



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DE BIODIESEL DE SOJA VIA REAÇÃO
DE CARBONILAÇÃO EM SISTEMA BIFÁSICO**

Hugo de Farias Ramalho

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Brasília – DF

Março de 2010

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DE BIODIESEL DE SOJA VIA REAÇÃO
DE CARBONILAÇÃO EM SISTEMA BIFÁSICO**

Hugo de Farias Ramalho

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Brasília – DF

Março de 2010

Aos meus pais e irmãos,
pelo apoio incondicional durante esta etapa muito importante da minha vida.

Agradecimentos

Ao professor Paulo Suarez, pela orientação, ajuda, amizade e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Marcos Juliano Prauchner, por aceitar ser meu orientador e pela participação importantíssima na elaboração deste trabalho.

A todos os meus familiares, pela ajuda, apoio e paciência.

À Sophia Wieczorek Lobo, por estar ao meu lado quando eu mais precisei, me apoiando e ajudando como se o trabalho fosse dela.

A Marluce e Lígia, grandes amigas com quem eu sempre soube que pude contar.

À Maianna Costa Fernandes, pelo apoio e pelos quase dez anos de amizade verdadeira.

À Paula Marcelly e Karlla Mayanna, pela ajuda na parte experimental.

Aos amigos e colegas do LMC, Anderson, Alexandre, Betânia, Flávio, David, Flávia, Gabriela Pousa, André Cabelo, Henrique, Gabriella Hamu, Kênia, Hugo Leonardo, Vandinha, Flávia, Leonardo, Harumi, Ivan, Vinícius, Gustavo Valadão, Gustavo Aguiar, Guilherme, Moema, Cristiano, Fábio, Cynara, Míriam, Leila, Osvaldo, que estiveram à disposição quando eu precisei de ajuda.

Ao Myller e ao Melqui, pelas discussões e por me ensinarem como apertar parafusos de reatores e cilindros.

A todos os amigos do primeiro semestre de 2004, o melhor semestre da química de todos os tempos da UnB.

Aos amigos verdadeiros fora da UnB, que também ajudaram muito.

Aos professores Paulo Suarez, Simoni Meneghetti e Fabrício Machado, que aceitaram participar da banca examinadora.

Aos professores da química que contribuíram para a minha formação

À CAPES, pela bolsa que tornou viável a realização deste trabalho

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição média do óleo de soja.....	9
Tabela 2. Composição do biodiesel obtido.....	31
Tabela 3. Estudos preliminares da atividade e seletividade.....	36
Tabela 4. Estudo do efeito da adição de PPh_3	38
Tabela 5. Conversão e seletividade para a reação de hidroformilação empregando-se diferentes LI's.....	42
Tabela 6. Tempos de indução.....	46
Tabela 7. Tempos de indução sem reação de hidroformilação.....	46

Lista de figuras

Figura 1. Arranjo tridimensional dos LI's.....	19
Figura 2. Interação entre as cadeias alquílicas do anel imidazólio.....	20
Figura 3. Cromatograma de amostras de óleo de soja comercial e de biodiesel de soja.....	30
Figura 4. Cromatograma da mistura obtida a partir da reação de transesterificação de óleo de soja.....	31
Figura 5. ¹ H-RMN do biodiesel de soja.....	32
Figura 6. ¹ H-RMN do produto obtido a partir da hidroformilação do biodiesel de soja.....	33
Figura 7. Espectro de IV do biodiesel de soja.....	34
Figura 8. Espectros de IV evidenciando o desaparecimento da banda de estiramento de ligação C-H após hidroformilação.....	34
Figura 9. Espectros de IV evidenciando o desaparecimento da banda de estiramento de C-H olefínico após a hidroformilação do biodiesel de soja.....	35
Figura 10. Espectros de IV evidenciando a região correspondente ao estiramento C=O no biodiesel de soja e no produto de sua hidroformilação...	35
Figura 11. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação na ausência de PPh ₃ por diferentes períodos de tempo.....	35
Figura 12. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação em presença de PPh ₃ por diferentes períodos de tempo.....	40
Figura 13. Espectros de IV dos produtos obtidos após 48 h da reação de hidroformilação em presença ou não de PPh ₃	40
Figura 14. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação na ausência de PPh ₃ por diferentes períodos de tempo (BMI.BF ₄).....	41

Figura 15. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação na ausência de PPh_3 por diferentes períodos de tempo (BMI.BF_4).....	43
Figura 16. Espectros de IV do biodiesel de soja, do produto de sua hidroformilação e do BMI.NTf_2	44
Figura 17. Espectros de IV do biodiesel de soja antes e depois da análise por Rancimat.....	45

Resumo

Com o objetivo de promover melhorias em algumas propriedades, como a estabilidade oxidativa, a viscosidade e o ponto de entupimento de filtro a frio, foi realizada neste trabalho a modificação de biodiesel de soja por meio da reação de hidroformilação em um sistema catalítico bifásico. Para isto, líquidos iônicos (LI's) derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio foram empregados como solventes para o complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$, o precursor catalítico para a reação. Foram estudados os efeitos da presença do ligante trifenilfosfina (PPh_3) no meio reacional e do emprego de diferentes LI's na conversão e seletividade da reação. Além disso, foi investigada a estabilidade oxidativa do produto obtido e o reciclo da fase iônica para seguidas reações. Os resultados obtidos mostraram que a presença de PPh_3 no meio reacional promove um aumento da seletividade para aldeídos por estabilizar o ródio na forma do complexo, que é ativo para a formação desse produto. Além disso, a presença da fosfina evita a formação de nanopartículas, que catalisam reações paralelas. A solubilidade dos produtos obtidos nos diferentes LI's é o fator determinante para a perda de seletividade do sistema. Utilizando o BMI.NTF_2 , em que os produtos são mais solúveis, observou-se uma diminuição da seletividade devido a reações consecutivas que ocorreram rapidamente por causa do maior contato do catalisador com os substratos. O sistema com o BMI.PF_6 apresentou melhores seletividades devido a menor solubilidade do aldeído neste LI, evitando que produtos de reações consecutivas fossem gerados. O produto de hidroformilação apresentou, de forma geral, estabilidade oxidativa baixa devido à reação de autooxidação dos aldeídos, que é acelerada pela presença do complexo de ródio que sofre lixiviação e passa para a fase orgânica. Ainda por causa do citado efeito de lixiviação, o reaproveitamento da fase iônica para consecutivas reações foi limitado.

Abstract

The aim of this work is to improve some technical features of soybean biodiesel, specially oxidative stability and cold properties. In order to improve these properties, this work developed an efficient two-phase catalytic system to modify soybean biodiesel by hydroformylation reaction in the presence of CO, H₂ and HRhCO(PPh₃)₃ as catalytic precursor, which was evaluated with different reaction patterns. In this catalytic system, 1,3-dialkylimidazolium-based ionic liquids (IL's) were used as solvent. Studies of the presence of PPh₃, the effect of different IL, products oxidative stability and ionic phase recycle for several reactions were emphasized in this work. Results show that presence of PPh₃ in the reaction system promotes higher selectivity to aldehyde because this ligand stabilizes rhodium as a metallic complex, avoiding nanoparticles to be generated during reaction process, which are active for consecutive and side reactions. Selectivity and conversion varies according to the IL employed. Products solubility in IL was crucial to evaluate the final product content. The lower selectivity for aldehyde was obtained using BMI.NTf₂, due its higher solubility in this IL. Otherwise, the lower solubility of the products in BMI.PF₆ promotes higher selectivity due the inefficient catalyst/product contact, avoiding consecutive reactions. Low oxidative stability occurred to hydroformylation product due the autoxidation reaction of aldehydes formed. Ionic phase recycle was inefficient because of the catalyst mass loss to the organic phase.

Índice

Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
INTRODUÇÃO GERAL	
1. Introdução.....	2
OBJETIVOS	
2. Objetivos.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3.1. Biodiesel.....	7
3.1.1. Utilização de óleos e gorduras como combustíveis.....	7
3.1.2. Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	7
3.2. Carbonilação.....	10
3.2.1. Mecanismo.....	11
3.2.2. Aspectos cinéticos.....	16
3.2.3. Principais aplicações.....	17
3.3. Líquidos Iônicos.....	18
3.3.1. Conceitos.....	18
3.3.2. Líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio.....	18
3.3.3. Estrutura e propriedades físico-químicas dos LI's derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio.....	19
3.3.4. Uso de líquidos iônicos em catálise.....	20
PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Síntese do biodiesel de soja.....	23
4.2. Síntese dos líquidos iônicos.....	23
4.3. Hidroformilação.....	26

4.4. Caracterização dos produtos.....	27
---------------------------------------	----

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Conversão do óleo de soja em biodiesel.....	30
--	----

5.2. Acompanhamento da reação de hidroformilação.....	31
---	----

5.3. Estudo da atividade e seletividade para diferentes condições reacionais.	36
---	----

5.4. Efeito da adição de ligante PPh_3	37
--	----

5.5. Efeito dos diferentes LI's.....	41
--------------------------------------	----

5.6. Estudo da estabilidade oxidativa.....	45
--	----

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. Conclusões e perspectivas.....	50
-----------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências bibliográficas.....	53
------------------------------------	----

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução

O aumento da demanda energética mundial e os impactos ambientais negativos causados pelo uso de combustíveis fósseis podem ser considerados como as principais motivações para a busca por fontes alternativas de energia que sejam renováveis e menos nocivas ao meio ambiente¹. Entre as alternativas para a substituição dos derivados de petróleo, o biodiesel proveniente de óleos ou gorduras apresenta diversas vantagens: propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo; menor emissão de poluentes durante a queima (ex: compostos de enxofre); permite o uso direto nos veículos, puro ou misturado ao diesel de petróleo, sem a necessidade de modificação dos motores².

Levando em conta o grande potencial agrícola do país, o Governo brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel com a intenção de introduzir esse combustível na matriz energética brasileira. Para isto, foram criadas leis que tratavam, dentre outros assuntos, da definição de biodiesel, que, de acordo com a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), é “uma mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais”. Além desta definição, foram normatizados também alguns padrões de qualidade do biodiesel como requisito mínimo para que este biocombustível seja comercializado^{3,4}.

Com o aumento da produção de biodiesel no Brasil, tornou-se de suma importância a realização de estudos sobre seus potenciais derivados. Através destes estudos, é possível produzir cada vez mais conhecimento científico sobre o biodiesel a partir da síntese de produtos com maior estabilidade oxidativa ou melhores propriedades a frio, para um melhor enquadramento nas especificações da ANP⁴ ou para que possam ser utilizados para diversos fins, como, por exemplo, aditivos, lubrificantes e polímeros^{5,6}.

Uma forma atraente de modificação do biodiesel é a funcionalização de suas insaturações. Sabe-se que o biodiesel proveniente do óleo de soja é um dos mais produzidos no Brasil⁷, e que este produto possui um alto grau de insaturação⁸. Assim, ele apresenta-se como um material de partida bastante

interessante para sofrer modificações, podendo resultar em produtos com características bastante distintas do biodiesel de soja convencional.

Uma dessas modificações pode ser realizada através da reação de carbonilação, que consiste na inserção de um grupo C=O em um substrato que contenha uma insaturação, na presença ou não de outros grupos⁹. Essa reação apresenta-se como uma alternativa eficiente e viável para funcionalizar as duplas ligações contidas nos ésteres que compõem o biodiesel de soja, formando produtos que podem ter maior estabilidade oxidativa e propriedades físico-químicas mais interessantes do que as do biodiesel não modificado.

Existem relatos na literatura acerca da realização de reações de hidroformilação (um tipo de reação de carbonilação) de ésteres insaturados de cadeia longa em sistemas catalíticos homogêneos utilizando como substrato o oleato e o ricinoleato de metila, presentes na composição do biodiesel de óleos vegetais de soja e mamona, respectivamente.^{10,11} Porém, a síntese de derivados do biodiesel de soja utilizando a carbonilação na presença de outros grupos como aminas e alcoóis ainda não foi estudada, de forma que a modificação deste biocombustível ainda é um campo bastante atraente e ainda pouco explorado.

Outro aspecto que merece destaque é o tipo de catalisador utilizado na carbonilação. Normalmente utiliza-se um complexo de um metal de transição, o que torna o custo do processo muito alto⁸. Uma tentativa para diminuir estes custos é a realização da reação em um sistema bifásico por meio da utilização de líquidos iônicos (LI's) derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio, que agem como solventes e conseguem manter as propriedades moleculares dos complexos, funcionando de forma praticamente análoga ao sistema homogêneo. A grande vantagem desse método é que os catalisadores dissolvidos no LI podem ser reaproveitados em sucessivas reações¹², reduzindo os custos do processo de carbonilação.

Nesse contexto, foram desenvolvidos e estudados, no presente trabalho, sistemas catalíticos bifásicos com diferentes LI's para funcionalizar as insaturações contidas no biodiesel de soja através da reação de hidroformilação utilizando o complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a modificação de biodiesel de soja utilizando a reação de hidroformilação em um sistema catalítico bifásico, buscando obter um produto que apresente estabilidade oxidativa e propriedades a frio melhores do que o biodiesel convencional. Para isto, utilizou-se o precursor catalítico $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ dissolvido em diferentes LI's derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio.

Outro objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sistemático da reação citada, caracterizando detalhadamente os produtos obtidos e avaliando a influência das diferentes condições reacionais em suas composições finais.

Depois de obtidas as melhores condições reacionais, objetivou-se o estudo da estabilidade oxidativa do produto hidroformilado, avaliando as possibilidades de uso de acordo com os resultados desta etapa.

Finalmente, esperou-se investigar a viabilidade e capacidade de reaproveitamento da fase iônica (líquido iônico mais catalisador) em reações consecutivas, de acordo com a principal motivação para a utilização deste tipo de sistema reacional.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biodiesel

3.1.1. Utilização de óleos e gorduras como combustíveis

Óleos e gorduras são constituídos por triacilglicerídeos, que podem ser vistos como o resultado da reação de esterificação de moléculas de ácidos graxos com a glicerina. O uso desses materiais como combustíveis teve início com a invenção do motor de combustão interna, inventado por Rudolph Diesel no final do século XIX, que utilizou óleo de amendoim em seus ensaios. Porém, devido à alta disponibilidade de petróleo na época, esse combustível fóssil acabou sendo escolhido em detrimento aos óleos e gorduras. Ao longo dos anos, a busca por uma maior eficiência fez com que os motores assumissem características que impedem o uso de óleos ou gorduras diretamente como combustíveis¹³.

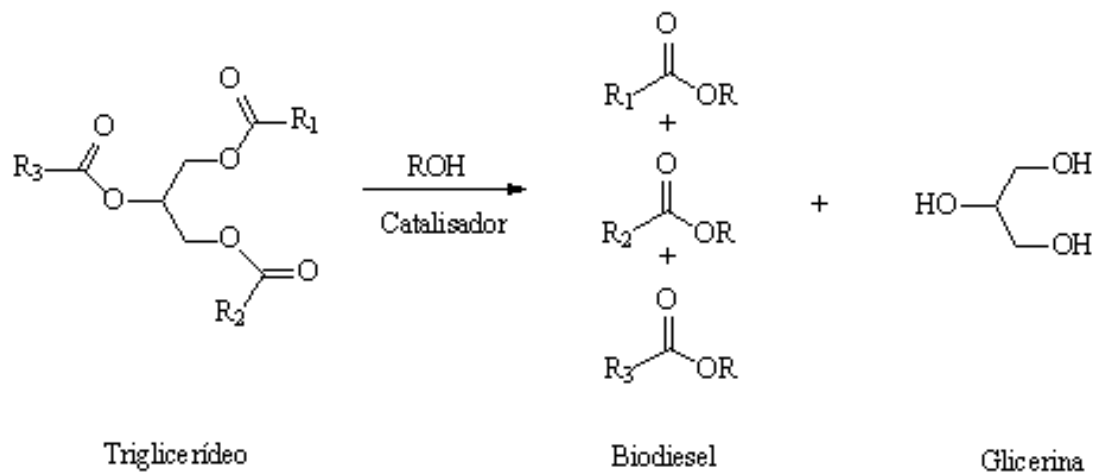
No Brasil, o uso de biocombustíveis iniciou-se discretamente na década de 40. Nas décadas de 70 e 80, foram criados os programas Pró-álcool e o Pró-óleo que incentivavam, respectivamente, o uso de etanol e óleos ou gorduras como combustíveis. Esses programas foram uma tentativa de superar a crise de abastecimento de petróleo existente na época. No caso do pró-óleo, a sua proposta é que uma pequena porcentagem de óleo ou derivado deste fosse misturada ao diesel convencional¹⁴.

Em 2003, foi criado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel¹⁵, responsável por desenvolver políticas que introduzam o biodiesel, produto da alcoólise de óleos ou gorduras ou da esterificação de ácidos graxos, na matriz energética brasileira. Este programa determinou, por meio de leis, que quantidades cada vez maiores de biodiesel fossem adicionadas ao diesel comum com o passar dos anos.

3.1.2. Reação de transesterificação para produção de biodiesel

O biodiesel é definido, de acordo com a ANP, como “uma mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos pela transesterificação de óleos vegetais

e gorduras animais”⁴. Esta reação ocorre normalmente na presença de um catalisador e de um excesso de álcool de cadeia curta, como metanol e etanol (Esquema 1).



Esquema 1. Transesterificação de triglicerídeos.

Os catalisadores mais comumente usados nas reações de transesterificação são bases fortes (KOH, NaOH) e ácidos fortes (H₂SO₄, HCl). Diversos catalisadores alternativos também apresentam alta atividade para este tipo de reação. Entre eles, a utilização de enzimas, bases orgânicas como guanidinas e amidinas, complexos homogêneos e catalisadores heterogêneos como aluminossilicatos e óxidos metálicos com caráter ácido de Lewis apresentaram altas taxas de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos⁶.

Como todos os combustíveis, o biodiesel deve seguir normas e padrões para que possa ser comercializado. Um dos maiores problemas técnicos encontrados para a utilização do biodiesel, especialmente o de soja, é a sua baixa estabilidade oxidativa. O biodiesel derivado deste óleo corresponde a quase 90 % da produção nacional⁷, mas, quando puro, está fora dos padrões estabelecidos para esta propriedade. Por este motivo, é necessária a adição de antioxidantes para que as especificações exigidas pela ANP (EN14112) sejam obedecidas⁴.

O fator determinante para essa peculiaridade do biodiesel de soja é o seu alto grau de insaturações, as quais são altamente susceptíveis à oxidação. A Tabela 1 mostra a composição média percentual dos ácidos graxos contidos no óleo de soja. Observa-se que ácidos graxos insaturados, como o linoléico (18 carbonos e duas insaturações) e o oléico (18 carbonos e uma insaturação), correspondem à maior parte da composição do óleo¹⁶.

Tabela 1. Composição média do óleo de soja.

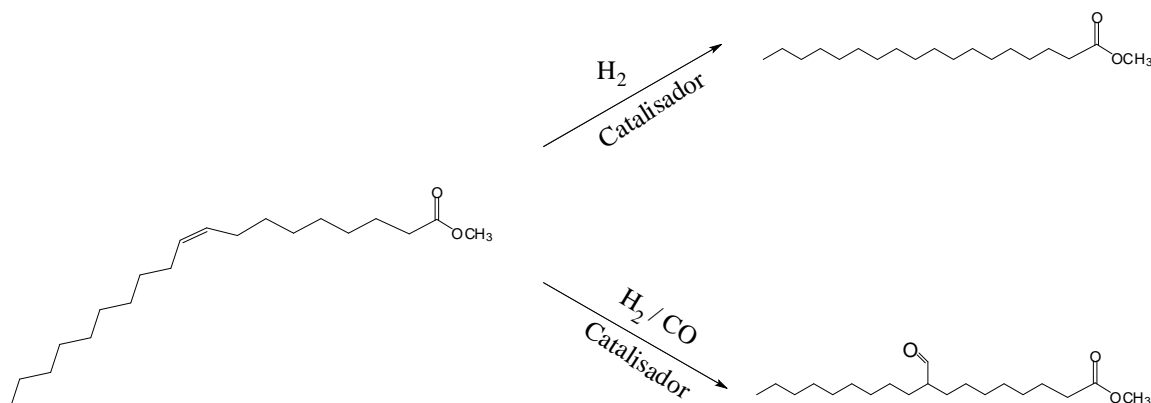
ácido	<i>Mirístico</i> 14:0	<i>Palmítico</i> 16:0	<i>Palmitoléico</i> 16:1	<i>Esteárico</i> 18:0	<i>Oléico</i> 18:1	<i>Linoléico</i> 18:2	<i>Linolênico</i> 18:3	<i>Saturados</i> (%)
(%)	0.1	10.6	0.0	4.8	22.5	52.3	8.2	15.5

A oxidação destas insaturações ocorre através de suas reações radicalares com o oxigênio atmosférico no estado tripleto, com formação de peróxidos, hidroperóxidos, ácidos graxos voláteis e outros compostos oxigenados¹⁷.

Além da elevada susceptibilidade à oxidação, algumas propriedades a frio, como a viscosidade (medida pela norma ASTM D 445) e o ponto de entupimento de filtro a frio, (norma ASTM D 6371) também são afetadas pela presença de insaturações na estrutura das cadeias do biodiesel. Cabe destacar que essas propriedades são muito relevantes para o uso do biodiesel, especialmente em regiões de clima frio. De forma geral, o que se observa é que, quanto mais saturada a cadeia, maior é o ponto de fusão e a viscosidade do produto, devido ao melhor empacotamento entre as cadeias, que interagem através de forças de Van der Waals. Isso implica que, se este empacotamento das cadeias for impedido de alguma forma, estas propriedades podem ser controladas de forma que possam estar sempre dentro dos limites estabelecidos por lei.

Dessa forma, a funcionalização das insaturações presentes nas cadeias do biodiesel de soja pode apresentar diversas vantagens, como o aumento da estabilidade do material frente à oxidação e a melhora das propriedades a frio acima citadas. Entre estas funcionalizações, as reações de hidrogenação e

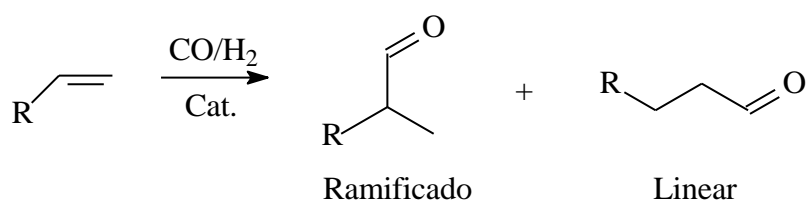
carbonilação⁹ podem ser alternativas para contornar os problemas técnicos citados (Esquema 2).



Esquema 2. Possíveis modificações para o biodiesel de soja.

3.2. Carbonilação

A reação de carbonilação consiste na inserção de um grupo C=O em um substrato contendo uma insaturação, na presença ou não de outros grupos⁹. Entre os vários tipos de reações de carbonilação, a reação de hidroformilação (Esquema 3) é uma das mais estudadas e aplicadas em síntese orgânica. Devido à versatilidade dos compostos carbonilados formados, essa reação é bastante utilizada tanto no laboratório quanto na indústria¹⁸.



Esquema 3. Reação de hidroformilação

Descoberta acidentalmente por Roelen em 1938, a reação de hidroformilação tem como aplicações mais importantes a preparação de butanal e butanol, utilizados principalmente como solventes. Os catalisadores mais utilizados para a hidroformilação são os que contêm cobalto e ródio em sua composição. Apesar desta ampla utilização, até hoje alguns aspectos da

reação, principalmente com relação ao mecanismo, ainda são controversos, especialmente quando se trata da hidroformilação utilizando cobalto¹⁹.

Estudos recentes têm dado mais ênfase a novos sistemas reacionais que empregam, por exemplo, líquidos iônicos como solventes menos nocivos ao meio ambiente^{20,21}, e ao uso da hidroformilação na síntese de moléculas com potencial atividade biológica²².

3.2.1. Mecanismo

As primeiras publicações de reações utilizando monóxido de carbono para hidroformilação de olefinas datam do final da década de 30²³. No final da década de 40, foi relatada a hidroformilação de alguns compostos insaturados utilizando o catalisador $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ²⁴. Estudos contemporâneos a este foram publicados utilizando diferentes substratos^{25,26} e descrevendo aspectos da cinética da reação de forma mais sistemática. Além disso, foi comprovada a existência de um intermediário formado durante o ciclo catalítico da reação, o $\text{HCo}(\text{CO})_4$, que ainda não havia sido capturado durante ou depois da reação, indicando que este intermediário poderia ser uma espécie ativa para a hidroformilação²⁷.

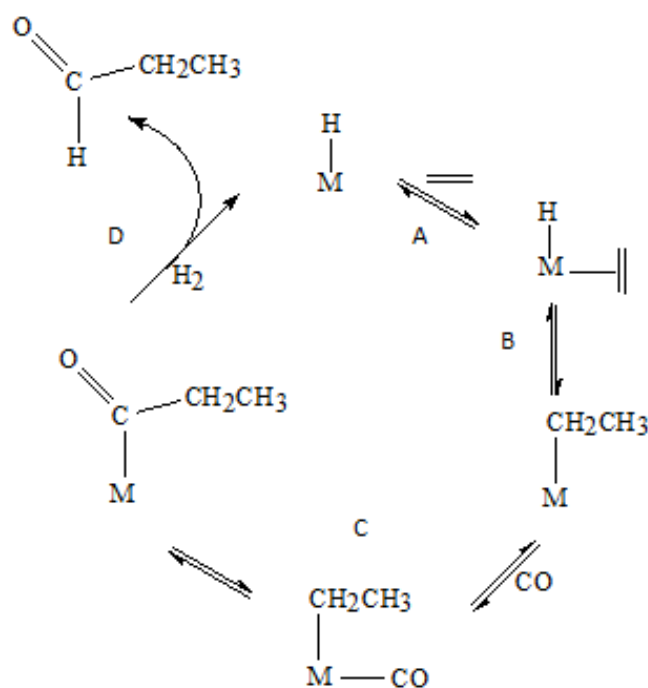
No final da década de 50, foi estudada a aplicação da reação de hidroformilação em moléculas mais complexas e com atividade biológica, como, por exemplo, esteróides²⁸. Além disso, importantes avanços na identificação dos produtos formados foram realizados utilizando técnicas como cromatografia gasosa e espectrometria de massa^{29,30}. Outro trabalho importante dessa época foi a proposta de um mecanismo para a reação, publicada por Milton Orchin, um dos pesquisadores que mais estudavam a reação no período³¹.

Até o início da década de 50, o $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ era o catalisador mais estudado e aplicado em reações de hidroformilação. Essas reações utilizavam pressão e temperaturas elevadas, da ordem de 340 atm e 175 °C, respectivamente. Entretanto, em 1965, Wilkinson e colaboradores publicaram um estudo da reação de hidroformilação utilizando sistemas catalíticos

semelhantes àqueles usados na hidrogenação de olefinas, que consistiam no emprego de um complexo de ródio como catalisador e condições mais brandas de temperatura e pressão³¹, sendo reportados excelentes resultados. Como consequência do trabalho de Wilkinson, diversos sistemas catalíticos utilizando inúmeros metais e ligantes foram então estudados. Os complexos que apresentaram melhores atividades foram aqueles contendo os metais Rh, Ir, Ru, Os, Pt, Pd e Fe¹⁹.

Com relação à evolução das propostas para o mecanismo da reação, observa-se que ela passa por diversas descrições que nem sempre são concordantes entre si. É possível encontrar na literatura, principalmente da década de 50, evidências experimentais que apontam para a forma dimérica do catalisador $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como sendo a espécie catalítica ativa, assim como resultados que sugerem que a espécie ativa é, na verdade, o $\text{HCo}(\text{CO})_4$, que é formado durante a reação^{31,32}. Em alguns casos, chega-se a discutir inclusive o caráter homogêneo ou heterogêneo da reação, pois se considerava que o mecanismo aceito na época seria mais bem explicado se o sistema catalítico fosse heterogêneo⁴⁷.

O mecanismo mais aceito para a hidroformilação foi proposto por Heck e Breslow, em 1961, utilizando o catalisador $\text{HCo}(\text{CO})_4$, e por Wilkinson, em 1970, utilizando o catalisador $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ ³⁷. As etapas catalíticas fundamentais de ambas as propostas são essencialmente idênticas. O ciclo catalítico para esta reação consiste em: coordenação da olefina (A), inserção da olefina (B), coordenação e inserção do CO (C), adição oxidativa do H_2 e eliminação redutiva do aldeído (D) (Esquema 4).



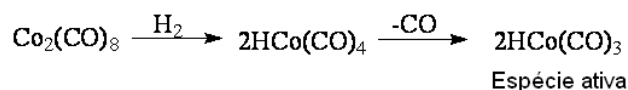
Esquema 4. Ciclo catalítico da hidroformilação.

Apesar da grande aceitação dessas propostas, o ciclo catalítico completo, com todos os possíveis intermediários, estados de transição e caminhos reacionais ligando reagentes e produtos só passaram a ser mais bem entendido após diversos trabalhos teóricos³⁸.

A seguir, são discutidas as características mais importantes de cada etapa do ciclo catalítico em questão. É válido ressaltar que, embora a reação com o complexo de cobalto seja utilizada como modelo, o mecanismo proposto para a reação com o catalisador de ródio é basicamente o mesmo.

Geração das espécies ativas

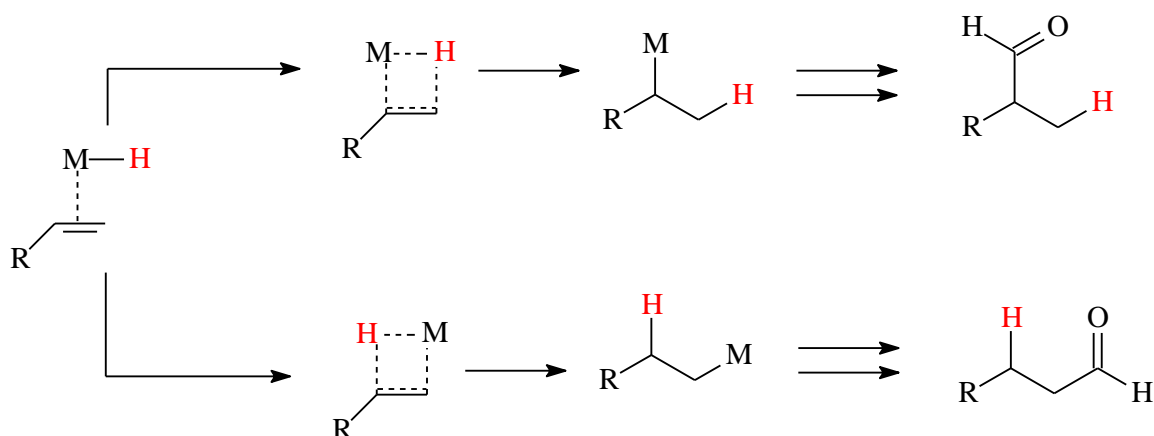
A primeira etapa do mecanismo utilizando o Co₂(CO)₈, proposto por Heck e Breslow, é a formação da espécie cataliticamente ativa HCo(CO)₃, que não pode ser observada experimentalmente, pois é extremamente reativa. Experimentalmente, observa-se apenas a espécie HCo(CO)₄, resultante da hidrogenação do Co₂(CO)₈³⁷ (Esquema 5).



Esquema 5. Geração da espécie ativa.

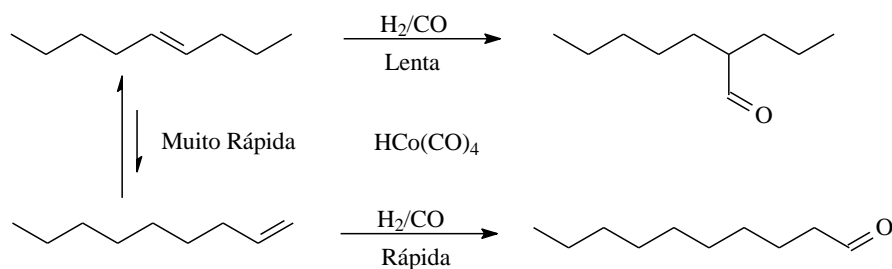
Coordenação e Inserção da Olefina

A etapa de inserção da olefina é precedida pela coordenação da mesma, que acontece via retro-ligação π . Observa-se que a orientação mais estável para a coordenação é aquela em que é formado um complexo com a olefina perpendicular à ligação M-H axial. A posterior inserção da olefina consiste em dois passos: o primeiro é a rotação da olefina da orientação perpendicular (mais estável) para a orientação paralela ao eixo da ligação M-H. O segundo é a migração do hidrogênio do metal para o átomo de carbono, passando por um intermediário de quatro centros (Esquema 6), formando o alquil-complexo³⁹. Esta etapa converte o complexo $L_n\text{MH}(\text{alqueno})$ em um complexo $L_n\text{M}(\text{alquil})$ linear ou ramificado. O complexo $L_n\text{MH}(\text{alqueno})$ nunca foi observado diretamente, possivelmente por causa da sua alta reatividade⁴⁰.



Esquema 6. Isômeros da hidroformilação de alqueno terminal.

A reação com um alqueno terminal chega a ser milhares de vezes mais rápida do que com um alqueno interno (Esquema 7)²⁰. De uma forma geral, a atividade de complexos de metais de transição para a isomerização de olefinas é baixa na presença de monóxido de carbono. Porém, o catalisador $\text{HCo}(\text{CO})_4$ é uma exceção à essa regra. Alquenos internos e terminais de cadeia longa são rapidamente isomerizados para uma mistura dos dois, cuja composição é controlada por fatores termodinâmicos.

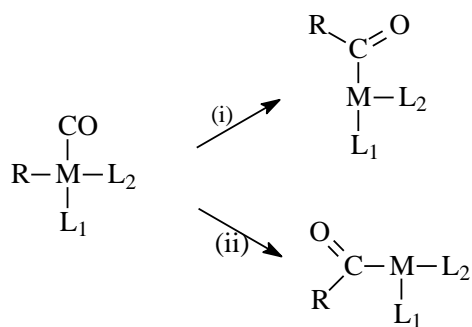


Esquema 7. Formação de aldeídos terminais

O Esquema 6 apresenta os dois possíveis isômeros formados a partir da hidroformilação de um alqueno terminal. Utilizando complexos de cobalto como catalisador, observou-se a formação de até 70% de aldeídos lineares (terminais), a partir de olefinas internas de cadeia longa, indicando alta seletividade para a hidroformilação no átomo de carbono mais substituído⁶¹. Esse comportamento não foi observado utilizando um complexo de ródio, não havendo formação de aldeídos lineares⁶².

Coordenação e inserção do CO

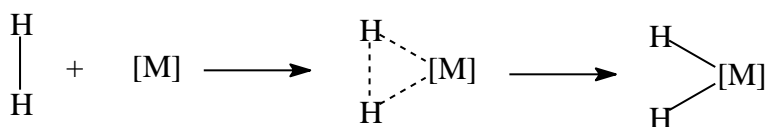
A etapa seguinte da reação é a coordenação e inserção do grupo CO no grupo alquila do complexo $\text{L}_n\text{M}(\text{alquil})$. Ravenek e colaboradores calcularam as energias dos intermediários presentes na reação de carbonilação catalisada pelo $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$. Utilizando o complexo $\text{CH}_3\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ como modelo, foi possível estudar a etapa de inserção do CO, sendo constatado que pode ocorrer tanto a migração do grupo alquila para o grupo cis-CO, como a migração do grupo cis-CO para o grupo alquila (Esquema 8)^{39,41}.



Esquema 8. Migração do CO.

Adição oxidativa de H₂ e eliminação redutiva do aldeído

A adição oxidativa do H₂ ocorre via intermediário de 3 centros (Esquema 9). A formação do estado de transição desta etapa acontece pela interação do orbital σ do H₂ com um orbital vacante do centro metálico. Além disso, ocorre uma retro-doação dos orbitais ocupados do centro metálico para o orbital σ^* da molécula de hidrogênio⁴³.



Esquema 9. Adição oxidativa de H₂.

Finalmente, a eliminação redutiva do aldeído ocorre rapidamente, formando o complexo HML_n, formando o produto final e regenerando a espécie catalítica ativa⁵⁶.

3.2.2. Aspectos cinéticos

A reação de carbonilação envolve muitos equilíbrios complexos que são bastante sensíveis às condições reacionais⁴³. Rosi e colaboradores realizaram um estudo sistemático do efeito provocado por mudanças de solvente,

temperatura, ligante e pressões parciais dos gases, utilizando o catalisador $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ ⁵⁰. Foi observado que uma diminuição da temperatura provoca uma diminuição apreciável na velocidade da reação. Porém o aumento da temperatura pode gerar a formação de outros produtos, como a hidrogenação da olefina e a formação de álcoois. Na faixa de temperatura explorada, a porcentagem de isômeros lineares formados diminuiu de 77,6 % a 100 °C para 56,8% a 150 °C. No mesmo estudo foi observado também que a natureza de diferentes solventes normalmente utilizados para esta reação não exerce efeitos significativos na distribuição isomérica dos produtos, mas possui uma influência considerável na velocidade da reação. Tolueno e dioxano apresentaram melhores resultados.

Em um estudo utilizando um complexo de platina⁵⁸, observou-se que a cinética da reação variou de acordo com a temperatura. Numa faixa de temperatura inferior a 40 °C, a etapa determinante da velocidade corresponde à coordenação e inserção migratória da olefina, enquanto que em altas temperaturas, a etapa determinante da velocidade é a hidrogenólise do acil-complexo.

Kiss e colaboradores⁵¹ mostraram em seu estudo que a etapa determinante da reação de carbonilação é a adição ou inserção da olefina. Além disso, os efeitos cinéticos dos ligantes CO e PPh_3 são funções de suas concentrações. Em altas concentrações, ambos inibem a reação. Com o aumento da temperatura, houve um aumento na formação de etano, indicando que a reação de hidrogenação tem maior energia de ativação do que a reação de carbonilação⁴¹.

3.2.3. Principais aplicações

O processo OXO, versão industrial da reação de hidroformilação, é responsável por uma produção superior a 6 ton ano⁻¹ de 1-butanal. Os aldeídos obtidos por este processo normalmente não possuem aplicação como produto final, mas representam uma classe importante de intermediários químicos. Na

indústria, são utilizados como material de partida para produção de alcoóis, ácidos carboxílicos, aminoácidos, entre outros⁴².

Um processo importante para a produção industrial de 1-butanal é o processo Hoescht AG/Rhône-Puolenc, que merece destaque por não possuir praticamente nenhum impacto ambiental⁴³. Diversos compostos olefínicos funcionalizados têm sido hidroformilados com sucesso. Olefinas típicas da indústria petroquímica, acessíveis em grande quantidade, fornecem aldeídos interessantes do ponto de vista sintético, e, portanto, de alto valor comercial.

3.3. Líquidos Iônicos

3.3.1. Conceitos

Os líquidos iônicos são uma classe especial de sais que têm seu ponto de fusão abaixo de 100 °C⁶⁰. Normalmente, os sais que apresentam estas características contêm cátions orgânicos como o tetralquilamônio, o n-alquilpiridínio, o tetralquilsulfônio, o trialquilsulfônio e o 1,3 dialquilimidazólio, sendo os derivados deste último os mais conhecidos. É possível encontrar diversos estudos sobre as aplicações e propriedades desses materiais na literatura que evidenciam sua importância.

3.3.2. Líquidos Iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio

Dentre os LI's citados anteriormente, os derivados do cátion 1,3 – dialquilimidazólio (Esquema 10) apresentam-se como os mais atraentes, pois possuem características vantajosas a diversos processos. Entre estas características, a pressão de vapor praticamente nula, a elevada estabilidade térmica, a larga janela eletroquímica (≈ 6 V) e a flexibilidade de suas propriedades de acordo com o ânion e tamanho da cadeia alquílica fazem com que os compostos em questão sejam bastante versáteis e possuam inúmeras aplicações⁶³. Outra grande ponto de interesse destes LI's é a capacidade de serem utilizados como solventes, especialmente em catálise bifásica⁶⁴.



Esquema 10. LI derivado do cátion dialquilimidazólio.

3.3.3. Estrutura e propriedades físico-químicas dos LI's derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio

Informações importantes acerca da estrutura dos LI's derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio foram obtidas através do estudo desse material no estado sólido utilizando difração de raios x. Os resultados obtidos levaram a conclusão de que os sais do cátion dialquilimidazólio possuem como estrutura característica uma rede de cátions e ânions ligados através de ligações de hidrogênio. Além disso, a sua unidade monomérica é constituída de um cátion imidazólio envolvido por pelo menos três ânions, e ao redor de cada ânion estão pelo menos três cátions⁶³.

O arranjo tridimensional dos cátions imidazólio gera canais onde os ânions são acomodados (Figura 1, referência 63). Tal estrutura pode sofrer modificações dependendo do tamanho dos grupos alquila e dos ânions.

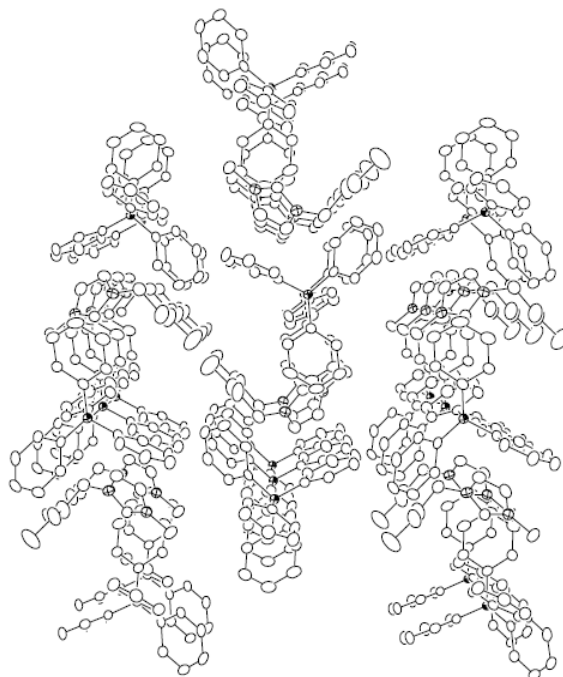


Figura 1. Arranjo tridimensional dos LI's.

Essas mudanças de composição também têm efeitos importantes nas propriedades físico-químicas do sal. Um estudo do efeito da variação do número de carbonos da cadeia alquílica na posição 1 do anel imidazólio mostrou que, quanto maior esse número, menor o ponto de fusão do LI. A explicação para este comportamento está fundamentada no aumento de graus internos de liberdade rotacional com o aumento da cadeia. Porém observa-se que, a partir de 12 carbonos, a formação de mesofases começa a aparecer devido à formação de interações fracas do tipo dipolo induzido entre as cadeias carbônicas, formando sistemas altamente organizados, que levam a um aumento do ponto de fusão⁶⁴ (Figura 2, referência 64).

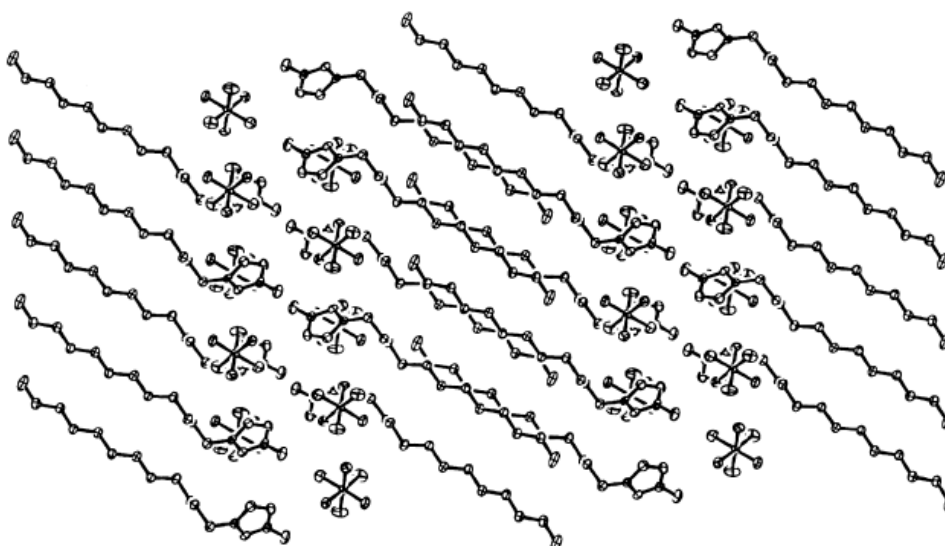


Figura 2. Interação entre as cadeias alquílicas do anel imidazólio.

3.3.4. Uso de Líquidos Iônicos em catálise

A dualidade de comportamento do líquido iônico, como solvente ou como suporte líquido, é bem conhecida. Vários estudos compararam características dos líquidos iônicos com propriedades de solventes orgânicos, tais como polaridade similar à de solventes como DMF, acetonitrila ou alcoóis de cadeia curta, ou ainda, capacidade de solvatação semelhante à do diclorometano⁶⁴. Já a idéia de que os líquidos iônicos podem atuar também como suporte líquido vem de sua organização estrutural, bem definida em

todos os estados clássicos da matéria⁶³. A introdução de outras moléculas nessa rede supramolecular gera uma nova estrutura, caracterizada por inclusões moleculares⁶⁵.

Essa mesma organização também é apontada como o motivo pelo qual a catálise utilizando líquidos iônicos tem fornecido bons resultados: as cadeias iônicas geram partes hidrofóbicas e/ou hidrofílicas tridimensionalmente. Isso faz com que com que várias espécies, como os catalisadores, possam ser acomodadas no interior dos canais do líquido iônico em uma geometria que forneça a polarizabilidade adequada⁶⁶.

Quando utilizados em catálise bifásica, LI's são melhores descritos como suportes em vez de solventes. Nesses sistemas, pode ocorrer a formação de várias fases em que, na maioria dos casos, o catalisador se fixa à fase do líquido iônico, apresentando a vantagem de altos rendimentos, como em catálise homogênea, e ainda a possibilidade do reciclo do sistema catalítico⁶⁴. Nestes casos, os catalisadores são solúveis na maior parte dos líquidos iônicos derivados do cátion dialquilimidazólio, fazendo com que seja a separação dos produtos e do catalisador sejam facilitadas. Para que não haja lixiviação ou solubilização, é necessário empregar ligantes que possibilitem uma perturbação na estrutura tridimensional do líquido iônico, tornando-a nanoestruturada, de forma que cause as inclusões outrora citadas⁶⁴.

A principal inovação que o LI traz para a catálise bifásica é que, devido à sua estrutura e composição, ele é capaz de estabilizar intermediários e estados de transição, tornando a reação, de fato, acelerada, uma vez que a energia de ativação é diminuída. Esse tipo de efeito já é bem descrito para vários catalisadores organometálicos⁵⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

4. Parte experimental

4.1. Síntese do Biodiesel de Soja

Inicialmente, 100 g de óleo de soja comercial foram pesados e, em seguida, este óleo foi seco sob pressão reduzida em um balão do tipo Schlenk. Em outro balão, uma massa de KOH correspondente a 1% da massa de óleo de soja foi dissolvida em 40 mL de metanol, formando o metóxido de potássio. A solução formada, contendo o metóxido de potássio, foi adicionada ao óleo de soja seco e a mistura deixada reagir sob agitação magnética vigorosa por 2 h em temperatura ambiente.

Após o término da reação, observou-se a formação de duas fases: a glicerínica (fase inferior, que contém também metanol e KOH), de cor castanha e o biodiesel (fase superior), de cor amarela. As duas fases foram separadas em um funil de separação. A fase glicerínica foi descartada. O biodiesel foi então lavado 20 vezes com água destilada para retirada de traços de catalisador, glicerina e metanol. Após lavado, o biodiesel de soja foi tratado com $MgSO_4$ anidro, filtrado em uma coluna de alumina básica e seco sob pressão reduzida. É importante destacar que o produto foi mantido sempre sob atmosfera inerte de N_2 durante o seu manuseio e armazenado no congelador, evitando uma possível degradação de suas insaturações. A conversão de óleo de soja em biodiesel foi monitorada por HPLC⁵⁴.

4.2. Síntese dos líquidos iônicos

Os LI's foram sintetizados baseando-se em um procedimento descrito na literatura⁵⁷, e que consiste em três etapas:

1) Preparação do butilmetanossulfonato

Inicialmente, preparou-se uma solução contendo *n*-butanol (118,40 g, 1,6 mol) e trietilamina (161,60 g, 1,60 mol) em 1,5 L de diclorometano. A esta solução adicionou-se 183,20 g (1,60 mol) de cloreto de metanossulfonila com a utilização de um funil de adição, procedimento este realizado sob banho de gelo. Durante a adição, observou-se a formação de cristais brancos que

correspondem ao cloreto de trietilamônio. Após o término da adição, retirou-se o banho de gelo, deixando reagir por mais 2 h.

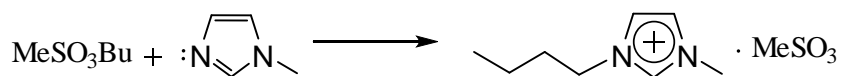
Em seguida, a mistura final foi lavada diversas vezes com água destilada, até que não fosse mais observada a presença de cloreto (detectado pelo teste com AgNO_3). Depois da lavagem, o excesso de diclorometano foi removido sob pressão reduzida em um rota-evaporador e o produto obtido foi destilado à vácuo ($\sim 85^\circ\text{C}$). Após a destilação, o butilmetanossulfonato foi adicionado a 70 mL de *n*-butanol e 110 mL de trietilamina por 24 h para garantir que todo o cloreto de metanossulfonila reagisse. O produto obtido foi novamente destilado sob pressão reduzida, obtendo-se, ao final deste processo, um líquido incolor que corresponde ao butilmetanossulfonato. A reação envolvida é apresentada no Esquema 10.



Esquema 10. Formação do butilmetanossulfonato

2) Síntese do metanossulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$)

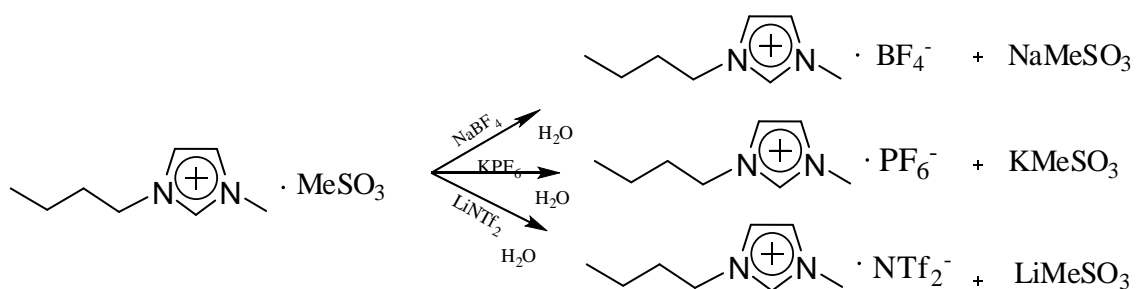
Para a obtenção do $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$, foram reagidos 241,90 g de butilmetanossulfonato (obtido na etapa anterior) com metilimidazol previamente destilado, por 24 h, em temperatura ambiente sob agitação magnética vigorosa. Ao final da reação, um cristal de $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$ foi adicionado a esta mistura reacional, que foi deixada em repouso por 72 h para cristalização. Após esta etapa, observou-se a formação de cristais brancos, correspondentes ao $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$ (Esquema 11). Este produto foi então recristalizado com acetona a quente e deixado no congelador por uma noite. Este processo de recristalização foi repetido três vezes. Após as recristalizações, o produto foi seco sob pressão reduzida e mantido sob atmosfera inerte de N_2 .



Esquema 11. Síntese do $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$.

3) Obtenção dos LI's

Esta etapa consiste na troca do ânion MeSO_3^- do sal $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$ pelo ânion que compõe o LI desejado (Esquema 12). Para obter cada tipo de LI, procede-se da seguinte maneira:



Esquema 12. Reações envolvidas na síntese dos LI's.

- Preparação do hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio ($\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$)

Para a síntese do $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$, adicionou-se a um béquer 109,9 g (470 mmol) de $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$ (pesados sob atmosfera inerte de N_2), 90,7 g hexafluorofosfato de potássio (493 mmol) e 250 mL de água destilada. Esta mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 1 h. A fase aquosa (inferior) foi separada e descartada, enquanto a fase orgânica foi seca sob pressão reduzida, tratada com MgSO_4 anidro e filtrada a vácuo com uma coluna de alumina básica. Após este procedimento, obteve-se um líquido viscoso e incolor, correspondendo ao líquido iônico $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$.

- Preparação do tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio ($\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$)

Uma mistura de $\text{BMI} \cdot \text{MeSO}_3$ (82,0 g, 350 mmol), tetrafluoroborato de sódio (42,5 g, 387 mmol) e 75 mL de água destilada foi mantida sob agitação vigorosa por 30 min. Em seguida, a água foi evaporada e 200 mL de diclorometano foi adicionado à mistura, que foi seca com MgSO_4 anidro e filtrada em uma coluna de alumina básica sob pressão reduzida. Após esta

etapa, o solvente foi evaporado, obtendo-se o BMI.BF₄ na forma de um líquido viscoso e incolor.

- Preparação do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI·NTf₂)

Para obtenção do BMI.NTf₂, uma solução contendo N-trifluorometanosulfonimidato de lítio (50,0 g, 174 mmol) dissolvido em 25 mL de água foi adicionada a uma solução contendo BMI.MeSO₃ (38,6 g, 165 mmol) dissolvida em 65 mL de água. A mistura permaneceu sob agitação vigorosa por 30 min. Em seguida, adicionou-se 200 mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada, lavada com água (30 mL) e seca com MgSO₄ anidro. Após a evaporação do solvente, obteve-se o BMI.NTf₂ na forma de um líquido incolor.

4.3. Reação de Hidroformilação

Inicialmente, as massas desejadas do precursor catalítico HRhCO(PPh₃)₃ e do ligante PPh₃ foram pesadas em um recipiente cilíndrico de vidro que posteriormente foi inserido em um reator de aço inox de 100 mL. Após a inserção do recipiente no reator, este foi devidamente fechado e purgado cuidadosamente com três ciclos vácuo/N₂. Após a purga, os reagentes líquidos (2 mL de líquido iônico e 8 mL de biodiesel) foram inseridos com uma seringa sob fluxo de N₂. Após esta adição, o reator foi purgado novamente com três ciclos vácuo/N₂ e pressurizado com 40 bar de uma mistura de CO/H₂ 2:1. Após a pressurização, a reação foi processada em um banho de óleo a 100 °C sob agitação magnética vigorosa. O andamento da reação foi monitorado pela queda de pressão do reator. Para a retirada de alíquotas nos tempos desejados, o reator foi despressurizado, aberto sob fluxo de N₂, e uma pequena fração da fase orgânica (superior) foi retirada. Em seguida, o reator foi fechado, purgado com 10 bar de H₂ e pressurizado novamente com 40 bar de CO/H₂ (2:1).

Observou-se que a mistura reacional final foi formada por duas fases. A fase inferior correspondia ao líquido iônico contendo o catalisador e a

trifenilfosfina (nos casos em que foi usada). Já a fase superior foi composta pelo produto hidroformilado, biodiesel que não reagiu e outros derivados de biodiesel formados durante o processo. Cada alíquota foi mantida congelada para análises posteriores.

4.4. Caracterização dos produtos

A conversão de óleo de soja em biodiesel foi quantificada utilizando um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV/VIS em 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno), utilizando um volume de injeção de 10 µL com fluxo de 1 mL min⁻¹. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C⁵⁴. As amostras foram dissolvidas em 2-propanol:hexano (5:4, v/v) e injetadas diretamente na coluna. Foi empregado um gradiente binário durante 20 min, começando com 100 % de metanol e 0 % de 2-propanol:hexano (5:4, v/v) em 0 min, até alcançar a concentração de 50 % de metanol e 50 % de 2-propanol:hexano (5:4, v/v) no tempo de 10 min. Esta concentração foi então mantida isocraticamente até 20 min.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) foram obtidos em um espectrômetro Anasazi modelo eft-60 de 60 MHz. As amostras foram analisadas sem diluição em solvente, com adição de tetrametilsilano (TMS). Os deslocamentos químicos estão expressos em parte por milhão (ppm).

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR modelo IR Prestige da Shimadzu utilizando uma célula de ATR modelo ATR Miracle da Shimadzu, que abrange a região de 650 a 4000 cm⁻¹. Cada espectro é resultado médio de 32 interferogramas, com resolução espectral de 4 cm⁻¹.

As medidas de estabilidade oxidativa foram realizadas seguindo a norma EN14112 utilizando o equipamento 873 Biodiesel Rancimat da marca Metrohm Pensalab. Este método consiste na medida do tempo de indução para a oxidação quando a amostra (3 g) é exposta a condições de oxidação

acelerada: temperatura de 110 °C e um fluxo de ar de 10 L h⁻¹. Este tempo de indução é o parâmetro usado nas especificações da ANP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e discussão

5.1. Conversão do óleo de soja em biodiesel

A Figura 3 apresenta a sobreposição dos cromatogramas do óleo de soja comercial utilizado e do biodiesel obtido após conversão máxima. Já a Figura 4 apresenta um cromatograma típico de uma mistura obtida a partir da conversão parcial. Os teores de cada componente do biodiesel obtido após a conversão máxima (triglicerídeo - TAG, diglicerídeo - DAG, biodiesel – EMAG, monoglicerídeo – MAG, e ácido graxo - AG) foram determinados por meio das razões da área de cada pico pela soma total das áreas (Tabela 2).

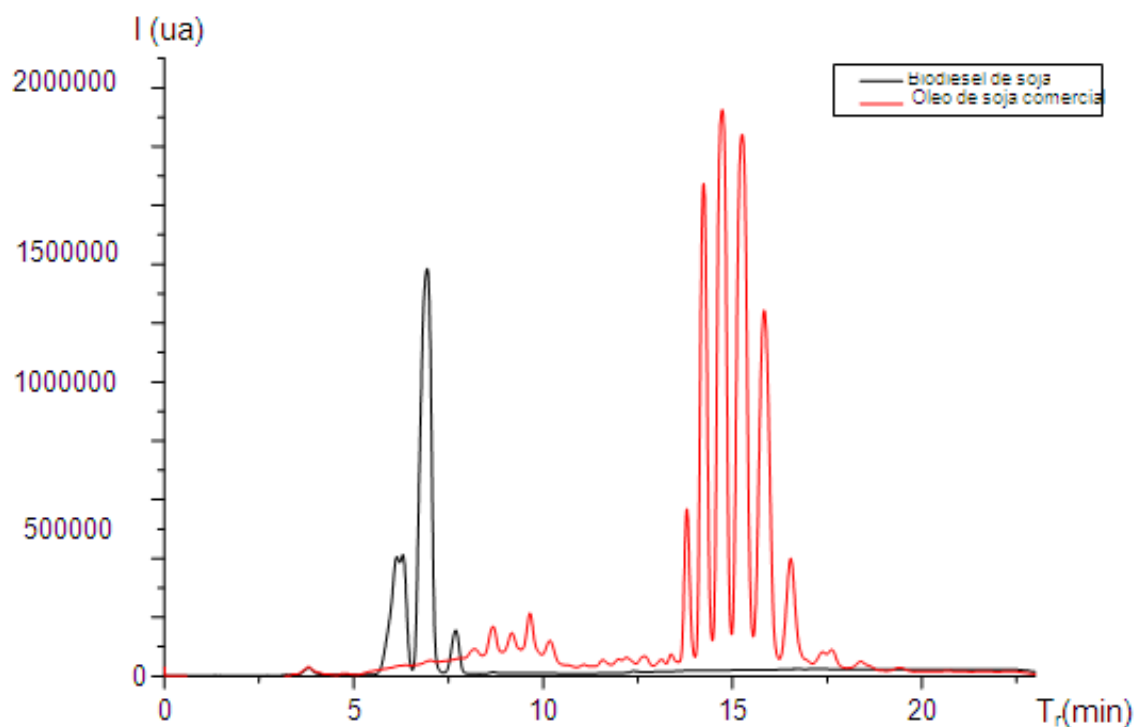


Figura 3. Cromatograma da mistura obtida a partir da reação de transesterificação do óleo de soja.

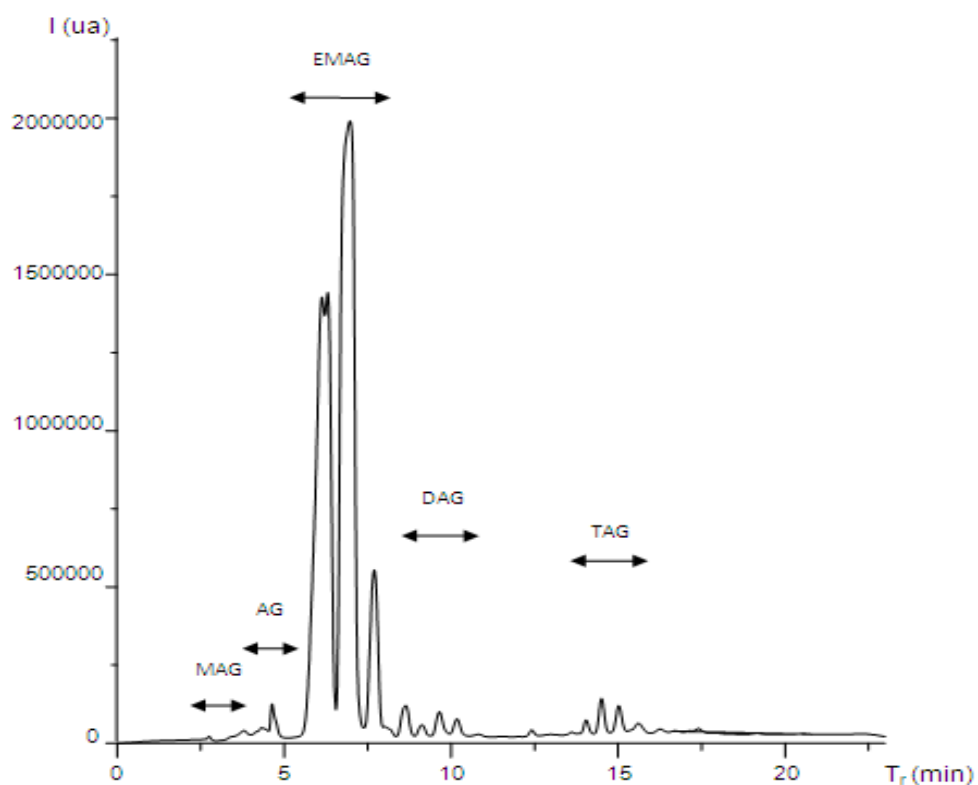


Figura 4. Cromatogramas de amostras de óleo de soja comercial e de biodiesel de soja.

Tabela 2. Composição do biodiesel obtido.

Componente	AG/MAG	DAG	TAG	EMAG
(%)	1,17%	0,28%	0,04%	98,51%

5.2. Acompanhamento das reações de hidroformilação

A conversão das insaturações do biodiesel de soja em outros produtos foi calculada a partir dos espectros de $^1\text{H-RMN}$ conforme descrito a seguir. Primeiramente, determinou-se o número de ligações duplas (NDL) contidas no biodiesel antes e após a reação de hidroformilação (NDL_i e NDL_f). Isso foi feito, conforme demonstra a Equação 1, dividindo-se 1/2 da área do pico em 5,5 - 6,4 ppm (pico B na Figura 5), correspondente aos hidrogênios olefínicos (2 para cada dupla ligação), por 1/3 da área correspondente ao pico em 3,6 ppm (pico A na Figura 18), correspondente aos hidrogênios do grupo metila da função

éster (3 para cada molécula). Em seguida, o percentual de conversão foi calculado dividindo-se o número de duplas ligações consumidas ($NDL_i - NDL_f$) pelo número inicial de duplas ligações (NDL_i), conforme demonstra a Equação 2.

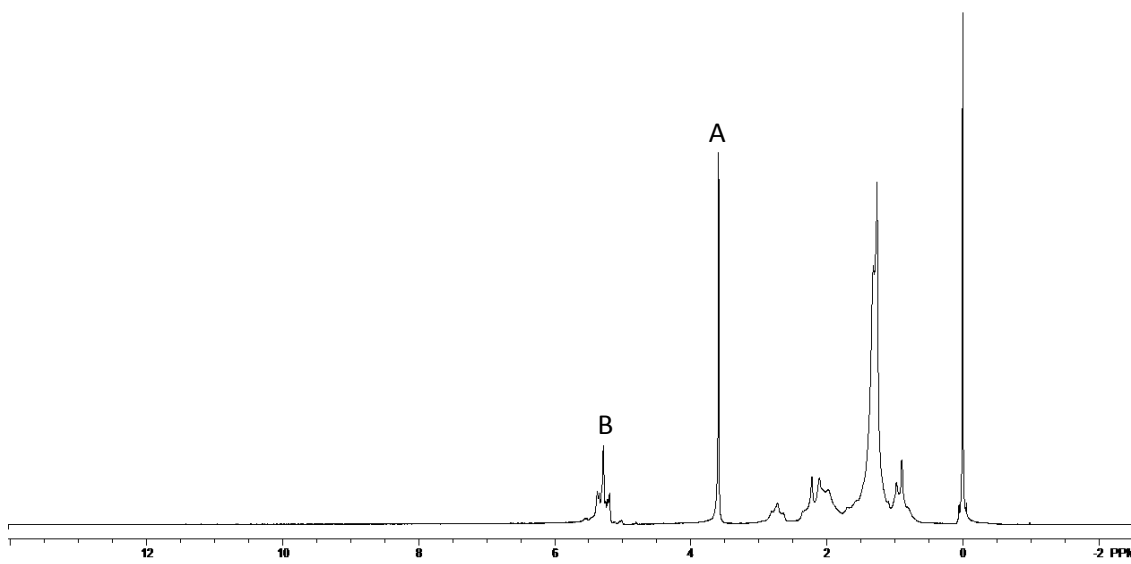


Figura 5. ^1H -RMN do biodiesel de soja.

$$NDL = \frac{[B/(A/3)]}{2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[(NDL_i - NDL_f)]}{NDL_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Já a seletividade da reação foi determinada dividindo-se o número de hidrogênios de grupos aldeído pelo número de ligações duplas consumidas ($NDL_i - NDL_f$). O número de hidrogênios de grupos aldeído foi determinado dividindo-se a área do pico em 9-9,5 ppm (pico C na Figura 6) pela área correspondente a um hidrogênio, obtida dividindo-se a área do pico A por 3. Esses cálculos estão compilados na Equação 3.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{C/(A/3)}{(NDL_i - NDL_f)} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

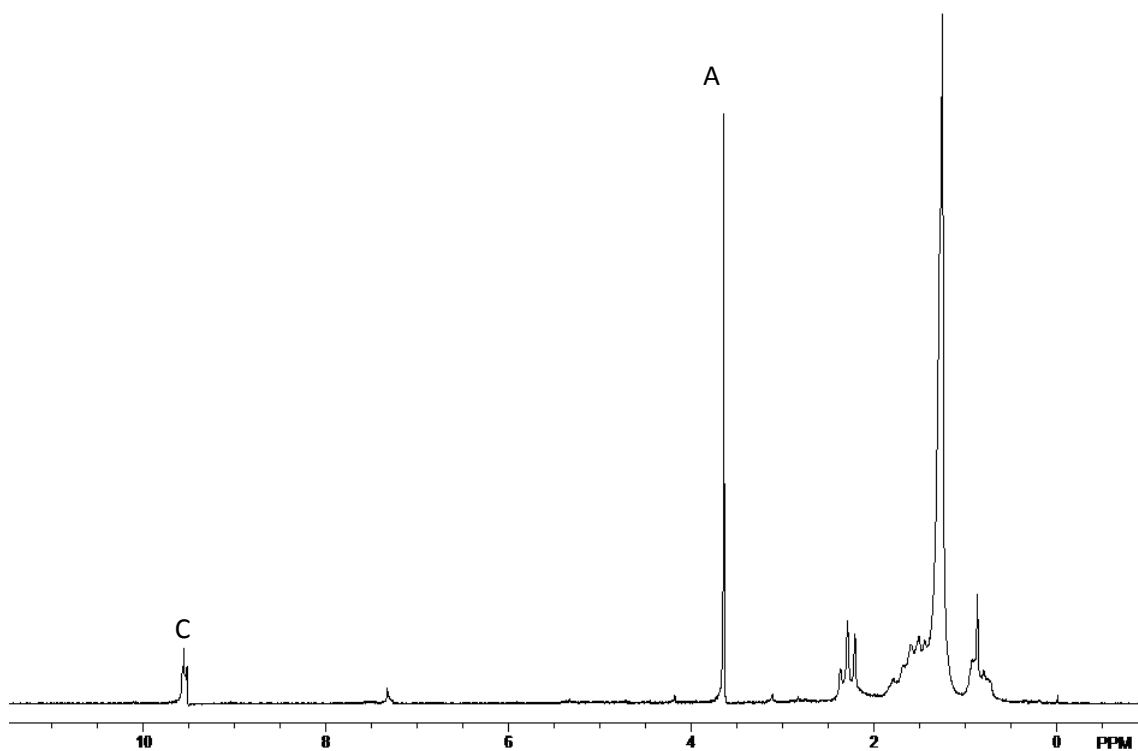


Figura 6. ^1H -RMN do produto obtido a partir da hidroformilação do biodiesel de soja.

A Figura 7 mostra um espectro de IV típico do biodiesel de soja. As bandas características são aquelas em 1740 e 3012 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, aos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$ da carbonila do grupo éster e C-H dos grupos olefínicos.

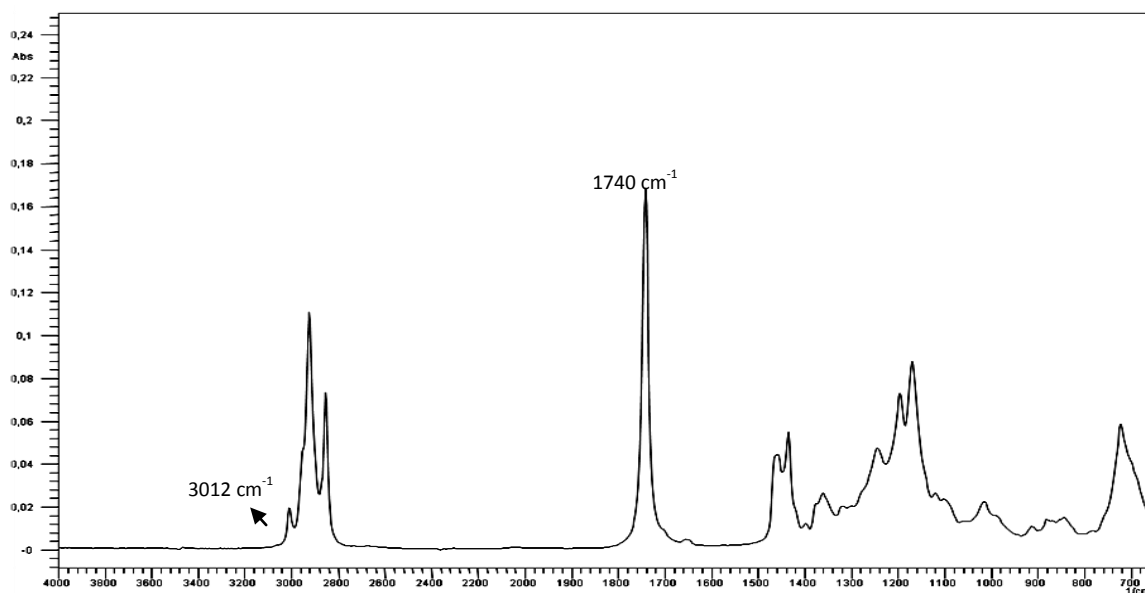


Figura 7. Espectro de IV do biodiesel de soja.

O espectro de IV do produto de hidroformilação apresenta algumas diferenças com relação ao espectro do biodiesel: ocorre o aparecimento da banda em 2710 cm^{-1} (Figura 8) correspondente à ligação C-H de aldeído; a banda de estiramento da ligação C-H olefínico (Figura 9) desaparece; há o desdobramento da banda correspondente ao estiramento da ligação C=O, devido ao aparecimento da banda desta ligação presente no aldeído formado, em 1725 cm^{-1} (Figura 10).

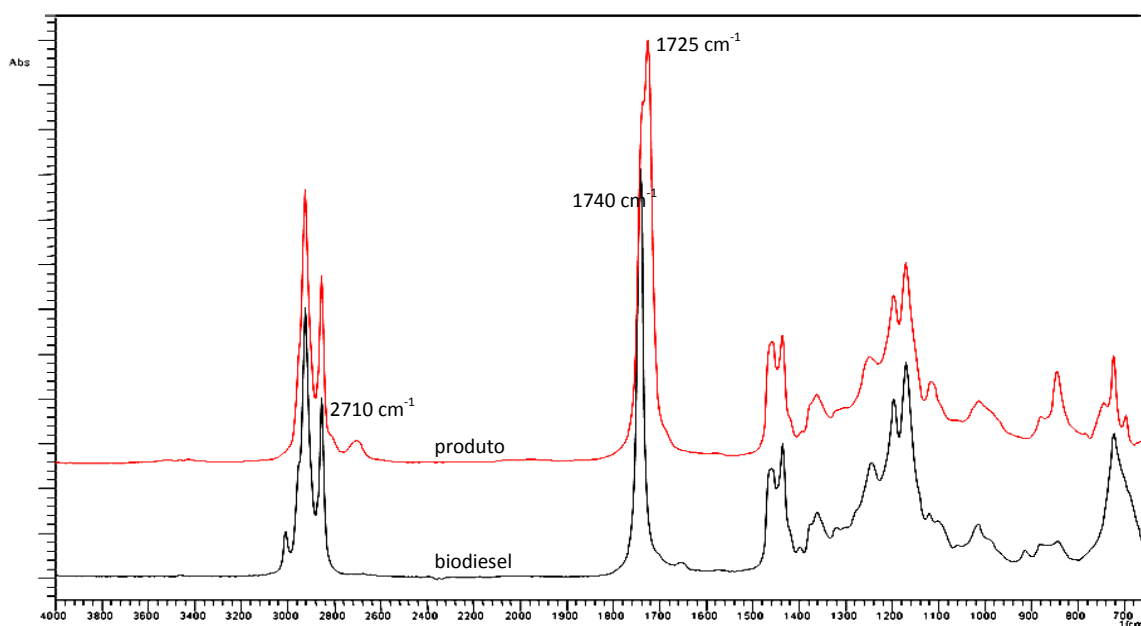


Figura 8. Espectros de IV do biodiesel de soja e do produto de sua hidroformilação.

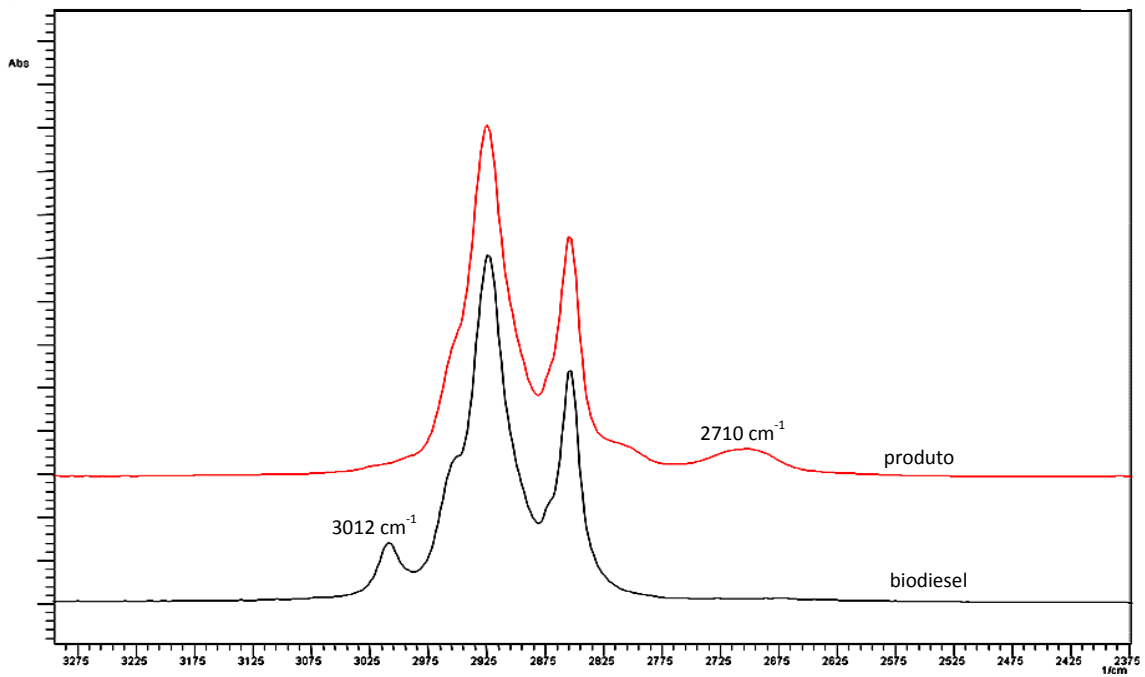


Figura 9. Espectros de IV evidenciando o desaparecimento da banda de estiramento de C-H olefínico após a hidroformilação do biodiesel de soja.

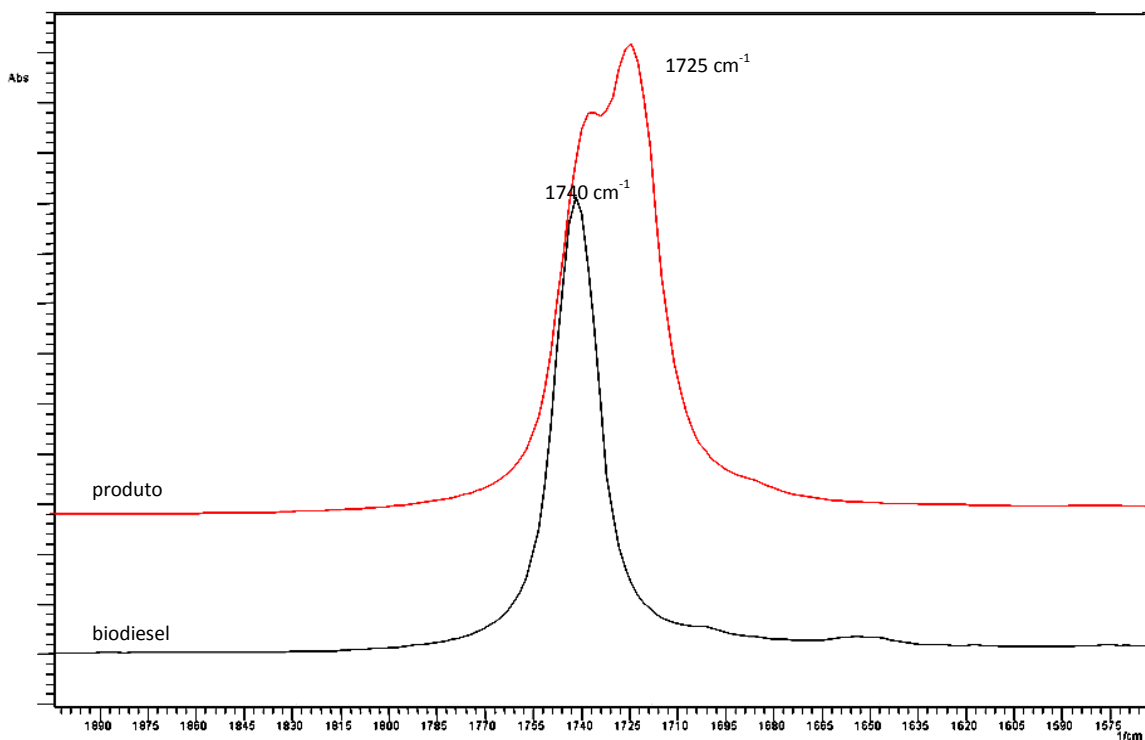


Figura 10. Espectros de IV evidenciando a região correspondente ao estiramento C=O no biodiesel de soja e no produto de sua hidroformilação.

5.3. Estudo da atividade e seletividade para diferentes condições reacionais

Inicialmente foi realizado um estudo para determinar os principais fatores que influenciam a atividade e a seletividade do sistema. Nos primeiros experimentos (Tabela 3, entradas 1 e 2), o comportamento do sistema foi avaliado sem a presença de LI. As entradas de 3 a 10 correspondem as reações que utilizaram o BMI·PF₆.

Tabela 3. Estudos preliminares da atividade e seletividade^a

Entrada	t(h)	NDL ^c /n _{Rh} ^d	n _{PPh₃} ^e /n _{Rh} ^d	Conversão ^f (%)	Seletividade ^g (%)
1 ^b	6	750	0	66	54
2 ^b	6	750	10	80	75
3	6	750	0	74	100
4	6	2000	0	41	100
5	6	750	10	80	100
6	6	2000	10	66	99
7	24	750	0	98	96
8	24	2000	0	47	0
9	24	750	10	100	94
10	24	2000	10	53	68

^a LI = BMIPF₆

^b Reações conduzidas sem a presença de LI;

^c Número de duplas ligações, calculado conforme descrito na seção 5.2;

^d Número de mols do complexo de ródio;

^e Número de mols da trifenilfosfina;

^f Conversão das insaturações do biodiesel, calculada conforme descrito na seção 5.2;

^g Seletividade para aldeídos, calculada conforme descrito na seção 5.2.

As comparações das entradas 1 e 3, e 2 e 5, demonstram que o emprego do LI promove aumentos tanto na conversão quanto na seletividade. Já as comparações das entradas 1 e 2, 3 e 5, e 4 e 6 demonstram que a presença da trifenilfosfina também promove, na presença ou não de LI, aumentos de conversão e seletividade. Essas observações sugerem que tanto o LI quanto à trifenilfosfina estabilizem espécies que sejam ativas para a formação do aldeído, impedindo sua conversão a outra espécie catalítica, ativa para outro tipo de reação paralela (que reage com a dupla ligação formando

outros produtos) ou consecutiva (que transforma o aldeído formado em outros produtos).

Quando se compara entradas correspondentes a condições iniciais equivalentes, mas diferentes tempos de reação (entradas 3,7; 4,8; 5,9; 6,10), percebe-se que, embora de uma maneira geral a conversão aumente com o passar do tempo, a seletividade é diminuída, principalmente quando o catalisador faz-se presente em menor quantidade (entradas 4 e 8, e 6 e 10), indicando a perda de atividade do catalisador ao longo de sucessivos ciclos. Outro aspecto observado é que a presença da trifenilfosfina faz com que a perda de seletividade seja bastante atenuada (entradas 8 e 10). Estas observações encontram-se em consonância com as realizadas no parágrafo anterior e confirmam a importância da quantidade de catalisador ativo disponível no sistema reacional.

O uso do BMI.PF_6 nos testes preliminares se justifica pelo fato deste LI ser bastante hidrofóbico. A explicação para isto é que a presença de água no meio reacional pode envenenar o catalisador, além de, na temperatura reacional, degradar o próprio BMIPF_6 gerando HF, que também degrada o catalisador. Assim, a ausência de água no meio reacional é altamente necessária, justificando também a realização de todo o processo em atmosfera inerte de N_2 .

Para uma melhor compreensão do comportamento da reação, foram propostos estudos sistemáticos sobre as variações de algumas condições reacionais. Entre estas condições, as escolhidas foram o efeito da adição de PPh_3 e o efeito dos diferentes LI's na composição do produto final. Os resultados destes estudos e suas respectivas discussões serão mostrados a seguir.

5.1.1. Efeito da adição do ligante PPh_3

A Tabela 4 mostra os resultados da comparação entre as composições dos produtos finais obtidos em reação com e sem PPh_3 . Esses resultados confirmam o que já havia sido detectado a partir da Tabela 3, ou seja, a

presença de um excesso de PPh_3 no meio: (i) acelera significativamente a conversão das insaturações do biodiesel; (ii) reduz a perda de seletividade na conversão das insaturações (entradas 17 e 18). Isso pode ser explicado pelo fato de que, como mostrado anteriormente, o excesso de ligante estabiliza intermediários que favorecem a reação de hidroformilação, aqueles em que a PPh_3 está coordenada com o centro metálico.

Tabela 4. Estudo do efeito da adição da PPh_3 ^a

Entrada	t (h)	Conversão ^b (%)		Seletividade ^c (%)	
		$n_{\text{PPh}_3}/n_{\text{Rh}}^d = 0$	$n_{\text{PPh}_3}/n_{\text{Rh}} = 10$	$n_{\text{PPh}_3}/n_{\text{Rh}} = 0$	$n_{\text{PPh}_3}/n_{\text{Rh}} = 10$
11	1	35	43	100	100
12	2	57	67	100	100
13	4	84	91	100	100
14	6	87	91	100	100
15	8	93	100	100	100
16	24	98	100	100	99
17	36	100	100	20	78
18	48	100	100	17	75

^aLI = BMI.PF_6 e com razão entre o número de duplas ligações e o número de mol do catalisador de ródio (NDL/n_{Rh}) igual a 750;

^bConversão das insaturações do biodiesel, calculada conforme descrito na seção 5.2;

^cSeletividade para aldeídos, calculada conforme descrito na seção 5.2;

^drazão entre os número de mol da PPh_3 (n_{PPh_3}) e do complexo de ródio (n_{Rh}).

Para um melhor entendimento do efeito da presença de PPh_3 , foram realizadas análises das amostras por IV. Para a reação em ausência da PPh_3 , há uma redução evidente da banda devida à ligação C-H de aldeído, em 2710 cm^{-1} , após cerca de 8 h de reação (Figura 11). Isso indica que o grupo aldeído é inicialmente formado, mas sofre posterior reação se é fornecido tempo suficiente. Já na presença da PPh_3 (Figura 12), não ocorre redução perceptível da intensidade da banda em 2710 cm^{-1} , mesmo após 48 h de reação, o que

está de acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, de que a seletividade permanece elevada. A Figura 13 mostra os espectros de IV dos produtos obtidos após 48 h de reação, sendo destacada a diferença entre as intensidades das bandas de estiramento da ligação C-H de aldeído.

A citada ocorrência de reações seqüenciais do grupo aldeído provavelmente esteja associada à formação de espécies catalíticas que não sejam ativas para a hidroformilação, mas sim para outras reações, como a redução do aldeído para outros produtos. Esta hipótese pode ser confirmada pela presença da banda de ligação C-O em maior quantidade nos produtos da reação, além do desaparecimento da banda correspondente à ligação C=O de aldeídos em ausência de PPh₃ por períodos de tempo mais longos. Sabe-se que a presença de nanopartículas de ródio pode ser responsável pela redução do aldeído, pois elas podem ser formadas devido à presença de uma quantidade considerável de H₂ no meio reacional⁵⁹.

Quando o ligante está presente no meio reacional, a perda de seletividade devido à reação do aldeído é observada em uma intensidade bem menor, o que sugere que o excesso de ligante estabilize o ródio na forma de complexo reprimindo a formação das nanopartículas do metal, que são ativas para a hidrogenação⁵⁹.

Dois aspectos interessantes puderam ser notados visualmente durante o processo. O primeiro foi uma clara diferença entre as viscosidades das amostras. Em tempos maiores de reação, notou-se que o produto da reação em ausência do ligante era muito mais viscoso do que aquele obtido em presença de ligante. Isso pode ser interpretado como mais um indício da redução do aldeído, com provável formação de grupos oxigenados que promovem elevação da viscosidade, efeito esse mais pronunciado nas reações em ausência da PPh₃. O segundo aspecto visualmente observado foi o escurecimento da fase iônica após a oitava hora de reação, indicando a presença de nanopartículas⁶⁷ neste meio.

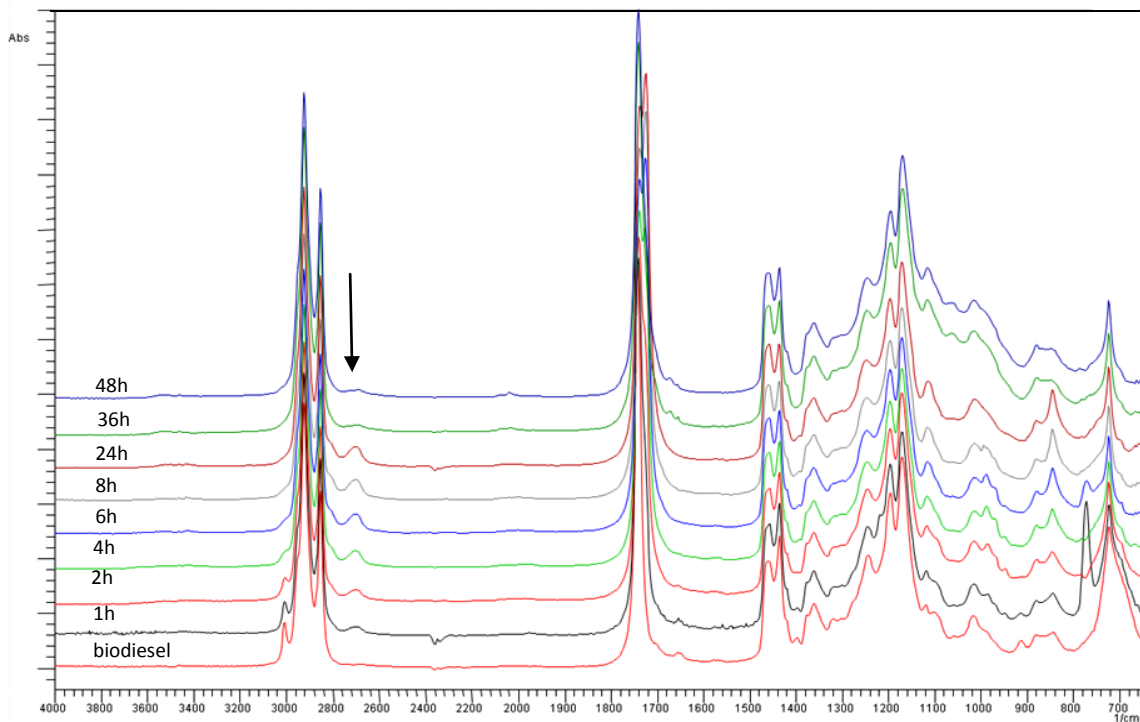


Figura 11. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação, na ausência de PPh_3 , por diferentes períodos de tempo (LI = BMI.PF_6).

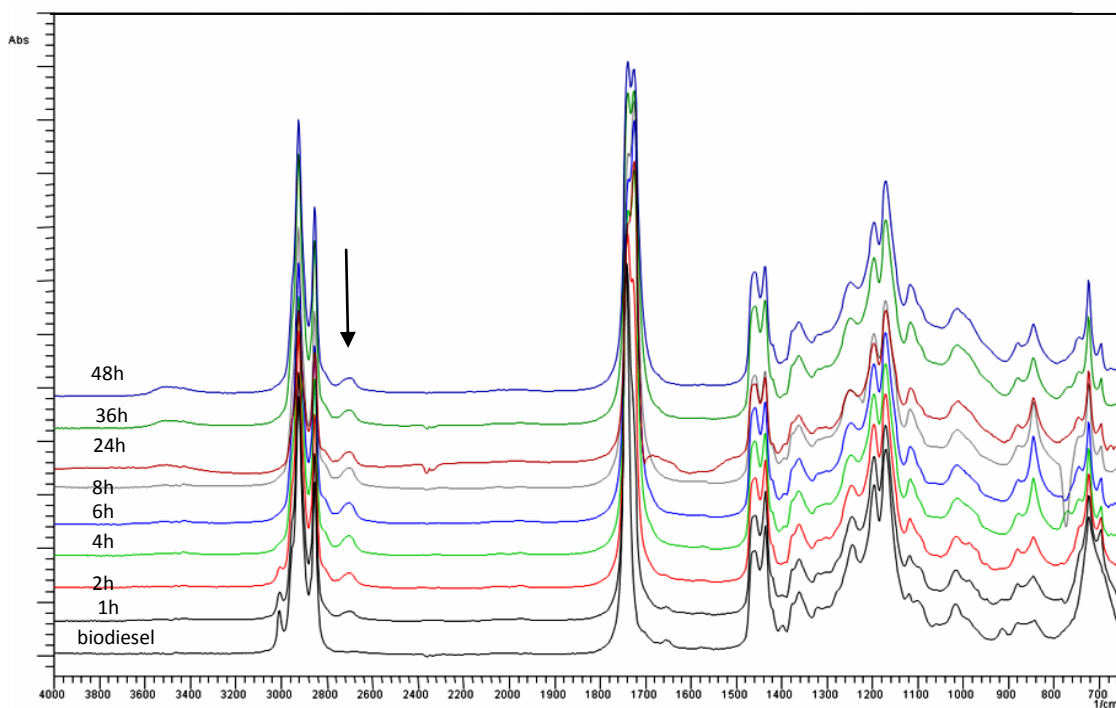


Figura 12. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação, em presença de PPh_3 , por diferentes períodos de tempo (LI = BMI.PF_6).

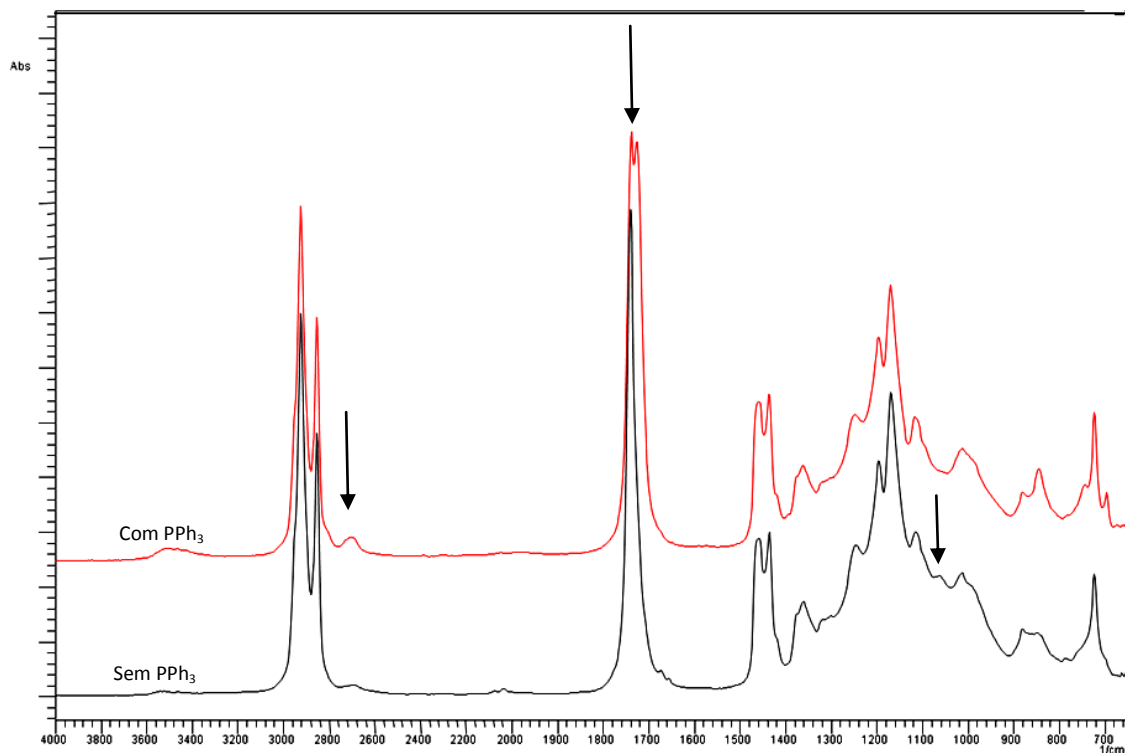


Figura 13. Espectros de IV dos produtos obtidos após 48 h da reação de hidroformilação do biodiesel de soja em presença ou não da PPh_3 (LI = BMI.PF_6).

5.1.2. Efeito dos diferentes LI's

Um estudo do efeito dos diferentes LI's na composição do produto final também foi realizado. É importante destacar que esta comparação foi realizada sem o uso de PPh_3 na reação, visando estudar apenas o efeito dos LI's. Os resultados para a conversão e seletividade com cada LI estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Conversão e seletividade para a reação de hidroformilação empregando-se diferentes LI's^a

Entrada	t(h)	Conversão ^b (%)			Seletividade ^c (%)		
		BMI.PF ₆	BMI.BF ₄	BMI.NTf ₂	BMI.PF ₆	BMI.BF ₄	BMI.NTf ₂
19	4	84	-	82	100	-	97
20	6	87	85	90	100	99	95
21	8	93	92	95	100	90	86
22	12	98	100	95	100	79	83
23	36	100	100	100	20	87	67
24	48	100	100	100	17	63	44

^areações conduzidas em ausência de PPh₃ e com razão entre o número de duplas ligações e o número de mol do catalisador de ródio (NDL/n_{RH}) igual a 750;

^bConversão das insaturações do biodiesel, calculada conforme descrito na seção 5.2;

^cSeletividade para aldeídos, calculada conforme descrito na seção 5.2.

Observa-se a partir dos resultados que o sistema que contém o BMI.PF₆ apresenta seletividades de 100% para até 12 h de reação. Para o BMI.BF₄ e para o BMI.NTf₂ a seletividade atinge um máximo para tempos de reação iguais a 6 e 4 h, respectivamente, e então começa a decrescer. Esse comportamento pode ser atribuído as diferentes solubilidades do produto da reação de hidroformilação nos LI's, conforme discutido na sequência.

As Figuras 15 e 16 demonstram que a separação entre os produtos de hidroformilação do biodiesel e o BMI.NTf₂ não se dá de maneira completa. Isso é evidenciado pela presença de bandas correspondentes ao líquido iônico nos espectros do produto da reação: banda em 3143 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento da ligação C-H do anel imidazólio e a banda em 1570 cm⁻¹, correspondente à deformação deste anel. Por outro lado, os espectros de IV dos produtos obtidos utilizando o BMI.PF₆ e o BMI.BF₄ (figuras 11 e 14, respectivamente) não tornam perceptível a presença de bandas características dos líquidos iônicos. A partir dessas observações, conclui-se que os produtos da reação de hidroformilação do biodiesel apresenta maior solubilidade no BMI.NTf₂ do que nos demais líquidos iônicos.

Atribui-se à menor solubilidade dos produtos da reação de hidroformilação no BMI.PF₆ e no BMI.BF₄ o fato da seletividade das reações nestes líquidos iônicos perdurarem por maiores períodos de tempo. No caso do BMI.NTf₂, a elevada solubilidade dos produtos propicia um melhor contato com o catalisador, o que acelera as reações sequenciais de redução do aldeído. Essas conclusões estão em acordo com observações que constam em outros trabalhos da literatura⁵⁹. Há de se destacar que, no entanto, após 12 h a reação de hidroformilação em BMI.PF₆ sofre uma abrupta perda de seletividade. A explicação para este comportamento é que, além da formação de nanopartículas que são ativas para a hidrogenação, é possível que o próprio catalisador esteja consumindo os produtos formados, tendo em vista que o substrato contendo as duplas ligações já foi completamente consumido.

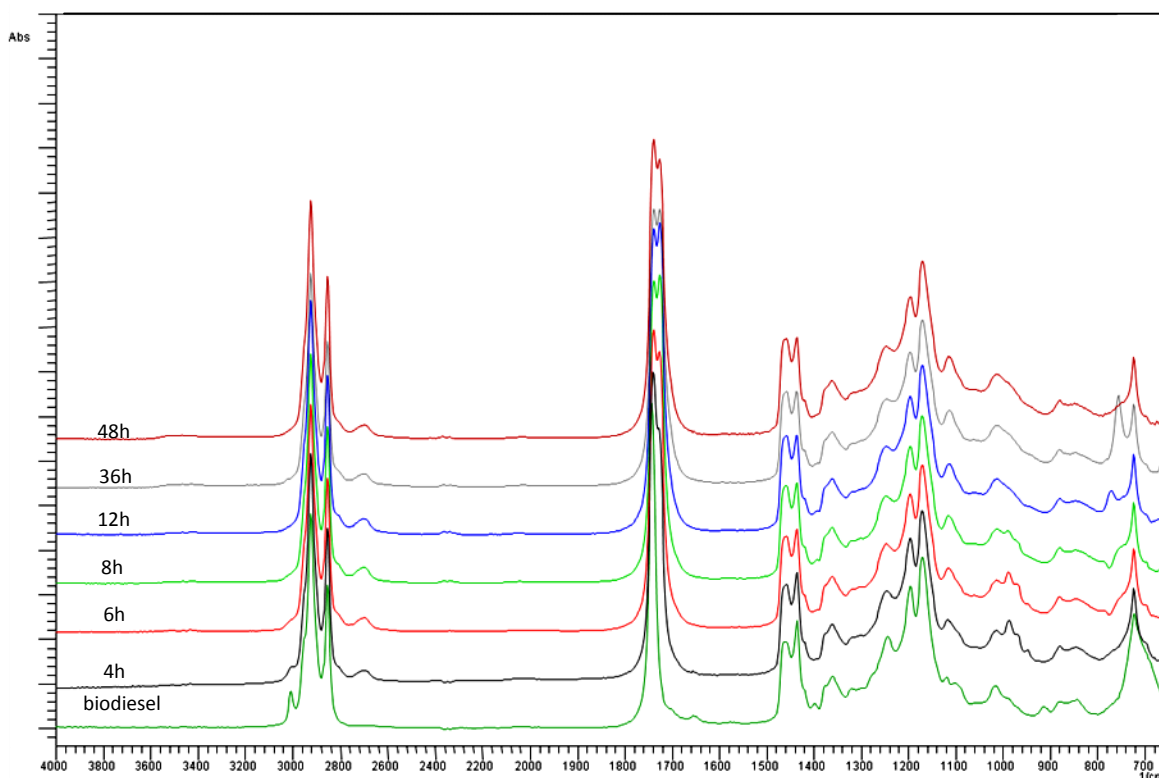


Figura 14. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação, na ausência de PPh₃, por diferentes períodos de tempo (LI = BMI.BF₄).

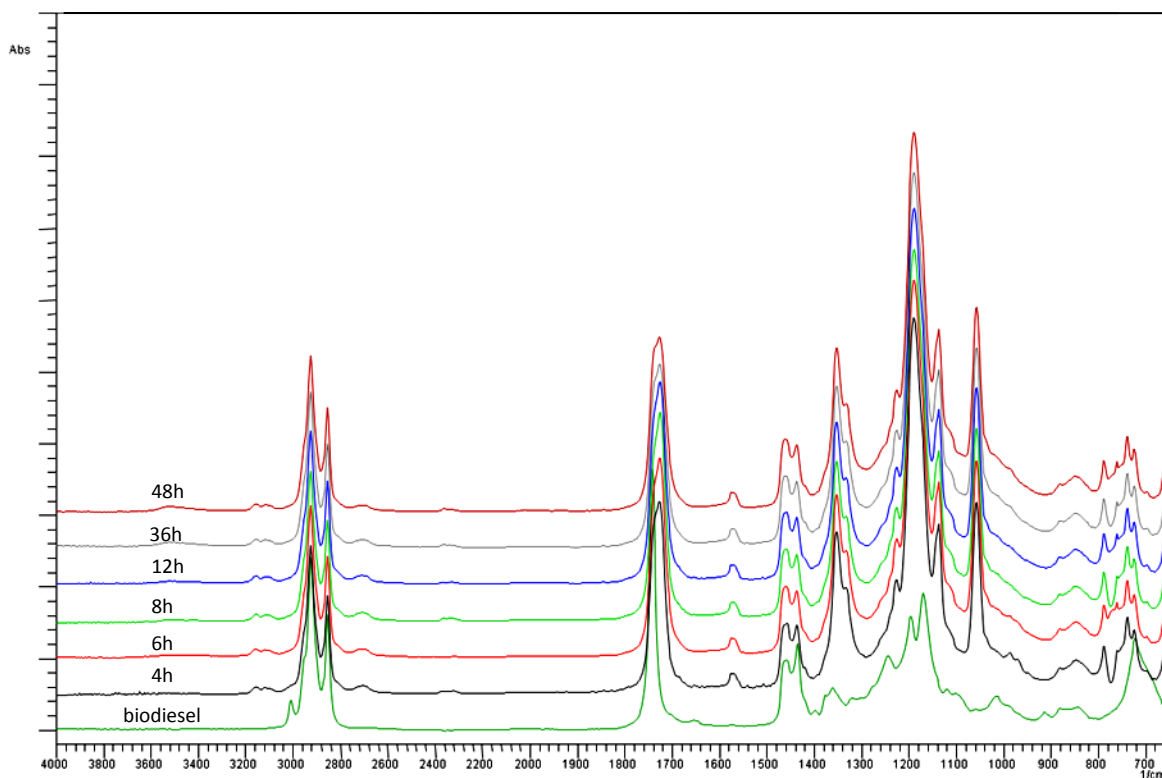


Figura 15. Espectros de IV do biodiesel de soja e dos produtos de sua hidroformilação, na ausência de PPh_3 , por diferentes períodos de tempo (LI = BMI.NTf_2).

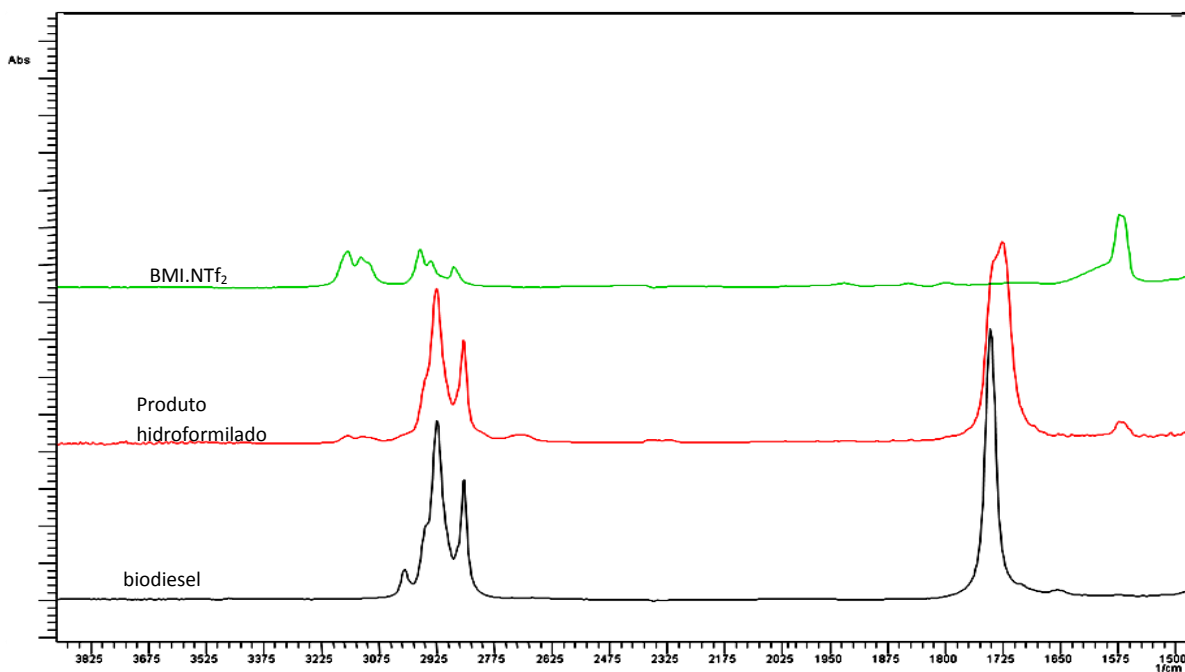


Figura 16. Espectros de IV do biodiesel de soja, do produto de sua hidroformilação e do BMI.NTf_2 .

5.1.3. Estudo da estabilidade oxidativa

Normalmente, os aldeídos apresentam relativa facilidade para sofrerem oxidação na presença de oxigênio atmosférico via reação de autooxidação¹⁷. A formação de ácidos graxos pode ser comprovada pelo espectro de IV da amostra de biodiesel puro após a medida do seu tempo de indução. É possível observar a presença da banda de estiramento da ligação O-H na região entre 3000 e 3550 cm^{-1} (Figura 17).

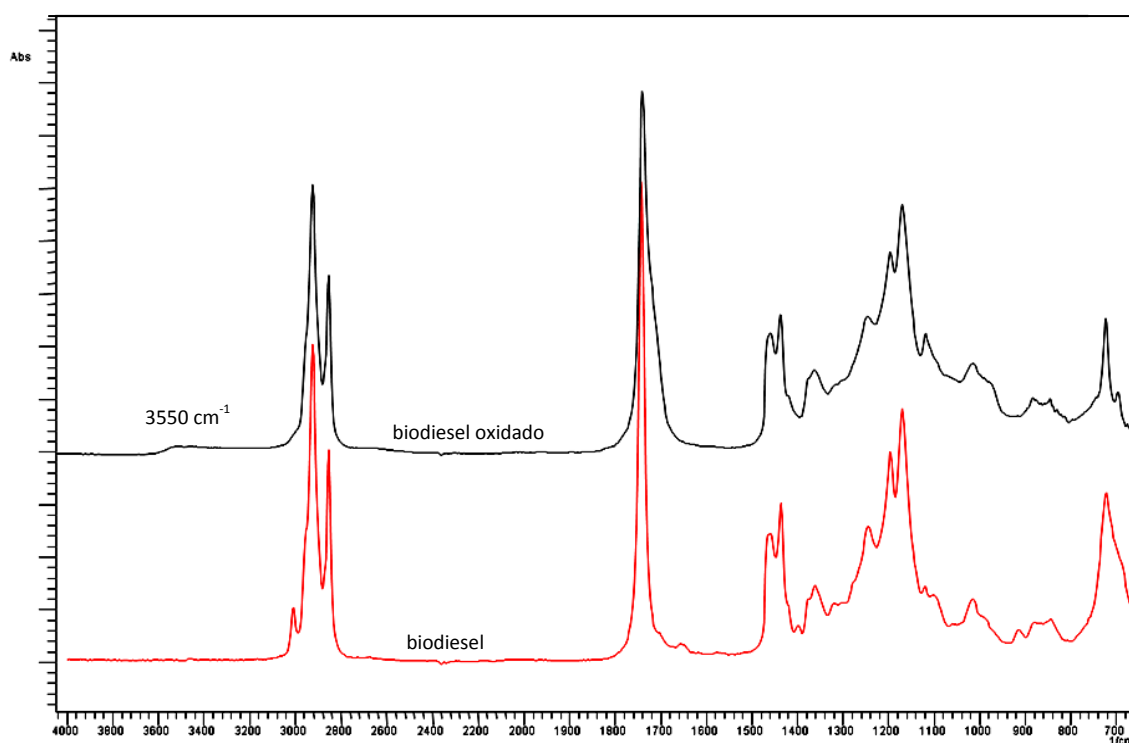


Figura 17. Espectros e IV do biodiesel de soja antes e depois do tratamento oxidativo.

Assim, uma das propostas de uso do produto formado pela reação de hidroformilação é sua adição ao biodiesel puro, agindo como aditivo que evite a oxidação do biocombustível.

A Tabela 6 apresenta os tempos de indução para o biodiesel puro e para o produto de hidroformilação.

Tabela 6. Tempos de indução

Amostra	Biodiesel Puro	Hidroformilação
Tempo de Indução (h)	0,98	0,48

$$LI = BMI.PF_6, NDL / nRh = 750, nPPh_3/nRh = 10$$

O valor de tempo de indução obtido para o produto de hidroformilação foi, de certa forma, inesperado. Para buscar explicações para este, realizaram-se dois experimentos. No primeiro, adicionou-se uma quantidade de PPh_3 equivalente a usada em um experimento típico de hidroformilação ao biodiesel puro, sem nenhuma reação. No segundo, adicionou-se, da mesma forma, uma quantidade do precursor catalítico ao biodiesel puro. A Tabela 7 lista os resultados obtidos.

Tabela 7. Tempos de indução sem reação de hidroformilação.

Amostra	Biodiesel Puro	Biodiesel + PPh_3	Biodiesel + $HRhCO(PPh_3)_3$
Tempo de Indução (h)	0,98	4,90	0,15

A análise dos resultados leva a duas conclusões importantes. A primeira é que se pode considerar que a presença do catalisador no biodiesel faz com que a reação de oxidação seja facilitada, o que pode explicar a baixa estabilidade desta mistura. Para confirmar isto, o tempo de indução obtido com a PPh_3 foi bastante alto, indicando também que este ligante pode agir como antioxidante quando adicionado ao biodiesel. A segunda conclusão importante é que o valor baixo de tempo de indução do biodiesel contaminado com catalisador mostra que é possível que exista uma quantidade de precursor catalítico presente nos produtos de hidroformilação, indicando que houve lixiviação deste para a fase orgânica. Esta lixiviação tem conseqüências importantes para este sistema, pois pode alterar os tempos de indução, além

de provocar a perda de atividade em sucessivos ciclos da fase iônica para seguidas reações.

Consequentemente, a estabilidade obtida pelos experimentos com o rancimat não são as estabilidades reais do produto puro. Por isso, ao realizar o estudo das blendas, observaram-se baixas estabilidades devido à presença de ródio, catalisando a oxidação.

Apesar da estabilidade oxidativa esperada para aldeídos ser baixa, é importante que a análise por rancimat seja realizada com o produto totalmente livre de qualquer metal, pois suas presenças tendem a facilitar o processo de oxidação⁵⁸.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O desenvolvimento de um sistema catalítico bifásico para a modificação do biodiesel de soja foi o principal objetivo alcançado neste trabalho. A aplicação deste sistema levou à formação de produtos hidroformilados, com elevadas taxas de conversão e seletividade.

Estudos detalhados demonstraram que a presença de um excesso do ligante PPh_3 no meio reacional promoveu um aumento da seletividade para aldeídos, além de evitar a formação de nanopartículas de ródio através da estabilização do metal na forma de complexo.

Além disso, foi observado que os fatores determinantes para a seletividade para a obtenção do aldeído são dependentes da solubilidade deste composto nos LI's. Uma menor seletividade para aldeídos foi obtida quando se utiliza o BMI.NTf_2 , resultado da maior solubilidade do produto da reação de hidroformilação no LI, o que favorece a ocorrência de reações consecutivas de redução do grupo aldeído.

No sistema contendo o BMI.PF_6 , em que os produtos não são solúveis, foram alcançadas conversões e seletividades que chegaram a 100 %, sendo considerado portanto o melhor LI para compor este tipo de sistema. Além desta característica, a sua hidrofobicidade apresenta-se como outra vantagem importantíssima para justificar seu uso, pois a presença de traços de água é prejudicial ao andamento da reação. Porém, após tempos maiores de reação, nanopartículas de ródio são formadas, as quais favorecem a ocorrência de reações consecutivas, diminuindo drasticamente a seletividade para aldeídos.

De modo geral, o BMI.BF_4 comportou-se de forma intermediária com relação à solubilidade dos produtos. Porém, por ser um LI de características hidrofílicas, espera-se que o seu uso seja comprometido devido à presença de água como conseqüência da sua utilização.

Os produtos da modificação do biodiesel apresentaram estabilidade oxidativa relativamente baixa, principalmente pelo fato de estarem contaminados com o catalisador. Porém, estes resultados indicam uma provável lixiviação do complexo de ródio para a fase biodiesel, pois a presença

deste metal facilita o processo de oxidação e resulta em tempos de indução que não correspondem aos tempos reais do produto puro.

Apesar da baixa estabilidade oxidativa, o produto obtido pode ser aplicado como aditivo antioxidante ou como material de partida para a síntese de inúmeros derivados, que podem ser obtidos a partir da adição de outros grupos ao meio reacional, como alcoóis e aminas.

A total remoção do catalisador presente no produto, a determinação de suas propriedades físico-químicas do biodiesel modificado, a síntese dos derivados citados no parágrafo anterior e o emprego de ligantes que evitem a lixiviação do complexo para a fase do biodiesel apresentam-se como as principais perspectivas para a continuidade deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Suarez, P.A.Z. et al, *Quim. Nova* **2009**, 32(3),768
2. Abreu, F.R et al. *J. Mol. Cat. A* **2005**, 227, 263
3. Pousa, G.P.A.G.et al. *Energy Policy*, **2007**, 35, 5393
4. Resolução **ANP 42**
5. Suarez, P.A.Z. et al. *Fuel*, **2009**, 88, 1143
6. Suarez, P.A.Z. et al, *Quim. Nova* **2007**, 30(3), 667
7. Cavalett, O., Ortega, E. / *J. Clean. Prod.* **2010**, 18, 55
8. Sarkar, B.R.; Chaudhari, R.V.; *Catalysis Surveys from Asia* 2005, 9(3), 193
9. Meneghetti, S.A.P. et al, *Energy & Fuels* **2007**, 21, 3746
- 10.Mendes, A. N. F. et al, *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16(6A), 1124
- 11.Mendes, A. N. F. et al, *Cat. Comm.* **2005**, 6, 379
- 12.Consorti et al. *Quim. Nova* **2001**,24(6), 830
13. Suarez, P. A. Z. Meneghetti, S. A. P. *Quim. Nova*, **2007**, 30(8), 2068
14. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Relatório final do Convênio STI- MIC / CETEC, CETEC: Belo Horizonte-MG, 1983, vol. 1 e 2
- 15.Vigliano, R.; *Brasil Energia* **2003**, 274, 54.
- 16.Lotero, E. et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5353
- 17.Coultat, T.P. *Alimentos: a química e seus componentes*; Editora Artmed; Porto Alegre, **2004**, p. 63.
- 18.Sarkar, B.R.; Chaudhari, R.V.; *Catalysis Surveys from Asia* **2005**, 9(3), 193;
- 19.Cornils, B. et al; *J. Mol. Cat. A*, **1995**, 104, 17;
- 20.Piet W.N.M van Leewen, *HOMOGENEOUS CATALYSIS– Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, London, 2000
- 21.Suarez, P. A. Z., Souza, R. F., Dupont, J., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667;

- 22.Liu, S., Xiao, J., *J. Mol. Cat. A*, **2007**, 270, 1;
- 23.Peixoto, A. F. et al; *App. Cat. A*; **2008**, 340 , 212
- 24.Dunn, R. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc*, **2002**, 79(9), 915
- 25.Gleich, D. et al; *Organometallics*, **1998**, 17, 2141
- 26.Adkins, H; Krsek, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 3051
- 27.Schreyer, R.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74 (13), 3242;
- 28.Adkins, H.; Williams, J. L. R.; *J. Org. Chem.*, **1952**, 17 (7), 980
- 29.Wender, I.;Sternberg, H. W; Orchin, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75 (12), 3041;
- 30.Nussbaum, A. L.; Popper, T. L.; Oliveto, E. P.; Friedman, S.; Wender, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81 (5),1228
- 31.Warren, G. W.;Haskin, J. F.; Kourey, R. E.; Yarborough, V. A.; *Anal. Chem.*,**1959**, 31, 1624
- 32.Kourey, R. E.; Tuffly, B. L.;Yarborough, V. A., *Anal. Chem.*,**1959**, 31,1760
- 33.Kirch, L.; Orchin, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3597
- 34.Young, J. F.; Wilkinson, G.; Osborn, J.A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1965**, 2, 17
- 35.Wender, I. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1956**, 78(20), 5401
- 36.Aldridge, C. L.; Fasce, E.V.; Jonassen, H. B.; *J. Phys. Chem*; **1958**, 62 (7),869
- 37.Wilkinson, G. et al; *J. Chem. Soc. A*;**1970**, 2753
- 38.Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, No. 2
- 39.Koga, M., Morokuma, N., *Chem. Rev.*, **1991**, (91), 823
- 40.Salinas-Olvera, J.P. et al;*J. Phys. Chem. A*; **2008**, 112, 2906
- 41.Wilkinson, G. et al, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2660
- 42.Renius, H. K., Krause, A. O. I., *Catalysis Letters* , **2000**, (70), 149
- 43.Abashkin, Y. G., Burt, S. K. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 8085.
- 44.Carbo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7630
- 45.Xiao, J. et al, *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 3516
- 46.Arnold, U. et al, *Journal of Catalysis*, **2008**, 255(2), 180
- 47.Gouygou, M. et al, *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, 361, 1861
- 48.Caminade, A. M., et al, *Organomettalics*, **2008**, 27(9), 2066
- 49.Williams, D. B. G., *J. Mol. Cat. A*, **2008**, 284(1-2), 77

50. Rosi, L. et al, *J. Mol. Cat. A*, **1996**, 112 ,367
51. Kiss, G. et al, *J. Mol. Cat. A*, **1999**, 138, 155
52. Botteghi, C., et al.; *Quím.Nova*, **1992**, 15(1), 21
53. Sanseverino, A. M.; *Quím.Nova*, **2000**, 23(1), 102
54. Holcapek, M. et al. *J. Chromat. A* **1999**, 858, 13.
55. Peixoto, A. F. et al, *App. Cat. A*, 2008, 340, 212.
56. Herrmann, W. A. et al; *Organometallics*; **1998**, 17, 4828.
57. Cassol, C. C. et al.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243.
58. Choe, E.; Min, D. B. *Comp. Reviews In Food Science And Food Safety*, **2006**, 5, 169.
59. Dupont, J. et al, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, 11(3), 293.
60. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39,3773.
61. Haumann, M. et al, *Cat. Today*, **2003**, 79, 43.
62. Haumann, M. et al, *J. Mol. Cat. A*, **2002**, 236, 173.
63. Dupont, J., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15(3), 341.
64. Dupont, J., Suarez, P.A.Z., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2441.
65. Consorti, R. F. et al, *Quim. Nova*, **2001** 24(6), 830.
66. Dupont, J. Suarez, P. A. Z., *Chem. Rev.* **2002**, 102 (10), 3667.
67. Bruss, A.J. et al, *J. Mol. Cat. A*. **2006**, 252 (1-2), 212.