônia possui uma estrutura molecular homogênea, onde cada ácido vernólico contém um anel epóxido e uma ligação C=C separados por um grupo metileno. Contém ainda, os ácidos linoleico (12-14%) e oleico (4-6%) e pequenas quantidades dos ácidos saturados esteárico (2-3%) e palmítico (2-3%).⁸⁻¹⁰

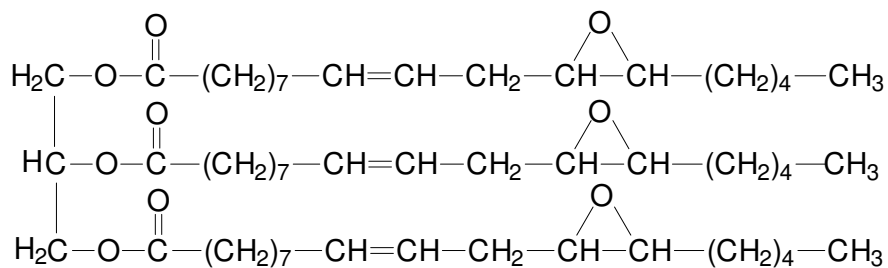


Figura 6. Estrutura molecular do óleo de vernônia.⁹

A epoxidação é uma reação química importante em síntese orgânica, pois os epóxidos formados são intermediários que podem ser transformados em uma variedade

de produtos.¹¹ Os compostos epoxidados de óleos vegetais, principalmente de óleo de soja e de palma, encontram sua aplicação direta, mais frequente, na formulação de resinas de cloreto de polivinila (PVC), nas quais eles atuam como plastificantes e estabilizadores, onde a estabilização decorre de sua habilidade de captar o ácido clorídrico livre presente em sua degradação lenta.^{5, 12}

Os óleos vegetais epoxidados são considerados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações, tais como espumas poliuretanas, por abertura de anéis oxirânicos e geração de polióis;¹³⁻¹⁵ detergentes sintéticos;¹⁶ revestimentos;¹⁷ adesivos; tintas, especialmente para aplicação sem solventes⁵ e lubrificantes.¹⁸⁻²¹

A aplicação dos óleos vegetais epoxidados para a preparação de lubrificantes biodegradáveis merece destaque, pois o uso de lubrificantes de óleos de origem mineral é desfavorável por causar impacto ao meio ambiente. Desta forma, a demanda por lubrificantes biodegradáveis cresce, pois dentro do conceito da “Química Verde”, são considerados produtos ambientalmente corretos.¹⁸⁻²¹ Na literatura são encontrados processos de obtenção de lubrificantes a partir de óleos vegetais epoxidados, como o óleo de soja epoxidado, mostrados na Figura 7.¹⁹ Através da abertura do anel oxirânico do óleo ocorre a formação do derivado diidroxilado, este reage com o anidrido para formar os diésteres derivados, sendo estes utilizados como lubrificantes biodegradáveis.

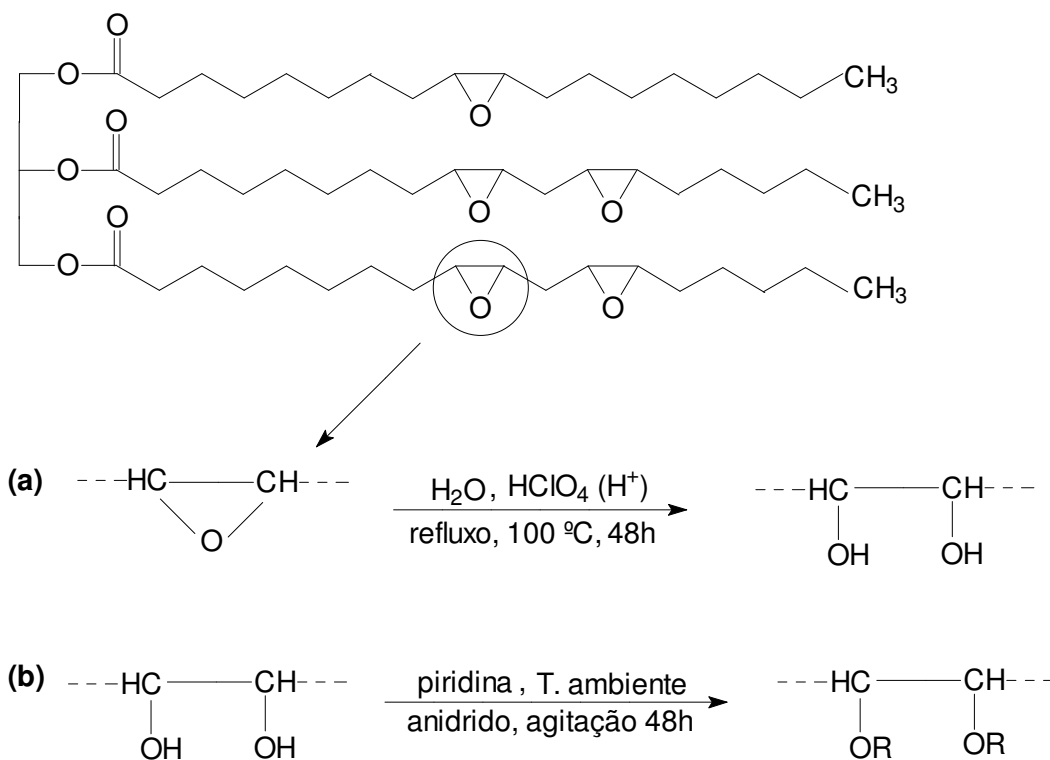


Figura 7. Estrutura de uma molécula do óleo de soja epoxidado e suas transformações: (a) abertura do anel epóxi com formação do derivado dihidroxilado; (b) reação com anidrido para formar os diésteres derivados Ace-OS se $\text{R} = -\text{COCH}_3$; But-OS se $\text{R} = -\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (R1); Isobut-OS se $\text{R} = -\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ (R2); Hex-OS se $\text{R} = -\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (R3). Onde: OS, óleo de soja; Ace-OS, diéster acetato do OS; But-OS, diéster butirato do OS; Isobut-OS, diéster isobutirato do OS; Hex-OS, diéster hexanoato do OS.¹⁹

2.2.1. Principais Métodos para Epoxidação de Olefinas

2.2.1.1. Epoxidação com Ácidos Percarboxílicos

Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos. Através da reação conhecida desde 1909 e denominada de “Reação de Prilezhaev”, os epóxidos são obtidos por ação de perácidos, especialmente o ácido *m*-cloroperbenzóico, com alquenos em solventes inertes, como mostra a reação da Figura 8.⁶

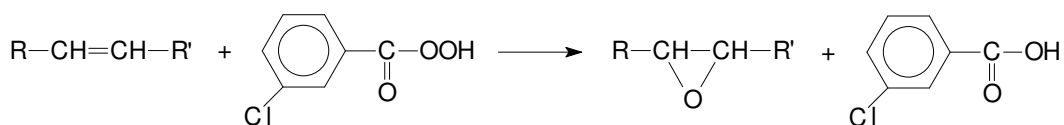


Figura 8. Reação de Prilezhaev – obtenção de epóxido com ácido *m*-cloroperbenzóico.

A reação é estereoespecífica. Então (Z)- e (E)-cicloocteno formam, respectivamente, somente o *cis*- e *trans*-epóxidos, como mostrado na Figura 9.⁶

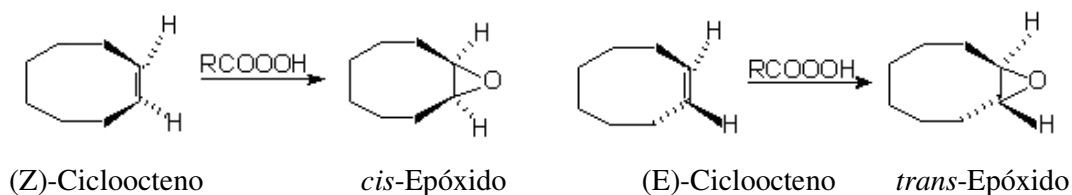


Figura 9. Reação de epoxidação do cicloocteno.

A epoxidação de olefinas com perácidos é usualmente realizada com solventes apróticos de baixa polaridade como diclorometano, clorofórmio, benzeno, etc.²²

A produção padrão industrial, para obtenção de derivados epoxidados baseia-se na epoxidação *in situ*, na qual um perácido é gerado por reação do ácido acético ou fórmico com peróxido de hidrogênio na presença de ácidos minerais fortes tais como ácido sulfúrico e ácido fosfórico, conforme as reações (1) e (2) mostradas na Figura 10.²³ Entretanto, o uso de ácidos minerais fortes como catalisadores têm várias desvantagens, pois não são seletivos, causam corrosão nos equipamentos e devem ser neutralizados e removidos do produto final. Outra desvantagem dos ácidos fortes é que eles podem iniciar reações indesejáveis de abertura do anel oxirânico na presença de água, resultando na formação final de compostos poli-hidroxilados, principalmente dióis.²⁴

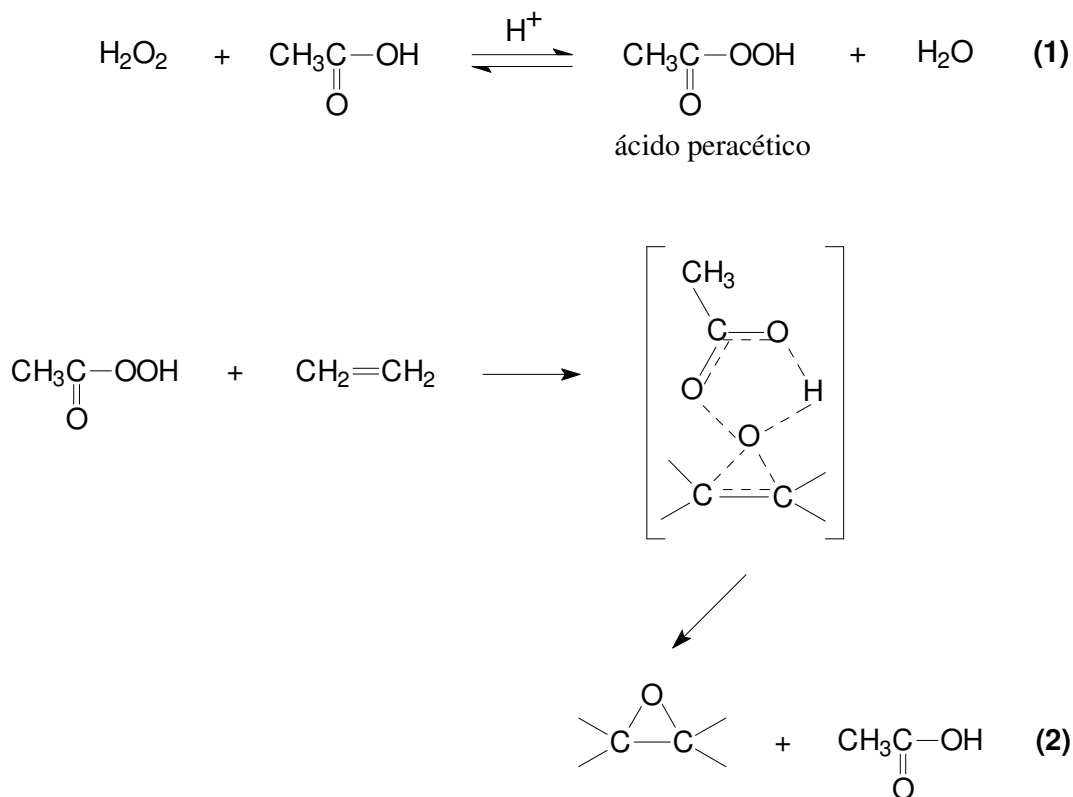


Figura 10. Reação de epoxidação de uma olefina por perácidos.²³

Uma alternativa para preparar perácidos consiste na reação químico-enzimática, onde os mesmos são gerados a partir de ácidos graxos e peróxido de hidrogênio a 60%, conforme mostrado na reação da figura 11.²⁴ Nesse processo são utilizados como catalisadores alguns tipos de lipases imobilizadas, o que favorece a remoção do catalisador por filtração sendo reutilizados diversas vezes.^{5, 24-26}

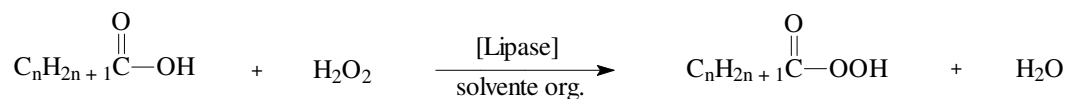


Figura 11. Obtenção de perácidos a partir de ácidos graxos.

As reações de epoxidação catalisadas por lipases imobilizadas ocorrem em condições mais suaves, dispensando o uso de ácidos minerais fortes como catalisadores.²⁴⁻²⁶

A epoxidação de ácidos graxos insaturados catalisada por lipase ocorre em duas etapas, conforme mostrado na Figura 12. Na primeira etapa, o ácido graxo insaturado é convertido a um perácido graxo insaturado. Este perácido graxo é somente um intermediário, ele se auto-epoxida na segunda etapa e o produto final da reação é o ácido epoxidado. O ácido graxo insaturado fornece a ligação C=C e o grupo percarboxílico para a auto-epoxidação.^{24, 26}

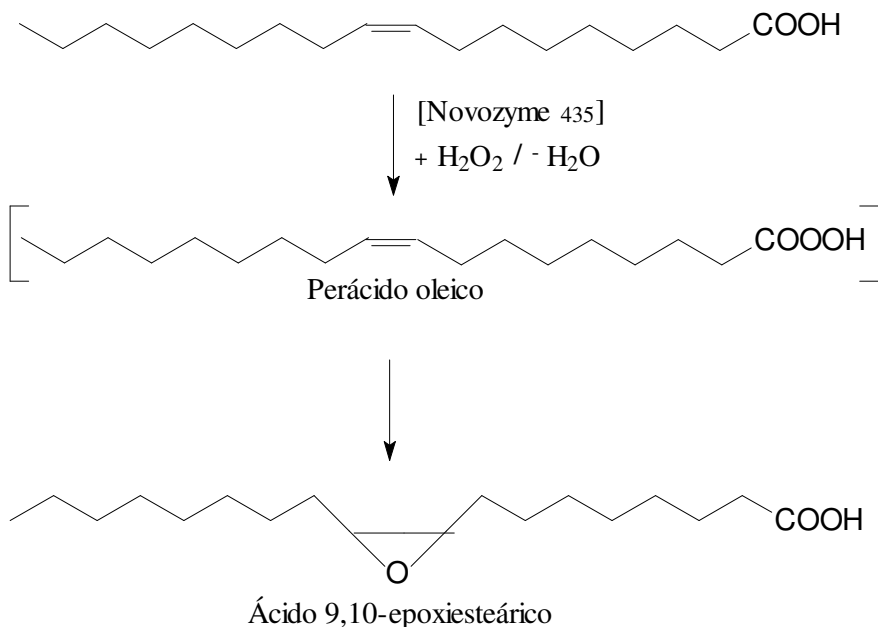


Figura 12. Reação químico-enzimática de auto-epoxidação de ácidos graxos insaturados: conversão do ácido oleico a ácido epoxisteárico via perácido oleico.^{24, 26}

Vlcek *et al*²⁵ descrevem a utilização da lipase *Candida antarctica* (Novozyme 435) imobilizada em resina acrílica usada como catalisador para a epoxidação *in situ* do óleo de soja, usando tolueno como solvente. O perácido usado para converter as duplas ligações do triglicerídeo a grupos oxirânicos foi formado pela reação do ácido oleico com peróxido de hidrogênio. O estudo da otimização das condições reacionais mostrou que a conversão das duplas ligações a grupos epóxido pode exceder a 90% quando a reação é feita a 50 °C na presença de 4% em massa do catalisador e razão molar peróxido de hidrogênio/ligações duplas maior que 1.

2.2.1.2. Epoxidação com Hidroperóxidos Catalisada por Metais de Transição

2.2.1.2.1. Sistemas Homogêneos

O uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante em epoxidação é atrativo tanto do ponto de vista ambiental como econômico, pois é barato, facilmente disponível e fornece água como único subproduto.²⁷

O peróxido de hidrogênio tem sido o reagente epoxidante mais utilizado, porém, devido à sua baixa eletrofilicidade, necessita ser ativado para reagir com uma olefina. Esta ativação, usualmente é feita pela ação de um catalisador metálico.²²

Como as reações com H_2O_2 geralmente requerem a presença de um catalisador, alguns sistemas catalíticos para epoxidação com H_2O_2 têm sido desenvolvidos.²⁸ Pode-se citar como exemplo, o sistema catalítico bifásico metiltrioxorrênio, (MTO)- CH_2Cl_2/H_2O_2 , usado para a epoxidação do óleo de soja,²⁹ onde a conversão total das ligações duplas e 95% de seletividade foram obtidos com 2 horas de reação à temperatura ambiente.

Entre os demais ativadores do peróxido de hidrogênio, as nitrilas constituem uma alternativa interessante para epoxidar olefinas não-funcionalizadas, pois ao contrário dos outros recursos para isto utilizados, atuam em meio básico e produzem um composto neutro (uma amida) como produto secundário.²² Alguns trabalhos nesta área já foram publicados como o sistema estequiométrico nitrilas/ H_2O_2 para a epoxidação do óleo de soja³⁰ e o sistema bifásico tricloroacetona nitrila – CH_2Cl_2/H_2O_2 também usado para a epoxidação do óleo de soja.³¹ Na reação de epoxidação do óleo de soja com o sistema nitrilas e peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente e com 2 horas de reação foram obtidos 81% de conversão, 70% de epoxidação e 86% de seletividade, usando diclorometano como solvente.³⁰

O emprego de peróxidos orgânicos como agentes de epoxidação apresenta como principais vantagens a sua fácil obtenção, bom rendimento e seletividade e, como são usados muito diluídos, baixa periculosidade. A abertura do anel epóxi por estes agentes no meio reacional é mínima e originam subprodutos de fácil mercado como os álcoois derivados de sua redução.³²

Os hidroperóxidos orgânicos mais usados em reações de epoxidação são o hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP), o hidroperóxido de cumila (CHP) e o hidroperóxido de etilbenzeno (EBHP).

Assim como o peróxido de hidrogênio, os peróxidos orgânicos, como o hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP), também são capazes de epoxidar olefinas na presença de catalisadores metálicos. Numerosos catalisadores metálicos foram pesquisados quanto à sua habilidade de gerar epóxidos. Vários metais foram utilizados na catálise de epoxidação de olefinas não-funcionalizadas e hidróxi-funcionalizadas.²²

De especial importância catalítica são Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI) e Re(VII). Estes metais são ácidos de Lewis em seu mais alto estado de oxidação (d^0) e, por isso possuem um baixo potencial redox e são lábeis à substituição de ligantes. Complexos de metais de transição em alto estado de oxidação facilitam a heterólise do peróxido de hidrogênio e peróxidos de alquila, formando com estes últimos complexos metal de transição-hidroperóxido de alquila, simplifiadamente representado na Figura 13 que, do ponto de vista sintético, são mais úteis do que os análogos com peróxido de hidrogênio, devido à sua maior solubilidade em solventes não-polares.^{11, 22, 33, 34}

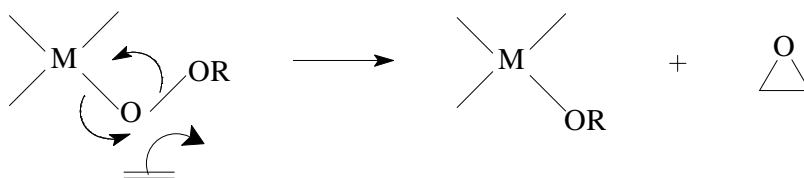


Figura 13. Mecanismo peroxometal para epoxidação de olefinas com hidroperóxido catalisada por metais de transição.³³

O pentóxido de vanádio foi provavelmente um dos primeiros complexos de metal de transição usado para epoxidação catalítica com TBHP como oxidante.¹¹ Vários complexos de vanádio podem catalisar a epoxidação de alquenos, dentre estes, destaca-se o sistema catalítico $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ -TBHP. Este sistema foi utilizado para epoxidação do óleo de soja, apresentando, em comparação a outros sistemas catalíticos e nas condições testadas, baixos valores para o rendimento e a seletividade.³⁰ Na epoxidação do óleo de mamona, usando este mesmo sistema catalítico, foram obtidos 88% de conversão, 73% de epoxidação e 82% de seletividade para o sistema contendo 20% em excesso de TBHP e 1% de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, durante 3 horas sob refluxo de tolueno.³⁵

Os complexos de molibdênio (VI) são provavelmente os melhores catalisadores para epoxidação com alquil-hidroperóxidos como oxidantes. Os complexos

monoméricos mais usados e testados são o $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, que catalisam a epoxidação de alquenos com alto rendimento.¹¹

Catalisadores contendo molibdênio podem ser sintetizados a partir do $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Calvente *et al*³⁶ investigaram o comportamento catalítico de compostos de molibdênio preparados com 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, cuja estrutura proposta para o produto está representada na Figura 14, na epoxidação de alquenos terminais, usando hidroperóxidos orgânicos como agentes oxidantes. Os resultados obtidos foram comparados usando o complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ como referência. Para a epoxidação do 1-octeno com EBHP (hidroperóxido de etilbenzeno) a 94 °C e com 2 horas de reação, a conversão da reação (15,9%) e a seletividade (83%) em 1,2-epoxioctano mostraram resultados similares para ambos catalisadores.

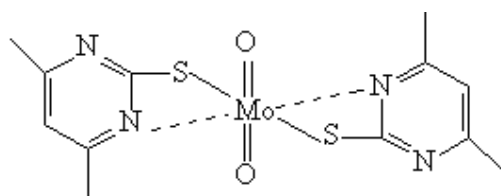


Figura 14. Estrutura proposta para o produto da reação do 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina com $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.³⁶

Outros complexos de molibdênio também têm sido usados como catalisadores na epoxidação de alquenos com TBHP, como os complexos sintetizados a partir do 3,4-diidróxi-3-ciclobuteno-1,2-diona (ácido esquárico).³⁷ A atividade catalítica e seletividade desses catalisadores também foram comparadas àquelas apresentadas pelo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Para a epoxidação do ciclohexeno com 1 hora e o 1-octeno com 4 horas de reação, ambos a 79 °C, os resultados obtidos para o grau de epoxidação foram de 101,5% e 98,6%, respectivamente.

A atividade catalítica de complexos de molibdênio foi investigada na reação de epoxidação do ácido oleico por hidroperóxidos orgânicos. Um novo sistema altamente eficiente e seletivo para a epoxidação de ácidos alifáticos insaturados foi desenvolvido com TBHP e o complexo $[\text{Mo}(\text{O}_2)(\text{SAP})(\text{EtOH})]$, conforme os resultados mostrados na Tabela III.³⁸

Tabela III. Atividade catalítica de complexos de molibdênio na reação de epoxidação do ácido oleico com CHP^{a, 38}

Reação	Catalisador	Tempo da reação(min)	Conversão (%) ^b	Seletividade (%) ^c	Rendimento (%) ^d
1	[MoNp]	240	80,6	31,7	41,2
2	[Mo(O) ₂ (acac) ₂]	140	48,4	50,3	37,5
3	H ₂ [Mo ₂ O ₄ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂]	280	23,2	54,3	22,5
4	[Mo(CO) ₆]	270	40,3	56,9	41,5
5	[Mo(O) ₂ (SAP)(EtOH)]	260	55,1 (67,0) ^e	60,1 (86,8)	53,7 (83,7)

^a Ácido oleico (4,1 mmol) e CHP (6,15 mmol) em clorobenzeno (17,2 cm³), na presença do catalisador (0,02 mmol) a 80 °C, sob atmosfera de argônio.

^b Conversão do CHP.

^c Seletividade da epoxidação calculada como a razão molar do rendimento em epóxido e o hidroperóxido reagido.

^d Rendimento em epóxido calculado como a razão da concentração de epóxido e a concentração inicial de ácido oleico.

^e Os valores entre parênteses são para a reação de epoxidação do ácido oleico com *t*-BuOOH.

O mecanismo proposto para a epoxidação do ácido oleico com TBHP catalisada por [Mo(O)₂(SAP)(EtOH)], conforme mostrado na Figura 15, apresenta as seguintes etapas necessárias para o processo:

- Formação do complexo intermediário [Mo(O)₂(SAP)(*t*-BuOOH)] e ativação da molécula de *t*-BuOOH (coordenação via oxigênio peroxo ligado ao átomo de molibdênio e formação de ligação de hidrogênio com um dos oxigênios terminais);
- Interação entre a ligação da olefina e um ácido graxo insaturado (ou éster) e a molécula de *t*-BuOOH, ativada na esfera de coordenação do complexo de molibdênio;
- Formação do epóxido e conversão do *t*-BuOOH em *t*-BuOH, que permanece na esfera de coordenação;
- Substituição do *t*-BuOH por *t*-BuOOH e regeneração do complexo intermediário [Mo(O)₂(SAP)(*t*-BuOOH)].

A alumina é um suporte que também possui considerável atividade catalítica. A epoxidação de alquenos a 90 °C com peróxido de hidrogênio e alumina como catalisador, conforme mecanismo proposto na Figura 16, mostrou boas conversões e altas seletividades em epóxidos.²⁸ Na epoxidação do ciclohexeno, usando uma razão molar ciclohexeno/ Al_2O_3 de 5, foram obtidos , após 5 horas de reação, 35% de conversão e 97% de seletividade. O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ também foi ativo na epoxidação de α -olefinas. Na epoxidação do 1-deceno foram observados 18% de conversão e 100% de seletividade, após 17 horas de reação e razão molar 1-deceno/ Al_2O_3 de 15. No reciclo do catalisador com ciclohexeno usando razão molar ciclohexeno/ Al_2O_3 de 5, foi obtido , após 5 horas de reação, 34% de conversão, próximo aos 35% observado na primeira reação.

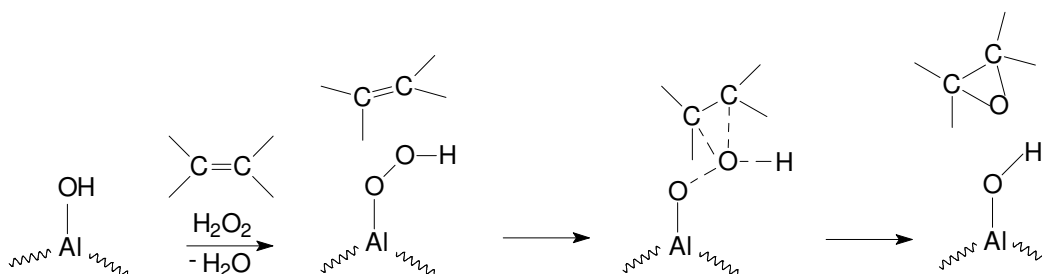


Figura 16. Mecanismo proposto para a epoxidação de alqueno com H_2O_2 catalisada por Al_2O_3 .²⁸

Sepúlveda *et al*²⁷ descrevem a comparação do uso de diferentes aluminas como catalisadores na epoxidação do oleato de metila e ésteres metílicos do óleo de soja com peróxido de hidrogênio anidro e aquoso. As aluminas mostraram boa atividade catalítica e excelente seletividade para os epóxidos. A alumina sintetizada pelo método sol-gel foi um eficiente catalisador para as reações de epoxidação com peróxido de hidrogênio aquoso como oxidante. Uma conversão de 95% e seletividade > 97% foram obtidas após 24 horas de reação a 80 ± 2 °C. Após quatro ciclos foi obtida uma conversão de 87%.

Os catalisadores heterogêneos de titânio(IV)-dióxido de silício foram preparados impregnando sílica com TiCl_4 ou um composto orgânico de titânio, seguido de calcinação.¹¹ O catalisador de Ti(IV)-sílica mostrou-se altamente ativo e de ação verdadeiramente heterogênea. Foi proposto que a função dos ligantes silicatos é

aumentar a acidez de Lewis do titânio(IV), podendo também estabilizar o grupo titanila (Ti = O) e assim retardar a polimerização, a qual é característica dos complexos titanila. A Figura 17 mostra a estrutura do sítio ativo sugerida para o composto Ti(IV)-sílica.⁴⁹

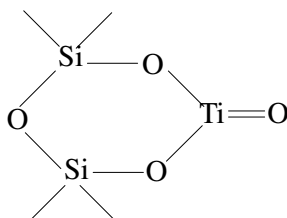


Figura 17. Estrutura sugerida para o composto Ti(IV)-sílica.^{49, 50}

O catalisador heterogêneo Ti/SiO₂, contendo 0,9% m/m de titânio incorporado no suporte de sílica, foi usado na epoxidação do óleo de soja e ésteres metílicos do óleo de soja com peróxido de hidrogênio, propiciando altos rendimentos de reação e seletividade para epóxidos.⁵¹ Na epoxidação do óleo de soja foram obtidos 89,22% de conversão e 87,75 % de seletividade, usando uma razão molar H₂O₂:ligações duplas 1,1:1 em 54 horas de reação a 90 °C. Este mesmo catalisador foi usado na epoxidação do oleato de metila com TBHP como oxidante.⁵² Neste caso, a seletividade obtida foi > 95% com 24 horas de reação a 70 °C em tolueno, usando razão molar TBHP:oleato de metila 1,1 e razão em massa oleato de metila:catalisador de 20. Baseado nos resultados apresentados na literatura, este sistema poderia ser de grande potencial para uso industrial na epoxidação de óleos vegetais e nos produtos de sua transesterificação. Guidotti *et al*⁵³⁻⁵⁵ também investigaram a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos de titânio-sílica com TBHP na epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos de fontes vegetais, a 90 °C em acetato de etila como solvente. Na epoxidação de uma mistura de ésteres metílicos do óleo de girassol rico em ácido oleico, foram obtidos 95% de conversão e 96% de seletividade para produtos monoepoxidados, após 24 horas de reação, usando uma razão molar TBHP:FAME:catalisador 1,33:1:160.⁵³ Na epoxidação de ésteres metílicos obtidos do óleo de soja foram obtidos 66% de conversão e 36% em seletividade para produtos diepoxidados após 24 horas de reação, usando uma razão molar TBHP:substrato:catalisador 1,33:1:230.⁵⁴ Para a epoxidação do linoleato de metila foram obtidos 61% de conversão, 61% de seletividade para monoepoxi-oleato e 39% de

seletividade para diepóxido após 24 horas de reação, usando razão molar TBHP:FAME:catalisador 1,4:1:80.⁵⁵

Dentre os suportes sólidos citados, as argilas merecem destaque, pois têm sido muito usadas como catalisadores ou suportes para uma grande variedade de reações orgânicas, por possuírem uma grande área superficial e capacidade de troca catiônica.^{56, 57} A adição de metais de transição nas argilas através de diferentes estratégias pode produzir catalisadores adequados a diferentes reações com várias classes de substratos orgânicos.⁵⁸

A montmorillonita é uma das argilas mais importantes utilizadas em catálise, sendo que as propriedades desta argila em aplicações catalíticas são exploradas há décadas. É uma argila mineral pertencente ao grupo das esmectitas, cuja estrutura consiste de uma camada central octaédrica de $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ ligada a duas camadas tetraédricas MO_4 (camadas T:O:T), conforme esquema mostrado na Figura 18. Os sítios octaédricos são ocupados por íons como alumínio, magnésio e ferro, enquanto os tetraédricos acomodam íons silício e alumínio.³⁹ A nomenclatura para os tipos de camadas (também chamadas de *lamelas*) é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, a esmectita, é denominada argila 2:1, ou TOT, por apresentar duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna.⁵⁹

A montmorillonita é um tipo de argila que, devido a sua estrutura lamelar, pode ser utilizada para suportar complexos apropriados por mecanismos de troca iônica.⁶⁰

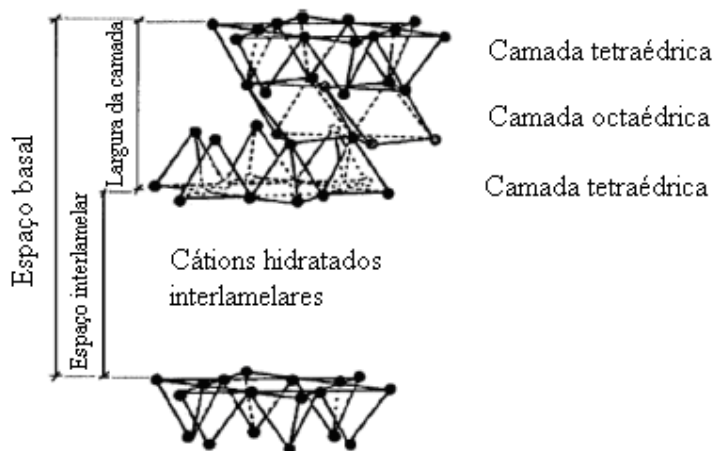


Figura 18. Estrutura esquemática da esmectita (montmorillonita).

O tratamento ácido é usado para ativar as argilas para seu uso como catalisadores ou suportes. A montmorilonita comercial K10 é obtida da montmorilonita natural por tratamento com ácidos minerais fortes a alta temperatura. A estrutura da montmorilonita natural é progressivamente distorcida, resultando na perda da cristalinidade, porém em um aumento significativo da área superficial e acidez em comparação à argila natural.⁵⁷

Complexos metálicos imobilizados diretamente na argila montmorilonita K10 têm sido usados nas reações de epoxidação de alquenos, como os complexos de Cu(II) usados na epoxidação do ciclohexeno com TBHP⁶¹, cujo esquema do complexo imobilizado na argila está representado na Figura 19. Estes sistemas catalíticos apresentaram uma conversão de 56,3% e seletividade de 50,6% em epóxido, com 8 horas de reação sob refluxo de diclorometano.

Complexos de Mn(III) *salen*, imobilizados em montmorilonita, também foram usados como catalisadores heterogêneos na epoxidação de alquenos com periodato de sódio³⁹ e hipoclorito de sódio⁶⁰ como agentes oxidantes. Na epoxidação do cicloocteno com periodato de sódio à temperatura ambiente em CH₃CN/H₂O foram obtidos 93% de conversão e seletividade em epóxido com 4 horas de reação. A estabilidade deste sistema catalítico foi estudada repetindo as reações de epoxidação. Na reutilização do catalisador foram obtidos 81% e 72% de seletividade para a segunda e terceira reações, respectivamente. A perda da atividade observada no reuso do catalisador foi atribuída à degradação do complexo *salen* durante a reação.³⁹ Na epoxidação do indeno em diclorometano, usando NaOCl como oxidante, foram obtidos excelentes rendimentos em epóxidos (> 99%) a 0 °C com 10 horas de reação.⁶⁰

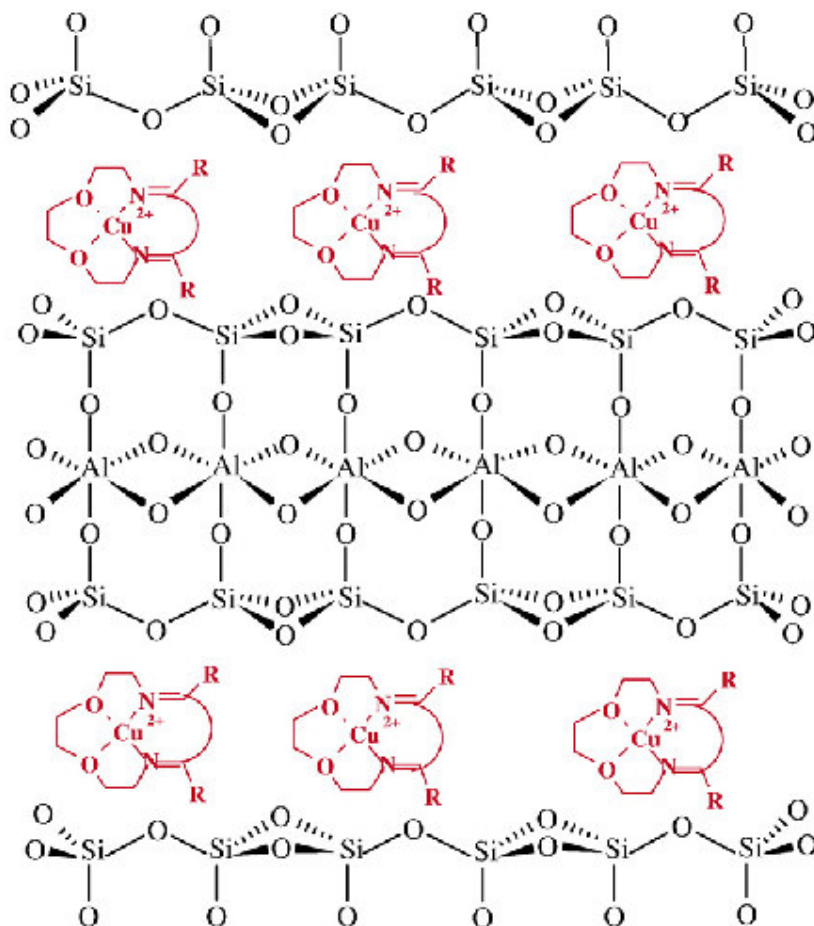


Figura 19. Representação esquemática de complexo de Cu(II) imobilizado em argila montmorilonita K10.⁶¹

Além de serem imobilizados diretamente nos suportes sólidos, os complexos metálicos também podem ser imobilizados em suportes organofuncionalizados. Um exemplo é o complexo acetilacetonato de vanádio(IV) imobilizado diretamente nas argilas laponita e montmorilonita K10 e também nestas argilas funcionalizadas com APTES (Figura 20). A atividade destes sistemas catalíticos foi investigada na epoxidação do geraniol em diclorometano à temperatura ambiente com 48 horas de reação, usando TBHP como oxidante, conforme a reação da Figura 21.⁶² Na epoxidação do geraniol, o $[\text{VO}(\text{acac})_2]\text{APTES-K10}$ foi o catalisador mais eficiente e estável quando reutilizado 5 vezes com a conversão aumentando de 49% na primeira reação para 100% na quinta reação e a seletividade em 2,3-epoxigeraniol sendo mantida em 98%. No caso do $[\text{VO}(\text{acac})_2]\text{APTES-Laponita}$ (conversão de 7-19% e seletividade de 97-98%), sua

atividade catalítica na reutilização foi menor do que o $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ -Laponita (conversão de 68-44% e seletividade 99%).

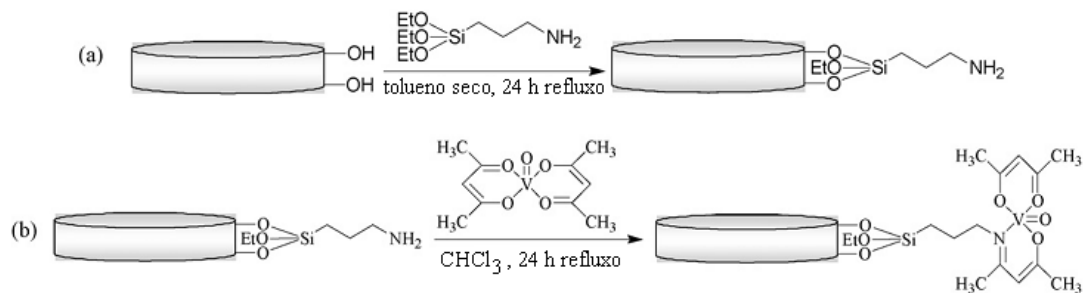


Figura 20. Etapas da imobilização do complexo nas argilas: (a) funcionalização das argilas com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) e (b) ligação do complexo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ nas argilas funcionalizadas com APTES.⁶²

Na Figura 20b, a ligação do complexo acetilacetonato ao suporte ocorre por reação de condensação de Schiff do complexo com a amina primária.

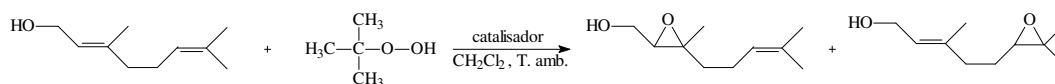


Figura 21. Epoxidação do geraniol usando TBHP como fonte de oxigênio.⁶²

Na literatura são encontrados muitos trabalhos sobre epoxidação de olefinas com complexos de metais de transição usados como catalisadores homogêneos ou heterogeneizados em suportes sólidos. Entretanto, o uso destes catalisadores nas reações de epoxidação de óleos vegetais ainda não é muito explorado. Neste sentido, nosso estudo visa à substituição de métodos clássicos de epoxidação para óleos vegetais, na procura por tecnologias mais limpas, que gerem menos resíduos.

2.2.1.2.3. Sistemas Bifásicos – Líquidos Iônicos

Sais fundidos ou líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como líquidos que apresentam estrutura iônico-covalente, foram inicialmente desenvolvidos como

solventes para aplicações eletroquímicas. Estes materiais, principalmente os derivados da associação do cátion 1,3-imidazólio e ânions fracamente coordenantes (Figura 22), possuem propriedades atrativas.⁶³ Os líquidos iônicos possuem elevada densidade, o que facilita a separação entre os produtos e a solução catalítica e alta polaridade, que os qualifica como solventes para complexos de metais de transição.^{63, 64} Além disto, são ecologicamente aceitáveis pois possuem elevada estabilidade térmica e eletroquímica e baixa pressão de vapor.⁶⁵ Os líquidos iônicos a temperatura ambiente são considerados substituintes promissores e atrativos de solventes orgânicos voláteis.⁶⁶

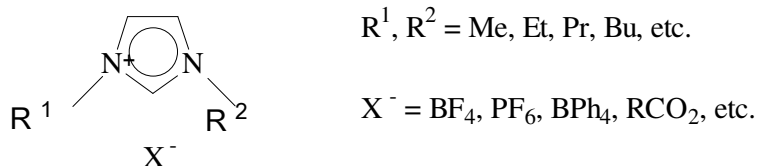


Figura 22. Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio.

Na maioria dos casos, os líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio são solventes extremamente ordenados através de ligações de hidrogênio e estão sendo empregados com grande sucesso como agentes de imobilização de catalisadores a base de metais de transição. O uso de líquidos iônicos para imobilizar e reciclar catalisadores homogêneos tem sido uma das áreas mais produtivas de pesquisa dos LIs.⁶⁷ O estudo da imobilização de líquidos iônicos é importante devido à fácil separação, na quase totalidade os produtos são separados por simples decantação e a fase iônica contendo o catalisador pode ser reutilizada para novas bateladas e, também, a pequena quantidade de líquido iônico usada.^{63, 68}

Os líquidos iônicos podem ser suportados ou imobilizados em sólidos. A Figura 23 mostra um processo de imobilização por confinamento ou encapsulação de um líquido iônico contendo um complexo metálico em sílica gel e éster de silício, através do processo sol-gel.⁶⁸

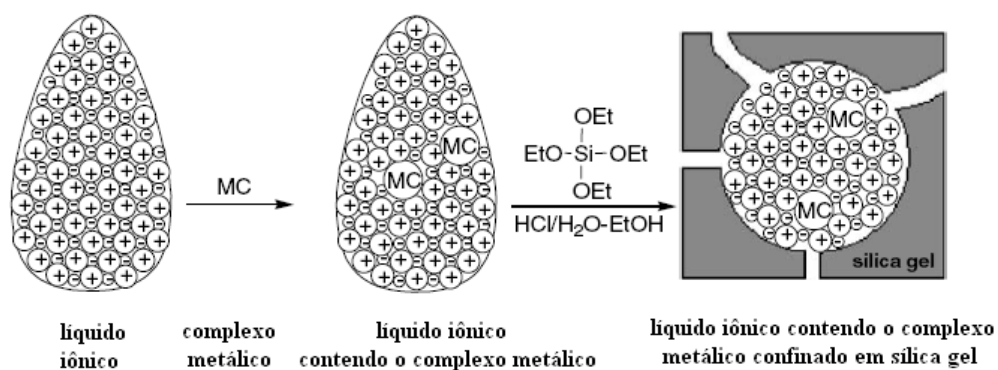


Figura 23. Processo de imobilização de líquidos iônicos contendo complexos metálicos.⁶⁸

Saladino e Owens^{69,70} estudaram reações de epoxidação catalisadas por complexos de rênio em líquidos iônicos. Na epoxidação de monoterpênos com catalisadores de Re, usando peróxido de hidrogênio uréia (UHP) com tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio [bmim][BF₄] ou hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio [bmim][PF₆] a 20 °C, foram obtidas altas conversões e rendimentos em epóxidos (>98%).⁶⁹

Complexos de manganês imobilizados em líquidos iônicos também foram usados como catalisadores para reações de epoxidação de alquenos, como o estireno⁷¹ e o limoneno.⁷²

Compostos de molibdênio(VI) que se destacam como bons catalisadores para reações de epoxidação, foram usados para estas na presença de líquidos iônicos como solvente.⁷³⁻⁷⁶ Compostos de Mo(VI) foram utilizados na epoxidação do cicloocteno com UHP em [bmim][PF₆]. A conversão obtida em óxido de cicloocteno, neste solvente foi >90%, entretanto a reutilização destes sistemas catalíticos foi pequena, permitindo somente três ciclos efetivos.⁷³

Reações de epoxidação catalisadas por Mo(VI) em [bmim][PF₆] a 60 °C por 18 horas, usando UHP como oxidante apresentaram baixas conversões e rendimentos em epóxidos para substratos como o 1-octeno, *trans*-2-octeno e *trans*-4-octeno.⁷⁶

Vários tipos de líquidos iônicos foram usados na epoxidação do cicloocteno com complexos de dioxomolibdênio(VI) e hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP) como oxidante.⁷⁷ Conforme mostra a Tabela IV, usando o complexo diazobutadieno, Figura 24a, como catalisador, foram observadas frequências de rotação inferiores em relação ao substrato puro ou em dicloroetano, sendo que o potencial de reciclagem do

catalisador ficou limitado. A imobilização do catalisador apresentou melhores resultados com o complexo catiônico *tris*(metilaminometil)etano, Figura 24b. Entre os líquidos iônicos testados, o [C₄C₁im][TF₂N] apresentou os melhores resultados para ambos complexos de molibdênio, conforme os resultados obtidos na Tabela IV.

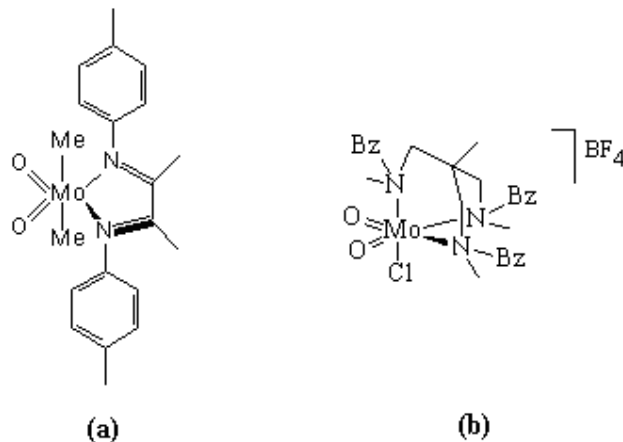


Figura 24. Complexos de dioxomolibdênio(VI) (a) complexo diazabutadieno; (b) complexo catiônico *tris*(metilaminometil)etano.⁷⁷

Tabela IV. Epoxidação do cicloocteno com TBHP como oxidante e complexos de Mo (a) e (b) como catalisadores.⁷⁷

Solvente	Complexo (a)		Complexo (b)	
	TOF ^a	Conversão ^b	TOF ^a	Conversão ^b
cicloocteno puro	73	100	48	64
1,2-dicloroetano	53	100	19	71
[C ₄ C ₁ im][PF ₆] ^c	24	90	40	71
[C ₄ C ₁ im][TF ₂ N] ^d	34	96	47	93
[C ₃ C ₁ im][PF ₆] ^e	25	94		
[(C ₅ O ₂)C ₁ im][PF ₆] ^f	2	14		

^a calculado após 1 h de reação.

^b após 30 h a 55 °C.

^c hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

^d bis (trifluorometanosulfonamida) de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

^e hexafluorofosfato de 1-*n*-propil-3-metilimidazólio.

^f hexafluorofosfato de 1-(2-(2metoxietoxi)etano-3-metilimidazólio)

Cai e colaboradores⁷⁸ estudaram a epoxidação catalítica de uma mistura de oleato de metila e linoleato de metila em líquidos iônicos usando como catalisador um complexo oxo-diperoxo de molibdênio(VI) $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$ (QOH = 8-quinilinol) e NaHCO_3 como co-catalisador. Os melhores resultados para as conversões em epóxido do oleato de metila e linoleato de metila foram encontrados em tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio, $[\text{hidemim}][\text{BF}_4]$. Além disso, o LI contendo o catalisador de Mo(VI) foi facilmente reciclado pela lavagem com éter etílico e secagem, sendo reutilizado cinco vezes. A Tabela V mostra os resultados obtidos, nos ciclos do catalisador, para a conversão em produto epoxidado do oleato de metila e linoleato de metila após 2 horas de reação a 30 °C.⁷⁸ A ligeira diminuição na conversão observada pode ser resultado de alguma lixiviação de $[\text{hidemim}][\text{BF}_4]$ em éter etílico durante a lavagem.

Tabela V. Experimentos da reciclagem do $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$ (QOH = 8-quinilinol) em $[\text{hidemim}][\text{BF}_4]$ e NaHCO_3 como co-catalisador usado na epoxidação de uma mistura de oleato de metila e linoleato de metila.⁷⁸

Reações		1	2	3	4	5
Conversão	Oleato de metila	96	92	89	89	87
(%)	Linoleato de metila	89	87	86	82	82

Há um crescente interesse no uso de líquidos iônicos com catalisadores metálicos nas reações de epoxidação de alquenos, entretanto, não existe muita pesquisa referente ao uso de óleos vegetais como substrato. Portanto, neste trabalho investigou-se a reação de epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro no líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$.

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

a) investigar o potencial catalítico dos complexos $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$, $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$, $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ e $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ nas reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona;

b) imobilizar os catalisadores metálicos na argila montmorilonita K10;

c) caracterizar os materiais obtidos no item “b”;

d) verificar a atividade catalítica dos complexos heterogeneizados na argila nas reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona;

e) estudar a atividade catalítica na reutilização dos catalisadores heterogêneos;

f) verificar a atividade catalítica do sistema $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro no líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ nas reações de epoxidação do óleo de soja.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

Os compostos *bis*(acetilacetato)-dioxomolibdênio(VI) [MoO₂(acac)₂], *bis*(acetilacetato)-oxotitânio(IV) [TiO(acac)₂], *bis*(acetilacetato)-manganês(II) [Mn(acac)₂], *tris*(acetilacetato)-manganês(III) [Mn(acac)₃] e *bis*(acetilacetato)-cobre(II) [Cu(acac)₂] foram adquiridos da Aldrich. O *tris*(acetilacetato)-cromo(III) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.⁷⁹ O líquido iônico [bmim][PF₆] foi sintetizado e caracterizado no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seco sob vácuo a 60 °C antes do uso. O hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP) anidro foi obtido através da extração com tolueno de uma solução aquosa de TBHP a 70% (Merck) e sua concentração foi determinada por RMN de ¹H. Tolueno (Ecibra) foi usado sem purificação prévia para as reações de epoxidação e seco com hidreto de cálcio⁸⁰ para as imobilizações dos complexos metálicos na argila. Foram usados hexano p.a. (Vetec), bissulfato de sódio p.a. (Vetec), sulfato de sódio anidro p.a. (F. MAIA Indústria e Comércio Ltda), clorofórmio p.a. e deuterado com 1% de tetrametilsilano (Merck), ácido oleico p.a. (Synth) e fitas teste para determinação semiquantitativa de peróxido (Peroxide 100) Quantofix[®]. A argila comercial montmorilonita K10 adquirida na ACROS ORGANICS foi usada como suporte. Amostras de óleo de soja degomado, doado pela empresa OLEOPLAN-RS e óleo de mamona adquirido da Química DELAWARE Ltda foram usadas como substratos para as reações de epoxidação.

4.2. Equipamentos

4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ¹H foram obtidos em um equipamento VARIAN modelo INOVA 300 MHz, utilizando-se como referência interna o tetrametilsilano (TMS). As amostras foram preparadas pesando-se 60 mg e solubilizando-as em 0,6 mL de CDCl₃. Os valores dos tempos de relaxação (T1) obtidos para os hidrogênios

empregados nas médias foram iguais ou menores que 2,0 s. Utilizou-se um pulso de 7,5 μ s correspondendo a um ângulo de natação de 71,1°, com um tempo de repetição de 10 s, tempo de aquisição de 2,049 s, largura espectral de 4807,7 Hz e 65536 pontos utilizados durante a aquisição. Foram efetuadas 32 repetições em 6 min e 49 s. As análises quantitativas contêm 5% de incerteza, característica do equipamento.^{29, 31}

4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho das amostras de óleos e seus respectivos epóxidos foram realizadas em um equipamento SHIMADZU modelo FT-IR 8300. As amostras foram preparadas na forma de filme sobre um cristal de NaCl. O espectro foi obtido por medidas de transmitância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para as amostras sólidas, as medidas foram feitas com acessório de ATR (Infravermelho de Reflexão Total Atenuada) contendo cristal de diamante/ZnSe em um espectrômetro VARIAN, utilizando 64 scans.

4.2.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

As análises das amostras sólidas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível foram feitas em um espectrômetro Varian UV-Cary-100 a temperatura ambiente, usando um acessório de Reflectância Difusa (DRS).

4.2.4. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises de CG-EM foram obtidas em um equipamento de cromatografia gasosa Shimadzu modelo QP-2010 com coluna capilar DB-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), acoplado a um espectrômetro de massas com detector de impacto de elétrons (E.I.) de 70 eV e biblioteca MS WILEY7.LIB. O volume injetado da amostra foi de 1 μ L com modo de injeção split a uma razão 1:20 e com programação de temperatura do forno de 50 °C, 20 °C/min até 200 °C por 5 min, 5 °C/min até 230 °C por 20 min. Os óleos de soja degomado e de mamona e seus produtos epoxidados foram derivatizados conforme método descrito por Rothenbacher.⁸¹ De acordo com este método, pesou-se

100 mg das amostras, adicionou-se 5 mL de uma solução de metóxido de sódio (6% em metanol) e agitou-se fortemente por 90 s. A extração foi feita pela adição de 10 mL de n-hexano e 10 mL de solução de hidrogenocitrato dissódico (15% em água). A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e usada para a análise cromatográfica.

Para confirmar se os compostos foram totalmente transformados em seus respectivos ésteres metílicos, foi realizada uma análise por RMN de ^1H . A presença da ressonância em 3,7 ppm dos hidrogênios metilênicos do éster (COOCH_3) e a ausência das ressonâncias em torno de 4,0 ppm dos hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol, confirmaram que a derivatização foi completa. Para os compostos epoxidados, a análise por RMN de ^1H , também permitiu observar se, durante a derivatização, houve a abertura do anel oxirânico pelos agentes derivatizantes. Neste caso, foi verificado que os grupos epóxidos, permaneceram após a derivatização, pois foram observados os picos característicos dos grupos epóxidos no espectro de RMN de ^1H .

Para a proteção dos grupos OH, presentes nas moléculas do éster de mamona e do éster de mamona epoxidado, foi adicionado *bis* trimetil silil acetamida (BSA) cuja estrutura está mostrada na Figura 25. Na amostra do éster de soja epoxidado também foi adicionado BSA para garantir a proteção de eventuais grupos OH gerados pela abertura do anel oxirânico durante a reação de epoxidação. O BSA tem a finalidade de derivatizar o grupamento OH através da ligação do grupo trimetil silil ao oxigênio da hidroxila.

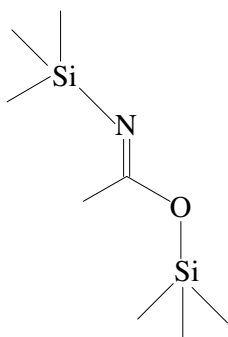


Figura 25. Estrutura da molécula de BSA.

4.2.5. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um equipamento Siemens com goniômetro tipo D500, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm) com valores de 2θ entre 2° e 20° .

4.2.6. Métodos de Adsorção: Área Superficial Específica (BET), Volume e Diâmetro do Poro (BJH)

Os equipamentos utilizados para a determinação da área superficial pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e distribuição dos poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) foram Quantachrome Autosorb Automated Gás Sorption Report e Micromeritics Gemini Series, respectivamente. Antes das análises as amostras foram degaseificadas sob vácuo por 4 horas a 110°C .

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6300F, em 20 KV, acoplado a um Espectrômetro de raios-X Dispersivo em Energia (EDS) da marca Noran System Instruments EDX. As imagens no MEV foram obtidas usando o detector de elétrons retro-espalhados (back-scattering). As amostras foram fixadas com fita dupla face de carbono em suportes (stubs) de alumínio e nestas foram feitas eletrodeposição de carbono sob vácuo.

4.2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento JEOL modelo JEM 2010 com aceleração de voltagem de 200 kV. As amostras sólidas foram suspensas em isopropanol por aproximadamente 10 min sob ultrassom e após, depositadas em “grids” de carbono de 200 mesh com filme de cobre.

4.2.9. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um instrumento SDTQ600 usando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}) e de 800 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sob fluxo de ar sintético (100 mL min^{-1}).

4.2.10. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A quantidade de metal na argila foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em um espectrômetro Perkin Elmer Instruments Optima 2000 DV com potência de radiofrequência de 1300 W , vazão do plasma de argônio de 15 L min^{-1} e condição de vista axial. Para a digestão das amostras, preparou-se triplicata pesando-se 200 mg das mesmas em bombonas de Teflon e adicionando 2 mL de ácido clorídrico e 2 mL de ácido fluorídrico. Preparou-se também 2 brancos, adicionando apenas os ácidos. As amostras e o branco foram digeridas em bloco digestor a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 24 horas. Após a digestão, avolumou-se a 50 mL com água mili-Q em tubos de plástico graduados.

4.3. Análises Realizadas nas Matérias-primas

4.3.1. Índice de Iodo

A análise do índice de iodo define o número de insaturações existentes em substâncias graxas. O método aqui utilizado é baseado na norma ABNT NBR 9231:2002.⁸²

Procedimento – Em triplicata, foram pesados $0,3\text{ g}$ das amostras em Erlenmeyer de 500 mL com tampa (frasco de iodo), e solubilizadas com 15 mL de clorofórmio. Volumetricamente foram adicionados 25 mL de solução de iodo-cloro (solução de Wijs), efetuando-se, paralelamente, uma prova em branco. O sistema ficou em repouso durante 1 hora a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo este necessário para que ocorra a adição dos halogênios nas insaturações. Posteriormente, foram adicionados 150 mL de água destilada e 20 mL de solução a 10% de iodeto de potássio. A amostra foi titulada com solução padrão de

tiosulfato de sódio 0,1 N, sob vigorosa agitação, até amarelo claro. Neste ponto foi adicionado 3 mL de solução de amido 1% como indicador, continuando-se a titulação até o ponto de viragem do indicador.

O índice de iodo, expresso em “g de iodo por 100 g de amostra”, foi calculado conforme a Equação 1.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{126,9 \times M \times (V_b - V)}{10 \times m} \quad (1)$$

Onde:

126,9 é o valor da massa molar do iodo em g, **M** é a concentração da solução padrão de tiosulfato de sódio em mol L⁻¹, **V_b** é o volume titulado com o ensaio em branco em mL, **V** é o volume titulado com a amostra em mL e **m** é a massa da amostra em gramas.

4.3.2. Índice de Acidez

A análise do índice de acidez define o número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de substância graxa. Este método foi baseado na norma ABNT NBR 11115:1998.⁸³

Procedimento – Em triplicata foram pesados 7 g da amostra de óleo em Erlenmeyer de 500 mL e solubilizados com 100 mL de etanol p.a. previamente neutralizados. O sistema foi aquecido até a total solubilização do óleo no etanol. Ainda quente, foram acrescentadas ao erlenmeyer 5 gotas de fenolftaleína como indicador e a solução foi titulada com solução padrão de KOH etanólica 0,1 N. Foi definido como ponto de viragem a obtenção de uma solução com tom rosa mantido por 10 segundos no mínimo.

O índice de acidez, expresso em “mg de KOH por grama de amostra” foi calculado conforme a Equação 2.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times M \times 56,1}{m} \quad (2)$$

Onde:

V é o volume titulado com a amostra em mL, **M** é a concentração da solução padrão de hidróxido de potássio em mol L⁻¹, **m** é a massa da amostra em g e **56,1** é o valor da massa molar do hidróxido de potássio em gramas.

4.3.3. Índice de saponificação – AOCS (Cd 3-25)⁸⁴

Para determinar este índice, pesou-se em torno de 2 a 5 g de amostra, adicionou-se 50 mL de KOH alcoólico 1%. O conteúdo do recipiente foi então saponificado em refluxo por 30 minutos. A titulação da base remanescente foi realizada com solução de HCl 0,75 mol L⁻¹, previamente padronizado. Realizou-se a titulação do branco e calculou-se o índice conforme a Equação 3.

$$IS = \text{mg KOH g}^{-1} = \frac{(B - A) \times M \times 1,58}{m} \quad (3)$$

Onde:

A é o volume da solução de ácido clorídrico gasto com a mostra, **B** é o volume de solução de ácido clorídrico gasto com o branco, **M** é concentração da solução de ácido clorídrico padronizado em mol L⁻¹ e **m** é a massa da amostra em gramas.

4.3.4 Teor de Água⁸⁵

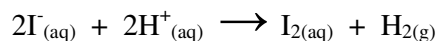
A análise do teor de água, dos óleos vegetais utilizados neste trabalho, irá definir o percentual de umidade existente no material de partida.

O método utilizado para determinar o teor de água foi o método coulométrico de Karl Fischer através do equipamento Metrohm 756 KF Coulometer Brinkmann. Na análise, foi utilizada a solução Karl Fischer Coulométrica Apura, Merck.

Procedimento – Primeiramente a célula do equipamento é condicionada. Uma porção de amostra é coletada com auxílio de agulha e seringa secas e o conjunto é pesado em

balança analítica. Geralmente, as alíquotas de massa entre 0,5 – 1 g apresentam teor de água de 100 a 2000 mg L⁻¹. A amostra é adicionada dentro da célula e o conjunto seringa-agulha é pesado novamente, determinando-se a massa analisada por diferença. O equipamento indica o teor de água através dos princípios de medição amperométrica, que são baseados na redução do iodo da solução de Karl Fischer e oxidação do hidrogênio, tendo como cátodo a Pt e como ânodo, a tela metálica.

Ou seja,



A molécula I₂ é formada através da reação com o hidrogênio da água, sendo detectada pelo equipamento, que indica o teor de umidade.

4.3.5. Determinação da viscosidade

Para a determinação da viscosidade foi utilizado o viscosímetro Brookfield modelo DV II. O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na variação rotacional de um elemento giratório (spindle) imerso em um fluido (amostra).

4.3.6. Determinação da massa molar média e do número de ligações duplas dos óleos de soja e de mamona.

Os cálculos demonstrados a seguir foram feitos a partir dos espectros de RMN de ¹H, nas condições descritas no item 4.2.1.

A massa molar média, **Ms**, do óleo de soja de partida foi calculada através de seu espectro de RMN de ¹H, mostrado na Figura 26 e de acordo com a Equação 4.⁸⁶

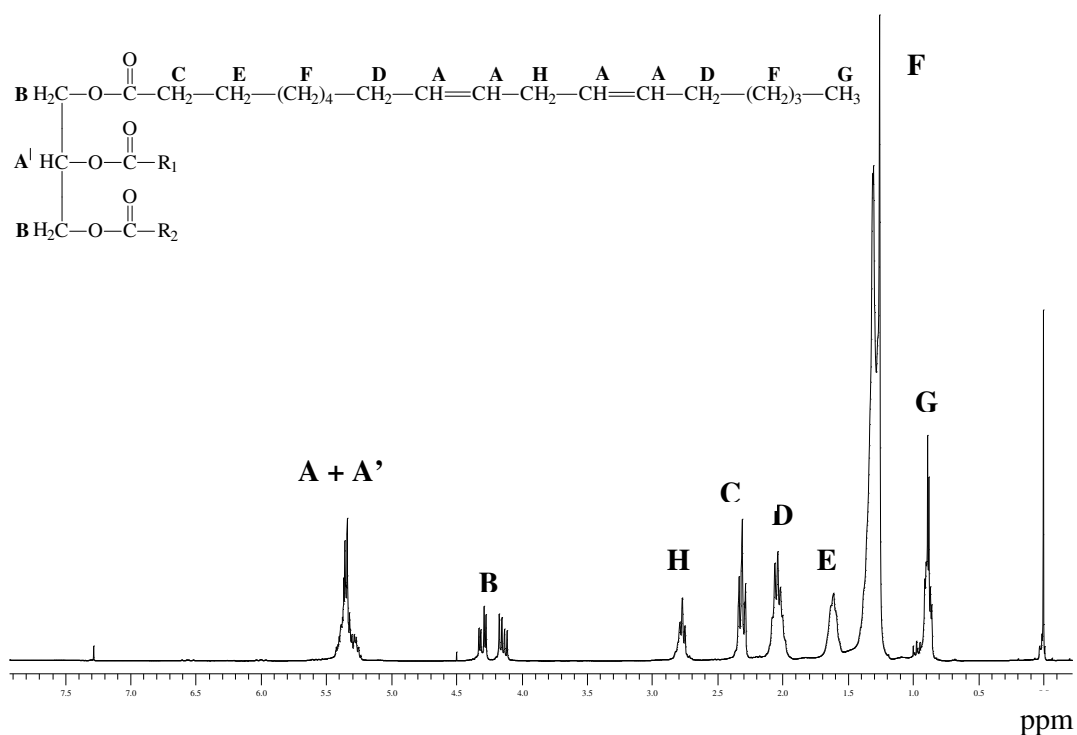


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do óleo de soja de partida, representado pelo ácido graxo linoleico (R_1 , R_2 : grupos alquila).

$$\text{Ms} = 15,034\text{G}/3\text{FN} + 14,026(\text{C} + \text{D} + \text{E} + \text{F} + \text{H})/2\text{FN} + 26,016[(\text{A} + \text{A}') - \text{FN}]/2\text{FN} + 173,1 \quad (4)$$

onde **FN** é o fator de normalização (área relativa a um hidrogênio), calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (**B** da Figura 26), pois estes apresentam o menor tempo de relaxação em relação aos outros hidrogênios do triglicerídeo e não possuem interferência de outros sinais.⁸⁶ A área relativa a um hidrogênio pode ser calculada através da Equação 5.

$$\text{FN} = \text{B}/4 \quad (5)$$

G é a área da ressonância dos hidrogênios dos grupos metila (15,034 g) do triglicerídeo; **C**, **D**, **E**, **F** e **H** são as áreas das ressonâncias dos hidrogênios dos grupos metilenos (14,026 g) do triglicerídeo; **A** é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos (26,016 g); **A'** é a área referente ao hidrogênio do grupo metino do glicerol, que aparece na mesma região de **A**; 173,1 é o valor da massa molar do fragmento do triglicerídeo da Figura 27.

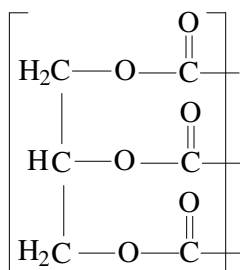


Figura 27. Fragmento do triglicerídeo.

O número de ligações duplas do óleo de soja de partida (ND_i) foi calculado através da Equação 6.

$$\text{ND}_i = [(A + A') - \text{FN}] / 2\text{FN} \quad (6)$$

A massa molar média, Mm , do óleo de mamona de partida foi calculada através de seu espectro de RMN de ^1H ⁸⁷ da Figura 28 e de acordo com a Equação 7.⁸⁸

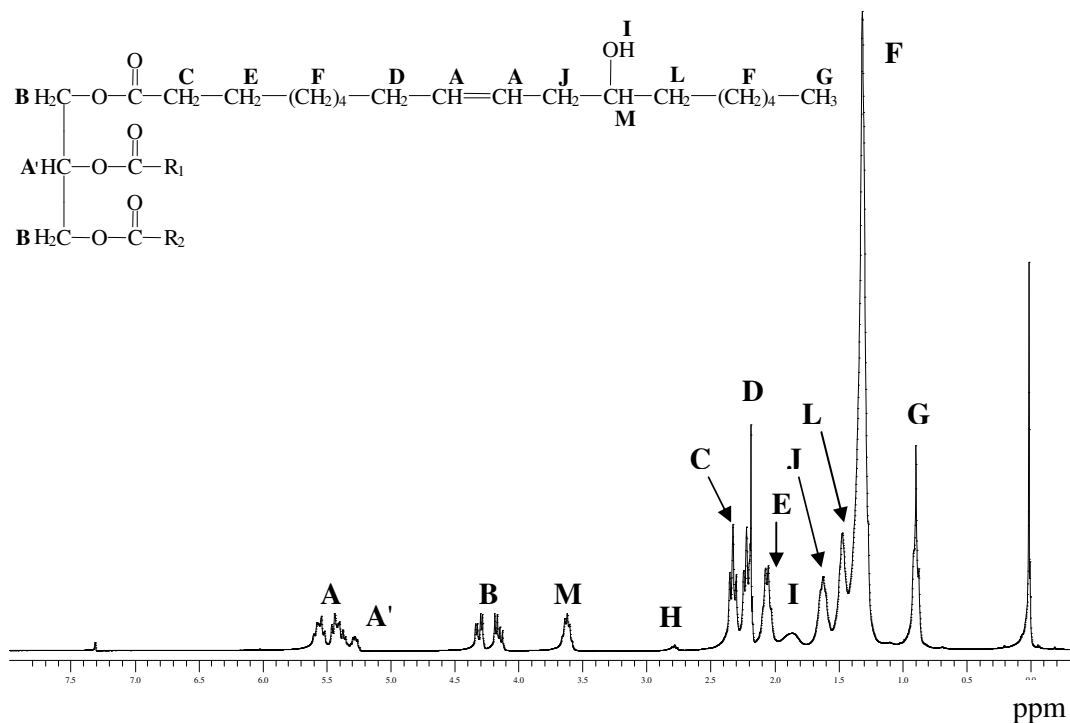


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona de partida (R_1 , R_2 : grupos alquila). **H** é a área correspondente aos grupos metilenos, entre as duplas ligações, presentes na fração poliinsaturada do óleo de mamona.

$$\mathbf{Mm} = \{(15,034\mathbf{G}/3) + [14,026 \cdot (\mathbf{C}+\mathbf{D}+\mathbf{E}+\mathbf{J}+\mathbf{L}+\mathbf{F})/2] + 17 \mathbf{I}/1 + 13 \mathbf{M}/1 + (173,1 \mathbf{FN}) + [26,016 (\mathbf{A}- \mathbf{A}')/2] + [26,016 \cdot (\mathbf{H} /2)]\} / \mathbf{FN} \quad (7)$$

onde **FN** é o fator de normalização, calculado de acordo com a Equação 2; **G** é a área da ressonância dos hidrogênios dos grupos metila (de massa igual a 15,034 g) do triglicerídeo; **C, D, E, J, L, F** são as áreas das ressonâncias dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a 14,026 g) do triglicerídeo; **A** é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (**A'**), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de 26,016 g; **I** é a área do sinal do hidrogênio correspondente à hidroxila (de massa igual a 17 g) ligada ao carbono 12; **M** é a área do sinal do hidrogênio ligado ao carbono que contém a ligação da hidroxila (de massa igual a 13 g); 173,1 é valor da massa molar, em g, do fragmento do triglicerídeo da Figura 27; **H** é a área correspondente aos grupos metilenos, entre as duplas ligações, presentes na fração poliinsaturada do óleo de mamona.

O número de ligações duplas do óleo de mamona de partida (**ND_i**) foi calculado através da Equação 8.

$$\mathbf{ND}_i = [(\mathbf{A} + \mathbf{A}') - \mathbf{FN}] / 2\mathbf{FN} \quad (8)$$

O número de hidroxilas do óleo de mamona (**NOH**) e o índice de hidróxido foram calculados através das Equações 9 e 10, respectivamente.⁸⁸

$$\mathbf{NOH} = \mathbf{M} / \mathbf{FN} \quad (9)$$

$$\text{Índice de hidróxido} = (\text{mgKOH g}^{-1}) = (\mathbf{NOH} 56,0 / \mathbf{Mm}) 1000 \quad (10)$$

Os resultados obtidos de conversão, epoxidação e seletividade para as reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona com os sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos, foram calculados de acordo com as Equações 11, 12 e 13, respectivamente.

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = [(ND_i - ND_f) / ND_i] \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Epoxida\~{c}\~{a}o (\%)} = [(P / 2) / (FN \times ND_i)] \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = [\text{Epoxida\~{c}\~{a}o (\%)} / \text{Convers\~{a}o (\%)}] \times 100 \quad (13)$$

onde **ND_i** é o número de ligações duplas no óleo de partida, calculado conforme a Equação 6 para o óleo de soja e Equação 8 para o óleo de mamona. **ND_f** é o número de ligações duplas que não foram epoxidadas, calculado da mesma forma que a Equação 6 para o óleo de soja e Equação 8 para o óleo de mamona, considerando-se as áreas dos espectros dos óleos epoxidados. **P** é a área total dos sinais dos hidrogênios dos grupos epóxido em 2,9 ppm (**Q**) para o óleo de soja monoepoxidado e 2,9 ppm e 3,1 ppm (**S**) para o óleo de soja diepoxidado⁸⁹ (Figura 29). Para o óleo de mamona, a formação do monoepóxido ocorre com os mesmos deslocamentos químicos que a formação do diepóxido para o óleo de soja, ou seja, em 2,9 ppm e 3,1 ppm.³⁵

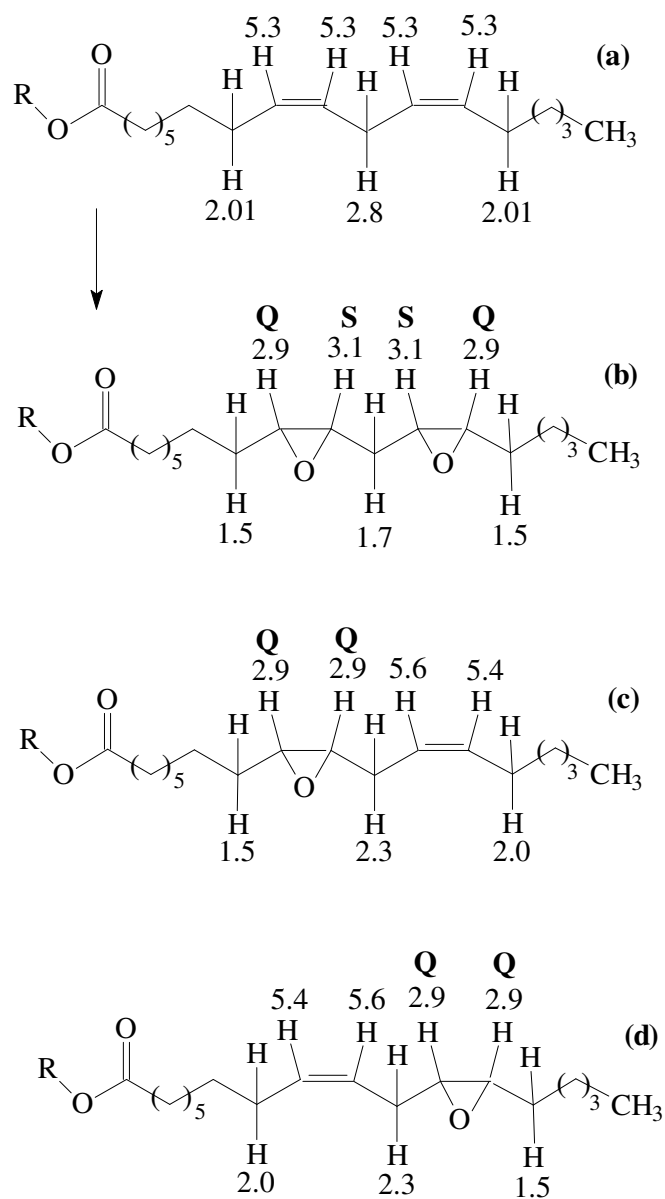


Figura 29. Principais deslocamentos químicos (ppm) de hidrogênios. (a) linoleato de metila; (b) linoleato de metila diepoxidado; (c) e (d) linoleato de metila monoepoxidado (R=grupo metila). Adaptado da referência 89.

4.3.7. Caracterização oleoquímica dos óleos de soja e de mamona

O óleo de soja degomado e o óleo de mamona foram previamente caracterizados para as reações de epoxidação com os sistemas catalíticos aqui estudados. Os resultados obtidos, bem como os métodos empregados, encontram-se na Tabela VI.

Tabela VI. Caracterização oleoquímica dos óleos de soja e de mamona.

Parâmetro	Óleo de soja degomado	Óleo de mamona comercial	Método
Índice de iodo (g I ₂ / 100g óleo)	124	83,2	Titrimétrico baseado na norma ABNT NBR 9231:2002 ⁸²
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	2,4	1,1	Titrimétrico baseado na norma ABNT NBR 11115: 1998 ⁸³
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	192,3	185,2	Titrimétrico baseado na norma AOCS (Cd 3-25) ⁸⁴
Índice de hidroxilas (mg KOH g ⁻¹)	—*	163,4	RMN de ¹ H conforme Equação 10 ⁸⁸
Teor de água (mg L ⁻¹)	825 (0,08%)	2300 (0,23%)	Coulométrico de Karl Fischer baseado na norma ASTM D6304 ISO 12937 ⁸⁵
Viscosidade a 25 °C (cP)	61,4	673,9	Viscosímetro Brookfield DV II
Massa molar média (g mol ⁻¹)	872,6	971,0	RMN de ¹ H conforme Equações 4 e 7, respectivamente ⁸⁶
Número de ligações duplas (NDi) / mol de óleo	3,6	3,5	RMN de ¹ H conforme Equações 6 e 8, respectivamente ⁸⁶

* não determinado.

4.3.8. Análise da composição dos óleos de soja e de mamona por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A composição do óleo de soja degomado determinada por análise de CG-EM, Figura 30 e Tabela VII, foi de 11,90% de ácido palmítico (C16:0); 6,27% de ácido esteárico (C18:0); 26,59% de ácido oleico (C18:1); 46,66% de ácido linoleico (C18:2) e 5,69% de ácido linolênico (C18:3).

A composição do óleo de mamona determinada por análise de CG-EM, Figura 31 e Tabela VII, foi de 1,27% de ácido palmítico (C16:0); 0,97% de ácido esteárico (C18:0); 3,72% de ácido oleico (C18:1); 5,18% de ácido linoleico (C18:2) e 85,35% de ácido ricinoleico (C18:1-12OH).

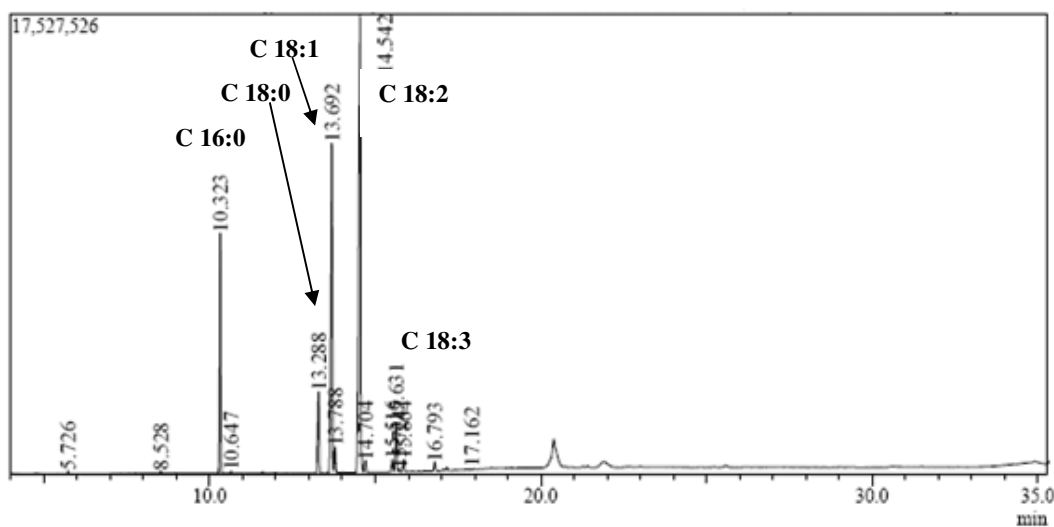


Figura 30. Cromatograma do íon total do óleo de soja degomado.

Tabela VII. Composição dos ácidos graxos presentes nos óleos de soja e de mamona.

Ácidos graxos	Composição (%)	
	Óleo de soja	Óleo de mamona
C16:0	11,90	1,27
C18:0	6,27	0,97
C18:1	26,59	3,72
C18:2	46,66	5,18
C18:3	5,69	
C18:1 (12-OH)		85,35
Σ de insaturações	78,94	94,25

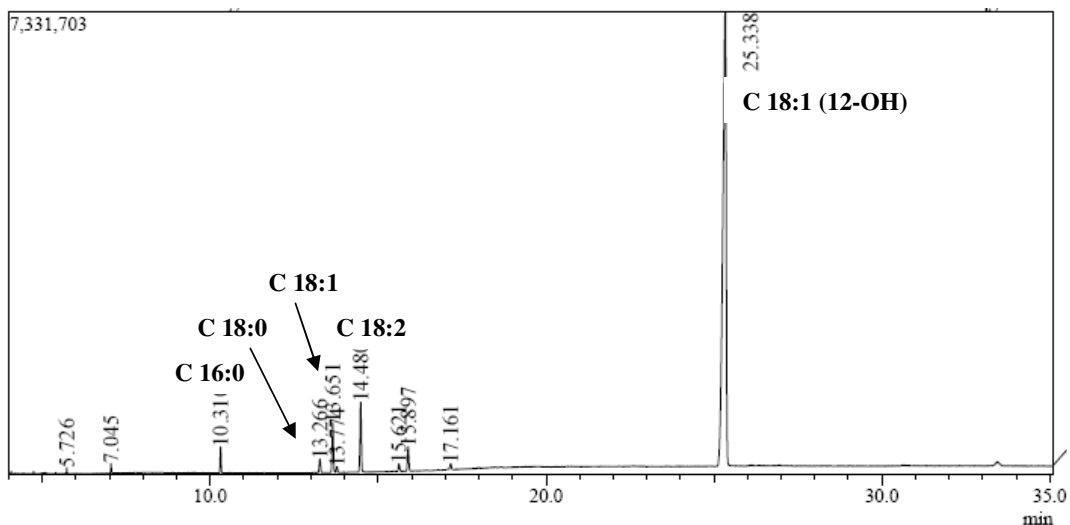


Figura 31. Cromatograma do íon total do óleo de mamona.

4.4. Determinação da Concentração de *Terc*-butilhidroperóxido (TBHP)⁹⁰

O reagente TBHP é comercializado a 70% em água. Neste trabalho, para que o TBHP pudesse ser utilizado nas reações de epoxidação como agente oxidante, foi necessário obter sua forma anidra em tolueno e determinar a sua concentração.

Procedimento – Em um funil de decantação de 250 mL foi colocada uma alíquota de 50 mL de TBHP 70% aquoso e 85 mL de tolueno p.a.. O funil foi agitado vigorosamente durante 1 minuto. Após a decantação, a fase orgânica foi separada da fase aquosa, seca em sulfato de sódio anidro e filtrada obtendo-se assim o TBHP anidro em tolueno. Do filtrado, pesou-se exatamente 20 mL, determinando-se sua densidade. A fase orgânica filtrada foi analisada por RMN de ¹H para determinação da concentração de TBHP em tolueno.

4.5. Reações de epoxidação: catálise homogênea

As reações de epoxidação foram preparadas em balão de 2 bocas de 50 mL, acoplado a um condensador de refluxo, contendo 1 g de óleo de soja degomado, ou óleo de mamona, em 2 mL de tolueno. A razão molar usada TBHP:ligações duplas do óleo: catalisador foi de 100:100:1. As reações foram mantidas sob forte agitação nas

temperaturas e tempos estabelecidos. Após o tempo de reação desejado, adicionou-se, lentamente e em banho de gelo, uma solução de bissulfito de sódio a 15% m/v, acompanhando o consumo de peróxido através de fita teste para peróxidos. A fase orgânica foi separada, seca em sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente removido em evaporador rotatório. Para remoção do catalisador, utilizou-se coluna de sílica gel empregando clorofórmio como eluente. Foram feitas provas em branco e todas as reações em triplicata com suas atividades catalíticas determinadas por RMN de ^1H .

4.6. Imobilização dos complexos na argila montmorilonita K10

A argila foi previamente ativada a 110 °C durante 5 horas em estufa a vácuo. Para a imobilização do catalisador foi preparada 100 mL de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ do complexo em tolueno seco. Adicionou-se esta solução, sob atmosfera de argônio e agitação magnética, no Erlenmeyer com adaptador para atmosfera inerte contendo 9,0 g de argila. A mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por 18 horas à temperatura ambiente. Após a imobilização, a argila foi lavada com etanol, acetona, clorofórmio, acetato de etila e tolueno. Primeiramente as lavagens foram feitas com os solventes a frio e após á quente, segundo a ordem citada, até que não fosse mais percebida coloração no filtrado. A argila imobilizada ficou em dessecador por 24 horas e foi seca sob vácuo por 5 horas.

4.7. Reações de epoxidação: catálise heterogênea

As reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona, utilizando a catálise heterogênea, seguiram procedimento similar ao da catálise homogênea (item 4.4). A quantidade de argila imobilizada usada como catalisador foi calculada em função da quantidade de metal imobilizado, determinada por análise de ICP-OES, para manter a mesma proporção de complexo metálico usado na catálise homogênea. A quantidade de tolueno usada foi de 10 mL, para se ter uma melhor dispersão do catalisador no meio reacional. Ao término da reação o catalisador foi separado por filtração, lavado com tolueno e acetona, seco sob vácuo a 110 °C e reutilizado. Também foram realizadas reações usando a argila montmorilonita K10 como catalisador. Todas as reações foram

repetidas pelo menos 3 vezes e apresentaram boa reprodutibilidade (erro < 5%) como reportado na literatura.⁹¹

4.8. Reações de epoxidação em líquido iônico

As reações de epoxidação foram preparadas em balão de 2 bocas de 50 mL, acoplado a um condensador de refluxo, contendo 1 g (1,1 mmol, equivalente a 4,1 mmol de ligações duplas) de óleo de soja degomado e 13 mg (41 μ mol, equivalente a 1% das ligações duplas presentes no óleo) de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ em 2 mL de $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$. A razão molar usada TBHP:ligações duplas do óleo: catalisador foi de 100:100:1. As reações foram mantidas sob forte agitação a 60 °C e nos tempos estabelecidos. Após o tempo de reação desejado, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação e lavada com hexano. O líquido iônico contendo o catalisador foi separado da fase orgânica e foi adicionada a esta, lentamente, uma solução de bissulfito de sódio a 15% m/v em banho de gelo, acompanhando o consumo de peróxido através de fita teste para peróxidos. A fase orgânica foi separada, seca em sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente removido em evaporador rotatório. Foi testada a reutilização do líquido iônico com o catalisador. Foram feitas provas em branco e todas as reações em triplicata com suas atividades catalíticas determinadas por RMN de ^1H .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Epoxidação do óleo de soja com os sistemas catalíticos homogêneos

5.1.1. Complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$

O primeiro complexo testado nas reações de epoxidação do óleo de soja foi o $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Foi investigada a influência do uso de TBHP anidro e aquoso nas reações de epoxidação. Estudos feitos por Choudhary *et al*⁹² no uso de TBHP anidro e aquoso para a reação de epoxidação do estireno a óxido de estireno, usando CuO em diferentes suportes a 107 °C por um período de 3 horas, demonstraram que, para alguns tipos de catalisadores de CuO suportados, o uso de solução aquosa de TBHP a 70% mostrou melhores resultados para a epoxidação do estireno. O uso de TBHP aquoso, neste caso, é vantajoso, pois, as etapas de secagem de solventes orgânicos como benzeno e tolueno, extração e determinação de concentração, necessárias para a obtenção do TBHP anidro, são eliminadas, tornando o processo mais rápido e econômico.

Na Tabela VIII estão os resultados obtidos na epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico homogêneo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ a 80 °C, usando solução aquosa de TBHP e TBHP em tolueno. Os resultados mostrados são as médias das triplicatas. Para as reações 1, 3 e 5 com TBHP anidro, observa-se um aumento na conversão, epoxidação e seletividade com o aumento do tempo de reação. Para a reação 5, no espectro de infravermelho do óleo de soja epoxidado da Figura 32, foram observados o decréscimo da intensidade da banda de estiramento = C–H em 3006 cm^{-1} (fraca), atribuída á presença das ligações duplas, e a formação dos grupos epóxido, aparecimento de duas bandas em 823 e 846 cm^{-1} (ambas muito fracas), comparáveis com os dados obtidos na literatura.²⁵ No espectro de RMN de ^1H (Figura 33b) foi observado um sinal em 2,9 ppm atribuído aos hidrogênios dos carbonos do anel oxirânico do monoepóxido formado ($-\text{CHOCH}-$).⁸⁹

Tabela VIII. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP^a

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1 ^d	2	49,7 ± 1,0	16,3 ± 0,4	32,8	4,6	2,3
2 ^e	2	53,9 ± 1,2	21,5 ± 0,8	39,9	6,0	3,0
3 ^d	4	54,8 ± 1,1	17,6 ± 0,5	32,1	4,9	1,2
4 ^e	4	57,8 ± 2,0	nd ^f	nd	nd	nd
5 ^d	8	63,0 ± 1,0	23,6 ± 0,5	37,5	6,6	0,8
6 ^e	8	68,4 ± 2,3	nd	nd	nd	nd

^a As reações foram realizadas sob agitação a 80 °C usando tolueno como solvente e razão molar TBHP: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

^d reação usando TBHP anidro, extraído com tolueno de uma solução aquosa a 70%.

^e reação usando solução aquosa de TBHP a 70%.

^f não detectado.

A reação 2, usando TBHP aquoso apresentou um grau de epoxidação e seletividade maiores que a reação 1 usando TBHP anidro, sob as mesmas condições. Observou-se, entretanto, que com o aumento do tempo de reação não foram isolados produtos epoxidados com as reações feitas na presença do TBHP aquoso (reações 4 e 6), embora a conversão tenha aumentado para as mesmas, sugerindo a ocorrência de reações secundárias como a de abertura do anel oxirânico. No espectro de RMN de ¹H comprovou-se a presença de produtos hidroxilados, resultado da abertura do epóxido pela presença dos sinais dos hidrogênios atribuídos aos grupos hidroxila na região de 3,2-4,0 ppm. A análise quantitativa via RMN de ¹H indicou que o número de hidroxilas/mol foi de 2,5 para ambas as reações. Observou-se também a ausência dos sinais dos hidrogênios dos carbonos do anel oxirânico (**Q**) em 2,9 ppm. O espectro de infravermelho apresentou uma banda larga, característica do grupo OH⁹³ em 3431 cm⁻¹ (média) e ausência das duas bandas referentes à formação dos grupos epóxidos, indicando, também, a abertura do anel oxirânico.

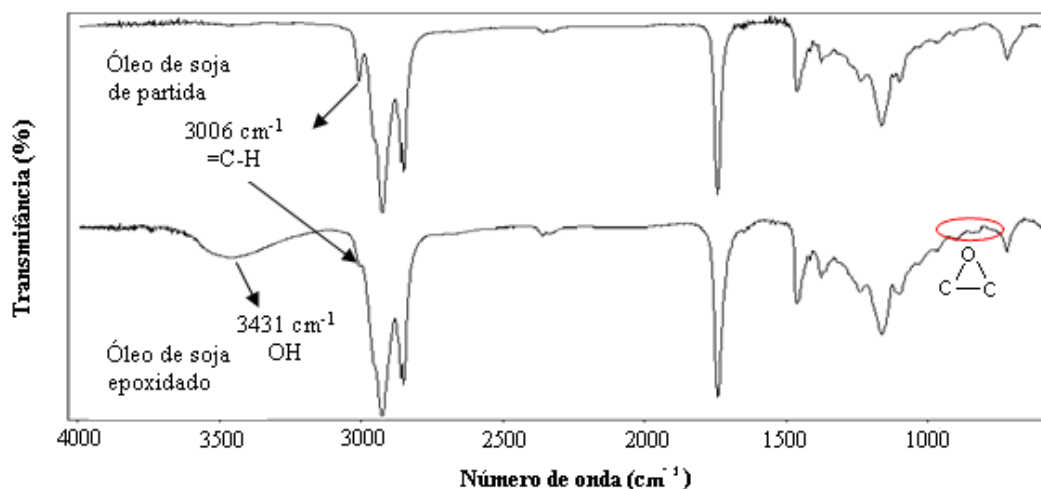


Figura 32. Espectros de infravermelho do óleo de soja de partida e do óleo de soja epoxidado da reação 5 da Tabela VIII.

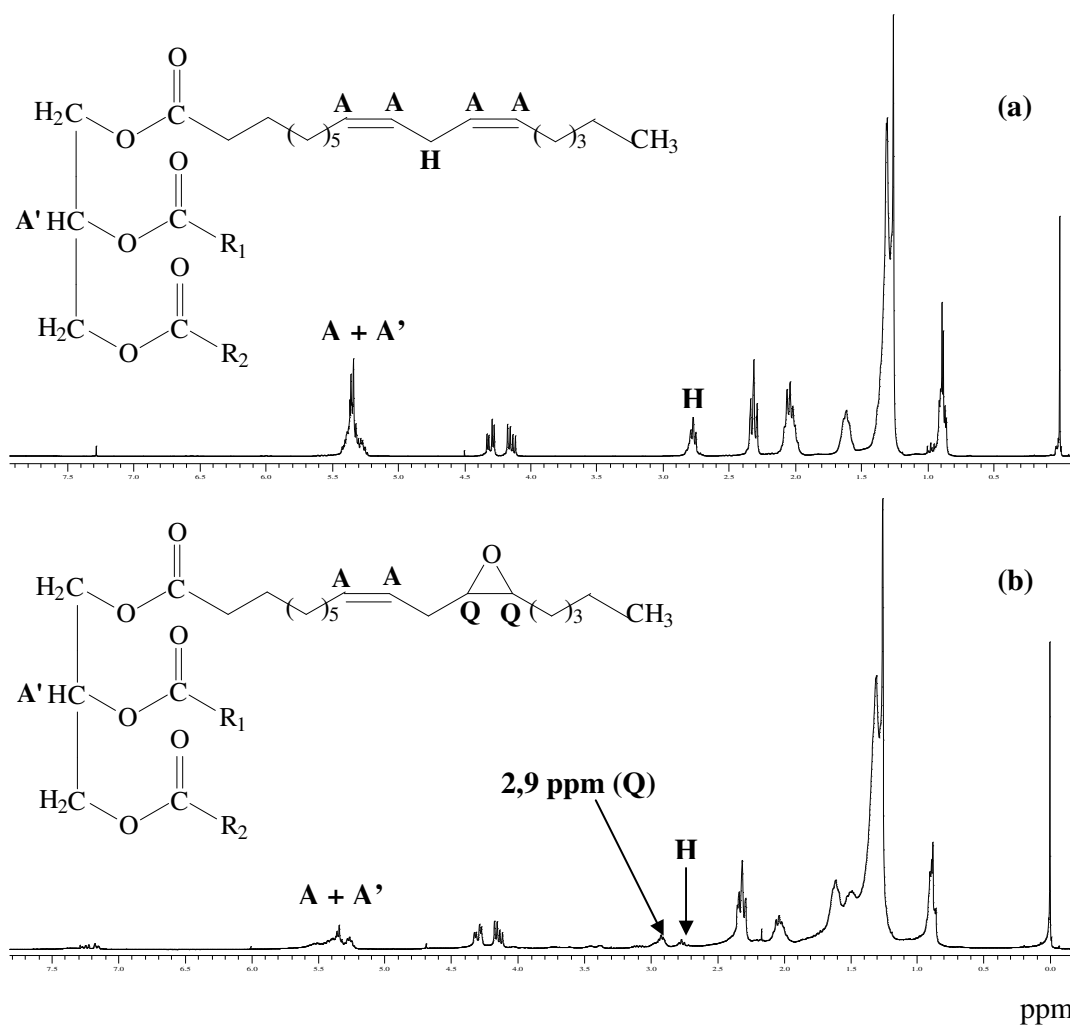


Figura 33. Espectros de RMN de ^1H do óleo de soja: (a) óleo de soja de partida; (b) óleo de soja monoepoxidado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas, reação 5 (R_1 , R_2 : grupos alquila).

Com o uso da solução aquosa de TBHP também foram testados tempos menores de reação e temperaturas mais baixas como 50 °C e temperatura ambiente. Entretanto, não foi observada, no espectro de RMN de ^1H , a formação de produtos epoxidados. Portanto para todas as demais reações, onde foi variado o tempo e a temperatura, utilizou-se a solução de TBHP anidro em tolueno como agente oxidante. A Tabela IX mostra os resultados obtidos na epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro a 80 °C. Os resultados mostrados são as médias das triplicatas.

Tabela IX. Epoxidação do óleo de soja a 80 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro^a.

Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
2	49,7 ± 1,0	16,3 ± 0,4	32,8	4,6	2,3
4	54,8 ± 1,1	17,6 ± 0,5	32,1	4,9	1,2
8	63,0 ± 1,0	23,6 ± 0,5	37,5	6,6	0,8
16	94,1 ± 0,4	39,4 ± 1,1	41,9	11,0	0,7
24	94,1 ± 0,9	39,0 ± 0,6	41,4	11,0	0,5
24 ^d	94,1 ± 0,5	38,5 ± 0,5	42,0	10,8	0,5

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ^1H .

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão $[\text{epóxido}]/[\text{catalisador}] \times \text{tempo}$ (h⁻¹).

^d razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 200:100:1.

Conforme pode ser observada na Tabela IX e no gráfico da Figura 34, a conversão, a epoxidação e a seletividade aumentam com o tempo de reação para a temperatura de 80 °C. Os resultados obtidos com 16 e 24 horas de reação não mostraram diferença, em vista disto, foi feita uma reação com excesso de reagente oxidante por 24 horas e, novamente, os resultados não se modificaram, indicando que, nas condições testadas, a reação atingiu o máximo de conversão e que o excesso de reagente oxidante não alterou os resultados obtidos, sendo 16 h o melhor tempo da série de experimentos.

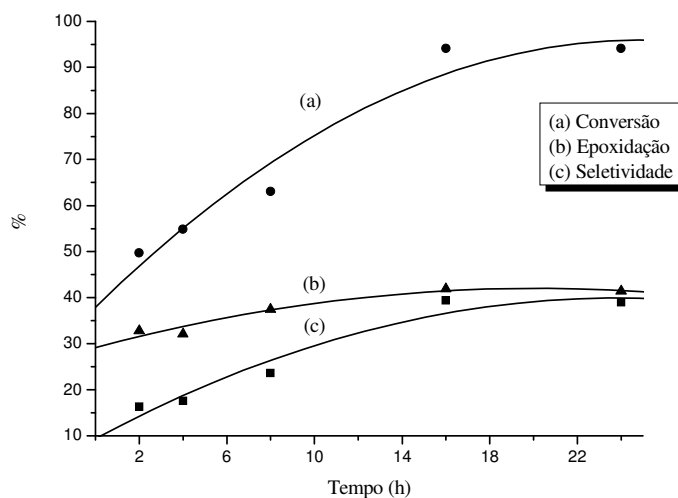


Figura 34. Variação da conversão, epoxidação e seletividade para a reação de epoxidação do óleo de soja a 80 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.

Em todo o procedimento catalítico não foi observado mudança de cor da reação, sendo verificada pela persistência da cor amarela do catalisador durante todas as reações. Isto possivelmente indica que não houve decomposição do catalisador em espécies Mo(V) durante a reação.⁹⁴ Observa-se também que, até 8 horas de reação na temperatura de 80 °C, houve a formação de monoepóxidos, evidenciados pelo aparecimento do sinal dos hidrogênios do grupo epóxido em 2,9 ppm no espectro de RMN de ^1H da Figura 33b. Nesta mesma temperatura, a partir de 16 horas de reação, já foi detectado a presença de diepóxidos, evidenciados pelos sinais dos hidrogênios do grupo epóxido em 2,9 e 3,1 ppm, Figura 35. A presença de epóxidos *cis* ficou evidenciada pelo sinal dos hidrogênios oxirânicos observados em 2,9 ppm, sendo este característico de um autêntico grupo epóxido *cis*, pois os hidrogênios de um epóxido *trans* ressonariam em 2,63 ppm.⁹⁵ Isto indica que a configuração *cis*, presente na maioria dos ácidos graxos insaturados de matérias primas renováveis,⁵³ é mantida no correspondente epóxido. A configuração *trans* é raramente encontrada nestes produtos naturais, o que exige cuidado na representação das estruturas moleculares de tais compostos.

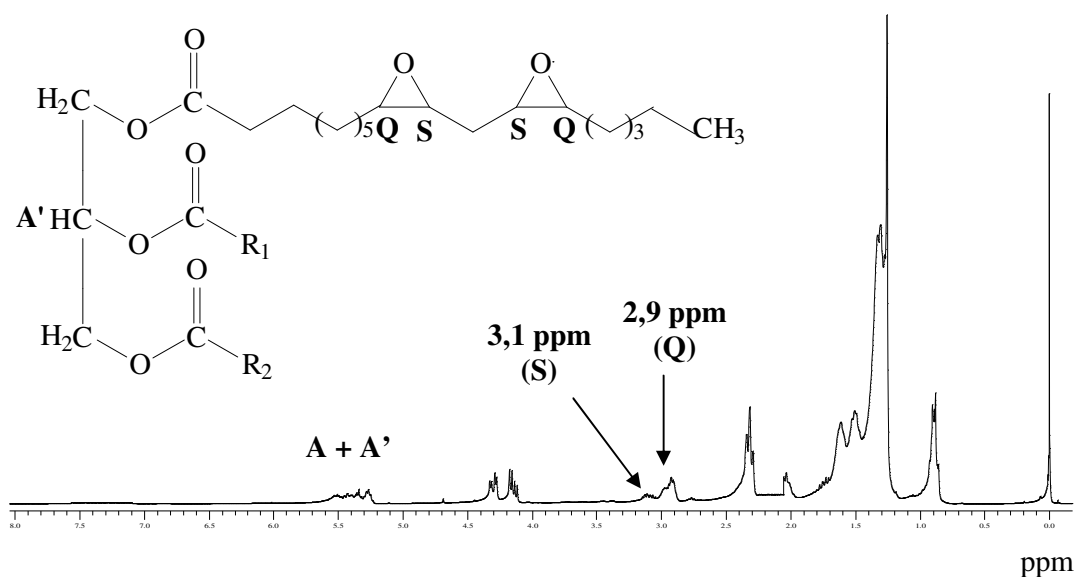


Figura 35. Espectro de RMN de ¹H do óleo de soja diepoxidado a 80 °C por 16 horas. (R₁, R₂: grupos alquila).

O sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP anidro, também foi investigado na epoxidação do óleo de soja a 110 °C, que é a temperatura de refluxo do tolueno. Temperaturas acima de 110 °C não foram consideradas, devido à abertura do anel oxirânico. A Tabela X mostra os resultados obtidos na epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP anidro a 110 °C. Os resultados mostrados são as médias das triplicatas.

Tabela X. Epoxidação do óleo de soja a 110 °C com o sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP anidro^a.

Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
2	70,1 ± 0,9	54,1 ± 0,9	77,2	15,0	7,5
4	69,3 ± 1,1	53,1 ± 0,8	76,6	14,8	3,7
8	77,6 ± 0,5	49,7 ± 0,7	64,0	13,9	1,7
16	79,3 ± 0,6	43,7 ± 0,5	55,1	12,2	0,8
24	83,2 ± 1,3	40,9 ± 0,7	49,2	11,4	0,5

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

Conforme pode ser observada na Tabela X e no gráfico da Figura 36, na temperatura de refluxo do tolueno (110 °C), embora a conversão aumente com o tempo de reação, a epoxidação e a seletividade diminuem. Entretanto, com o aumento na temperatura de 80 para 110 °C, com somente 2 h de reação, a conversão alcançou 70% e houve um ganho significativo na quantidade de produto epoxidado e seletividade. Os números de rotação na Tabela X foram mais altos do que os da Tabela IX, indicando aumento da atividade do catalisador nesta temperatura. Mesmo sob condições mais drásticas de 110 °C, novamente não foi observada mudança de cor que indicasse a decomposição do catalisador, embora os valores de TON começassem a diminuir para tempos mais longos de reação.

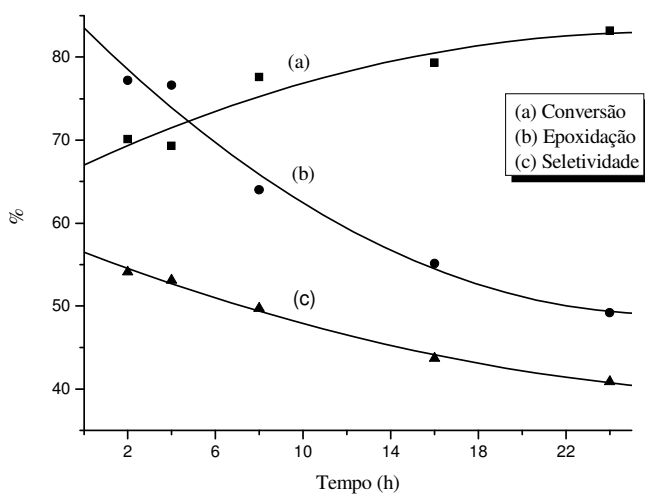


Figura 36. Variação da conversão, epoxidação e seletividade para a reação de epoxidação do óleo de soja a 110 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro.

Comparando catalisadores de Mo usados para reações de epoxidação de outros substratos, o sistema catalítico aqui estudado teve similar atividade e estabilidade^{94, 96} ou mais baixa^{36, 97}. Tanto quanto foi investigado, os dados de TON para sistemas catalíticos de molibdênio em reações de epoxidação usando ácidos graxos insaturados como substratos não foram relatados até agora. Entretanto, valores de TON e TOF para a epoxidação catalítica de uma mistura de oleato de metila e linoleato de metila em

líquidos iônicos, usando complexos de Mo(VI) como catalisador,⁷⁸ são mais altos do que os encontrados neste trabalho.

A caracterização dos produtos de reação por RMN de ¹H revelou que após somente 2 h de reação a 110 °C, já ocorreu a formação de diepóxido (Figura 37). Comportamento semelhante a este foi observado para todos os tempos de reações citados a 110 °C.

A evidência da geração de produtos hidroxilados, formados pela abertura do anel oxirânico, pode ser observada na região de 3,4 a 4,0 ppm no espectro de RMN de ¹H mostrado na Figura 37. A formação destes produtos diminui o rendimento em epóxido das reações.

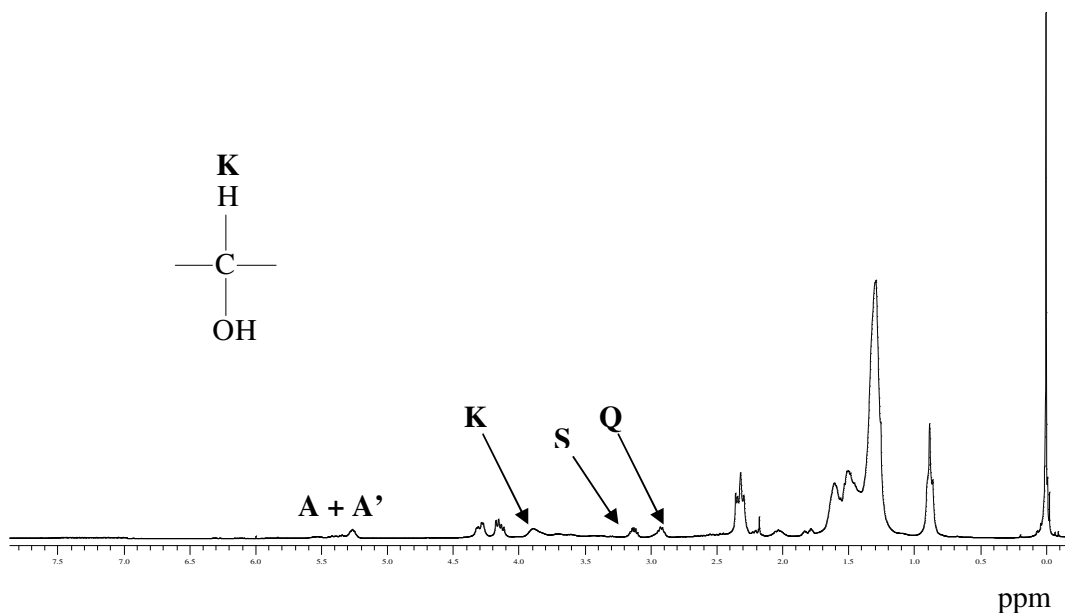


Figura 37. Espectro de RMN de ¹H do óleo de soja diepoxidado a 110 °C por 2 horas. (R₁, R₂: grupos alquila).

A atividade catalítica do [MoO₂(acac)₂] na epoxidação de olefinas com hidroperóxidos orgânicos foi estudada na literatura, usando como substratos o 1-octeno³⁶ e o ácido oleico.³⁸ Para a epoxidação do 1-octeno foi usado o hidroperóxido de etilbenzeno (EBHP) sendo obtidos 15,9% de conversão e 83,0% de seletividade para 1,2 epoxioctano, com 2 horas de reação a 94 °C. Na epoxidação do ácido oleico foi usado o hidroperóxido de cumeno anidro (CHP) sendo obtidos 48,4% de conversão e 50,3% de seletividade com 140 minutos de reação a 80 °C. O sistema aqui estudado, para a

epoxidação do óleo de soja na temperatura de 110 °C, apresentou resultados superiores em conversão (70,1%) e seletividade (77,2%) para 2 horas de reação (Tabela X). Entretanto, com 2 horas de reação a 80 °C, apresentou resultado semelhante em conversão (49,7%) e inferior em seletividade (32,8%), comparado ao resultado encontrado na literatura.³⁸

Para posterior comparação, o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ foi utilizado na epoxidação do ácido oleico. Como podem ser vistos na Tabela XI, os resultados obtidos através do sistema aqui estudado, foram novamente superiores aos disponíveis na literatura com $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{CHP}$ e clorobenzeno como solvente.³⁸

No mesmo estudo da epoxidação do ácido oleico,³⁸ foi testado outro catalisador de molibdênio, $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$, usando TBHP como oxidante, sendo obtidos 67,0% de conversão e 86,8% de seletividade para 260 minutos de reação a 80 °C. Para um tempo menor de reação de 2 horas a 110 °C, os resultados aqui obtidos, para a epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$, mostraram-se similares aos do catalisador de molibdênio, estudado na literatura, usado na epoxidação do ácido oleico. Porém, com 4 horas de reação a 80 °C, os resultados obtidos com o nosso sistema, foram inferiores em conversão (54,8%) e seletividade (32,1%), conforme Tabela IX.

Tabela XI. Epoxidação do ácido oleico com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro^a.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
80	67,2 ± 0,6	40,6 ± 0,6	60,3	40,6	20,3
110	62,5 ± 0,9	42,2 ± 0,9	67,9	42,2	21,1

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente, 2 horas e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão $[\text{epóxido}]/[\text{catalisador}] \times \text{tempo}$ (h⁻¹).

No estudo feito por Brasil,³⁰ na epoxidação do óleo de soja degomado com o sistema catalítico homogêneo $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{TBHP}$, usando a mesma razão molar TBHP:número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1, foram obtidos 81% de

conversão, 23% de epoxidação e 28% de seletividade, com 3 horas de reação na temperatura de refluxo do tolueno. Para um tempo menor que 2 horas de reação e mantendo-se as demais condições, novamente nosso sistema catalítico apresentou melhores resultados.

A Figura 38 mostra o mecanismo para a epoxidação de olefinas pelo sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$, proposto por Jorgensen¹¹ com adaptações. No mecanismo proposto, ocorre a formação de espécie catalítica **A** pela reação do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ com o TBHP, esta transfere o oxigênio para a olefina gerando a espécie **B**. O álcool *tert*-butílico formado durante o curso da reação atua como um inibidor competitivo para o ataque do TBHP, uma vez que este sub-produto pode também se coordenar ao molibdênio.⁹⁸ Isto pode conduzir a uma redução significativa na atividade catalítica com o decorrer do tempo de reação.

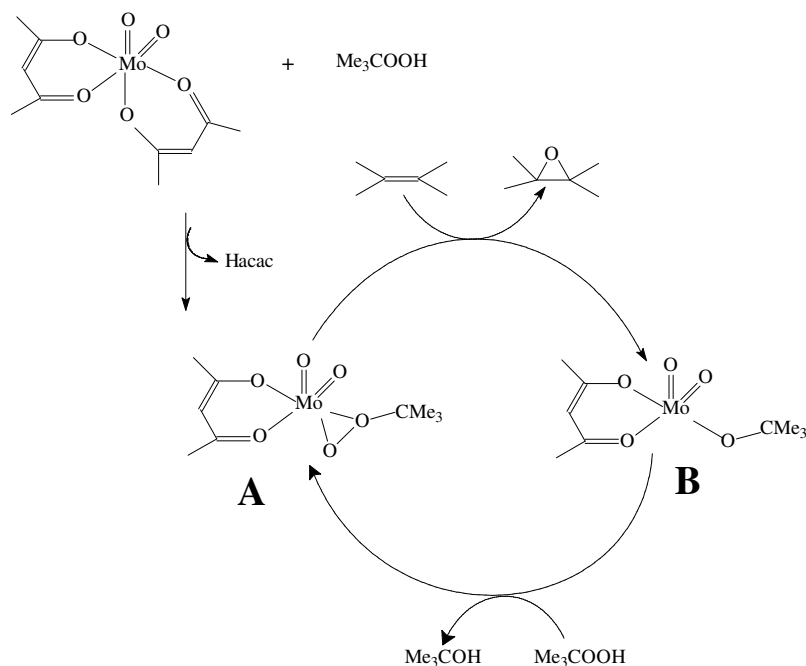


Figura 38. Mecanismo proposto para a epoxidação de olefinas pelo sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ adaptado da referência.¹¹

O óleo de soja degomado e seus produtos epoxidados também foram caracterizados por RMN de ^{13}C , conforme mostram as Figuras 39 e 40, respectivamente.

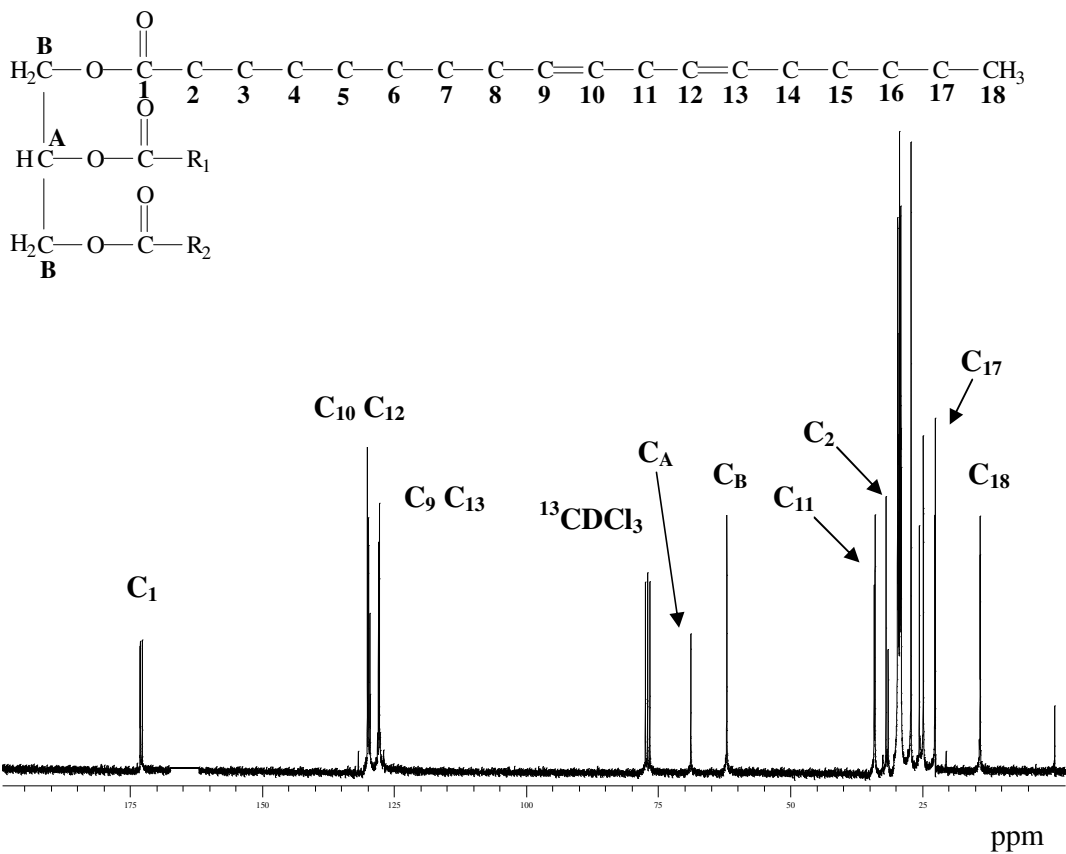


Figura 39. Espectro de RMN de ¹³C do óleo de soja degomado (R₁, R₂: grupos alquila).

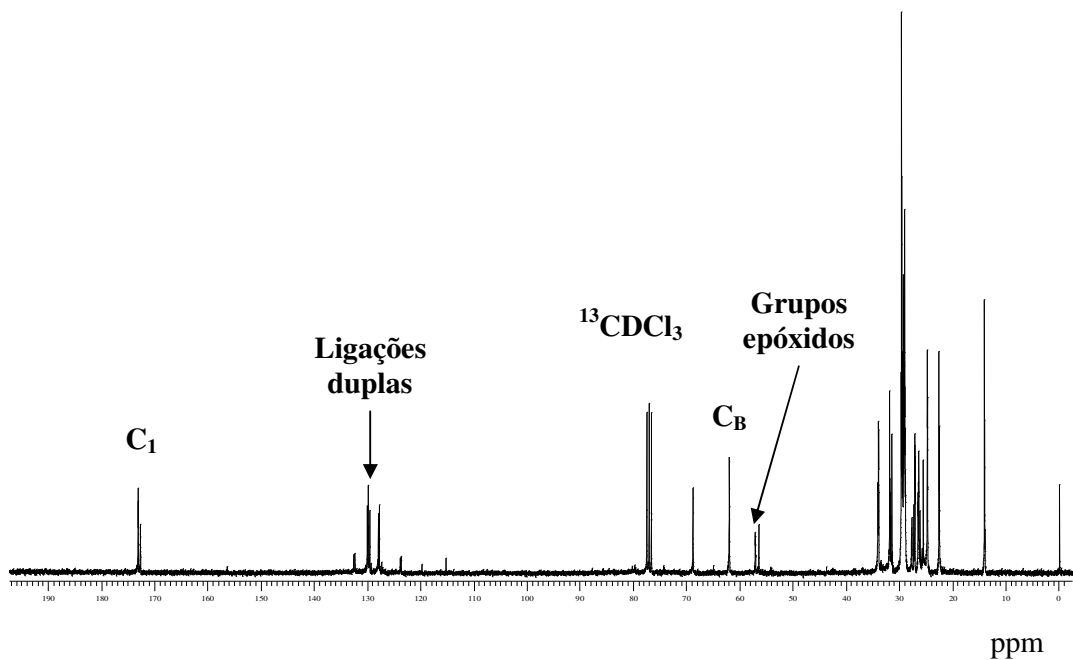


Figura 40. Espectro de RMN de ¹³C do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP a 110 °C por 2 horas.

Conforme pode ser observado na Figura 40, os sinais dos carbonos, referentes às duplas ligações presentes no óleo de soja epoxidado, diminuem em relação aos sinais presentes no óleo de soja de partida (Figura 39). A formação dos produtos epoxidados é evidenciada pelo surgimento das ressonâncias em 54,02; 54,18; 56,37 e 57,06 ppm atribuídas aos carbonos do anel oxirânico.^{99, 100}

A Figura 41 mostra o cromatograma do íon total (TIC) do óleo de soja epoxidado para a melhor condição de reação, 2 horas a 110 °C, Tabela X. Picos até 15 minutos correspondem aos ésteres graxos saturados e insaturados do óleo de soja e picos entre 20-22 minutos correspondem aos produtos epoxidados, identificados, através dos dados da biblioteca WILEY7. LIB do espectrômetro de massas, como epoxiestearato de metila. O espectro de massas da Figura 42 evidencia a formação do produto epoxidado, com fragmentações de razão massa/carga (m/z), características do oleato de metila epoxidado (Figura 43).¹⁰¹

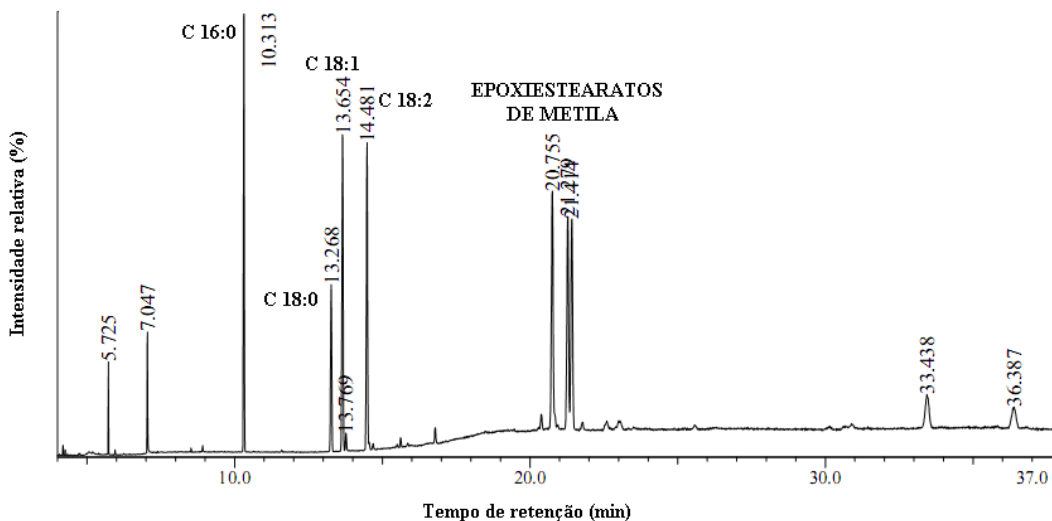


Figura 41. Cromatograma do íon total do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$, 2 horas a 110 °C.

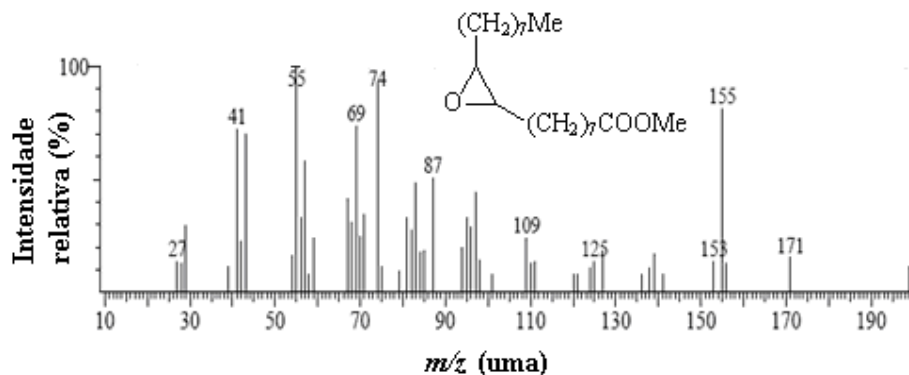


Figura 42. Espectro de massas do produto epoxidado do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$, 2 horas a 110°C .

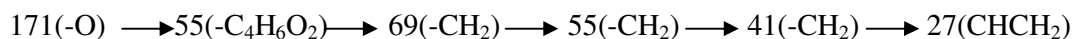
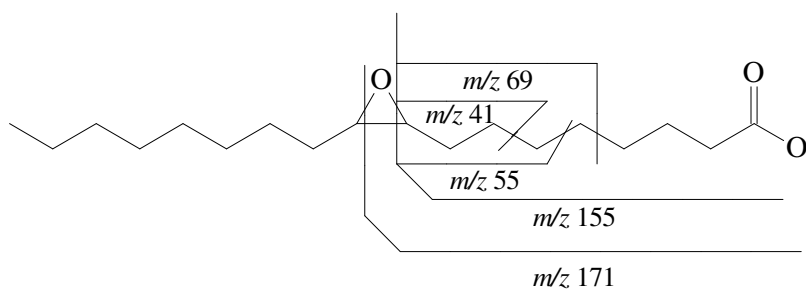


Figura 43. Fragmentações do oleato de metila epoxidado.

Biedermann-Brem e colaboradores¹⁰² estudaram a fragmentação do diepóxido do linoleato de metila por quatro técnicas de ionização, mostradas na Figura 44. A ionização com detector por impacto de elétrons (EI) produziu um sinal predominante e forte do fragmento a m/z 155 uma, característica do oleato de metila epoxidado (Figura 44a). O detector tem alta sensibilidade, mas é pouco seletivo, pois o fragmento não inclui as duas funções epóxi. A ionização química (CI) com a amônia no modo positivo (PCI), Figura 44b, apresentou um grande sinal para o aduto $\text{M}^+ + 18$ (m/z 344) e para $\text{M}^+ - 1$ (m/z 325) no modo negativo (NCI), Figura 44d. Com o metano, a fragmentação foi excessiva e o aduto do próton do íon molecular (m/z 327) foi muito pequeno (Figura 44c).

Neste trabalho, a amostra analisada por CG-EM foi o produto da reação de epoxidação do óleo de soja a 110°C por 2 horas. Portanto, de acordo com as análises de

RMN de ^1H , houve a formação diepóxido (Figura 37). No entanto esta mesma amostra analisada por CG-EM mostrou somente a formação de monoepóxido. De acordo com os dados de Biedermann-Brem e colaboradores¹⁰² já comentados, isto se justifica pelo fato de ter sido usado aqui o detector de impacto de elétrons. A ionização química com amônia é mais apropriada para esta caracterização.^{102, 103}

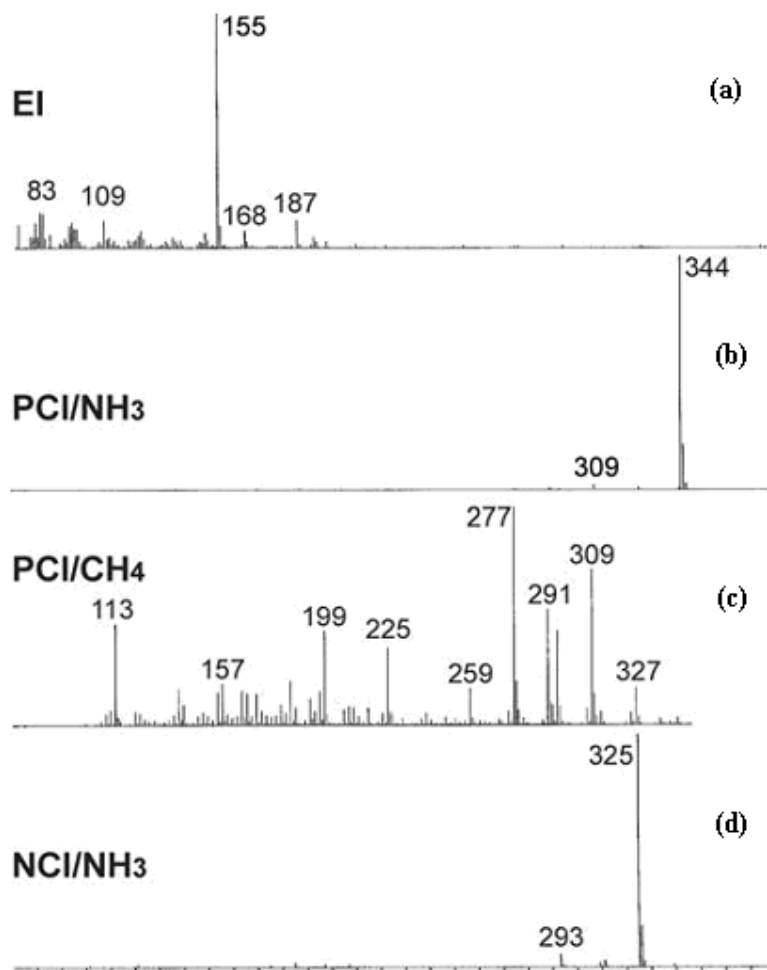


Figura 44. Fragmentação do diepóxido do linoleato de metila por várias técnicas de ionização testadas.¹⁰² (a) Impacto de elétrons; (b) Ionização química de NH_3 no modo positivo; (c) Ionização química de CH_4 no modo positivo e (d) Ionização química de NH_3 no modo negativo.

5.1.2. Outros complexos

O complexo $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ também foi testado como catalisador nas reações de epoxidação do óleo de soja. As condições de reação foram similares às da epoxidação com $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$. Os resultados da epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{TiO}(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro a 110 °C encontram-se na Tabela XII e no gráfico da Figura 45. Conforme observado na Tabela XII, os resultados obtidos para a epoxidação do óleo de soja na temperatura de refluxo do tolueno (110 °C) foram inferiores aos obtidos com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$, indicando que o sistema catalítico com Ti(IV) é, neste caso, menos ativo na epoxidação do óleo de soja. Pode ser observado que com o aumento do tempo de reação a conversão aumenta, mas a epoxidação e a seletividade diminuem, indicando a formação de subprodutos provenientes da abertura do anel oxirânico. Comportamento similar foi observado com o catalisador de Mo(VI) na reação de epoxidação à mesma temperatura. Também foi testada a influência do solvente, substituindo o tolueno por acetato de etila (reações 2 e 7 da Tabela XII), visto que na literatura existem trabalhos publicados sobre epoxidação de óleos e ésteres metílicos de ácidos graxos com sistemas catalíticos Ti(IV)/TBHP que usam acetato de etila como solvente.⁵¹⁻⁵⁵ Na temperatura de refluxo do acetato de etila (90 °C), em 2 horas de reação, não foi observado, no espectro de RMN de ^1H , a formação de produtos epoxidados. Entretanto com 24 horas de reação os resultados obtidos em acetato de etila mostraram-se similares aos obtidos em tolueno, indicando a possibilidade da substituição deste solvente por acetato de etila, para tempos maiores de reação.

Tabela XII. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico [TiO(acac)₂]/TBHP^a

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	2	39,7 ± 0,8	14,2 ± 0,7	36,1	4,0	2,0
2 ^d	2	32,5 ± 0,7	nd ^e	nd	nd	nd
3	4	38,1 ± 0,8	11,7 ± 0,5	30,7	3,3	0,8
4	8	38,0 ± 0,9	11,0 ± 0,5	28,9	3,1	0,4
5	16	40,5 ± 0,9	10,3 ± 0,7	25,4	2,9	0,2
6	24	44,7 ± 1,0	9,6 ± 0,5	21,4	2,7	0,1
7 ^d	24	45,3 ± 1,0	10,7 ± 0,4	23,2	3,0	0,1

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente a 110 °C e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

^d as reações foram feitas usando acetato de etila como solvente a 90 °C.

^e não detectado.

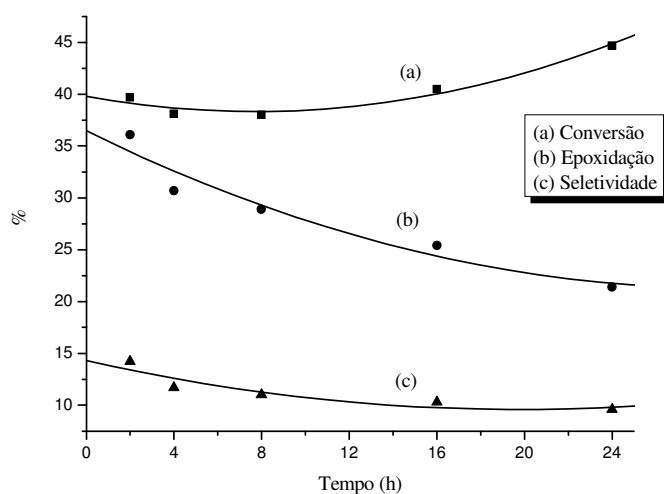


Figura 45. Variação da conversão, seletividade e epoxidação para a reação de epoxidação do óleo de soja a 110 °C com o sistema catalítico [TiO(acac)₂]/TBHP anidro.

Nas condições aqui testadas, não houve formação de produtos epoxidados com o complexo de Ti(IV) a 80 °C, indicando que, para este tipo de metal, é necessário temperaturas mais altas do que as que podem ser usadas para o complexo de Mo(VI).

Os complexos de $[Mn(acac)_2]$, $[Mn(acac)_3]$, $[Cu(acac)_2]$ e $[Cr(acac)_3]$ também foram testados nas reações de epoxidação do óleo de soja. Entretanto, nas condições aqui usadas, estes complexos não apresentaram atividade catalítica para a formação de produtos epoxidados.

5.2. Epoxidação do óleo de mamona com os sistemas catalíticos homogêneos

5.2.1. Complexo $[MoO_2(acac)_2]$

Os resultados para a epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico $[MoO_2(acac)_2]$ /TBHP anidro a 80 °C encontram-se na Tabela XIII. Os resultados obtidos para as reações de epoxidação do óleo de mamona foram superiores aos obtidos para o óleo de soja nas mesmas condições (Tabela IX). A atividade catalítica do catalisador aumenta com o aumento do tempo de reação.

Tabela XIII. Epoxidação do óleo de mamona a 80 °C com o sistema catalítico $[MoO_2(acac)_2]$ /TBHP anidro^a.

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	2	76,1 ± 0,7	45,9 ± 0,4	60,3	13,1	6,6
2	4	76,4 ± 0,7	57,5 ± 0,8	75,3	16,5	4,1
3	8	75,8 ± 0,5	65,1 ± 0,8	85,9	18,6	2,3
4	24	90,8 ± 1,2	72,1 ± 1,0	79,4	20,6	0,9

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão $[epóxido]/[catalisador] \times tempo$ (h⁻¹).

Os resultados para a epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro a 110 °C encontram-se na Tabela XIV. Para o óleo de mamona, nas mesmas condições testadas na epoxidação do óleo de soja, os melhores resultados obtidos foram 92,2% de conversão, 72,8% de epoxidação e 79,0 % de seletividade para 4 horas de reação, sob refluxo de tolueno (reação 2). Nestas condições foram testadas reações com excesso do agente oxidante (reações 5 e 6), sendo que os melhores resultados foram obtidos quando foi usada uma razão molar TBHP:número de duplas do óleo igual a 2:1 (reação 5), obtendo-se 99,3% de conversão, 80,7% de epoxidação e 81,3 % de seletividade e os mais altos valores de TON e TOF.

Tabela XIV. Epoxidação do óleo de mamona a 110 °C com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro^a.

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	2	87,0 ± 1,2	39,6 ± 0,7	45,5	11,3	5,7
2	4	92,2 ± 2,0	72,8 ± 1,1	79,0	20,8	5,2
3	8	69,3 ± 1,0	56,7 ± 1,0	81,8	16,2	2,0
4	24	69,4 ± 0,8	59,0 ± 0,9	85,0	16,9	0,7
5	4 ^d	99,3 ± 1,0	80,7 ± 1,3	81,3	23,1	5,8
6	4 ^e	95,7 ± 1,5	60,6 ± 2,0	63,3	17,3	4,3

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão $[\text{epóxido}]/[\text{catalisador}] \times \text{tempo (h}^{-1}\text{)}$.

^d Razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo 2:1 e ^e4.1.

A Figura 46 mostra os espectros de RMN de ¹H do óleo de mamona de partida e do óleo de mamona epoxidado de acordo com as condições da reação 5 da Tabela XI. Conforme pode ser observado na Figura 41b, no espectro de RMN de ¹H do óleo de mamona epoxidado, ocorre o desaparecimento das ressonâncias dos hidrogênios da ligação dupla e o surgimento das ressonâncias dos hidrogênios do grupo epóxido, em 2,9 ppm e 3,1 ppm.

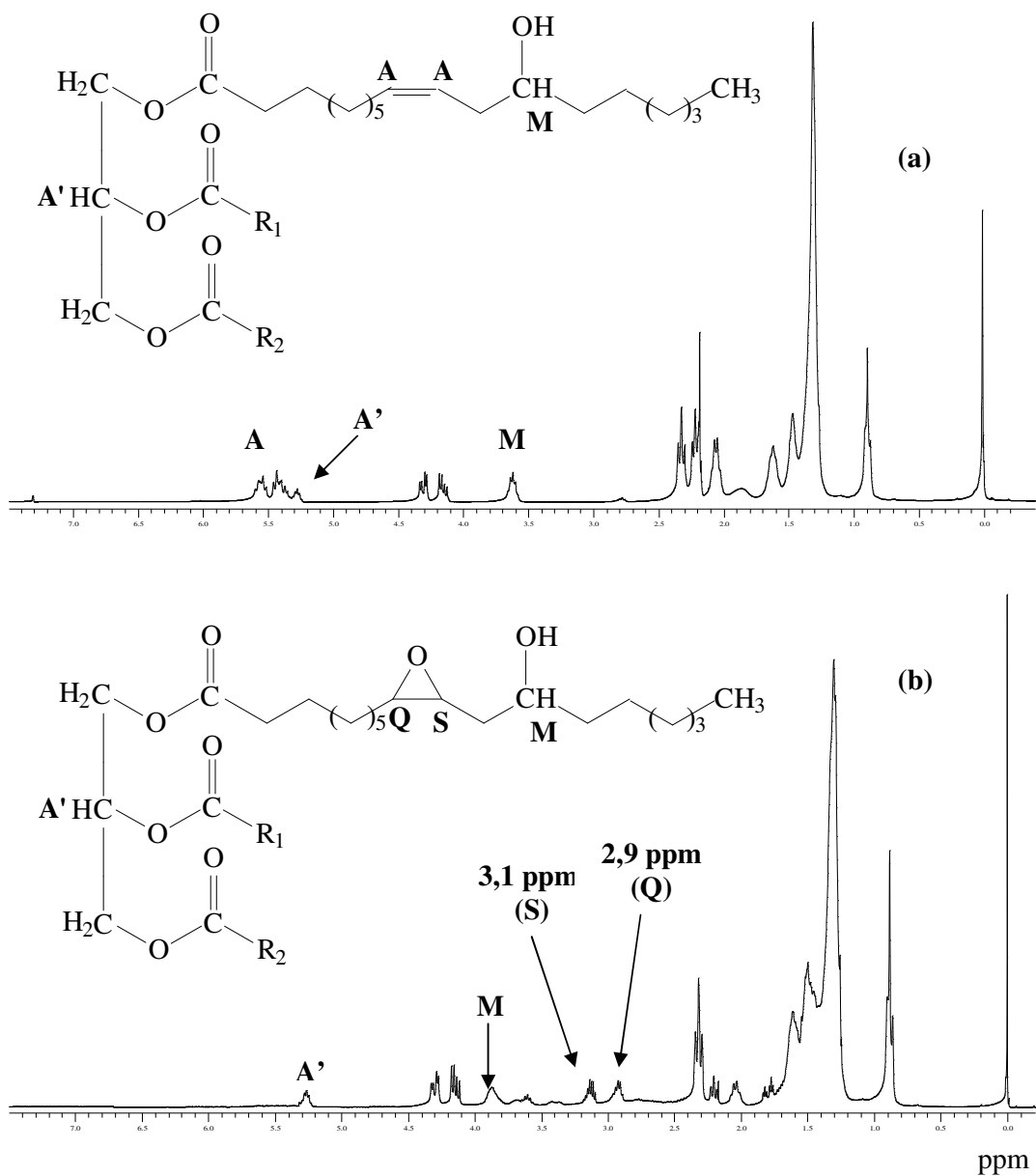


Figura 46. Espectros de RMN de ^1H do óleo de mamona: (a) óleo de mamona de partida; (b) óleo de mamona epoxidado de acordo com as condições da reação 5 da Tabela XIV.

A existência de grupos funcionais, característicos do óleo de mamona, está mostrada na Tabela XV e na Figura 47a. Para a reação 5, no espectro de infravermelho do óleo de mamona epoxidado da Figura 47b, foi observada a ausência da banda de estiramento C-H em 3014 cm^{-1} , atribuída á presença das ligações duplas. Observou-se também uma modificação na região das deformações axiais assimétricas do anel oxirânico, identificadas como bandas fracas entre 850 e 700 cm^{-1} .²⁵

Tabela XV. Especificação das bandas identificadas no espectro de infravermelho do óleo de mamona (f= fraca, m = média, F = forte).⁸⁸

Atribuição	Sinal (cm ⁻¹)
v OH	~3379 m
v =C-H	3014 f
v assimétrico CH ₂	2921 F
v simétrico CH ₂	2850 F
v C=O	1739 F
v C=C	1652 f
δ CH ₂	1458 m
v C-OH	1260-970 m
v C-O assimétrico (éster)	1162 m
v C-O simétrico (éster)	1097 m
δ CH ₂	726 m

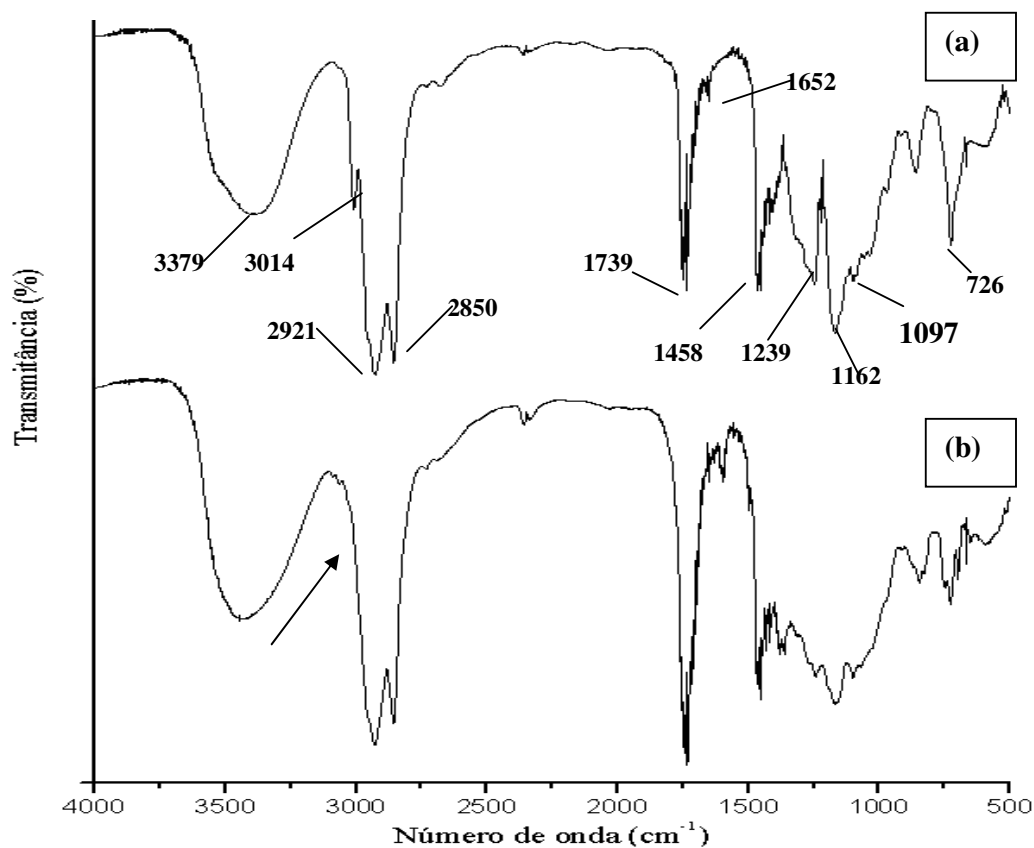


Figura 47. Espectros de infravermelho do óleo de mamona de partida (a) e do óleo de mamona epoxidado (b) de acordo com as condições da reação 5 da Tabela XIV.

O óleo de mamona epoxidado também foi caracterizado por RMN de ^{13}C . As Figuras 48 e 49 mostram os espectros de RMN de ^{13}C do óleo de mamona e óleo de mamona epoxidado, respectivamente.

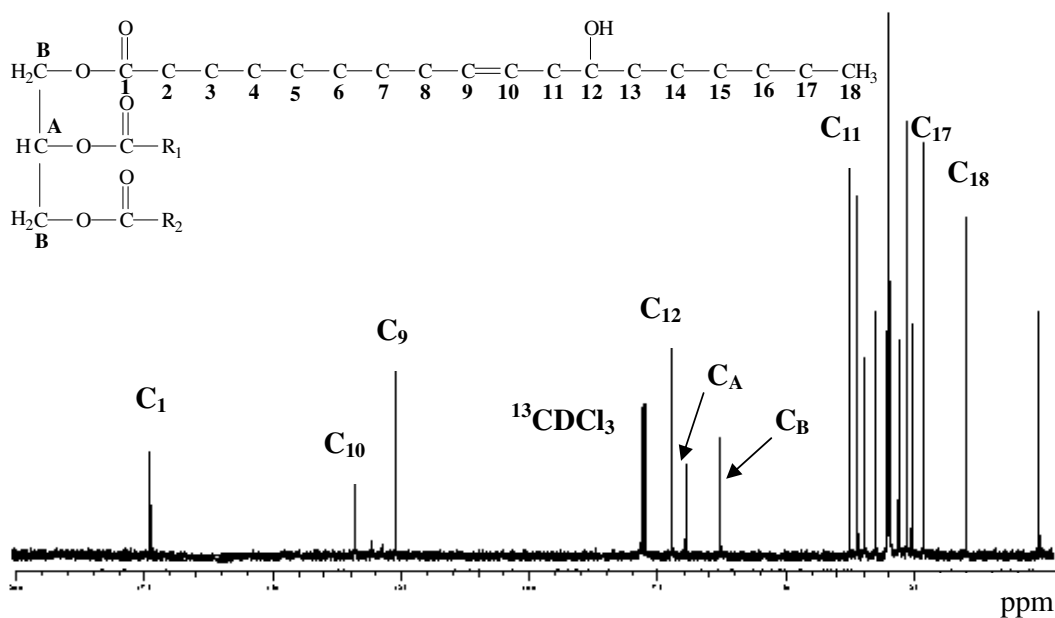


Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de mamona (R_1 , R_2 : grupos alquila).

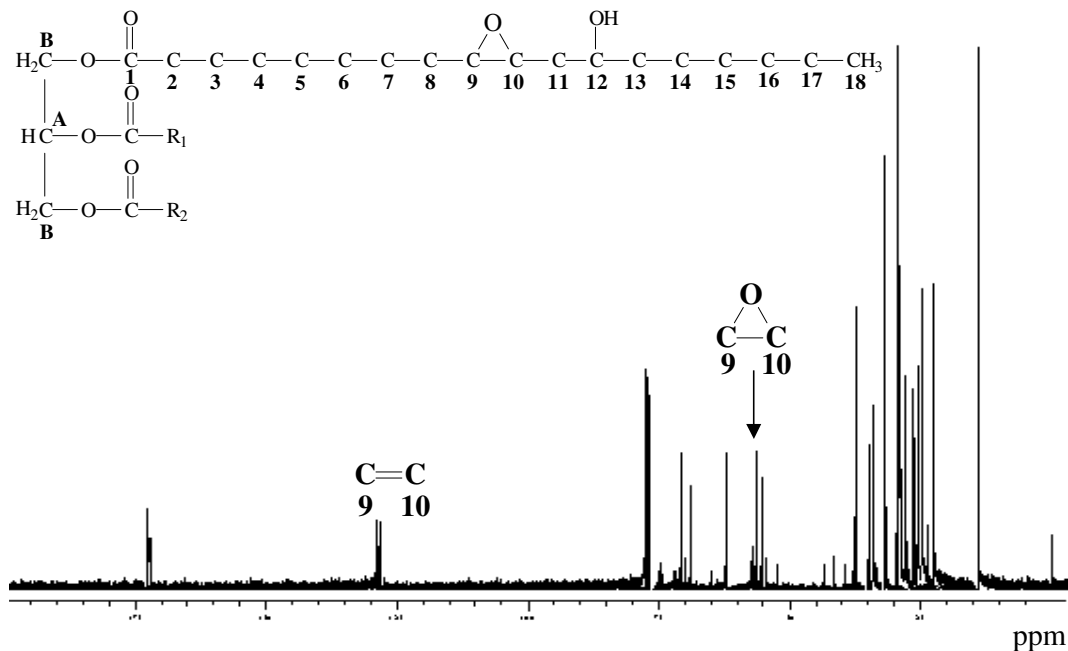


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de mamona epoxidado com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$.

Conforme pode ser observado na Figura 49, os sinais dos carbonos, referentes às duplas ligações presentes no óleo de mamona, diminuem em relação aos sinais presentes no óleo de mamona de partida (Figura 48). A formação dos produtos epoxidados é evidenciada pelo surgimento das ressonâncias em 54,44; 55,26; 56,23 e 57,10 ppm atribuídas aos carbonos do anel oxirânico.^{99, 100}

A Figura 50 mostra o cromatograma do íon total para o óleo de mamona epoxidado, onde através dos espectros de massas obtidos podemos evidenciar a formação de epóxidos. Podemos observar também, a presença de furanos, como produto da oxidação do óleo de mamona.

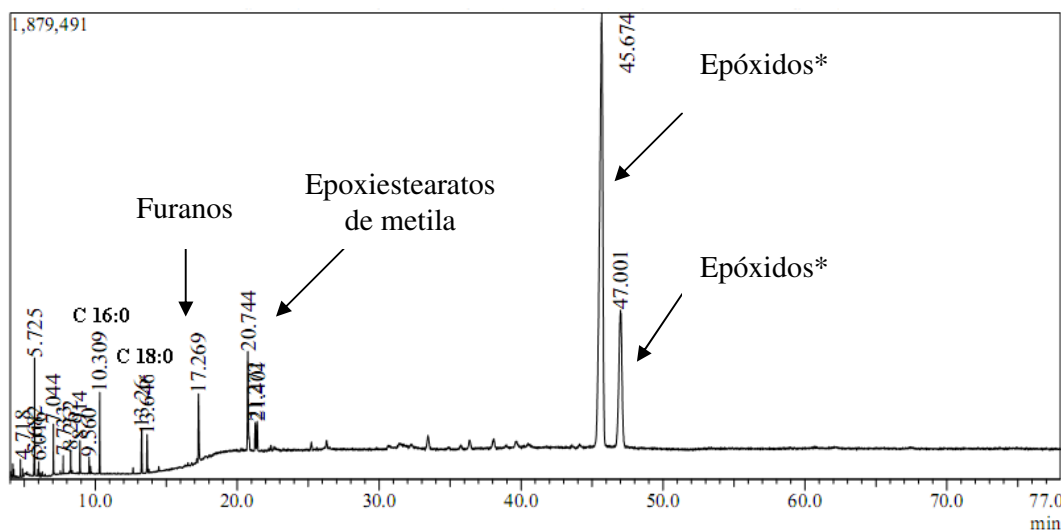


Figura 50. Cromatograma do íon total do óleo de mamona epoxidado com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$. *Produtos epoxidados do ricinoleato de metila.

Estudos feitos por Foglia *et al*¹⁰⁴ na oxidação do ricinoleato de metila com catalisadores de Ti(IV) obtiveram, além de outros produtos, o furano na oxidação do ricinoleato de metila, como mostram as Figuras 51 e 52.

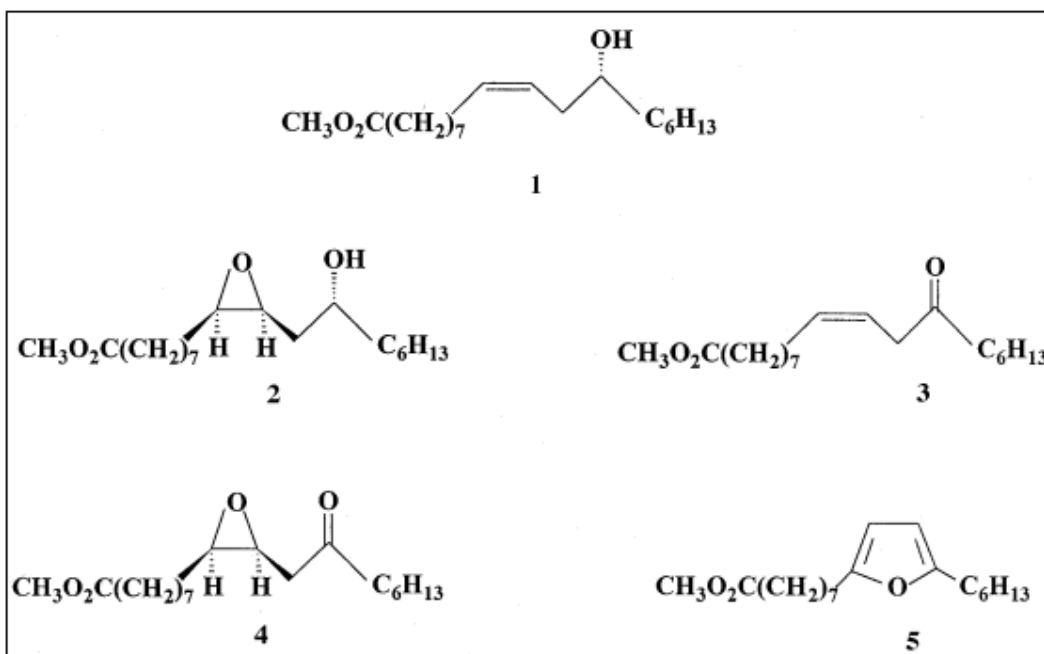


Figura 51. Fórmulas estruturais para o ricinoleato de metila (1) e os produtos da sua oxidação: 9,10-epóxido-12-hidroxiocetadecanoato de metila (2), 12-oxo-9-ocetadecenoato de metila (3), 9,10-epóxido-12-oxocetadecanoato de metila (4) e 8-(5-hexilfurano-2-il) octanoato de metila (5).¹⁰⁴

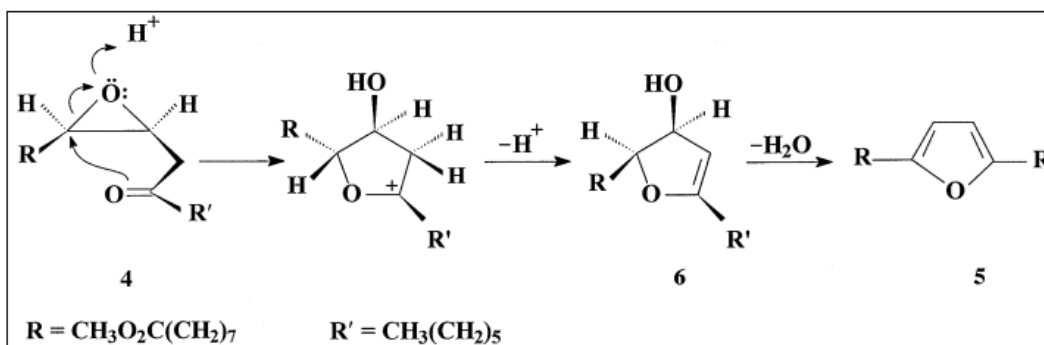


Figura 52. Rearranjo proposto via catálise ácida para cetoepóxido 4 a furano 5, através do intermediário 6.¹⁰⁴

5.2.2. Outros complexos

Nas condições da reação 5 da Tabela XIV, foi realizada uma reação de epoxidação para o óleo de mamona com o sistema catalítico [TiO(acac)₂]/TBHP. Foram obtidos 73,2% de conversão, 54,8% de epoxidação e 74,9% de seletividade. Estes

resultados, novamente, indicam ser o catalisador de Ti(IV), nas condições testadas, menos ativo para as reações de epoxidação do que o catalisador de Mo(VI), usado neste trabalho.

Nunes e colaboradores³⁵ utilizaram o sistema catalítico [VO(acac)₂] para a epoxidação do óleo de mamona, obtendo 88% de conversão, 73% de epoxidação e 82% de seletividade, com o sistema contendo 20% em excesso de TBHP e 1% de catalisador durante 3 horas sob refluxo de tolueno. Os melhores resultados encontrados aqui neste trabalho com o sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP foram de 99,3% de conversão, 80,7% de epoxidação e 81,3 % de seletividade, com o sistema contendo 100% em excesso de TBHP, 1% de catalisador durante 4 horas sob refluxo de tolueno (reação 5, Tabela XIII). Portanto, considerando que, usamos um tempo maior de reação e também mais excesso de oxidante, os resultados ficaram similares.

Os complexos de [Mn(acac)₂], [Mn(acac)₃], [Cu(acac)₂] e [Cr(acac)₃] também foram testados nas reações de epoxidação do óleo de mamona segundo as condições da Tabela XIV. Entretanto, nas condições aqui usadas, estes complexos apresentaram comportamento semelhante ao das reações de epoxidação do óleo de soja, ou seja, não apresentaram atividade catalítica para as reações de epoxidação.

Na Tabela XVI estão os melhores resultados obtidos neste trabalho para os sistemas catalíticos homogêneos com complexos de Mo(VI) e Ti(IV). A Tabela XVI também mostra os melhores resultados obtidos na literatura para sistemas catalíticos homogêneos de complexo de Mo(VI) para a epoxidação do ácido oleico³⁸ e de V(IV) para a epoxidação dos óleos de soja³⁰ e de mamona.³⁵

Tabela XVI. Comparação de sistemas catalíticos homogêneos de complexos de metais de transição na epoxidação de substratos graxos com TBHP.

Catalisador	Substrato	C ^c (%)	S ^d (%)	Condições		
				T ^a (°C)	t ^b (h)	Razão molar TBHP/substrato
[Mo(O) ₂ (SAP)(EtOH)] ³⁸	Ácido oleico	67,0	86,8	80	4,2	1,5:1
[MoO ₂ (acac) ₂]	Óleo de soja	70,1	77,2	110	2	1:1
[MoO ₂ (acac) ₂]	Óleo de mamona	99,3	81,3	110	4	2:1
[VO(acac) ₂] ³⁵	Óleo de mamona	88,0	82,0	110	3	1,2:1
[VO(acac) ₂] ³⁰	Óleo de soja	81,0	28,0	110	3	1:1
[TiO(acac) ₂]	Óleo de soja	33,0	39,7	110	8	1:1
[TiO(acac) ₂]	Óleo de mamona	73,2	74,9	110	4	2:1

^a Temperatura; ^b tempo; ^c conversão; ^d seletividade.

5.3. Caracterização da argila montmorilonita K10 imobilizada com os complexos metálicos de Mo(VI) e Ti(IV)

Nas condições testadas neste trabalho somente os complexos de Mo(VI) e Ti(IV) apresentaram atividade catalítica na epoxidação dos óleos de soja e mamona. Devido a estes resultados, somente tais complexos foram imobilizados na argila montmorilonita K10, caracterizados e testadas suas atividades catalíticas neste suporte.

5.3.1. Caracterização da argila imobilizada com complexo de Mo(VI)

A quantidade de molibdênio impregnada na argila foi de $0,9 \pm 0,05\%$ m/m, determinada por análise de ICP-OES. Na análise de difração de raios-X (DRX) os difratogramas da argila K10 e da argila imobilizada com $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, K10-Mo, apresentados na Figura 53, indicam que a estrutura da argila é mantida com a imobilização do complexo, não ocorrendo alteração do espaçamento interplanar (d_{001}). Os valores encontrados para o espaçamento basal da argila e da argila imobilizada foram de $9,9 \text{ \AA}$, segundo a Lei de Bragg, para um valor de 2θ igual a $8,9^\circ$. Comportamento semelhante a este foi verificado com complexos de Mn(III) *salen* imobilizados em argila montmorilonita K10.^{39,60}

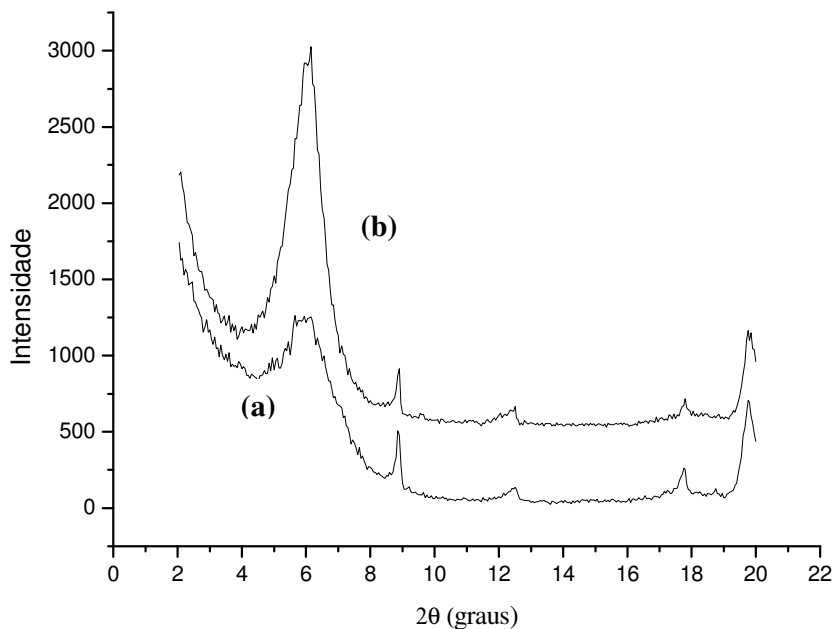


Figura 53. Difratogramas da argila K10 (a) e da argila imobilizada K10-Mo (b).

Os valores da área superficial específica (A_{BET}), volume total e diâmetro médio dos poros são mostrados na Tabela XVII. Os dados das áreas usando adsorção de N_2 mostram um decréscimo de 65 para $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com a imobilização do complexo metálico na argila. Também foi observado um decréscimo do volume total do poro da argila imobilizada com Mo (K10-Mo), sugerindo que esta redução ocorreu, provavelmente, devido ao preenchimento destes poros pelas moléculas do complexo imobilizadas. Este

último resultado é uma consequência do aumento do diâmetro do poro, onde os dados da Tabela XVII mostram um aumento de 58 para 66 Å. Com a imobilização do complexo, os poros menores são totalmente preenchidos, como o diâmetro dos poros é calculado pela média, esta aumenta, pois é calculada a média dos diâmetros dos poros maiores.

Tabela XVII. Área superficial específica (A_{BET}), volume do poro ($V_{\text{poro BJH}}$) e diâmetro do poro ($D_{\text{poro BJH}}$) da argila (K10) e argila imobilizada (K10-Mo).

Composto	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{poro BJH}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{poro BJH}}$ (Å)
K10	65	0,073	58
K10-Mo	42	0,052	66

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio são apresentadas na Figura 54a e 54b, respectivamente. Como podem ser observadas, as isotermas apresentam histereses, consequência da natureza mesoporosa das amostras, com perfil do tipo IV, onde ocorre o fenômeno de condensação capilar.^{62, 105, 106} Segundo a classificação da IUPAC, histereses do tipo H4 podem ser observadas nas isotermas da Figura 54, este tipo está associado a poros estreitos em fenda.^{105, 106} As histereses até baixas pressões (Figura 54a) está associada á expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou a uma adsorção química irreversível.¹⁰⁶

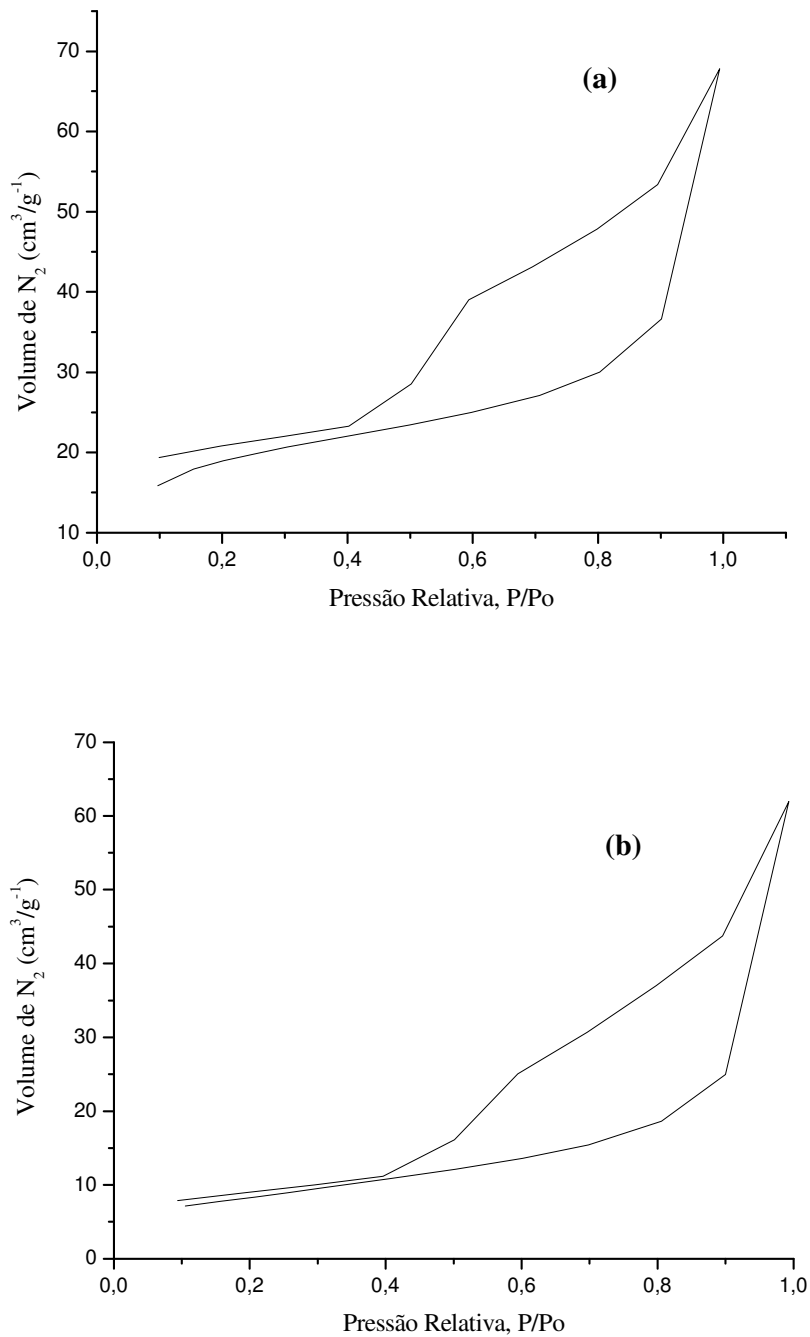


Figura 54. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C para (a) K10 e (b) K10-Mo.

A Figura 55 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e os espectros obtidos por EDS da montmorilonita (Figura 55a) e da montmorilonita após a imobilização com o complexo metálico de Mo(VI) (Figura 55b).

Na imagem de BSE (*backscattering electrons*), gerada pela emissão de elétrons retroespalhados, são demonstradas as diferenças na composição da região ionizada do mineral. Podem ser observadas na Figura 55b as imagens BSE representadas por uma região com tons de cinza e uma porção em tom mais claro. Nesta mesma figura o espectro de EDS da determinação da composição qualitativa desta região, indicou a presença de molibdênio na argila imobilizada. Na determinação semiquantitativa de molibdênio por análise de EDS desta região, o resultado encontrado foi de 1,85% (m/m).

As micrografias obtidas por MEV mostraram a deposição ou aglomeração das partículas do complexo metálico na superfície da argila K10-Mo da Figura 55b. A presença de depósitos do metal na superfície da argila sugere que o Mo não está depositado entre as camadas da argila.¹⁰⁷ Este resultado está de acordo com os dados de DRX onde não foi observado modificação no espaçamento basal da argila (Figura 53).

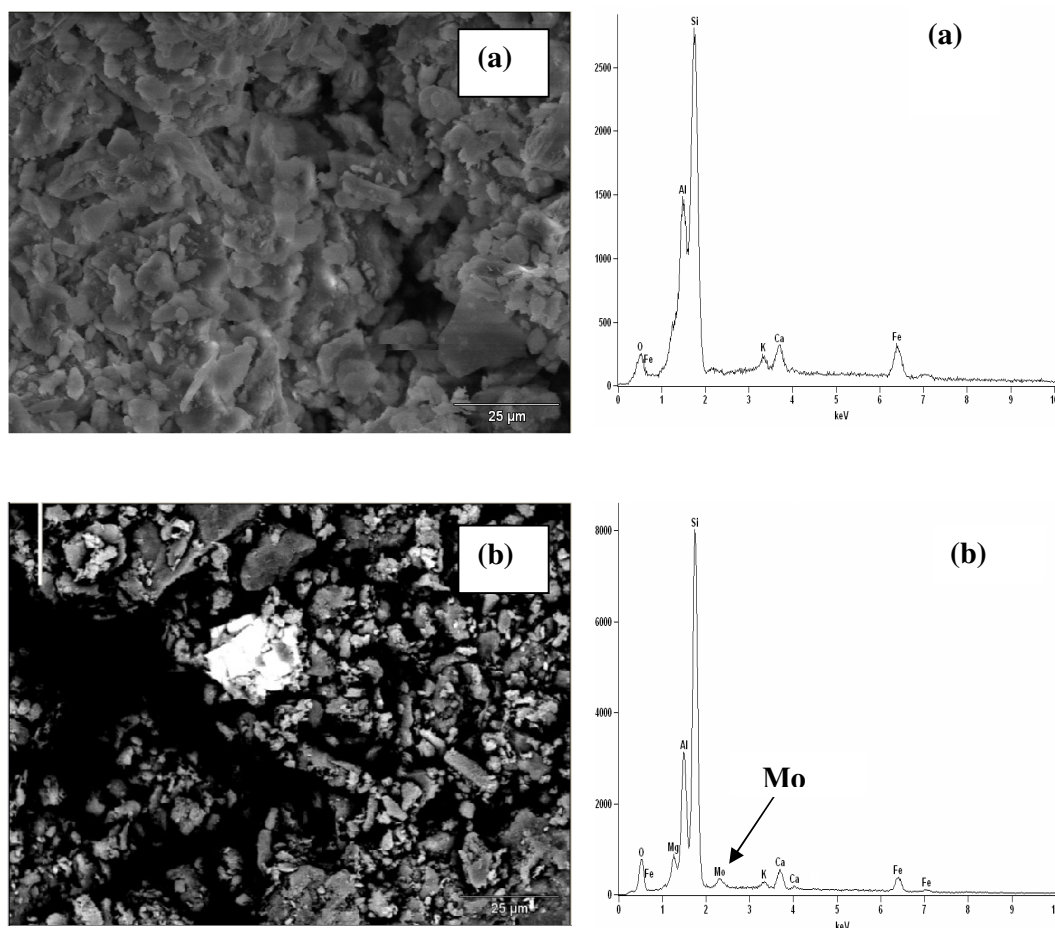


Figura 55. Micrografias (1000 X) obtidas por MEV e espectros de EDS: **(a)** da argila K10; **(b)** da argila imobilizada K10-Mo.

Os espectros de FTIR-ATR da K10, K10-Mo e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ são apresentados na Figura 56. O espectro da K10 mostra na região de $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ duas bandas associadas com as vibrações do estiramento do OH (Figura 56a). A banda próxima a 3618 cm^{-1} (ombro) é atribuída às vibrações do estiramento do OH coordenado a cátions octaédricos (principalmente Al, mas também Mg e Fe) e a banda a 1632 cm^{-1} é atribuída à deformação do OH.¹⁰⁸⁻¹¹¹ A banda larga e de baixa intensidade próxima a 3400 cm^{-1} é atribuída as vibrações de estiramento H-O-H de moléculas de água fisissorvidas entre as camadas da argila.^{109, 110} Na região de baixa energia, o espectro também mostra uma banda larga e intensa na região de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ associada as vibrações de estiramento Si-O da camada tetraédrica; um ombro a aproximadamente 915 cm^{-1} correspondente a flexão Al-OH-Al e uma banda a 528 cm^{-1} devido ao Si-O-Al.^{108, 109, 111}

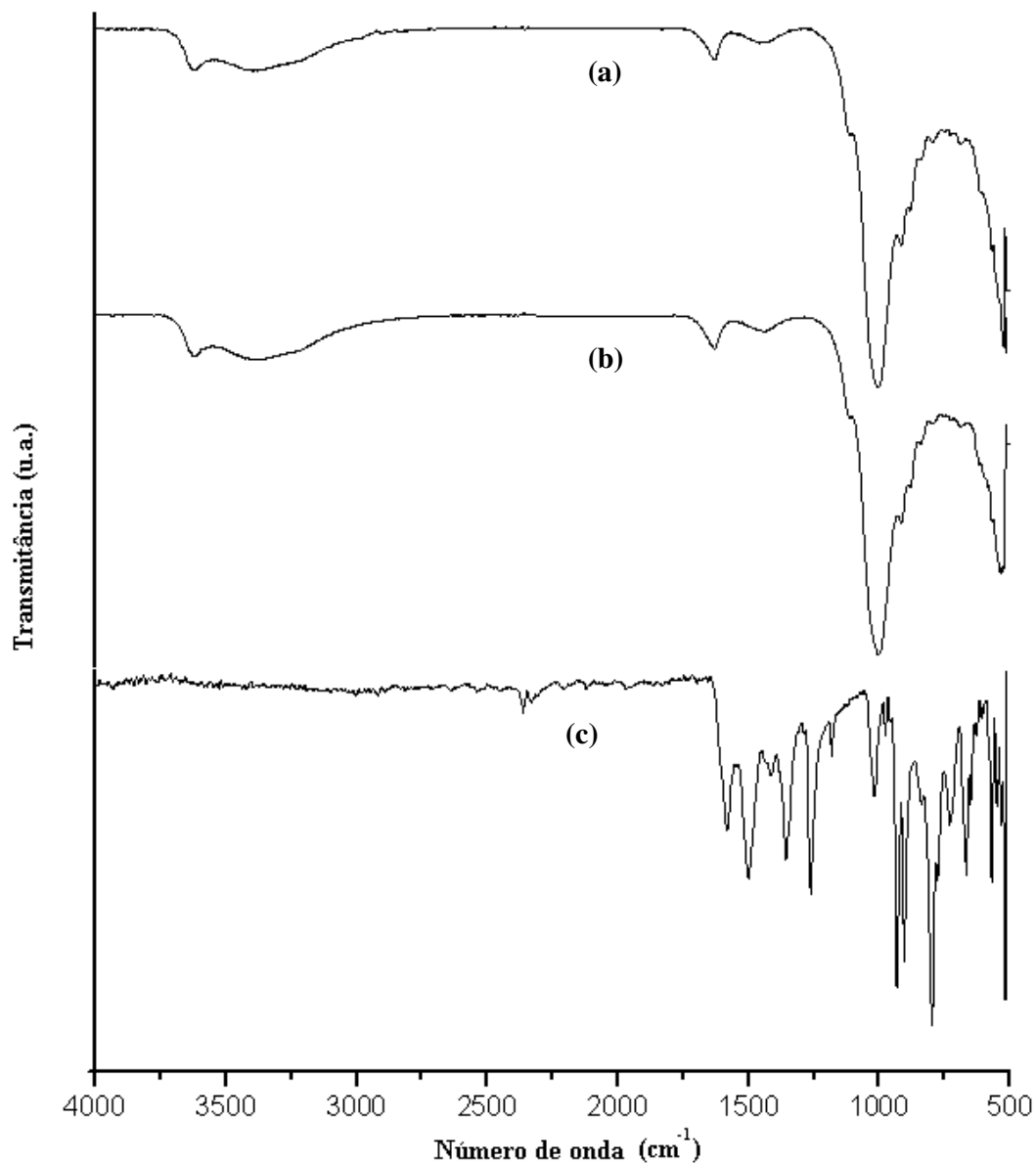


Figura 56. Espectro de FTIR-ATR para (a) K10; (b) K10-Mo e (c) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.

Neste trabalho os espectros de infravermelho da argila K10 e da argila imobilizada com molibdênio (K10-Mo) apresentaram bandas padrão similares. Nenhuma das bandas devido ao complexo livre $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ da Figura 56c foi encontrada no espectro da K10-Mo. Provavelmente, a baixa concentração do complexo na argila, determinada por ICP-OES, não tenha sido suficiente para ser detectada no espectro de infravermelho. A concentração dos complexos acetilacetonato imobilizados em superfícies depende da geometria do complexo. Por exemplo, a geometria planar do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ permite fácil cobertura em multicamadas, enquanto complexos

coordenativamente saturados como $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ são estericamente impedidos de se aproximar da superfície do suporte.¹¹² Esta é provavelmente a razão porque a concentração de Mo encontrada neste trabalho foi baixa.

Outra informação importante, conforme Baltes e colaboradores¹¹², é que a adsorção de complexos com ligantes acetilacetato na superfície da argila pode ocorrer por meio de dois caminhos distintos: (1) por ligação de hidrogênio entre um ligante acetilacetato e as hidroxilas da superfície da argila e (2) por mecanismo de troca de ligante, com formação de uma ligação covalente entre o metal e o oxigênio do suporte e perda de um ligante como acetilacetona (Hacac). Estudos com complexos de acetilacetato de Cu(II) ¹⁰⁹ e acetilacetato de vanadila(IV)⁶² diretamente imobilizados em argila montmorilonita K10 mostraram que a imobilização ocorreu principalmente através de ligação covalente entre o metal e os grupos hidroxila da superfície da argila via mecanismo de troca de ligante. Nestes estudos, não foi detectado no espectro de infravermelho o aumento esperado na intensidade da banda na região de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ devido à interação dos grupos hidroxila em ligação de hidrogênio.^{62, 109}

No caso do estudo da interação do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ com sílica, realizado por Baltes e colaboradores¹¹², o espectro do suporte após modificação com o complexo em fase líquida, mostrou uma banda larga entre $3600\text{ e }3200\text{ cm}^{-1}$ e a permanência da maioria dos grupos silanóis não reagidos, o que confirma que a adsorção do complexo ocorreu por ligação de hidrogênio.

Conforme pode ser observado na Figura 56, não houve nenhuma modificação nos espectros de infravermelho da K10 e K10-Mo, como já mencionado anteriormente, portanto não é possível propor até aqui um mecanismo usando esta técnica.

A Figura 57 mostra as curvas obtidas na análise termogravimétrica da argila K10 e da argila imobilizada com Mo (K10-Mo). As curvas termogravimétricas, tanto para a K10 como para a K10-Mo, exibem o mesmo perfil de perda de massa com o aumento da temperatura. A primeira perda, abaixo de $150\text{ }^\circ\text{C}$ é devido a moléculas de água fisisorvidas fracamente ligadas ao suporte, sendo que foi de 13,6% para ambas as argilas. A perda de massa acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionada à perda de hidroxilas estruturais.¹¹³

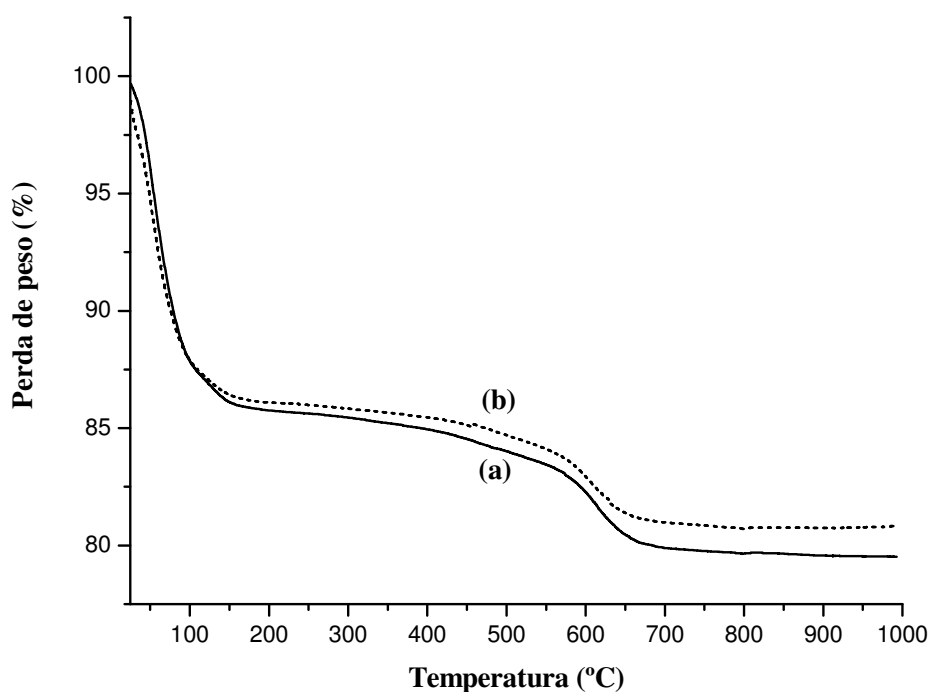


Figura 57. Curvas da análise termogravimétrica para (a) K10 e (b) K10–Mo.

Os espectros de UV-Vis com reflectância difusa (UV-Vis-DRS) da K10, K10-Mo e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ são apresentados na Figura 58. O espectro da Figura 55c mostra uma banda larga, característica da argila K10, centrada em 259 nm. Esta banda é atribuída a $(\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}, \text{OH}^- \text{ ou } \text{OH}_2)$ banda de transferência de carga para o ferro presente na camada octaédrica da argila K10.¹¹⁴⁻¹¹⁶ As unidades estruturais básicas das camadas de silicato tetraédrico na estrutura da argila não absorvem luz na faixa de 200-800 nm.¹¹⁵ O espectro eletrônico de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ da Figura 58a mostra também uma forte absorção com o máximo em 259 nm e uma banda de absorção em torno de 300-400 nm, que foram atribuídos à transferência de carga em $\text{Mo}=\text{O}^{117}$ e também devido à transferência de carga ligante-metal (LMCT) de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+} (\text{d}^0)$, em simetria octaédrica.¹¹⁸⁻¹²⁰ Como mencionado anteriormente, a baixa concentração de Mo imobilizado na argila K10 (0,9% em massa) não permita a visualização das bandas do complexo imobilizado na argila. Portanto, o espectro da argila imobilizado com Mo (K10-Mo, Figura 58b) tem o mesmo perfil que o da argila K10.

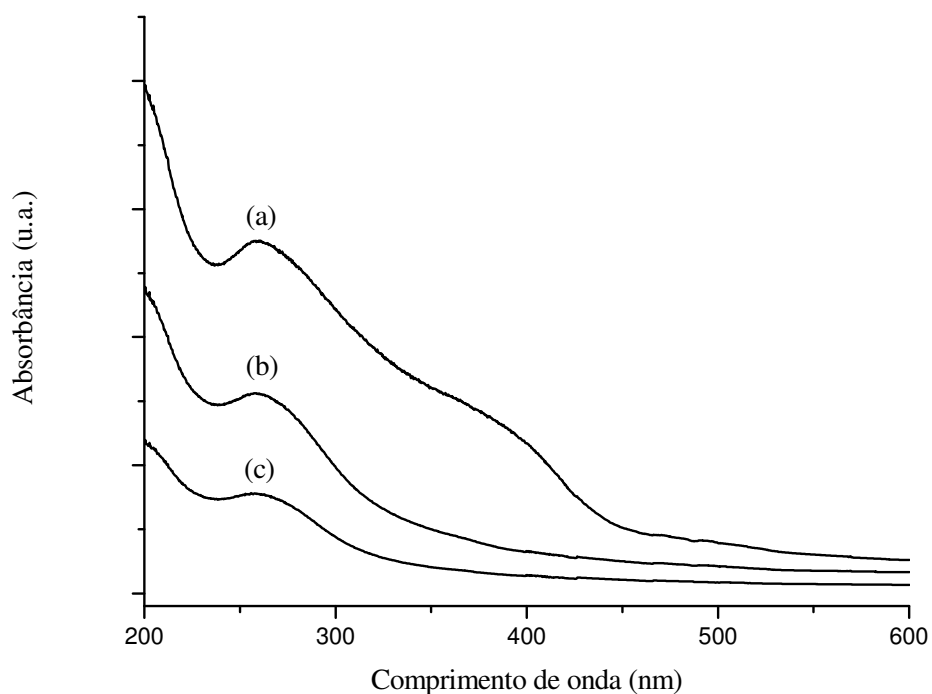


Figura 58. Espectro de UV-Vis com reflectância difusa (UV-Vis-DRS) para (a) $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$; (b) K10–Mo e (c) K10.

5.3.2. Caracterização da argila imobilizada com complexo de Ti(IV)

A quantidade de titânio impregnada na argila foi de $4,4 \pm 0,14\%$ m/m, determinada por análise de ICP-OES. Na análise de difração de raios-X (DRX) o difratograma da argila imobilizada com $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$, K10-Ti, apresentou comportamento semelhante ao difratograma da K10-Mo (Figura 53b), ou seja, não houve modificação no espaçamento basal da argila ($9,9 \text{ \AA}$), já comentado no item 5.3.1 (Figura 53).

Os valores da área superficial específica (A_{BET}), volume total e diâmetro médio dos poros são mostrados na Tabela XVIII. Os valores obtidos para a argila imobilizada com o complexo de Ti(IV) também apresentaram o mesmo comportamento dos obtidos para a imobilização com complexo de Mo(VI), ou seja, decréscimo da área e volume total do poro de 65 para $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $0,073$ para $0,042 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. O aumento do diâmetro do poro também foi observado de 58 para 68 \AA .

Tabela XVIII. Área superficial específica (A_{BET}), volume do poro ($V_{poro_{BJH}}$) e diâmetro do poro ($D_{poro_{BJH}}$) da argila (K10) e argila imobilizada (K10-Ti).

Composto	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V_{poro_{BJH}}$ ($cm^3 g^{-1}$)	$D_{poro_{BJH}}$ (Å)
K10	65	0,073	58
K10-Ti	48	0,042	68

A Figura 59 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e o espectro obtido por EDS da montmorilonita, após a imobilização com o complexo metálico de Ti(IV). Pode ser observado nas imagens BSE uma porção com tons de cinza e tons mais claros. O espectro de EDS, da determinação da composição qualitativa desta porção, indicou a presença de titânio na argila imobilizada e o resultado da determinação semiquantitativa de titânio desta mesma porção, por análise de EDS, foi de 5,43% (m/m).

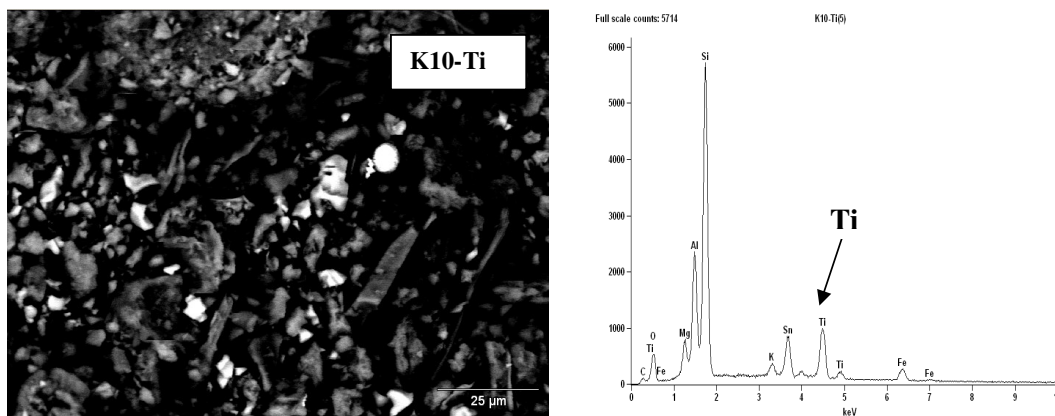


Figura 59. Micrografia (1000 X) obtida por MEV e espectro de EDS da argila imobilizada K10-Ti.

Os espectros de FTIR-ATR da K10, K10-Ti e $[TiO(acac)_2]$ são apresentados na Figura 60. O espectro da K10 (Figura 60a) mostra as bandas características da argila, conforme já apresentadas e discutidas na Figura 56a. No espectro de infravermelho da argila imobilizada com titânio, K10-Ti, da Figura 60b, observa-se um decréscimo da banda larga próxima a 3400 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento H-O-H de

moléculas de água fisissorvidas entre as camadas da argila.^{109, 110} Isto indica a perda destas moléculas de água com a imobilização do complexo de Ti(IV) na argila, ao contrário da observação feita com o complexo de Mo(VI) onde estas moléculas permaneceram mesmo após a imobilização do complexo no suporte (Figura 53b). Também pode ser observado na figura 60b, bandas muito fracas do complexo livre [TiO(acac)₂] na região de 1300 a 1700 cm⁻¹, indicando a imobilização do complexo na argila. A banda a 1557 cm⁻¹ é atribuída a vibração fora do plano do C-H do ligante acac.¹¹² Este comportamento não foi verificado na imobilização do complexo acetilacetato de Mo(VI) na argila (Figura 56b), já comentado anteriormente. A observação destas bandas foi possível aqui, pois a concentração de Ti na argila, determinada por ICP-OES (4,4% m/m) foi maior que a concentração de Mo (0,9%). Segundo estudos realizados por Baltes e colaboradores,¹¹² podemos propor que ocorreu uma ligação por mecanismo de troca de ligante, com formação de uma ligação covalente entre o Ti e o oxigênio da argila e perda de um ligante acetilacetona. Portanto, no espectro de infravermelho não foi detectado a banda larga na região de 3000-3500 cm⁻¹, característica da interação dos grupos hidroxila em ligação de hidrogênio.

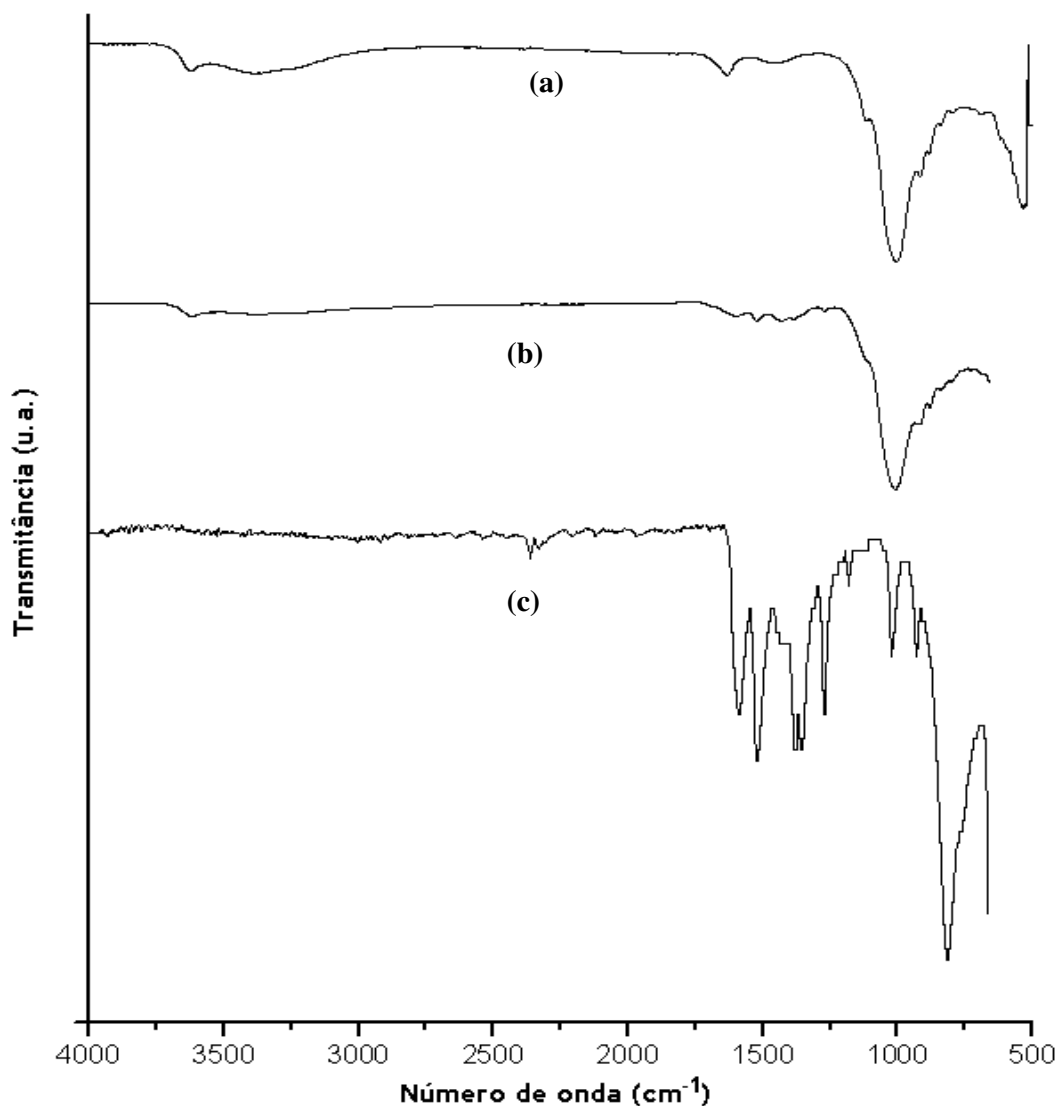


Figura 60. Espectro de FTIR-ATR para (a) K10; (b) K10-Ti e (c) [TiO(acac)₂].

A Figura 61 mostra as curvas obtidas na análise termogravimétrica da argila K10 e da argila imobilizada com Ti (K10-Ti). A argila K10-Ti não exibiu o mesmo comportamento de perda de massa com o aumento da temperatura que a argila K10, portanto as curvas termogravimétricas mostraram perfis diferentes, ao contrário do comportamento observado para a argila imobilizada K10-Mo da Figura 57. A primeira perda de massa abaixo de 150 °C, devido a moléculas de água fisisorvidas fracamente ligadas ao suporte, mostrada na Figura 61a foi de 8,4%, menor do que na K10 (13,6%). Este resultado está de acordo com o resultado obtido no espectro de FTIR, onde houve uma redução da banda de estiramento H-O-H após a imobilização do complexo de Ti na argila (Figura 60b).

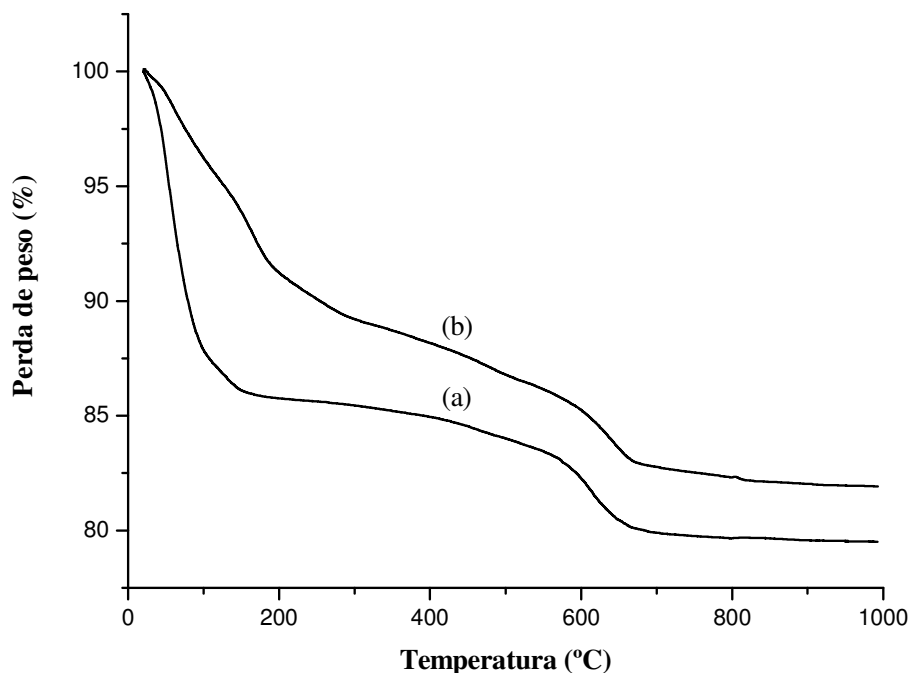


Figura 61. Curvas da análise termogravimétrica para (a) K10 e (b) K10-Ti.

Os espectros de UV-Vis com reflectância difusa (UV-Vis-DRS) da K10, K10-Ti e $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ são apresentados na Figura 62. O espectro da Figura 62c mostra uma banda larga, característica da argila K10, já comentada na Figura 58c. O espectro eletrônico de $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ da Figura 62a mostra uma forte e larga banda de absorção centrada em 350 nm atribuída à transição de elétron de O_{2p} para Ti_{3d} , correspondente a transição da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 .^{121, 122} A Figura 62b mostra um deslocamento para maior comprimento de onda na banda da K10-Ti em relação a K10. Isto sugere a presença do complexo metálico imobilizado na argila.

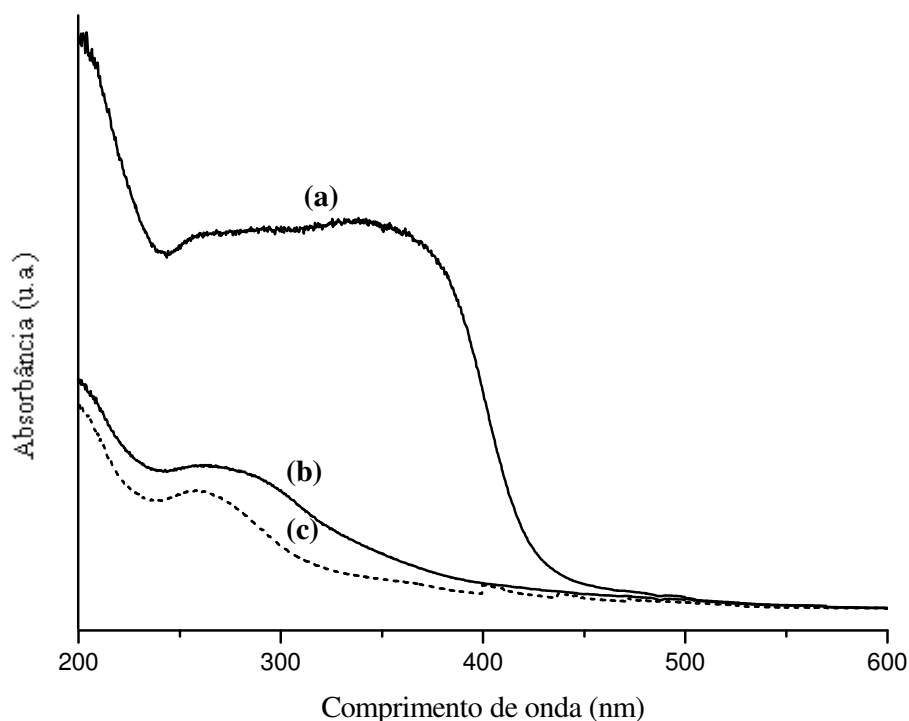


Figura 62. Espectro de UV-Vis com reflectância difusa (UV-Vis-DRS) para (a) $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$; (b) K10-Ti e (c) K10.

5.4. Catálise heterogênea

Os sistemas catalíticos heterogêneos estudados para epoxidação dos óleos de soja e de mamona foram a argila montmorilonita K10 imobilizada com $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, K10-Mo/TBHP e a argila imobilizada com $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$, K10-Ti/TBHP.

Nas reações de epoxidação dos óleos vegetais usando como catalisador a argila K10, não foram observados produtos epoxidados, mesmo aumentando o tempo, temperatura e excesso de oxidante. Nas reações com o Mo suportado na argila (K10-Mo) na temperatura de refluxo do tolueno (110 °C) e TBHP em excesso, mais uma vez não foram observados produtos epoxidados. A exigência de condições reacionais mais brandas, como temperaturas mais baixas, nas reações de epoxidação com sistemas catalíticos heterogêneos, também foi observada na epoxidação do óleo de mamona empregando como catalisador heterogêneo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ imobilizado em argila montmorilonita K10.³⁵

Outras temperaturas de reação foram estudadas para este sistema catalítico, como temperatura ambiente e 50 °C, não obtendo conversão das ligações duplas, sendo observado por RMN de ^1H o mesmo espectro do material de partida. Portanto, foi estabelecido o estudo da atividade catalítica para o sistema heterogêneo K10-Mo/TBHP a 80 °C, temperatura que apresentou resultados para produtos epoxidados.

5.4.1. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP

Os resultados obtidos para a epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico heterogêneo, K10-Mo/TBHP, a 80 °C são mostrados na Tabela XIX. Observa-se que, mesmo com tempos reacionais maiores, 48 horas de reação, os resultados encontrados para a catálise heterogênea foram inferiores aos da catálise homogênea (Tabela XIII). Nas reações 6 e 8 foram usados excesso de oxidante em relação ao número de duplas do óleo, 2:1 e nas reações 7 e 9 esta proporção foi de 4:1. Observa-se que com o excesso de oxidante 2:1 a conversão da reação com 16 horas aumentou (reações 4 e 6), mantendo a seletividade. Para um tempo de 24 horas (reações 8 e 9), o excesso de oxidante 4:1, aumentou significativamente a conversão da reação e o grau de epoxidação. Embora as reações com excesso de oxidante tenham apresentado conversões altas, foi observada a presença de produtos hidroxilados. Estes produtos foram possivelmente originados pela abertura do anel oxirânico e foram evidenciados pela presença das ressonâncias de hidrogênios na região de 3,2 a 4,0 ppm no espectro de RMN de ^1H . Por este motivo o grau de epoxidação e a seletividade das reações não aumentaram proporcionalmente.

A formação de diepóxidos para o óleo de soja foi observada em todos os tempos de reação evidenciados pelas ressonâncias dos grupos epóxidos em 2,9 e 3,1 ppm no espectro de RMN de ^1H .⁸⁹

O melhor resultado para a epoxidação do óleo de soja com este sistema catalítico foi obtido com 24 horas de reação usando excesso de oxidante, razão molar TBHP: número de ligações duplas do óleo 4:1 (Tabela XIX, reação 9). Esta reação, conseqüentemente, também apresentou o maior valor de TON da série de experimentos.

Tabela XIX. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP^a.

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	2	23,3 ± 0,3	7,1 ± 0,3	30,5	2,0	1,0
2	4	28,2 ± 0,5	10,8 ± 0,6	38,3	3,0	0,75
3	8	39,1 ± 0,6	8,2 ± 0,5	21,0	2,3	0,29
4	16	46,7 ± 0,7	11,1 ± 0,6	23,8	3,1	0,19
5	48	50,2 ± 0,6	16,3 ± 0,4	32,5	4,6	0,09
6	16 ^d	60,4 ± 1,1	15,2 ± 0,9	25,2	4,2	0,27
7	16 ^e	80,5 ± 1,1	25,1 ± 1,1	31,2	7,0	0,44
8	24 ^d	65,0 ± 0,6	16,1 ± 0,6	24,8	4,5	0,19
9	24 ^e	99,0 ± 1,2	38,3 ± 0,4	38,7	10,7	0,45

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente a 80 °C e razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

^d Razão molar TBHP: número de duplas do óleo 2:1 e ^e 4:1.

Zarth¹²³ em seu estudo sobre a epoxidação do óleo de soja usando como catalisador heterogêneo [VO(acac)₂] imobilizado na argila celadonita obteve 44% de conversão, 15% de epoxidação e 34% de seletividade trabalhando com uma razão molar TBHP:número de duplas do óleo:catalisador 100:100:1, refluxo de tolueno e 3 horas de reação. Para a temperatura de 80 °C e mantendo as demais condições, os resultados aqui obtidos com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP para 2 e 4 horas de reação foram um pouco inferiores (Tabela XIX).

5.4.2. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP

Os resultados obtidos para a epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico heterogêneo, K10-Mo/TBHP, a 80 °C são mostrados na Tabela XX. Para a epoxidação do óleo de mamona com apenas 4 horas de reação e um excesso de oxidante 2:1 (razão molar TBHP:número de ligações duplas do óleo), foi obtido o melhor resultado de seletividade e os maiores valores de TON e TOF (reação 2), por outro lado,

a melhor conversão das ligações duplas do óleo ocorreu com 24 horas de reação e excesso de oxidante 4:1 (reação 7).

Tabela XX. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP^a.

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	4 ^d	43,0 ± 0,3	15,8 ± 0,5	36,7	4,5	1,1
2	4 ^e	82,4 ± 1,1	64,0 ± 0,7	77,7	18,3	4,6
3	4 ^f	81,9 ± 1,0	61,4 ± 1,4	75,0	17,6	4,4
4	16 ^e	80,1 ± 0,6	57,3 ± 1,8	71,5	16,4	1,0
5	16 ^f	85,7 ± 0,7	60,7 ± 1,1	70,8	17,4	1,1
6	24 ^e	80,0 ± 0,8	52,0 ± 0,7	65,0	14,9	0,62
7	24 ^f	99,3 ± 0,9	58,1 ± 0,6	58,5	16,6	0,69

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente a 80 °C e razão molar número de duplas do óleo: catalisador 100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

^d Razão molar TBHP: número de duplas do óleo 1:1, ^e 2:1 e ^f 4:1.

O catalisador heterogêneo de MoO₂(acac)₂ suportado em sílica modificado com imidazol [MoO₂(acac)-SiIm], foi investigado por Tangestaninejad e colaboradores⁴⁶ na epoxidação de alquenos com TBHP usando 1,2-dicloroetano como solvente. Os melhores resultados encontrados foram para a epoxidação do ciclohexeno e do cicloocteno, ambas as reações com 96% de conversão, 100% de seletividade e TOF de 16 h⁻¹ para um tempo de 1,5 horas. Para os alquenos lineares, 1-hexeno, 1-octeno e 1-dodeceno, foram necessários tempos maiores de reação para a obtenção de melhores conversões, todas com 100% de seletividade em produtos epoxidados. Portanto, conseqüentemente, os valores de TOF para estes substratos foram bem menores do que os encontrados para os substratos cíclicos, sendo para o 1-hexeno necessários 4 horas de reação com TOF de 5,6 h⁻¹ e para o 1-octeno e 1-dodeceno necessários 14 e 21 horas com TOF de 1,57 e 1,07 h⁻¹, respectivamente.

Os valores encontrados neste trabalho para o complexo de MoO₂(acac)₂ imobilizado diretamente na argila K10 (K10-Mo), foram para as reações de epoxidação de óleos vegetais. Portanto, se comparados aos resultados encontrados na literatura para

sistemas heterogêneos com complexos de Mo(VI) usando outros substratos insaturados, como o sistema comentado anteriormente, estes valores aproximam-se mais dos encontrados para os substratos insaturados lineares de cadeia longa.

5.4.3. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico K10-Ti/TBHP

Nas reações de epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico heterogêneo K10-Ti/TBHP, testou-se várias condições de reação, variando as proporções dos reagentes, temperatura e tempo de reação. Para nenhuma das condições aqui testadas houve reação com formação de produtos epoxidados. Isto sugere uma perda da atividade catalítica do complexo de Ti(IV) para este substrato, após ter sido imobilizado na argila.

5.4.4. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Ti/TBHP

Para esta reação, foram utilizadas as mesmas condições da reação 5 da Tabela XIV onde foram obtidos os melhores resultados para a catálise homogênea com o complexo de Mo(VI), e um tempo maior de reação com menor temperatura. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela XXI.

Tabela XXI. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Ti/TBHP^a

Reação	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1 ^d	20,8 ± 0,7	7,0 ± 0,3	33,7	2,0	0,5
2 ^e	34,6 ± 1,0	9,9 ± 0,3	28,7	3,8	0,2

^a Razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 200:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

^d 4 horas de reação a 110 °C.

^e 24 horas de reação a 80 °C.

Conforme os resultados obtidos na Tabela XXI se observa que o sistema heterogêneo K10-Ti/TBHP apresentou atividade catalítica para as reações de epoxidação do óleo de mamona, ao contrário do comportamento apresentado por este sistema para as reações de epoxidação do óleo de soja, conforme já comentado no item 5.4.3.

Resultados da epoxidação da mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) obtida do óleo de mamona, comparados com o óleo de soja, tem sido estudados na literatura.⁵⁴ Na epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de mamona com sílica contendo titânio como catalisador e TBHP foi obtida uma seletividade para monoepóxidos maior do que 98% após 24 horas. No mesmo estudo, a atividade catalítica na epoxidação da mistura dos ésteres metílicos do óleo de soja foi menor, e a seletividade para diepóxidos após 24 horas foi de 56% com catalisador de Ti-MCM-41.⁵⁴ A melhor reatividade para o óleo de mamona é atribuída ao grupo hidroxila presente, que confere uma alta polaridade à molécula e uma maior interação com a superfície catalítica, facilitando a transferência do oxigênio do oxidante para o substrato e, neste caso, acentuando a atividade do catalisador.⁵⁴ Conforme já mostrado na Figura 21, na epoxidação do geraniol a seletividade da ligação dupla, próxima à hidroxila, para produto epoxidado é de 98% (2,3-epoxigeraniol), enquanto que na outra ligação dupla, este resultado é muito baixo (6,7-epoxigeraniol).⁶² Portanto observamos aqui um comportamento similar na epoxidação do óleo de mamona, um óleo hidroxilado, em comparação ao óleo de soja, como comentado anteriormente.

Apesar de este sistema heterogêneo ter apresentado atividade para as reações de epoxidação do óleo de mamona, esta foi bem menor que a apresentada com o sistema homogêneo, nas mesmas condições de reação. Isto indica o decréscimo da atividade catalítica do complexo de Ti(IV), aqui utilizado, quando é imobilizado na argila.

Na Tabela XXII estão os melhores resultados obtidos neste trabalho com os sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos para as reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona.

Tabela XXII. Comparação dos sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos nas reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona.

Catalisador	Óleo	Conversão (%)	Seletividade (%)	Condições		
				T ^a (°C)	t ^b (h)	Razão molar TBHP/ óleo
[MoO ₂ (acac) ₂]	soja	70,1	77,2	110	2	1:1
K10-Mo	soja	23,3	30,5	80	2	1:1
K10-Mo	soja	99,0	38,7	80	24	4:1
[MoO ₂ (acac) ₂]	mamona	99,3	81,3	110	4	2:1
K10-Mo	mamona	82,4	77,7	80	4	2:1
[TiO(acac) ₂]	soja	39,7	36,1	110	2	1:1
[TiO(acac) ₂]	mamona	73,2	74,9	110	4	2:1
K10-Ti	soja	nd ^c	nd	80 e 110	24	1:1; 2:1; 4:1
K10-Ti	mamona	20,8	33,7	110	4	2:1
K10-Ti	mamona	34,6	28,7	80	24	2:1

^a Temperatura; ^b tempo; ^c não detectado.

Na literatura, são encontrados trabalhos referentes à epoxidação de óleos vegetais e seus ésteres metílicos com catalisadores de Ti(IV) heterogeneizados em suportes sólidos. Na Tabela XXIII, encontram-se alguns destes resultados obtidos por estes trabalhos e os aqui obtidos na catálise homogênea e heterogênea com o complexo de Ti(IV). Pode se destacar o resultado obtido para a epoxidação do óleo de mamona com o catalisador homogêneo de Ti(IV), pois com apenas 4 horas de reação foram obtidos bons resultados para a conversão (73,2%) e seletividade (74,9%), enquanto os demais resultados obtidos foram todos com 24 horas de reação.

Tabela XXIII. Resultados das reações de epoxidação de substratos graxos com catalisadores de Ti(IV).

Catalisador	Substrato	C (%) ^a	S (%) ^b	Referência
Ti-MCM-41	mistura de ésteres metílicos do óleo de soja	90	56 ^c	54 ^d
Ti-MCM-41	mistura de ésteres metílicos do óleo de mamona	97	98 ^e	54 ^d
Ti-MCM-41	mistura de ésteres metílicos do óleo de girassol rico em ácido oleico	98	85 ^e	53 ^{d, f}
Ti-MCM-41	linoleato de metila	94	28 ^e (72) ^c	55 ^g
Ti-SiO ₂	linoleato de metila	61	61 ^e (39) ^c	55 ^g
Ti-SiO ₂	óleo de soja	89,2	81,8 ^c	51 ^h
Ti-MCM-41	oleato de metila	61,0	94,1 ^e	52 ⁱ
[TiO(acac) ₂]	óleo de soja	45,3	23,2 ^e	este trabalho ^j
[TiO(acac) ₂]	óleo de mamona	73,2	74,9 ^e	este trabalho ^k
K10-Ti	óleo de mamona	34,6	28,7 ^e	este trabalho ^l

^a Conversão; ^b seletividade; ^c seletividade para diepóxidos; ^d condições da reação: razão molar TBHP: substrato 1,33, substrato: catalisador 230, solvente: acetato de etila, 90 °C, 24 h.; ^e seletividade para monoepóxidos; ^f razão molar substrato: catalisador 160; ^g solvente: acetato de etila, 90 °C, 24 h, razão molar TBHP:substrato 1,4; ^h solvente: *tert*-butanol, razão molar H₂O₂:ligações duplas 1,1:1, 90 °C, 54 h; ⁱ solvente: tolueno, 24 h, 70 °C; ^j solvente: acetato de etila, 90 °C, 24 h, razão molar TBHP:número de duplas do óleo:catalisador 100:100:1; ^k solvente: tolueno, 110 °C, 4 h, razão molar TBHP:número de duplas do óleo:catalisador 200:100:1; ^l solvente: tolueno, 80 °C, 24 h, razão molar TBHP:número de duplas do óleo:catalisador 200:100:1.

5.5. Reutilização dos catalisadores

O reuso de catalisadores suportados é um dos mais importantes benefícios da catálise heterogênea, pois os complexos de metais de transição são, muitas vezes, caros ou de difícil preparação.⁴⁶ Neste sentido foram realizadas reações com a reutilização do catalisador suportado, após este ter sido lavado com tolueno e seco.

5.5.1. Reutilização do catalisador K10-Mo

A reutilização do catalisador K10-Mo foi avaliada através da repetição da reação de epoxidação com o mesmo catalisador cinco vezes consecutivas para o óleo de soja (Tabela XXIV e Figura 63). As condições de reação foram 24 horas e razão molar oxidante: substrato: catalisador 400:100:1. A reutilização do catalisador foi estudada sempre com a mesma quantidade de catalisador. No segundo uso do catalisador (K10-Mo1) foi observado um decréscimo na conversão das ligações duplas, mas a epoxidação e a seletividade aumentaram e permaneceram quase constantes até o quinto uso do catalisador, onde foram obtidos os maiores valores de TON e TOF.

Tabela XXIV. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP reutilizado.^a

Catalisador	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
K10-Mo	99,0 ± 1,2	38,3 ± 0,4	38,7	10,7	0,45
K10-Mo1	84,4 ± 1,0	64,3 ± 1,0	76,2	18,0	0,75
K10-Mo2	74,1 ± 0,8	58,7 ± 1,0	79,3	16,4	0,68
K10-Mo3	81,7 ± 2,0	56,8 ± 1,5	69,5	15,9	0,66
K10-Mo4	90,6 ± 2,3	68,2 ± 1,7	75,6	19,1	0,80

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente a 80 °C, 24 h e razão molar TBHP:número de duplas do óleo: catalisador 400:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

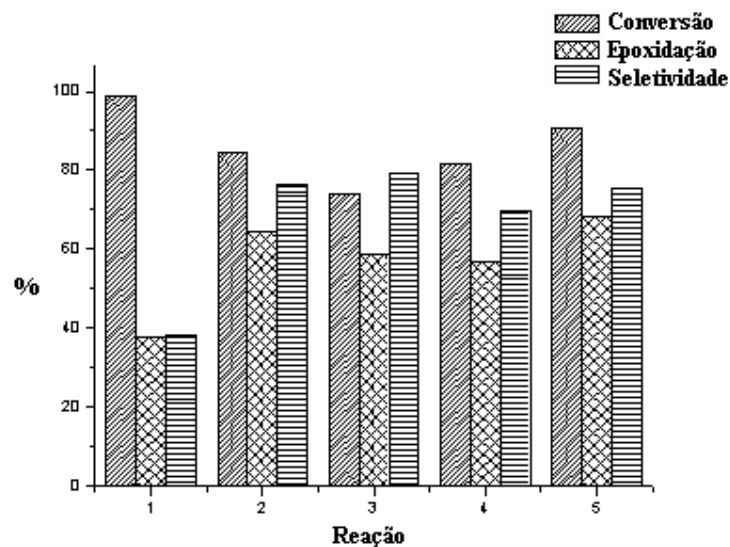


Figura 63. Resultados da reutilização do sistema catalítico K10-Mo/TBHP para a epoxidação do óleo de soja. Razão molar oxidante:substrato:catalisador 400:100:1, 24 h a 80 °C em tolueno.

As reações de reutilização do catalisador K10-Mo/TBHP para as reações de epoxidação do óleo de mamona foram conduzidas nas mesmas condições de reutilização deste catalisador para as reações do óleo de soja. Para o óleo de mamona os resultados de conversão obtidos foram 100% para todos os testes de reuso do catalisador. Entretanto a epoxidação e a seletividade tiveram um leve aumento (Tabela XXV e Figura 64). O catalisador foi mais ativo na última reutilização (K10-Mo3) apresentando os maiores valores para a TON e TOF.

Tabela XXV. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Mo/TBHP reutilizado^a.

Catalisador	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
K10-Mo	99,3 ± 0,9	58,1 ± 0,6	58,5	16,6	0,69
K10-Mo1	99,7 ± 1,8	64,4 ± 1,0	64,5	18,4	0,77
K10-Mo2	100,0 ± 2,0	62,7 ± 1,5	62,7	17,9	0,75
K10-Mo3	100,0 ± 1,0	75,1 ± 1,7	75,1	21,5	0,90

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente a 80 °C, 24 h e razão molar TBHP:número de duplas do óleo: catalisador 400:100:1. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

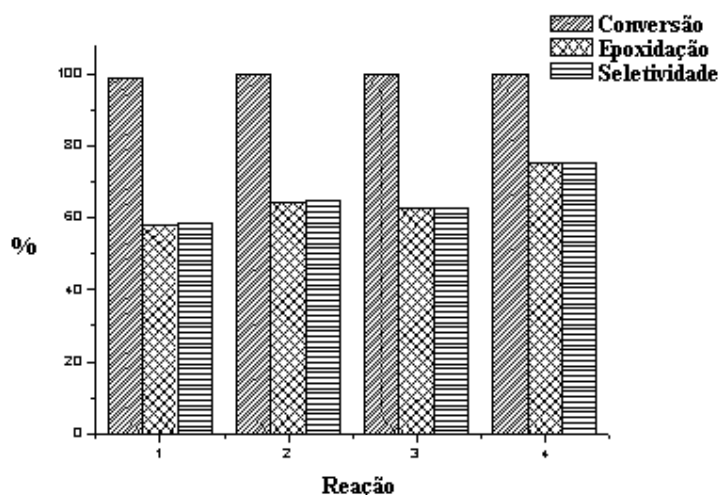


Figura 64. Resultados da reutilização do sistema catalítico K10-Mo/TBHP para a epoxidação do óleo de mamona. Razão molar oxidante:substrato:catalisador 400:100:1, 24 h a 80 °C em tolueno.

O reuso do catalisador heterogêneo K10-Mo demonstrou um aumento em sua atividade catalítica. Isto sugere que a superfície do catalisador tenha sido ativada durante as reações anteriores e a ausência de lixiviação do molibdênio. O aumento inicial observado na atividade catalítica pode ser devido a perda de moléculas de água presas na argila por ligação de hidrogênio, aumentando o acesso dos substratos nos sítios ativos.⁹⁴ Isto está de acordo com os resultados obtidos por FT-IR e análise

termogravimétrica (Figuras 65 e 66, respectivamente). Os espectros de FT-IR obtidos para a K10, K10-Mo, K10-Mo1 (usada uma vez) e K10-Mo5 (usada 5 vezes) estão mostrados na Figura 65. A região entre 3100 e 3750 cm^{-1} mostra uma banda larga atribuída às moléculas de água adsorvidas. Esta banda decresce com o aumento do reuso do catalisador, indicando a perda de água fisissorvida nos espaços da estrutura do catalisador. Comportamento semelhante é observado através da análise termogravimétrica (Figura 66), onde a primeira perda de peso abaixo de 150 $^{\circ}\text{C}$ é devido a moléculas de água fisissorvidas fracamente ligadas ao suporte. Como é mostrado, K10 (Figura 66a) e K10-Mo (Figura 66b) exibiram uma perda de água de 13,6% abaixo de 150 $^{\circ}\text{C}$. Entretanto, K10-Mo1 e K10-Mo5 exibiram 7,3 e 5,3%, respectivamente, no mesmo intervalo de temperatura. Portanto, a K10-Mo é menos seletiva do que o catalisador reutilizado, pois a existência do $-\text{OH}$ pode acelerar a abertura do anel oxirânico.¹²⁴

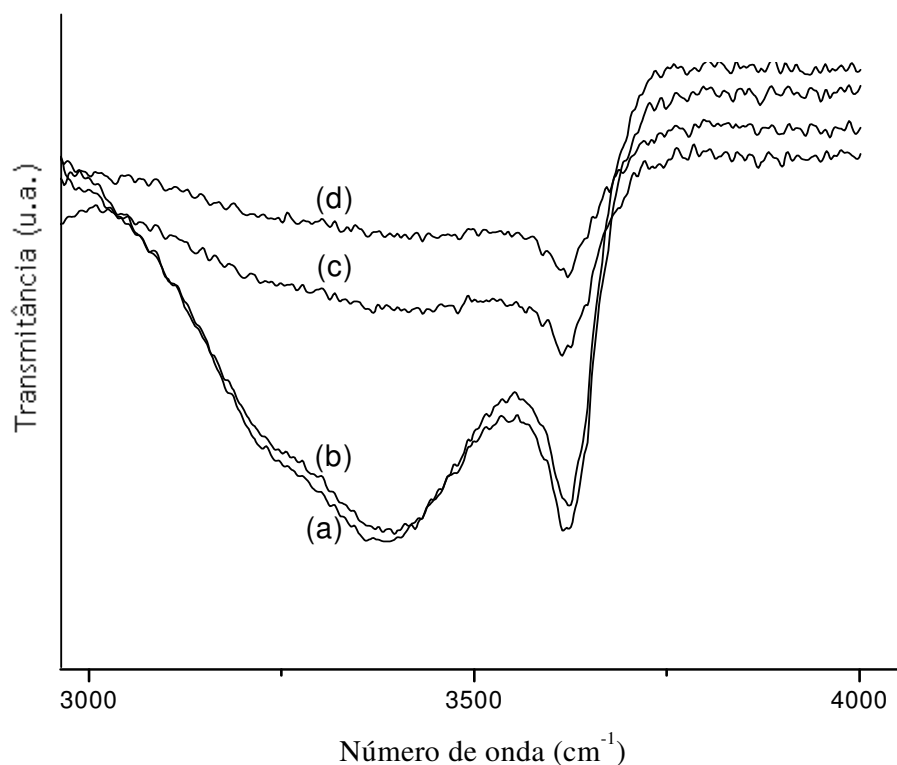


Figura 65. Espectros de FT-IR-ATR para (a) K10; (b) K10-Mo; (c) K10-Mo1 e (d) K10-Mo5.

As curvas de TGA da K10-Mo1 (Figura 66c) e K10-Mo5 (Figura 66d) também exibem uma forte perda de massa, que começa a aproximadamente 250 °C. Isto sugere a presença de substâncias adsorvidas no catalisador, apesar do mesmo ter sido lavado com solventes orgânicos (polar e não-polar) após o reuso. Nesta temperatura pode ocorrer a decomposição e carbonização de óleo adsorvido.^{125, 126}

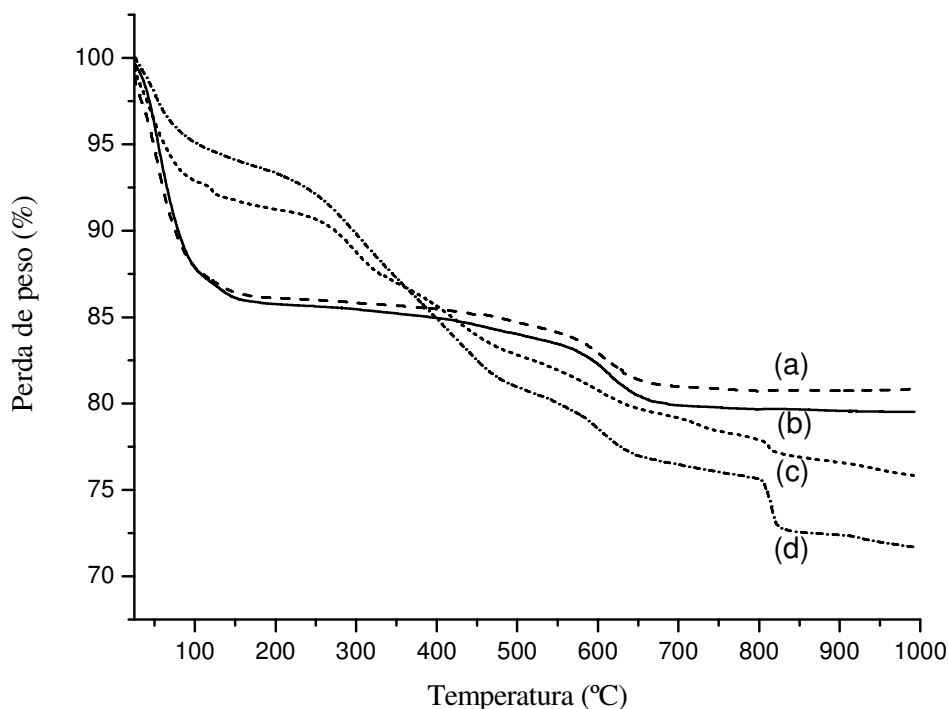


Figura 66. Curvas da análise termogravimétrica para (a) K10; (b) K10-Mo; (c) K10-Mo1 e (d) K10-Mo5.

Nas análises de MEV-EDS da K10-Mo após o último reuso (Figura 67) foi observado uma distribuição mais uniforme do metal na superfície do catalisador, em comparação com a micrografia mostrada na Figura 55b para a K10-Mo, na qual existem grandes depósitos do metal na superfície. Esta mudança na distribuição do metal na superfície do catalisador, junto com a perda de água, pode ter contribuído para o aumento da sua atividade catalítica durante o reuso. Os dados de EDS da K10-Mo5 mostraram a presença de Mo, o que também sustenta o aumento da atividade catalítica e a ausência de lixiviação do metal.

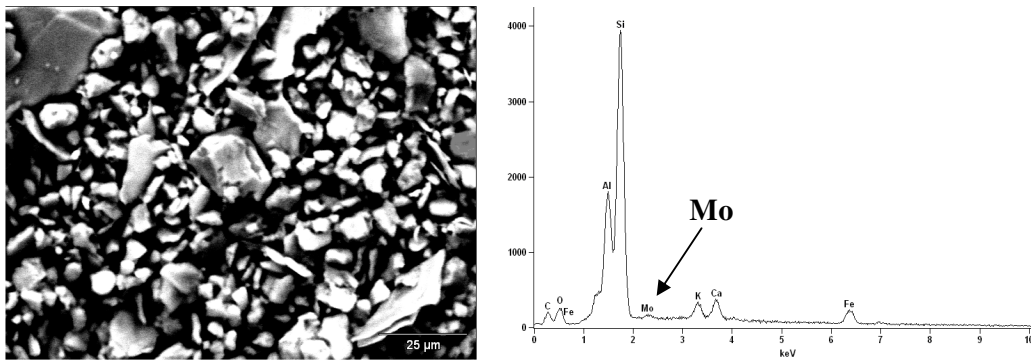


Figura 67. Micrografia (1000 X) obtida por MEV e espectro de EDS da argila imobilizada K10–Mo5.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, revelaram a presença de multilamelas da argila em todas as estruturas (Figura 68). A imagem de MET da K10-Mo (Figura 68b) mostrou regiões mais escuras com mais baixa dispersão, comparadas com a imagem da K10-Mo1 (Figura 68c).

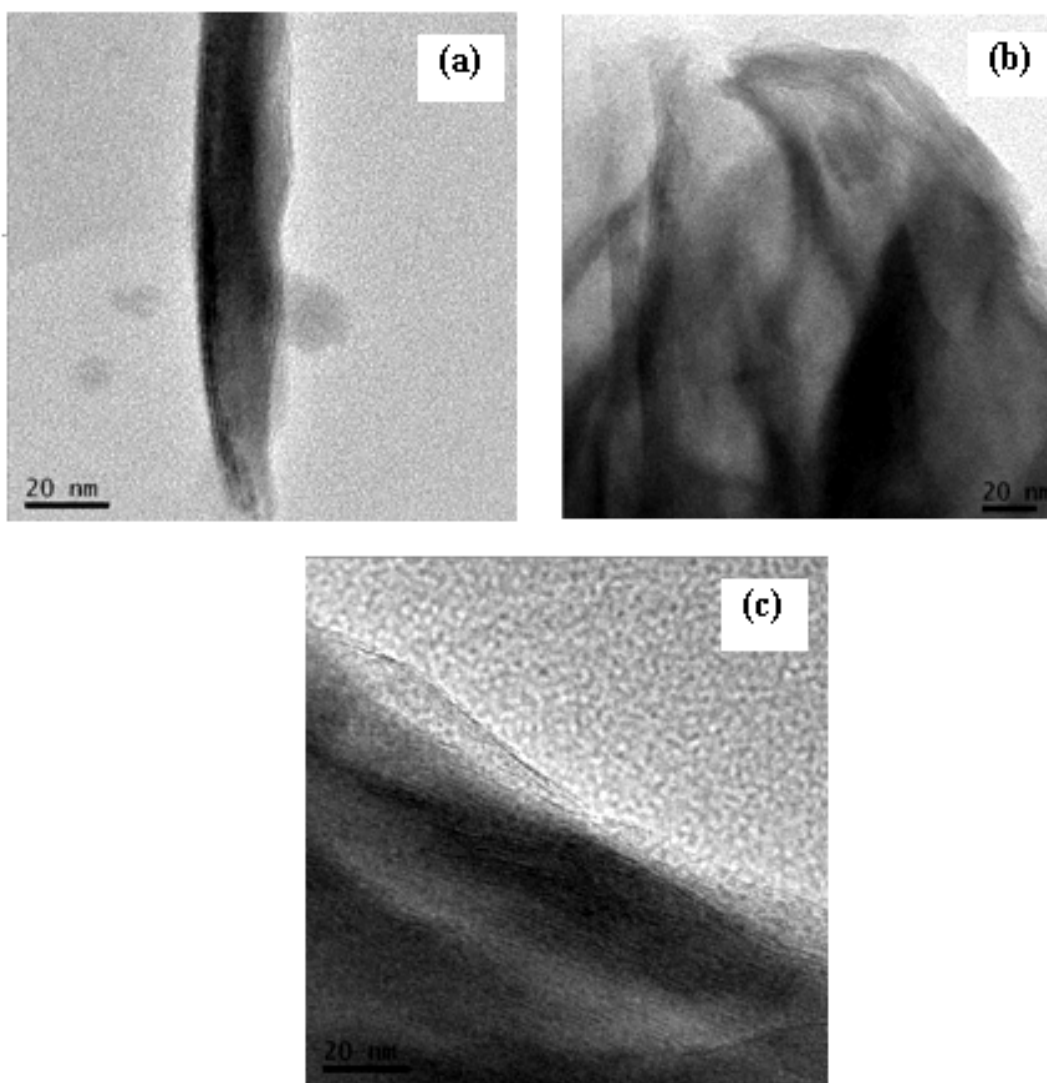


Figura 68. Micrografias obtidas por MET para (a) K10; (b) K10–Mo e (c) K10–Mo1.

Os valores da área superficial específica (A_{BET}), volume total e diâmetro médio dos poros dos sistemas heterogêneos K10–Mo e K10–Mo1 são mostrados na Tabela XXVI. Os dados das áreas usando adsorção de N_2 mostram um decréscimo drástico na área do catalisador K10–Mo1 comparado com o resultado obtido para o catalisador antes de ser usado (K10–Mo), diminuindo cerca de 90% (42 para $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Também foi observado um decréscimo no volume total do poro e um grande aumento no diâmetro do poro em aproximadamente seis vezes (66 para 402 \AA). Este último pode ter sido um dos fatores responsáveis pelo aumento da atividade catalítica do catalisador após seu uso.

Tabela XXVI. Área superficial específica (A_{BET}), volume do poro ($V_{\text{poro BJH}}$) e diâmetro do poro ($D_{\text{poro BJH}}$) dos sistemas heterogêneos K10-Mo e K10-Mo1.

Composto	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{poro BJH}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{poro BJH}}$ (Å)
K10-Mo	42	0,052	66
K10-Mo1	3	0,029	402

A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o catalisador reutilizado pela primeira vez (K10-Mo1) são mostradas na Figura 69. Segundo a classificação da IUPAC pode ser identificada uma histerese do tipo H1, caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos para uma ampla gama de valores da ordenada. É geralmente associada com materiais porosos constituídos de aglomerados de partículas esféricas rígidas de tamanho uniforme ordenados regularmente.¹⁰⁶ Apesar de aparecer uma pequena histerese para a K10-Mo1, o catalisador continua a ter uma estrutura característica de sólidos mesoporosos (tamanho do diâmetro dos poros entre 2 e 50 nm).

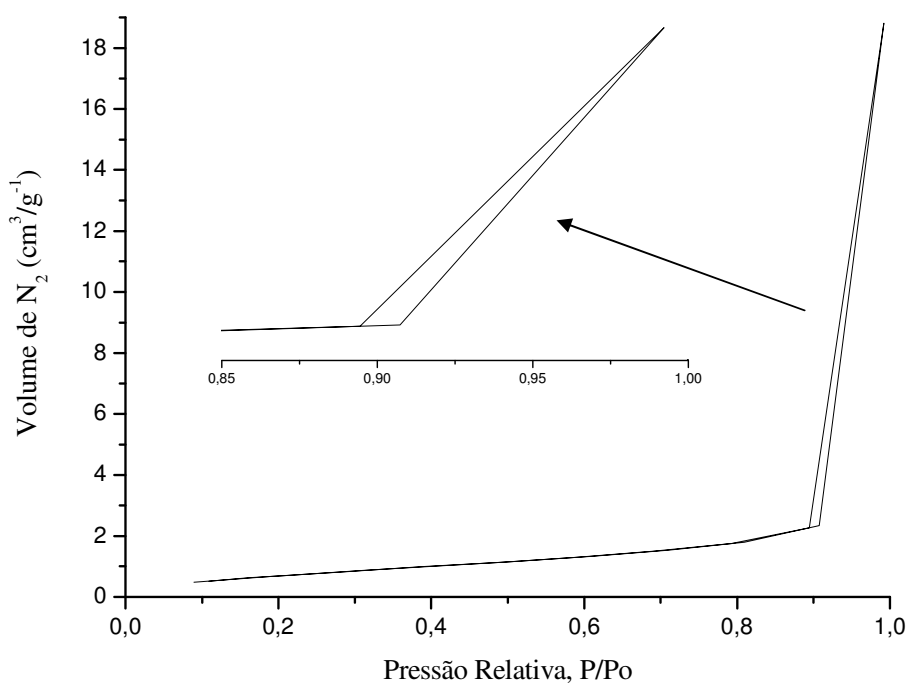


Figura 69. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para K10-Mo1.

Os resultados, como aumento da atividade e retenção do metal, obtidos neste trabalho para reações de epoxidação com o catalisador reutilizado sugerem que o Mo está fortemente ligado à argila, provavelmente por ligação covalente, de acordo com o mecanismo proposto na Figura 70. Interações fracas entre o metal e o suporte não podem explicar o aumento observado na atividade catalítica após reciclo.

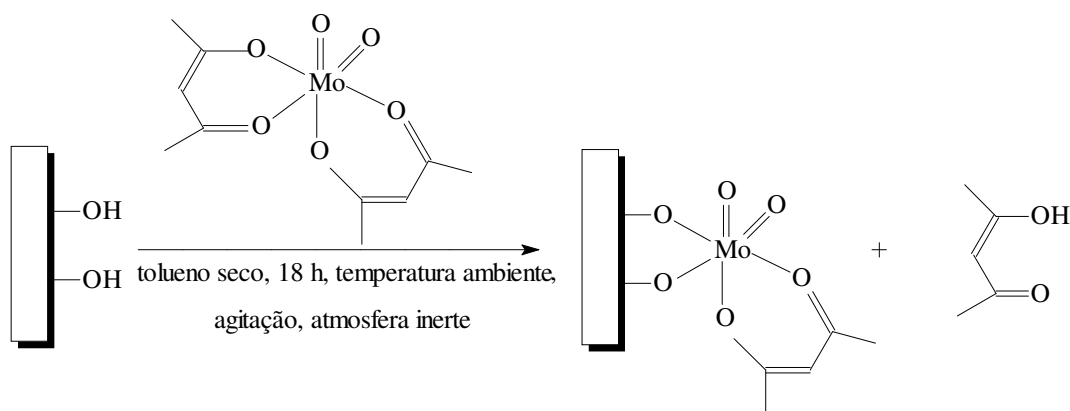


Figura 70. Mecanismo proposto para a imobilização direta do complexo metálico de Mo(VI) na argila montmorilonita K-10.

5.5.2. Reutilização do catalisador K10-Ti

A reutilização do sistema heterogêneo K10-Ti/TBHP, também foi estudada. Como mencionado anteriormente, este sistema somente apresentou atividade catalítica para a reação de epoxidação do óleo de mamona, portanto, sua atividade foi testada com este substrato. Os resultados da reutilização do catalisador heterogêneo de Ti(IV) estão mostrados na Tabela XXVII e na Figura 71. Conforme pode ser observado, até o terceiro uso do catalisador (K10-Ti2), a conversão, a epoxidação e a seletividade das reações aumentam, sendo que após já tendem para um leve decréscimo. Destacam-se os baixos valores de TON e TOF para este sistema catalítico, uma vez que a quantidade de catalisador empregado foi de 5%.

Tabela XXVII. Epoxidação do óleo de mamona com o sistema catalítico K10-Ti/TBHP reutilizado^a.

Catalisador	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
K10-Ti	19,6 ± 0,7	6,9 ± 0,3	35,2	0,4	0,017
K10-Ti1	36,0 ± 1,0	13,2 ± 0,8	36,7	0,8	0,033
K10-Ti2	39,0 ± 2,0	21,9 ± 1,2	56,2	1,3	0,054
K10-Ti3	37,3 ± 2,0	19,2 ± 1,1	51,6	1,1	0,046

^a As reações foram feitas sob agitação usando tolueno como solvente a 80 °C, 24 h e razão molar TBHP:número de duplas do óleo: catalisador 400:100:5. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão [epóxido]/[catalisador] x tempo (h⁻¹).

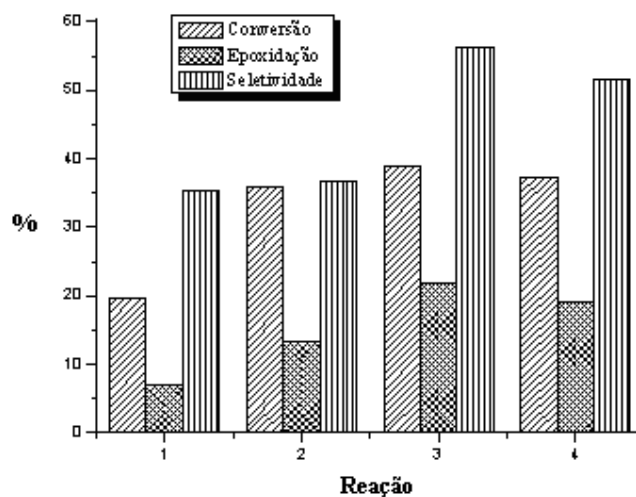


Figura 71. Resultados da reutilização do sistema catalítico K10-Ti/TBHP para a epoxidação do óleo de mamona. Razão molar oxidante:substrato:catalisador 400:100:5, 24 h a 80 °C em tolueno.

Os espectros de FT-IR obtidos para a K10, K10-Ti, K10-Ti1 (usada uma vez) e K10-Ti3 (usada três vezes) estão apresentados na Figura 72. Conforme pode ser observado, em todas as argilas utilizadas contendo o metal, a banda larga na região entre 3100 e 3750 cm⁻¹ atribuída às moléculas de água adsorvidas decresce em relação à banda, na mesma região, apresentada pela argila K10. Como comentado anteriormente,

após a imobilização do Ti na argila, sem esta ter sido utilizada nas reações de epoxidação, já ocorre a perda de água, portanto após o primeiro uso do catalisador K10-Ti1), embora a conversão aumente, a seletividade da reação se mantém.

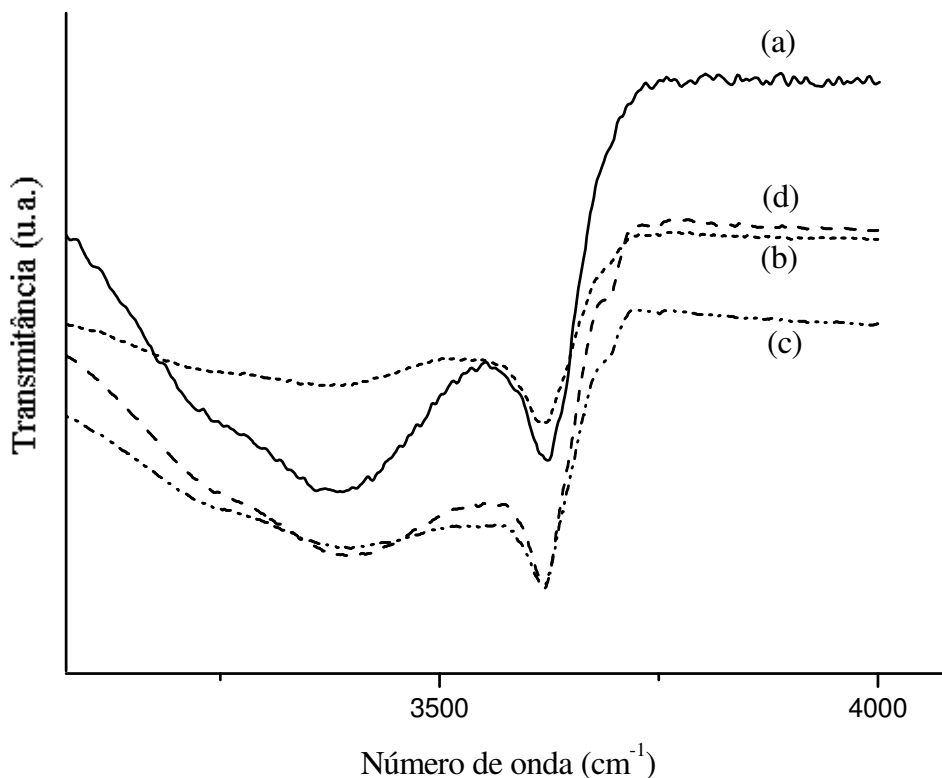


Figura 72. Espectros de FT-IR-ATR para (a) K10; (b) K10-Ti; (c) K10-Ti1 e (d) K10-Ti3.

5.6. Reações de epoxidação em líquido iônico

A Tabela XXVIII mostra os resultados obtidos na epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro em $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Conforme pode ser observado, a conversão, epoxidação e seletividade das reações aumentaram com o aumento do tempo. Comportamento semelhante a este foi observado na catálise homogênea quando estudamos o mesmo sistema catalítico, usando as mesmas proporções de reagentes, na epoxidação do óleo de soja, usando tolueno como solvente a $80\text{ }^\circ\text{C}$.¹²⁷ Entretanto, com o uso de tolueno como solvente os resultados

obtidos foram melhores, enquanto que na epoxidação do óleo de soja a 80 °C em tolueno com o complexo de Mo(VI) heterogeneizado na argila montmorilonita K10, K10-Mo, os resultados em 48 horas foram inferiores em conversão e epoxidação e similares em seletividade (Tabela XXIV).

Tabela XXVIII. Epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro em $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$.^a

Reação	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	2	46,7 ± 0,5	7,6 ± 0,3	16,3	2,1	1,1
2	4	46,0 ± 0,6	7,1 ± 0,2	15,4	2,0	0,50
3	8	51,4 ± 0,5	9,3 ± 0,4	18,1	2,6	0,33
4	16	58,1 ± 1,1	11,2 ± 0,7	19,3	3,1	0,19
5	24	61,2 ± 1,0	18,6 ± 0,3	30,4	5,2	0,22

^a As reações foram feitas sob agitação usando razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1 a 60 °C. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão $[\text{epóxido}]/[\text{catalisador}] \times \text{tempo}$ (h⁻¹).

A reutilização do catalisador foi testada com a reação 5 da Tabela XXVIII e os resultados obtidos estão na Tabela XXIX. Observa-se que com o aumento do uso do catalisador imobilizado no líquido iônico, até 5 vezes, houve um decréscimo na conversão das ligações duplas do óleo, a epoxidação, permaneceu quase constante e a seletividade aumentou. Na prática, foi observado que, mesmo tendo o cuidado de transferir todo o líquido iônico contendo o catalisador para a próxima reutilização, devido ao sistema LI – catalisador ser muito viscoso, houve alguma perda durante as transferências. Portanto, a quantidade de catalisador não foi exatamente a mesma em todas as reações o que pode ter sido responsável pelo decréscimo da conversão. Em relação ao aumento da seletividade observada, durante as reações sucessivas com o líquido iônico pode ter havido perda de água, embora o mesmo tenha sido seco no início de cada reação. Portanto, a formação de subprodutos, como dióis, pode ter diminuído, aumentando assim, a seletividade das reações. A Figura 73 mostra os espectros de RMN de ¹H do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ em $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$. A formação de diepóxidos é confirmada pela presença das ressonâncias de

hidrogênio em 2,9 ppm (**Q**) e 3,1 ppm (**S**)⁸⁹ e a abertura do anel oxirânico da região de 3,4 – 4,0 ppm (**K**) no espectro de RMN de ¹H.

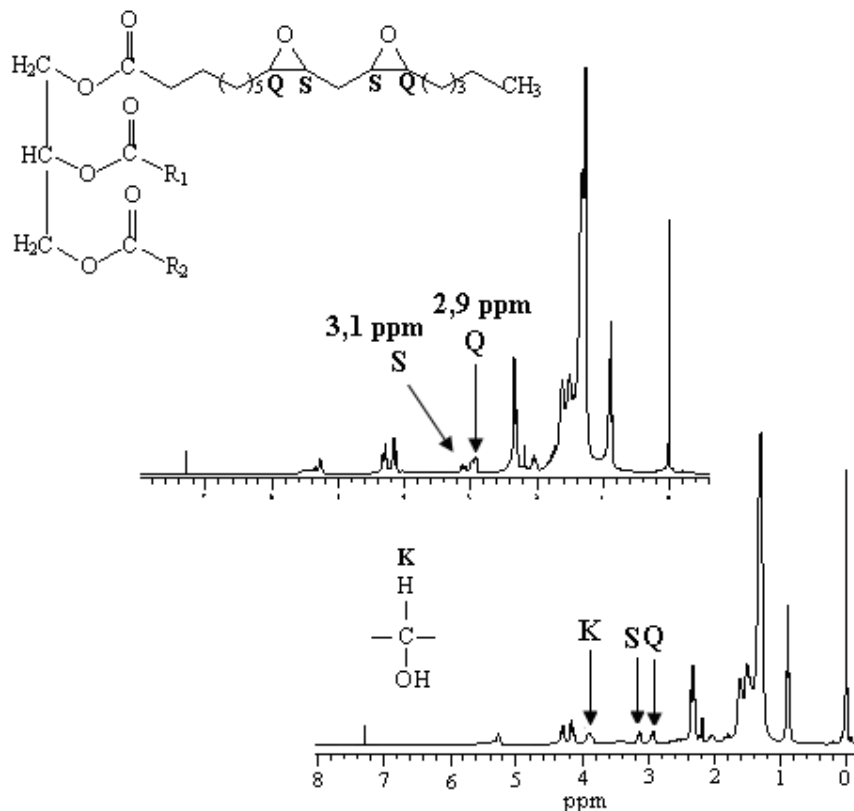


Figura 73. Espectros de RMN de ¹H do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico [MoO₂(acac)₂]/TBHP em [bmim][PF₆].

A reação 6 foi realizada com o catalisador no líquido iônico após ter sido utilizado na reação 5. Observa-se que com 16 horas de reação, aumentando a temperatura para 80 °C, a conversão aumentou, mas a seletividade diminuiu. A reação 7 foi realizada com o catalisador no líquido iônico após ter sido utilizado na reação 6. Observa-se que com 24 horas a 80 °C, houve um aumento significativo na conversão (84%) mas um decréscimo muito grande na seletividade (Tabela XXIX)

Tabela XXIX. Reutilização do sistema catalítico $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ anidro em $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ na epoxidação do óleo de soja.^a

Reação	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	61,2 ± 1,0	18,6 ± 0,3	30,4	5,2	0,22
2	56,7 ± 1,1	17,7 ± 0,3	31,2	4,9	0,20
3	49,7 ± 0,8	19,4 ± 0,5	39,0	5,4	0,23
4	46,9 ± 0,8	20,7 ± 0,5	44,1	5,8	0,24
5	33,2 ± 0,5	17,3 ± 0,3	51,2	4,8	0,20
6 ^d	46,9 ± 0,7	17,3 ± 0,2	36,9	4,8	0,30
7 ^e	83,9 ± 1,8	6,7 ± 0,2	8,0	1,9	0,08

^a As reações foram feitas sob agitação usando razão molar TBHP anidro: número de duplas do óleo: catalisador 100:100:1 a 60 °C por 24 h. Os resultados foram calculados por RMN de ¹H.

^b TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador.

^c TOF: frequência de rotação que é calculada pela expressão $[\text{epóxido}]/[\text{catalisador}] \times \text{tempo (h}^{-1}\text{)}$.

^d 16 horas a 80 °C.

^e 24 horas a 80 °C.

6. CONCLUSÃO

Os complexos $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ e $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ apresentaram atividade catalítica para as reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona. Nas condições testadas, os resultados obtidos de conversão e seletividade, com estes complexos no sistema homogêneo, foram superiores para o óleo de mamona.

As análises feitas com a argila montmorilonita K10, após a imobilização dos complexos, mostraram a presença dos metais imobilizados na mesma.

O sistema heterogêneo K10-Mo também apresentou atividade catalítica para as reações de epoxidação dos óleos de soja e de mamona. O sistema K10-Ti apresentou atividade, na formação de produtos epoxidados, somente para o óleo de mamona.

O sistema heterogêneo é robusto uma vez que maiores tempos de reação e excesso de oxidante podem ser usados. A perda de moléculas de água durante as reações sucessivas do catalisador pode ter sido a principal razão pela qual a seletividade das reações aumentou com a reciclagem, evitando assim a abertura do anel oxirânico.

Os complexos de $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$, $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ e $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ não foram ativos para as reações de epoxidação dos óleos aqui estudados.

O complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ imobilizado no líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, usando TBHP como oxidante, apresentou atividade catalítica para as reações de epoxidação do óleo de soja, nas condições testadas.

A substituição de solventes orgânicos convencionais por líquidos iônicos apresenta a vantagem da reutilização do catalisador imobilizado.

Os resultados apresentados neste trabalho ainda precisam ser otimizados, testando outros tipos de líquidos iônicos e condições reacionais. Entretanto, os resultados obtidos aqui podem contribuir, no futuro, para as pesquisas realizadas para este tipo de reação e sistema catalítico em óleos vegetais.

Estes sistemas catalíticos, tanto homogêneos como heterogêneos, são promissores, uma vez que podem vir a substituir métodos clássicos de epoxidação, gerando menos resíduos e podendo ser reaproveitados. Deste modo, são mais corretos do ponto de vista ambiental e econômico.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica, *Quim. Nova* **2007**, 30, 667-676.
2. Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos L.P.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, *Quim. Nova* **2000**, 23, 531-537.
3. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J.O.; Gen Klaas, M.R.; Schäfer, H.J.; Schneider, M.P.; New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2206-2224.
4. Abdullah, B.M.; Salimon, J.; *J. Appl. Sci.* Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages, **2010**, 10, 1545-1553.
5. Herman Rittner, *Tecnologia das Matérias Graxas*, Vol. III, Livraria Triângulo Editora Ltda, São Paulo, 2001.
6. Beyer, H.; Walter, W.; *handbook of Organic Chemistry*; Prentice Hall: London, 1996.
7. Smith, J.G.; Synthetically useful reactions of epoxides, *Synthesis*, **1984**, 629-655.
8. Carlson, K.D.; Chang, S.P.; Chemical epoxidation of a natural unsaturated Epoxy seed oil from *Vernonia galamensis* and a look at epoxy oil markets, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, 62, 934-939.
9. Muturi, P.; Wang, D.; Dirlikov, S.; Epoxidized vegetable oils as reactive diluents I. Comparison of vernonia, epoxidized soybean and epoxidized linseed oils, *Prog. Org. Coat.* **1994**, 25, 85-94.

10. Mann, N.; Mendon, S.K.; Rawlins, J.W.; Thames, S.F.; Synthesis of Carbonated Vernonia Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, 85, 791-796.
11. Jørgensen, K.A.; Transition-metal-catalyzed Epoxidations, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431-458.
12. Yadav, G.D.; Satoscar, D.V.; Kinetics of epoxidation of alkyl esters of undecilenic acid: comparison of traditional routes vs. Ishii-Venturello chemistry, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, 74, 397-407.
13. Monteavaro, L.L.; Silva, E.O.; Costa, A.P.O.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 365-371.
14. Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z.S.; Structure-property relationships in polyurethanes derived from soybean oil, *J. Mater Sci.* **2006**, 41, 4914-4920.
15. Godoy, S.C.; Ferrão, M.F.; Gerbase, A.E.; Determination of the hydroxyl value of soybean polyol by Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 503-508.
16. Guo, Y.; Hardesty, J.H.; Mannari, V.M.; Massingill Jr., J.L.; Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 929-935.
17. Tsujimoto, T.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; Green nanocomposites from renewable resources: biodegradable plant oil-silica Hybrid coatings, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 711-714.
18. Masjuki, H.H.; Sapuan, S.M.; Palm oil Methyl esters as lubricant additive in a small diesel engine, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72, 609-612.
19. Sharma, B.K.; Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S.Z.; Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 129-136.

20. Wu, X.; Zhang, X.; Yang, S.; Chen, H.; Wang, D.; The study of epoxidized rapessed oil used as a potential biodegradable lubricant, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, 77, 561-563.
21. Lathi, P.S.; Mattiasson, B.; Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil, *Appl. Catal., B* **2007**, 69, 207-212.
22. Holleben, M.L.A. von.; Shuch, M.C.; Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas, *Quim. Nova* **1997**, 20, 58-71.
23. Schmitz, L.R.; Wallace, J.G.; Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 363-365.
24. Klaas, M.R. Gen; Warwel, S.; Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, 73, 1453-1457.
25. Vlcek, T.; Petrovic, Z.S.; Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 247-252.
26. Klaas, M.R. Gen; Warwel, S.; Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis, *Ind. Crops Prod.* **1999**, 9, 125-132.
27. Sepulveda, J.; Teixeira, S.; Schuchardt, U.; Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 318, 213-217.
28. Mandelli, D.; Vliet, M.C.A. Van; Sheldon, R.A.; Schuchardt, U.; Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide, *Appl. Catal., A* **2001**, 219, 209-213.
29. Gerbase, A.E.; Gregório, J.R.; Martinelli, M.; Brasil, M.C.; Mendes, A.N.F.; Epoxidation of soybean oil by methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ catalytic biphasic system, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, 79, 179-181.

30. Brasil, M.C.; Estudo comparativo de sistemas de epoxidação do óleo de soja, *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre, 2000.
31. Gerbase, A.E.; Brasil, M.C.; Gregório, J.R.; Mendes, A.N.F.; Holleben, M.L.A. von; Martinelli, M.; Reactivity of the biphasic trichloroacetonitrile-CH₂Cl₂/H₂O₂ system in the epoxidation of soybean oil, *Grasas y aceites* **2002**, 53, 175-178.
32. Martinez de la Cuesta, P.J.; Martinez, E.R.; Maroto, J.M.R.; Jimenez, F.M.; Epoxidacion em fase liquida de aceite de colza mediante hidropoxido de isopropilbenceno y acetilacetato de molibdeno: (I) optimizacion del proceso, *Ann. Qui. A Fis. Tec.* **1988**, 84, 231-235.
33. Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Arends, I.W.C.E.; Schuchardt, U.; Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: philosophers' Stones or Trojan Horses?, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 485-493.
34. Pereira, C.C.L.; Balula, S.S.; Paz, F.F.A.; Valente, A.A.; Pillinger, M.; Klinowski, J.; Gonçalves, I.S.; A highly efficient dioxo(μ -oxo)molybdenum(VI) dimer catalyst for olefin epoxidation, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8508-8510.
35. Nunes, M.R.S.; Martinelli, M.; Pedroso, M.M.; Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)₂/TBHP, *Quim. Nova* **2008**, 31, 818-821.
36. Calvente, R.M.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.; Effective homogeneous molybdenum catalyst for linear terminal alkenes epoxidation with organic hydroperoxide, *Catal. Commun.* **2002**, 3, 247-251.
37. Topuzova, M.G.; Kotov, S.V.; Kolev, T.M.; Epoxidation of alkenes in the presence of molybdenum-squarate complexes as novel catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 281, 157-166.

38. Sobczak, J.M.; Ziolkowski, J.J.; Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 248, 261-268.
39. Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Manganese(III) salen immobilized on montmorillonite as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 289-296.
40. Gil, S.; Gonzalez, R.; Mestres, R.; Sanz, V.; Zapater, A.; Alkene epoxidations catalysed by Mo(VI) supported on Merrifield's polymer, *React. Funct. Polym.* **1999**, 42, 65-72.
41. Tangestaninejad, S.; Habibi, M.H.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Grivani, G.; Readily prepared polymer-supported molybdenum carbonyls as novel reusable and highly active epoxidation catalysts, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 575-578.
42. Afsharpour, M.; Mahjoub, A.R.; Amini, M.M.; Synthesis, characterization and catalytic activity of a new peroxomolybdenum(VI) complex-based coordination polymer, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 327, 205-210.
43. Nunes, C.D.; Pillinger, M.; Valente, A.A.; Lopes, A.D.; Gonçalves, I.S.; Preparation and catalytic properties of a new dioxomolybdenum(VI) complex covalently anchored to mesoporous MCM-48, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1228-1233.
44. Bruno, S.M.; Fernandes, J.A.; Martins, L.S.; Gonçalves, I.S.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Rocha, J.; Valente, A.A.; Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous materials for the catalytic epoxidation of olefins, *Catal. Today* **2006**, 114, 263-271.
45. Masteri-Farahani, M.; Farzaneh, F.; Ghandi, M.; Synthesis of tetradentate N₄ Schiff base dioxomolybdenum(VI) complex within MCM-41 as selective catalyst for epoxidation of olefins, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 6-10.
46. Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Ghani, K.; MoO₂(acac)₂ supported on silica functionalized imidazole as a highly

efficient and reusable catalyst for alkene epoxidation with tert-BuOOH, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 270-274.

47. Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R.; Molybdenum-based epoxidation catalysts heterogenized in silica matrixes via the sol-gel method, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182-183, 167-173.

48. Buffon, R.; Schuchardt, U.; Heterogenization of alkene epoxidation catalysts, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 347-353.

49. Sheldon, R.A.; van Door, J.A.; Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides: I. A comparison of various metal catalysts, *J. Catal.* **1973**, 31, 427-437.

50. Sheldon, R.A.; Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalysed epoxidations with hydroperoxides, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1980**, 7, 107-126.

51. Campanella, A.; Baltanás, M.A.; Capel-Sánchez, M.C.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.; Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst, *Green Chem.* **2004**, 6, 330-334.

52. Rios, L.A.; Weckes, P.; Schuster, H.; Hoelderich, W.F.; Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils, *J. Catal.* **2005**, 232, 19-26.

53. Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Marchese, L.; Coluccia, S.; Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas, *Green Chem.* **2003**, 5, 421-424.

54. Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L.; Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 250, 218-225.

55. Guidotti, M.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Sgobba, M.; Gianotti, E.; Grinberg, S.; Titanium-Silica Catalysts for the Production of Fully Epoxidised Fatty Acid Methyl Esters, *Catal. Lett.* **2008**, 122, 53-56.
56. Varma, R.S.; Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1235-1255.
57. Khedher, I.; Ghorbel, A.; Fraile, J.M.; Mayoral, J.A.; Vanadium sites in V-K10: Characterization and catalytic properties in liquid-phase sulfide oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 255, 92-96.
58. Luna, F.J.; Schuchardt, U.; Argilas pilarizadas – uma introdução, *Quim. Nova* **1999**, 22, 104-109.
59. Neumann, M.G.; Gessner, F.; Cione, A.P.P.; Sartori, R.A.; Cavaleiro, C.C.S.; Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa, *Quim. Nova* **2000**, 23, 818-824.
60. Kureshy, R.I.; Khan, N.H.; Abdi, S.H.R.; Ahmad, I.; Singh, S.; Jasra, R.V.; Dicationic chiral Mn(III) salen complex exchanged in the interlayers of montmorillonite clay: heterogeneous enantioselective catalyst for epoxidation of nonfunctionalized alkenes, *J. Catal.* **2004**, 221, 234-240.
61. Salavati-Niasari, M.; Zamani, E.; Bazarganipour, M.; Epoxidation of cyclohexene with K10-montmorillonite and Schiff-base macrocyclic copper complexes, *Appl. Clay Sci.* **2007**, 38, 9-16.
62. Pereira, C.; Silva, A.R.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Vanadyl acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays and catalytic activity in the epoxidation of geraniol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 283, 5-14.
63. Dupont, J.; Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas, *Quim. Nova* **2000**, 23, 825-831.

64. Corsorti, C.S.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução, *Quim. Nova* **2001**, 24, 830-837.
65. Wasserscheid, P.; Keim, W.; Ionic liquids – new “solutions” for transition metal catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3772-3789.
66. Bernini, R.; Mincione, E.; Coratti, A.; Fabrizi, G.; Battistuzzi, G.; Epoxidation of chromones and flavonoids in ionic liquids, *Tetrahedron* **2004**, 60, 967-971.
67. Jiang, N.; Ragauskas, A. J.; Vanadium-catalyzed selective aerobic alcohol oxidation in ionic liquid [bmim]PF₆, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 273-276.
68. Shi, F.; Gu, Y.; Zhang, Q.; Deng, Y.; Development of ionic liquids as green reaction media and catalysts, *Catal. Surv. Asia* **2004**, 8, 179-186.
69. Saladino, R.; Bernini, R.; Neri, V.; Crestini, C.; A novel and efficient catalytic epoxidation of monoterpenes by homogeneous and heterogeneous methyltrioxorhenium in ionic liquids, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 360, 171-176.
70. Owens, G.S.; Abu-Omar, M.M.; Methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidations in ionic liquids, *Chem. Commun.* **2000**, 13, 1165-1166.
71. Li, Z.; Xia, C.; Ji, M.; Manganeseporphyrin-catalyzed alkenes epoxidation by iodobenzene diacetate in a room temperature ionic liquid, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 252, 17-21.
72. Pinto, L.D.; Dupont, J.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; Catalytic asymmetric epoxidation of limonene using manganese Schiff-base complexes immobilized in ionic liquids, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 135-139.
73. Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F.; Catalytic epoxidation of cyclooctene using molybdenum(VI) compounds and urea-hydrogen peroxide in the ionic liquid [bmin]PF₆, *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 987-990.

74. Jain, K.R.; Kühn, F.E.; Immobilization of monomeric organometallic molybdenum oxo and carbonyl complexes and their application in epoxidation reactions, *Dalton Trans.* **2008**, 17, 2221-2227.
75. Bibal, C.; Daran, J.; Deroover, S.; Poli, R.; Ionic Schiff base dioxidomolybdenum(VI) complexes as catalysts in ionic liquid media for cyclooctene epoxidation, *Polyhedron* **2010**, 29, 639-647.
76. Herbert, M.; Montilla, F.; Moyano, R.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Galindo, A.; Olefin epoxidations in ionic liquid [C₄min][PF₆] catalysed by oxidiperoxomolybdenum species in situ generated from molybdenum trioxide and urea-hydrogen peroxide: The synthesis and molecular structure of [Mo(O)(O₂)₂(4-MepyO)₂].H₂O, *Polyhedron* **2009**, 28, 3929-3934.
77. Dyson, P.J.; Geldbach, T.J.; Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids, Springer, 2005.
78. Cai, S.; Wang, L.; Fan, C.; Catalytic Epoxidation of a Technical Mixture of Methyl Oleate and Methyl Linoleate in Ionic Liquids Using MoO(O₂)₂.2QOH (QOH = 8-quinilinol) as catalyst and NaHCO₃ as co-Catalyst, *Molecules* **2009**, 14, 2935-2946.
79. Moeller, T.; *Inorganic Syntheses*, Volume V, 130, 1957.
80. Armarego, W.L.F; Perrin, D.D.; Purification of Laboratory Chemicals, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Great Britain, 1996 p. 342.
81. Rothenbacher, T.; Schwack, W.; Determination of epoxidized soybean oil by gas chromatography/single quadrupole and tandem mass spectrometry stable isotope dilution assay, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, 21, 1937-1943.
82. **ABNT**. *NBR 9231: Insumos – Substâncias graxas – Determinação do índice de iodo*. Rio de Janeiro: ABNT, 2002. (norma brasileira)

- 83. ABNT.** *NBR 11115: Substâncias graxas – Determinação do índice de acidez.* Rio de Janeiro: ABNT, 1998. (norma brasileira)
- 84. AOCS (cd 3-25)** - Firestone, D. (Ed.). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 5th ed. /rev. 2nd print Champaign: AOCS.2007. Current through Revision 1, 2008/ Champaign.
- 85. ASTM D6304** - 07 Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. **ISO 12937** Methods of test for petroleum and its products. BS 2000-438.
- 86.** Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; Rapid determination of iodine value by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 15-19.
- 87.** Trãn, N.B.; Vialle, J.; Pham, Q.T.; Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups, *Polymer*, **1997**, 38, 2467-2473.
- 88.** Schneider, R.C.S.; Extração, Caracterização e Transformação do óleo de Rícino, *Tese de Doutorado*, Porto Alegre, 2003.
- 89.** Aerts, H.A.J.; Jacobs P.A.; Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using ¹H NMR, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 841-846.
- 90.** Sharpless, K.B.; Verhoeven, T.R.; *Aldrichimica Acta* **1979**, 12, 63.
- 91.** Jiang, P.; Chen, M.; Dong, Y.; Lu, Y.; Ye, X.; Zhang, W.; Novel two-phase catalysis with organometallic compounds for epoxidation of vegetable oils by hydrogen peroxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2010**, 87, 83-91.
- 92.** Choudhary, V.R.; Jha, R.; Chaudhari, N.K.; Jana, P.; Supported copper oxide as a highly active/selective catalyst for the epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1556-1560.

- 93.** Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons. Inc., Toronto, 1991 pp. 111-113.
- 94.** Vrubel, H.; Ciuffi, K.J.; Ricci, G.P.; Nunes, F.S.; Nakagaki, S.; Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by molybdenum(VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol-gel process, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, 368, 139-145.
- 95.** Du, G.; Tekin, A.; Hammond E.G.; Woo, L.K.; Catalytic epoxidation of methyl linoleate, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 477-480.
- 96.** Bruno, S.M.; Balula, S.S.; Valente, A.A.; Paz, F.A.A.; Pillinger, M.; Sousa, C.; Klinowski, J.; Freire, C.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I.S.; Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of dioxomolybdenum(VI) complexes bearing a bidentate or tetradentate *salen*-type ligand, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 270, 185-194.
- 97.** Chai, F.; Wang, X.; Zhang, X.; Tao, J.; Synthesis of novel dioxomolybdenum(VI) complexes bearing ferrocenyldiimine and their catalytic performances in olefin epoxidation, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, 97, 341-348.
- 98.** Kühn, F.E.; Groarke, M.; Beneze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A.M.; Calhorda, M.J.; Romão, C.C.; Gonçalves, I.S.; Lopes, A.D.; Pillinger, M.; Octahedral Bipyridine and Bipyrimidine Dioxomolybdenum(VI) Complexes: Characterization, Application in Catalytic Epoxidation, and Density Functional Mechanistic Study, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370-2383.
- 99.** Gunstone, F.D.; The study of natural epoxy oils and epoxidized vegetable oils by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, 70, 1139-1144.
- 100.** Marcel, S.F.; Jie, L.K.; Pasha M.K.; Epoxidation reactions of unsaturated fatty esters with potassium peroxomonosulfate, *Lipids* **1998**, 33, 633-637.

- 101.** Orellana-Coca, C.; Adlercreutz, D.; Andersson, M.M.; Mattiasson, B.; Hatti-Kaul, R.; Analysis of fatty acid epoxidation by high performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection and mass spectrometry *Chem. Phys. Lipids* **2005**, 135, 189-199.
- 102.** Biedermann-Brem, S.; Biedermann, M.; Frankhauser-Noti, A.; Grob, K.; Helling, R.; Determination of epoxidized soy bean oil (ESBO) in oily foods by GC-FID or GC-MS analysis of the methyl diepoxy linoleate, *Eur. Food Res. Technol.* **2007**, 224, 309-314.
- 103.** Frankhauser-Noti, A.; Fiselier, K.; Biedermann-Brem, M.; Grob, K.; Assessment of epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating into foods: Comparison with ESBO-like epoxy fatty acids in our normal diet, *Food Chem. Toxicol.* **2006**, 44, 1279-1286.
- 104.** Foglia, T.A.; Sonnet, P.E.; Nunez, A.; Dudley, R.L.; Selective oxidations of methyl ricinoleate: diastereoselective epoxidation with titanium^{IV} catalysts, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 601-607.
- 105.** Pereira, C.; Biernacki, K.; Rebelo, S.L.H.; Magalhães, A.L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Designing heterogeneous oxovanadium and copper acetylacetonate catalysts: Effect of covalent immobilization in epoxidation and aziridination reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 312, 53-64.
- 106.** Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Porto, Lisboa, 1989.
- 107.** Nawani, P.; Gelfer, M.Y.; Hsiao, B. J.; Frenkel, A.; Gilman, J.W.; Khalid, S.; Surface modification of nanoclays by catalytically active transition metal ions, *Langmuir* **2007**, 23, 9808-9815.
- 108.** Tyagi, B.; Chudasama, C.D.; Jasra, R.V.; Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, 2006, 64, 273-278.

- 109.** Pereira, C.; Patrício, S.; Silva, A.R.; Magalhães, A.L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316, 570-579.
- 110.** Madejová, J.; FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* **2003**, 31, 1-10.
- 111.** Kloprogge, J.T.; Mahmutagic, E.; Frost, R.L.; Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 296, 640-646.
- 112.** Baltes, M.; Collart, O.; Van Der Voort, P.; Vansant, F.; Synthesis of Supported Transition Metal Oxide Catalysts by the Designed Deposition of Acetylacetonate Complexes, *Langmuir* **1999**, 15, 5841-5845.
- 113.** Guggenheim, S.; Gross, K.V.; Baseline study of clay minerals society source clays: Thermal Analysis, *Clays Clay Miner.* **2001**, 49, 433-443.
- 114.** Mishra, B. G.; Rao, G.R.; Physicochemical and catalytic properties of Zr-pillared montmorillonite with varying pillar density, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 70, 43-50.
- 115.** Rao, G.R.; Mishra, B.G.; Mixed Al/Ce oxide pillaring of montmorillonite: XRD and UV-vis Diffuse reflectance Study, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, 75, 251-258.
- 116.** Rao, G.R.; Mishra, B.G.; A comparative UV-vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- and Zr-pillared montmorillonite clays, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 89, 110-115.
- 117.** Chai, F.; Su, H.; Wang, X.; Tao, J.; Synthesis and catalytic performance for olefin epoxidation of a novel dioxomolybdenum(VI) (ferrocenylmethyleneamino)alcoholate complex, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 3840-3844.

- 118.** Chaudhury, M.; Chemistry of Molybdenum. Part 2. Complexes of Molybdenum with 2-Aminocyclopent-1-ene-1-carbodithioate. Synthesis, Characterisation, and Electrochemical Studies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 115-120.
- 119.** Aritani, H.; Tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S.; Eda, K.; Sotani, N.; Kudo, M.; Hasegawa, S.; Study of the Local Structure of Molybdenum- Magnesium Binary Oxides by Means of Mo L₃-Edge XANES and UV-Vis Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19495-19501.
- 120.** Barrio, L.; Campos-Martín, J.M.; De Frutos, M.P.; Fierro, J.L.C.; Alkene Epoxidation with Ethylbenzene Hydroperoxides Using Molybdenum Heterogeneous Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 8016-8024.
- 121.** Liqiang, J.; Xiaojun, S.; Weimin, C.; Zili, X.; Yaoguo, D.; Honggang, F.; The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti films and their photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 615-623.
- 122.** Rossetto, E.; Petkowicz, D.I.; dos Santos, J.H.Z.; Pergher, S.B.C.; Penha, F.G.; Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue, *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 602-606.
- 123.** Zarth, C.S.P.; Reações Químicas em Óleo de Soja utilizando Celadonita, *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre, 2008.
- 124.** Ye, X.; Jiang, P.; Zhang, P.; Dong, Y.; Jia, C.; Zhang, X.; Xu, H.; Novel Ti and Mn Mesoporous Molecular Sieves: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Epoxidation of Vegetable Oil, *Catal. Lett.* **2010**, 137, 88-93.
- 125.** Neto, V. Q.; Bora, P.S.; Diniz, Z.N.; Cavalheiro, J.M.O.; Queiroga, K.F.; *Dipteryx lacunifera* seed oil: Characterization and thermal stability, *Ciênc. Agrotec.* **2009**, 33, 1601-1607.
- 126.** Solís-Fuentes, J.A.; Camey-Ortíz, G.; Hernández-Medel, M.R.; Pérez-Mendoza, F.; Durán-de-Bazúa, C.; Composition, phase behavior and thermal stability of natural

edible fat from *rambutam* (*Nephelium lappaceum L.*) seed, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 799-803.

127. Farias, M.; Martinelli, M.; Bottega, D.P.; Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 384, 213-219.