

Guilherme K. Rolim<sup>1</sup>; Márcia Martinelli<sup>1</sup>; Maritana Farias<sup>2</sup>

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química - Porto Alegre – RS – guikro@hotmail.com

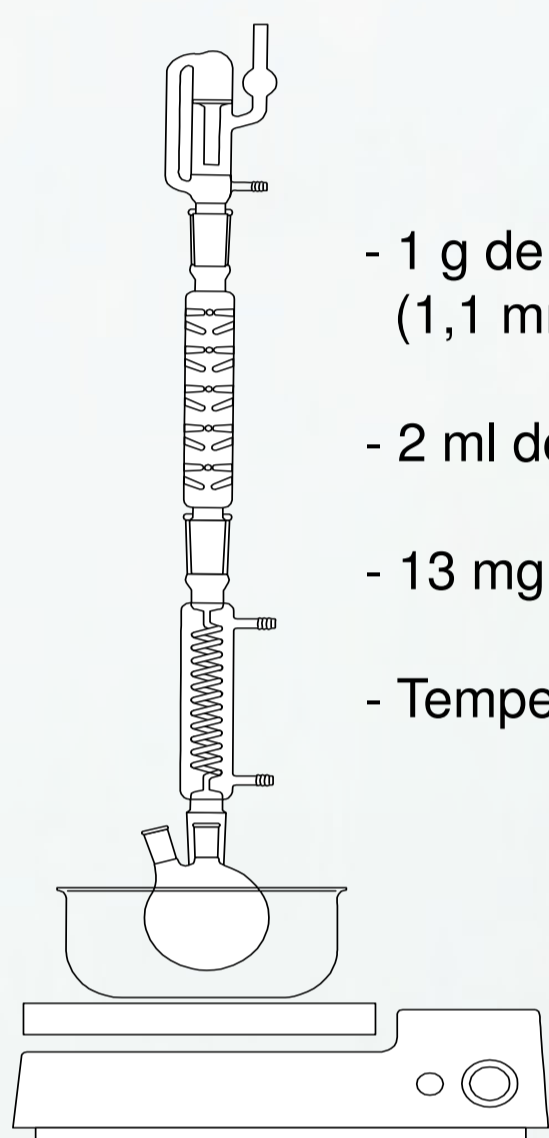
2 – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense- Campus Pelotas - Pelotas – RS

## INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais obtidos de fontes renováveis são matérias-primas baratas cada vez mais utilizadas na indústria química como material de partida para obtenção de vários produtos. Entre eles, polímeros, lubrificantes, aditivos, etc.<sup>1,2</sup> Entretanto, a baixa reatividade das ligações duplas dos ácidos graxos que compõem os óleos não permite que os mesmos sejam utilizados diretamente. Sendo assim, a epoxidação destas ligações, torna o óleo um substrato mais reativo e versátil industrialmente. O processo tradicional para epoxidação utiliza perácidos, os quais são sintetizados a partir da reação de um ácido, geralmente o ácido acético, com peróxido de hidrogênio, utilizando ácidos minerais fortes como catalisador. Esse processo apresenta problemas, como baixa seletividade, corrosão e periculosidade. Sendo assim, a utilização de complexos metálicos apresenta-se como solução.<sup>3</sup> O presente trabalho irá testar o complexo metálico  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  como catalisador e TBHP como oxidante, na epoxidação de óleos vegetais.

## METODOLOGIA

- 1 g de Óleo de Soja; (1,1 mmol de óleo equivale a 4,1 mmol de ligações duplas)
- 2 ml de Tolueno
- 13 mg ; 41  $\mu\text{mol}$ ; 1% de  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$
- Temperatura: 80 °C ou 110 °C



## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Epoxidação do óleo de soja à 80 °C usando o sistema catalítico  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}^a$ , determinado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ .

Tempo de Reação(h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)
2	49.7 ± 1.0	16.3 ± 0.4	32.8
4	54.8 ± 1.1	17.6 ± 0.5	32.1
8	63.0 ± 1.0	23.6 ± 0.5	37.5
16	94.1 ± 0.4	39.4 ± 1.1	41.9
24	94.1 ± 0.9	39.0 ± 0.6	41.4

<sup>a</sup> As reações foram realizadas em tolueno como solvente e razão molar de TBHP anidro: número de duplas ligações do óleo: catalisador de 100:100:1. Os resultados foram calculados através de RMN de  $^1\text{H}$ .

Epoxidação do óleo de soja à 110 °C usando o sistema catalítico  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}^a$ , determinado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ .

Tempo de Reação(h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)
2	70.1 ± 0.9	54.1 ± 0.9	77.2
4	69.3 ± 1.1	53.1 ± 0.8	76.6
8	77.6 ± 0.5	49.7 ± 0.7	64.0
16	79.3 ± 0.6	43.7 ± 0.5	55.1
24	83.2 ± 1.3	40.9 ± 0.7	49.2

<sup>a</sup> As reações foram realizadas com tolueno como solvente e razão molar de TBHP anidro: número de duplas ligações do óleo: catalisador de 100:100:1. Os resultados foram calculados através de RMN de  $^1\text{H}$ .

Cálculos para determinação de rendimentos:<sup>4</sup>

- Cálculo do número de duplas inicial :  $\text{NDi} = [(A-\text{FN})/2]/\text{FN}$
- Conversão (%) =  $[(\text{NDi}-\text{NDf})/\text{NDi}] \cdot 100$
- Epoxidação (%) =  $[(I/2) / (\text{FN} \cdot \text{NDi})] \cdot 100$   
↳ Sendo I a área dos H dos epóxidos em 2,9 e 3,1 ppm.
- Seletividade (%) =  $[\text{Epoxidação} / \text{Conversão}] \cdot 100$

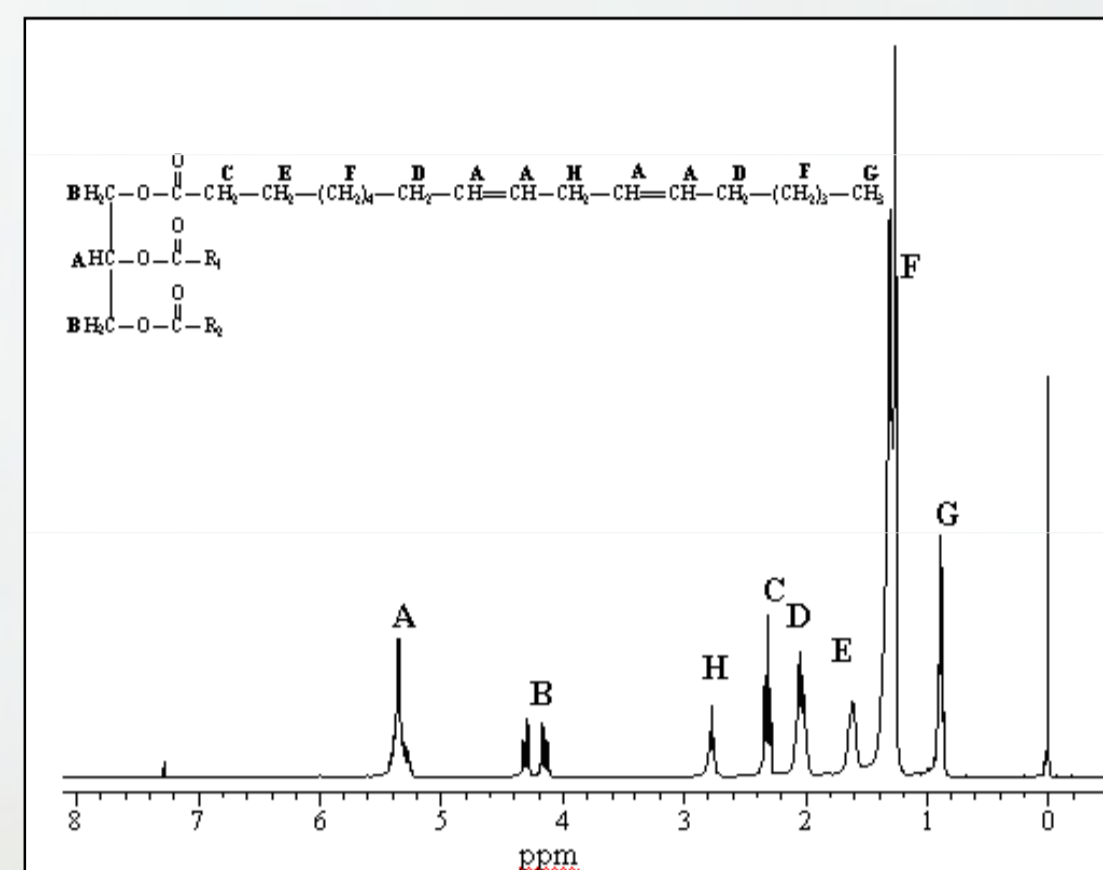


Figura - 1

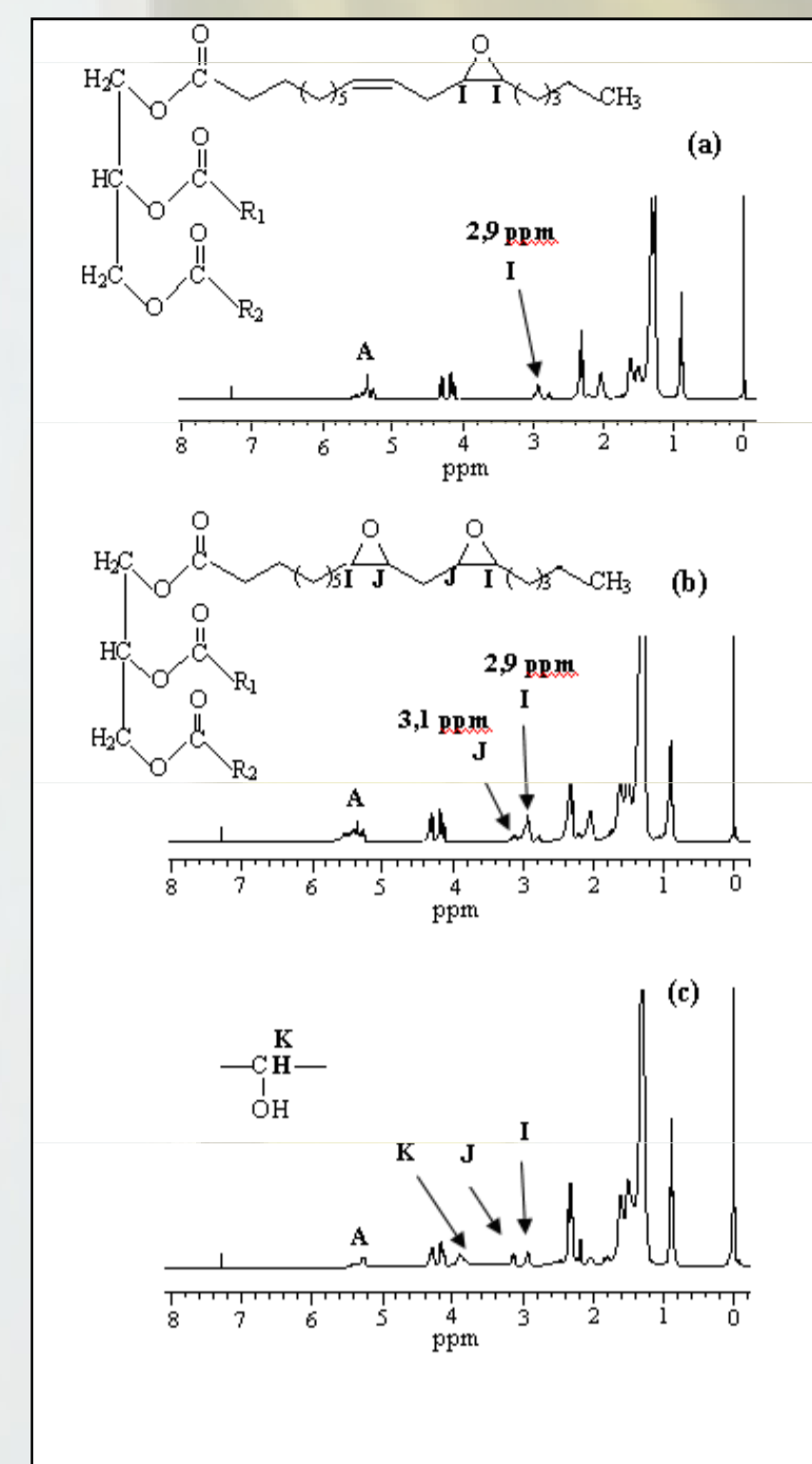
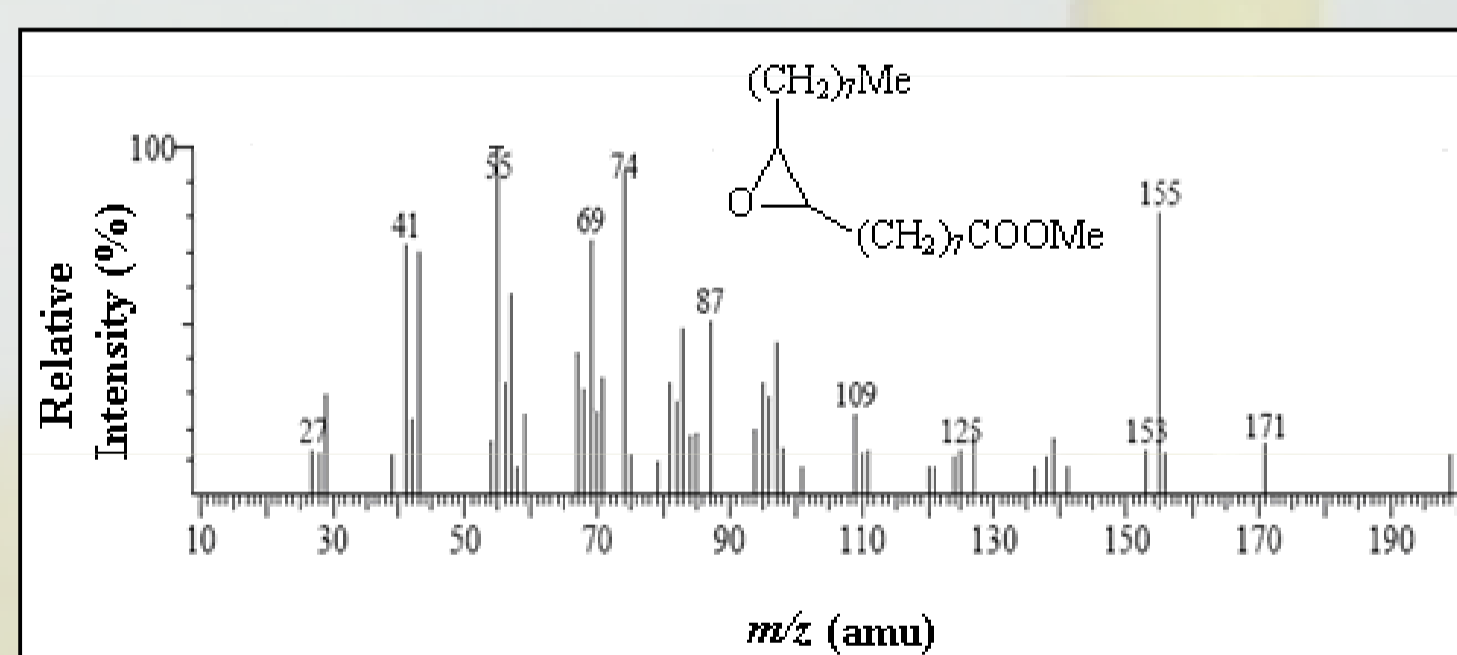
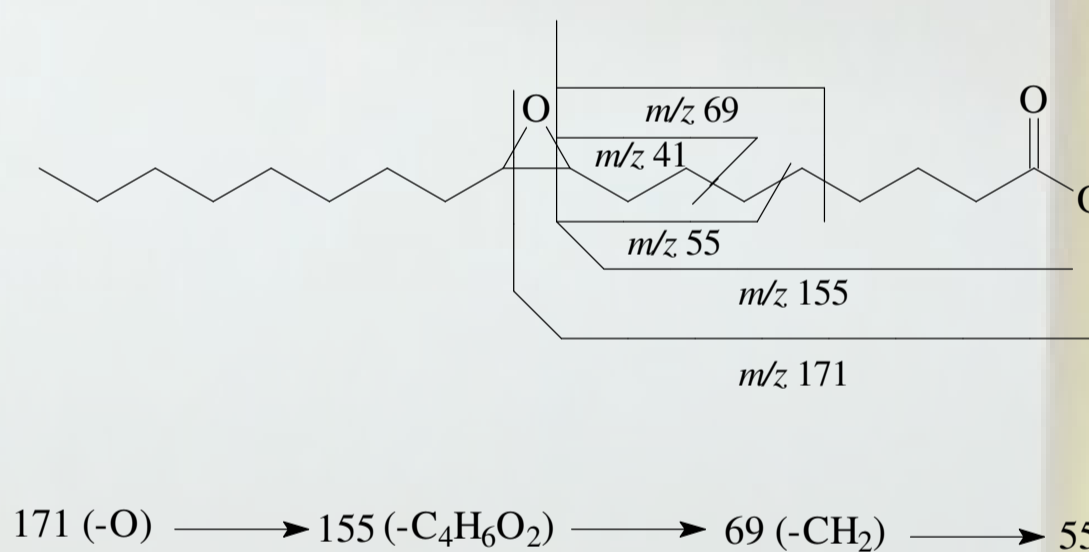


Figura - 2

- Na figura 1, observamos o espectro do material de partida. O sinal representado pela letra A, corresponde ao H ligado ao C da insaturação e sua área é utilizada no cálculo do número de duplas iniciais.

- Na figura 2, temos os sinais dos produtos formados. Observe que, quando há formação de diepóxidos, surge um sinal em 3,1 ppm.

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



- Observa-se o sinal em (m/z) 155 que evidencia a formação de oleato de metila epoxidado.

- No entanto, a ionização por impacto de elétrons produz um fragmento de forte sensibilidade elevada e em (m/z) 155, que aponta para oleato de metila epoxidado, é pouco seletivo, pois o fragmento não inclui o outro produto esperado a partir dos dados de RMN obtidos, o linoleato de metila epoxidado, em (m/z) 344.

## CONCLUSÕES

O complexo  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  apresentou atividade catalítica na epoxidação do óleo de soja.

O melhor resultado foi obtido com 2 h de reação a 110 °C, que apresentou conversão de 70.1%, epoxidação de 54.1% e seletividade de 77.2%

## REFERÊNCIAS

- 1 - Masjuki, H.H.; Sapuan S.M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 609
- 2 - Lathi, P.S.; Mattiasson, B.; *Appl. Catal., B* **2007**, *65*, 207
- 3 - Jorgensen, K.A.; *Chem. Rev.*; (Transition-Metal-Catalyzed Epoxidations) **1989**, *89*, 431
- 4 - Hans, A. J. Aerts; Pierre A. P. Jacobs; (Epoxidation yield determination of oils and fatty acid methyl esters using H. NMR) *JAOCS* **2004**, Vol. 81 no. 9