



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico
Utilizando Catalisadores Ancorados no Líquido
Iônico $BMInCl_4$***

Melquizedeque Bento Alves

Orientador: Prof. Paulo A. Z. Suarez.

**Brasília
2007**

Universidade de Brasília
Instituto de Química

**Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico Utilizando
Catalisadores Ancorados no Líquido Iônico BMInCl₄**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

MELQUIZEDEQUE BENTO ALVES
Bacharel e Licenciado
em Química

Orientador: Prof. Paulo A. Z. Suarez.

Brasília – 2007

Folha de aprovação

À minha família, em especial à minha mãe.

Gostaria de agradecer àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

À minha mãe e irmãs
..... pelo apoio e incentivo

À Flavia
..... pelo amor, carinho e dedicação

A todos os meus amigos e familiares
..... pelo companheirismo

Aos colegas do laboratório
..... pela ajuda e pela amizade

Ao Brenno
..... pela parceria na execução deste trabalho

Aos professores Alexandre Prado, Simoni Meneghetti e Mario Meneghetti
..... que aceitaram participar da banca examinadora

Ao professor Joel Rubim
..... pelas discussões

Ao professor Paulo Suarez
..... pelas conversas, ensinamentos e pela amizade.

À FAPDF, FINATEC e FBB
..... pelas apoio financeiro na aquisição de materiais e equipamentos .

Ao Laboratório Thomson de espectrometria de massa
..... pelas análises de ESI-MS.

À Universidade de Brasília
..... pela bolsa de estágio.

Resumo

O processo mais comum de obtenção do biodiesel é a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, promovida por catalisadores ácidos, como o H_2SO_4 , ou básicos, como o NaOH . Apesar de apresentarem boas atividades catalíticas, o uso desses catalisadores tradicionais está associado a problemas de corrosão e formação de sabões e emulsões, o que diminui a qualidade do biodiesel e onera a produção com custos adicionais de purificação. Diversos sistemas catalíticos alternativos tem sido propostos para a reação de transesterificação, principalmente utilizando catalisadores sólidos heterogêneos, os quais têm se mostrado bastante promissores. Seguindo uma outra vertente da catálise, neste trabalho foi desenvolvido um sistema catalítico bifásico para a reação de transesterificação de óleos vegetais, utilizando catalisadores ancorados no líquido iônico BMI.InCl_4 . Os líquidos iônicos são uma classe de solventes que têm despertado muito interesse para a catálise bifásica, sendo relatados sistemas com excelente separação dos produtos no final da reação e reutilização dos catalisadores, com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos. No nosso caso foi possível obter os mono-ésteres (biodiesel) com alto grau de pureza em uma fase separada, dispensando etapas posteriores de purificação do biodiesel. Através de um estudo de espectrometria de massa com ionização por electrospray ESI-MS foi possível evidenciar intermediários propostos para o mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais promovida pelo complexo metálico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Foi também possível demonstrar o potencial que o líquido iônico BMI.InCl_4 tem de atuar como solvente suporte para este tipo de reação. Quando comparado com o seu análogo BMI.PF_6 , o líquido iônico BMI.InCl_4 mostrou-se mais eficiente para a estabilização de espécies intermediárias envolvidas no processo catalítico, além de ser mais hábil em manter o catalisador suportado na fase iônica durante a separação e o processo de recarga.

Abstract

The most common process to obtain biodiesel is the transesterification of vegetable oils with a short chain alcohol, promoted by acid (e.g. H_2SO_4) or basic (e.g. NaOH) catalysts. Although they show good catalytic activities, the use of these traditional catalysts is associated with corrosion problems and emulsion formation, what reduces the quality of biodiesel and increases the production cost with further purification process. Diverse alternative catalytic systems have been considered for the transesterification reaction, mainly using solid heterogeneous catalysts, which have shown to be very promising. Following one another way of the catalysis, in this work we have developed a two-phase catalytic system for the transesterification reaction of vegetal oils, using catalyts anchored in the ionic liquid BMI.InCl_4 . The ionic liquids are a class of solvent that have attracted a great interest for two-phase catalysis, being considered systems with excellent separation of the products at the end of the reaction and reuse of the catalysts, with low by-products generation and absence of organic solvents. In our case, it was possible to obtain esters (biodiesel) with high pureness in a separate phase, avoiding further purification stages. Through a electrospray ionization mass spectrometry study ESI-MS it was possible to evidenciate intermediates proposed for the mechanism of transesterificação of vegetable oils promoted by the complex $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. It was also possible to demonstrate the potential of the ionic liquid BMI.InCl_4 as solvent for this kind of reaction. When compared with its analogous BMI.PF_6 , the ionic liquid BMI.InCl_4 revealed to be more efficient for the stabilization of intermediate species involved in the catalytic process, beyond being more skillful in keeping the catalyst supported in the ionic phase during the separation and the recharge process.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE FIGURAS	XI
1 INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 O Biodiesel	5
2.1.1 A Reação de Transesterificação	5
2.1.1.1 Mecanismo básico	6
2.1.1.2 Mecanismo ácido	7
2.1.1.3 Sistemas catalíticos alternativos	8
2.2 Os Líquidos Iônicos	10
2.2.1 Líquidos Derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio	10
2.2.1.1 Organização estrutural	11
2.2.1.2 Propriedades Físico-Químicas	12
2.2.1.3 Processos físico-químicos em líquidos iônicos	14
2.2.2 Utilização de LIs em Catálise	15
3 EXPERIMENTAL	18
3.1 Geral	18
3.2 Testes catalíticos	18
3.3 Caracterização dos produtos reacionais	20
3.4 Estudo por ESI – MS	21
3.4.1 Análise dos intermediários reativos	21
3.4.2 Análise das fases iônica e orgânica	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24

4.1	Estudo exploratório com diversos precursores catalíticos.....	24
4.2	Otimização do sistema reacional $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em BMI.InCl_4	26
4.3	Reciclo do sistema reacional	27
4.4	Uso de outros álcoois	28
4.5	Mecanismo da transesterificação promovida pelo precursor catalítico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	30
5	CONCLUSÕES	37
6	BIBLIOGRAFIA	40

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AG	Ácidos-Graxos
BMI.BF ₄	Tetrafluoroborato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.InCl ₄	Tetracloroindato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.PF ₆	Hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
DAI	Dialquilimidazólio
DAG	Diacilglicerídeos
ESI-MS	Espectrometria de Massa de Ionização por Eletroneulização (ou Electrospary)
MAG	Monoacilglicerídeos
Q-TOF	Quadripolo-Tempo de Vôo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LI	Líquido Iônico
TAG	Triacilglicerídeos
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados físico-químicos de alguns líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metilimidazólio.....	13
Tabela 2. Metanólise do óleo de soja, com diferentes catalisadores suportados no LI BMI.InCl ₄	25
Tabela 3. Condições reacionais dos experimentos de otimização do tempo de reação para a metanólise do óleo de soja usando Sn(C ₆ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ no LI BMI.InCl ₄	27
Tabela 4. Produtos e rendimentos obtidos durante os experimentos de reciclo usando o sistema complexo Sn(C ₆ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ em BMI.InCl ₄	28
Tabela 5. Produtos e rendimentos para a reação de transesterificação de diferentes álcoois usando o sistema catalítico desenvolvido	29
Tabela 6. Razão m/z medida e simulada para o intermediário 3 (C ₇ H ₈ O ₄ Sn ⁺).35	35

Lista de Figuras

Figura 1. Reação de transesterificação de óleos vegetais.	6
Figura 2. Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted.	7
Figura 3. Mecanismo da transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido.	7
Figura 4. Alguns exemplos de líquidos iônicos, onde BMI é cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio.	11
Figura 5. Estrutura tridimensional simplificada dos Líquidos iônicos do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$	12
Figura 6. Aparato utilizado nos testes catalíticos e assim como os sistemas multifásicos gerados, antes e depois da reação.	19
Figura 7. Cromatograma típico obtido para as reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol.	20
Figura 8. Otimização do tempo de reação para a metanólise do óleo de soja no sistema composto $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$ em BMI. $InCl_4$	26
Figura 9. Proposta do ciclo catalítico para transesterificação promovida pelo precursor catalítico $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$	31
Figura 10. Intermediários carregados da reação de metanólise.	32
Figura 11. ESI(+)-MS de alta resolução do íon com composição $C_7H_8O_4Sn$ (3) detectado (A) e simulado (B).	34

Capítulo 01

Introdução

1 INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

Apesar de haver resistência de alguns países, nos últimos anos há uma crescente conscientização da necessidade de se aliar o desenvolvimento tecnológico e industrial com a preservação do meio ambiente. O Brasil tem um interesse especial neste assunto, uma vez que dispõe de uma grande biodiversidade, estima-se que entre 15 e 20 % de toda a biodiversidade mundial, e o maior número de espécies endêmicas do globo.¹ Esta enorme diversidade biológica, se bem gerenciada, pode ter um papel importantíssimo na melhoria da qualidade de vida do povo brasileiro, seja pelos serviços ambientais mantidos por esta biodiversidade, seja pelas oportunidades de desenvolvimento e uso sustentável gerados por ela.

Uma alternativa que vem se mostrando pertinente à gestão sustentável dos recursos naturais é a utilização de biocombustíveis, como o biodiesel, em substituição aos combustíveis fósseis. O biodiesel utiliza matérias primas renováveis, além de permitir que um ciclo fechado de carbono seja estabelecido, no qual o carbono emitido pela combustão na forma de CO₂ é reincorporado na biomassa das plantas através da fotossíntese. A produção do biodiesel a partir de diversas oleaginosas também pode ser vinculada à vocação de cada região, podendo proporcionar o desenvolvimento de regiões isoladas que possuam disponibilidade destas plantas.

O biodiesel é comumente obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeias curtas. Entretanto, como será discutido a seguir (sessão 2.1), os compostos comumente utilizados como catalisadores nesta reação geram uma série de problemas que diminuem a qualidade do biodiesel e/ou encarecem sua produção. Assim, um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que sejam seletivos para a produção do biodiesel, eliminando etapas de purificação, apresentem alta atividade e que possibilitem a reutilização dos catalisadores.

Uma classe de compostos úteis para a catálise e que tem atraído as

atenções nos últimos anos são os líquidos iônicos. Como também será discutido a seguir (sessão 2.2), estes compostos se mostraram excelentes solventes para a catálise bifásica, apresentando inclusive propriedades catalíticas.

Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um sistema alternativo que seja ativo para a reação de transesterificação de óleos e gorduras e que possibilite a separação e reutilização do catalisador. Para tanto, diversos precursores catalíticos foram ancorados no líquido iônico tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio BMI-InCl₄ e estes sistemas foram testados na reação de transesterificação de óleo de soja com diversos álcoois. Esperou-se obter sistemas multifásicos em que o catalisador permanecesse na fase iônica (inferior) enquanto o biodiesel formado ficasse na fase superior, sendo isento de glicerina e álcool e podendo ser facilmente retirado.

Foi pretendido ainda confirmar o mecanismo de atuação do precursor catalítico que demonstrasse melhor atividade para o nosso sistema. Através de um estudo por espectrometria de massa de ionização por eletronebulização ESI-MS pretendeu-se interceptar intermediários carregados que pudessem estar envolvidos no ciclo catalítico utilizando o precursor Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂. Esperou-se também, por ESI-MS, determinar a habilidade do BMI-InCl₄ em manter o Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂ em sua fase.

É importante destacar que não há relato na literatura da utilização deste tipo de sistema com sucesso para a reação de transesterificação de óleos e gorduras, portanto outro objetivo deste trabalho é demonstrar o potencial dos líquidos iônicos como meio reacional para a obtenção do biodiesel, abrindo caminho para novas pesquisas nesta área, já que a maior parte dos sistemas catalíticos estudados para a reação de transesterificação se constituem de catalisadores sólidos homogêneos ou heterogêneos.

Numa outra perspectiva, o objetivo deste trabalho é oferecer subsídios para o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel. A busca de sistemas catalíticos mais eficientes que possam ser reutilizados e de processos mais limpos garante a viabilidade desta tecnologia e um melhor aproveitamento dos recursos naturais.

Capítulo 02

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Biodiesel

O aproveitamento de óleos vegetais como combustível se deu ainda no século XIX, quando Rudolph Diesel inventou um motor a combustão interna, no qual foram testados petróleo e óleo de amendoim como combustíveis.² Com a descoberta de várias reservas petrolíferas, o uso de óleos vegetais puros em motores com ciclo diesel ficou restrito a situações emergenciais.³ Então, tanto os motores quanto o diesel do petróleo foram aprimorados buscando maior eficiência, de forma que atualmente não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente nos motores.

Na primeira metade do século XX, foi proposta uma alternativa tecnológica que permitiria transformar os óleos e gorduras, aproximando mais suas características às do óleo diesel de origem mineral. Esta reação é conhecida como transesterificação ou alcoólise de óleos e gorduras e dá origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos conhecida atualmente como biodiesel.^{4,5}

A primeira patente mundial a respeito da etanólise de óleo de dendê foi depositada na Bélgica,⁴ a qual utilizava como catalisador bases fortes de Brønsted, como o hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos. Os ácidos fortes de Brønsted foram propostos posteriormente nos Estados Unidos.⁵ A primeira patente brasileira reivindicando a produção de biocombustível pelo processo de transesterificação é de 1980, oriunda de um estudo realizado na Universidade Federal do Ceará a partir de diferentes fontes de óleos vegetais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol dentre outros.^{6,7}

2.1.1 A Reação de Transesterificação

Na reação de transesterificação, representada na Figura 1, os óleos

vegetais reagem com álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a mono-ésteres e glicerina como subproduto.⁸ O processo é composto por reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG) como intermediários.⁹ Devido a esta reversibilidade se faz necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos (AG) e álcoois.⁸

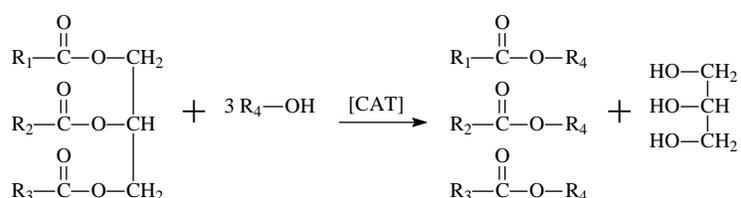


Figura 1. Reação de transesterificação de óleos vegetais.

Usualmente, o biodiesel é preparado a partir de metanol e óleos como o de soja ou de colza, utilizando ácidos como o H_2SO_4 ou bases como o NaOH como catalisadores.¹⁰⁻¹² Os mecanismos básico e ácido são discutidos a seguir.

2.1.1.1 Mecanismo básico

No mecanismo básico mais aceito,¹³ a espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (i) da Figura 2. Então, uma carbonila de um triacilglicerídeo (TAG) sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii) da Figura 2, formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i) da Figura 2, regenera a base de partida e produz, neste caso, um DAG.

Reações similares irão ocorrer com os DAGs formados, produzindo

MAGs, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.

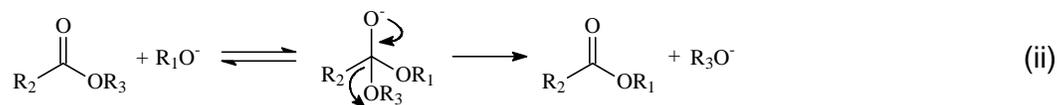


Figura 2. Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted, retirado da referência [8].

2.1.1.2 Mecanismo ácido

No mecanismo ácido aceito para a reação de transesterificação de TAGs com mono-álcoois,¹⁴ uma carbonila de um TAG sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (i) da Figura 3, formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (ii) da Figura 3. Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um DAG e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os MAG e a glicerina.

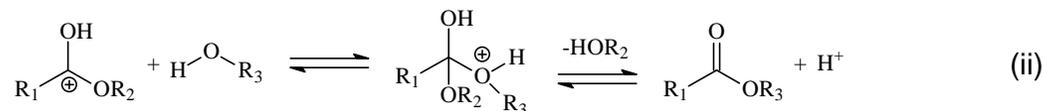
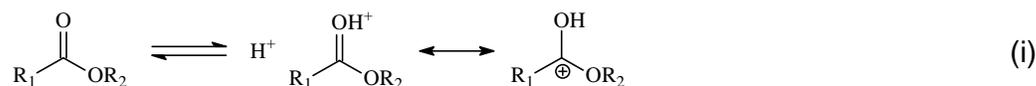


Figura 3. Mecanismo da transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido, retirado da referência [8].

Os catalisadores básicos, devido à formação de sabões, são associados à presença de emulsões no final da reação, tornando difícil as etapas de purificação do biodiesel formado.³ Esta dificuldade é eliminada com o uso dos

catalisadores ácidos, que evitam a formação de sabões. No entanto, estes sistemas catalíticos são associados à corrosão e apresentam atividades catalíticas muito inferiores às aquelas verificadas nos sistemas básicos,⁹ com exceção da transesterificação do óleo de mamona com HCl que, como foi demonstrado recentemente,¹⁵ apresenta atividade superior à dos sistemas básicos, devido ao alto teor do ácido ricinolêico que possui um grupo hidroxila no C-12.

A transesterificação de óleos vegetais promovida por estes catalisadores clássicos ácidos ou básicos é uma reação bifásica em que no início da reação há a fase do álcool e outra do óleo. No final da reação surge uma fase rica em ésteres (superior) e outra rica em glicerol (inferior). A composição destas fases é algo importantíssimo pois, nestes sistemas clássicos, quantidades consideráveis de álcool não reagido, glicerina e de catalisador permanecem na fase rica em ésteres, aumentando o custo de produção devido à etapas posteriores de purificação do biodiesel.¹⁶

2.1.1.3 Sistemas catalíticos alternativos

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, diversas novas classes de catalisadores foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas,¹⁷⁻²¹ bases de Brønsted,^{14,22,23} e bases ou ácidos de Lewis.²²⁻³² Com relação aos catalisadores ácidos de Lewis, diversas propostas foram apresentadas tais como complexos metálicos, aluminossilicatos, óxidos e outros, que serão discutidos a seguir.

Os complexos metálicos com acidez de Lewis moderada, como os de Sn, Pb, Hg, Zn e Cd, quando coordenados com ligantes bidentados oxigenados, tais como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato e acetilacetonato,²⁴⁻²⁶ e ainda com ligantes carboxilatos,²⁷ apresentaram atividade para estes sistemas, em condições homogêneas, sendo que o composto $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi o que apresentou melhor resultado. Estes sistemas catalíticos mostraram-se ativos para a alcoólise de diversos óleos vegetais, e capazes de evitar a

formação de emulsões sem perda na atividade. No entanto, os sistemas homogêneos têm a desvantagem de não possibilitar a reutilização dos catalisadores uma vez que esses permanecem dissolvidos no meio reacional.

Diversos compostos de Sn^{4+} também foram testados como catalisador para a reação de transesterificação.²⁸ Estes compostos provaram ser ativos para a metanólise do óleos de soja, no entanto, sua atividade é menor do que os compostos de Sn^{2+} .

Recentemente foi demonstrado que complexos ciano-bimetálicos, especialmente de Fe e Zn, são catalisadores heterogêneos altamente ativos para a esterificação e transesterificação de óleos vegetais.²⁹ Estes complexos se mostraram ativos mesmos para óleos com quantidades significativas de ácidos graxos e água devido à hidrofobicidade de sua superfícies. O composto $\text{K}_4\text{Zn}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2(t\text{-BuOH})$ pôde ser reutilizado várias vezes sem perda da atividade. Os íons Zn^{2+} não coordenados em sua estrutura foram apontados como os prováveis sítios ativos (ácido de Lewis) destes materiais.

Aluminossilicatos, especialmente as zeólitas, foram largamente estudados como catalisadores na alcoólise de TAGs.^{30,31} Como exemplo, é possível citar o uso de zeólitas do tipo titanossilicato ou titano-aluminossilicato, como as comerciais ETS-4 e ETS-10,³² sendo alcançadas conversões de 85 % e 52 %, respectivamente, a 220 °C em 1,5 h de reação.

Foram também desenvolvidos óxidos metálicos com alta área superficial capazes de atuar como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação.^{26,33,34} Utilizando óxido de estanho como catalisador para a metanólise do óleos de soja foi obtida uma conversão de 56 % em uma hora de reação, e em três horas foi alcançado um rendimento de 94,7 %.²⁶ Foram ainda relatados sistemas reacionais com óxidos mistos do tipo $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$, sendo que todos os sistemas catalíticos alcançaram atividade similar, chegando a conversões ao redor de 80 % a 60 °C em 4 h de reação.³⁴ A atividade catalítica deste último sistema foi mantida por três ciclos e não foi verificada qualquer formação de emulsão ao final da reação.

Numa primeira tentativa de se desenvolver uma sistema catalítico multifásico para a reação de transesterificação de óleos vegetais, utilizando líquidos iônicos como meio reacional, o complexo metálico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

foi ancorado no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio BMIPF₆.²⁶ Este sistema apresentou atividade catalítica, no entanto os testes de reciclo revelaram que sua atividade cai para valores próximos de zero logo na segunda carga em virtude da lixiviação do catalisador.

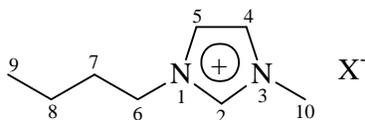
2.2 Os Líquidos Iônicos

Quando dois íons se aproximam para formar um composto, devido à forte atração existente entre eles, o produto geralmente se apresenta no estado sólido. A energia liberada na formação deste cristal é alta, o que confere uma alta temperatura de fusão para o mesmo. No entanto, alguns sais apresentam uma fraca interação inter-iônica e por conseqüência uma baixa energia do retículo cristalino, o que torna possível obtê-los no estado líquido à temperatura ambiente, sendo portanto conhecidos como líquidos iônicos (LIs) ou sais fundidos.³⁵⁻³⁷

Os sais fundidos começaram a ser utilizados há quase dois séculos, e a descoberta de LIs com baixas temperaturas de transição de fase despertou um grande interesse em diversas áreas da química. Os líquidos iônicos a temperatura ambiente são geralmente sais de cátions orgânicos, tais como os cátions tetra-alquilamônio, *n*-alquilpiridínio, 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alquilfosfônio e trialquilsulfônio.³⁷ Diversos artigos de revisão^{36,37,38-47} e livros^{48,49} trazem uma extensa gama de processos e reações em que os líquidos iônicos podem ser utilizados, assim como sua síntese e propriedades físico-químicas.

2.2.1 Líquidos Derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio

Nos últimos anos, os LIs ganharam ainda mais atenção, em especial aqueles formados com o cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI), alguns exemplos estão representados na Figura 4.



X= Cl, BMICl
 X= PF₆, BMIPF₆
 X= BF₄, BMIBF₄
 X= AlCl₄, BMIAICl₄

Figura 4. Alguns exemplos de líquidos iônicos, onde BMI é cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

Estes LIs vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas do conhecimento. Por exemplo, eles são usados como solventes em catálise bifásica,^{37,40,50-52} síntese orgânica,⁵³ em eletroquímica,^{54,55} como solventes para extração líquido-líquido,⁵⁶ em processos de separação,⁵⁷ como suporte para imobilização de enzimas,⁵⁸ entre outros. Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas tanto em função da natureza do ânion presente como dos substituintes alquila do anel imidazólio. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada do ânion e dos substituintes alquila sobre o cátion (veja seção 2.2.1.2).

2.2.1.1 Organização estrutural

A descrição estrutural mais recente e adequada para os líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) estabelece um padrão estrutural polimérico supramolecular do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}$, onde X é o ânion.

Alguns estudos indicam que estes líquidos iônicos possuem uma estrutura padrão análoga em ambas as fases sólida, líquida e até certo ponto na fase gasosa.^{59,60} Apesar de causar certa estranheza este padrão de similaridade, Dupont em seu artigo de revisão, destaca que na maioria dos casos há apenas de 10 a 15 % de expansão no volume indo do estado cristalino para o líquido, e que as distâncias íon-íon ou átomo-átomo são similares em ambos os estados. Estudos de espectrometria de massa revelam a formação de *clusters* (agregados supramoleculares de cátions e ânions) na

fase gasosa.⁶⁰

Embora o ordenamento de longa distância seja perdido nas mudanças de estado, permanecem similaridades como consequência das forças de Coulomb entre cátions e ânions. Outros tipos de interações que podem ser encontradas são efeitos de correlação angular devido a existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo empilhamento π entre anéis aromáticos e interações fracas $\text{CH}\cdots\pi$ entre grupos metila e o anel imidazólio, além de interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas.^{35,61}

A estrutura tridimensional dos líquidos iônicos de imidazólio está representada na Figura 5. O arranjo dos cátions imidazólio gera canais onde os ânions são acomodados.⁵⁹ Cabe ressaltar que o tamanho dos grupos alquil e dos ânions podem modificar esta estrutura padrão.

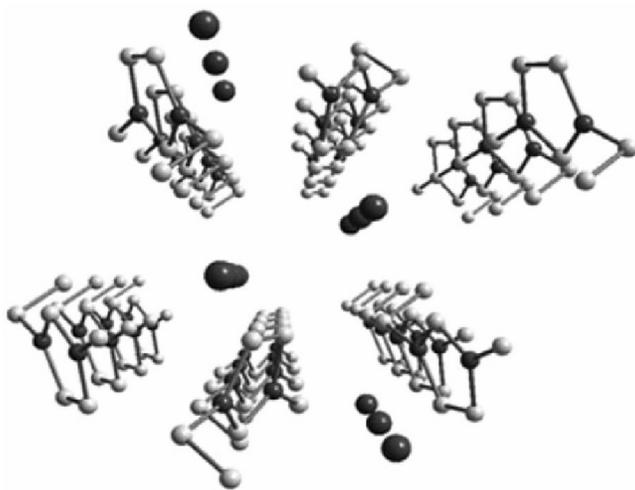


Figura 5. Estrutura tridimensional simplificada dos Líquidos iônicos do tipo $[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$, retirada da referência [59]

2.2.1.2 Propriedades Físico-Químicas

As propriedades físico-químicas dos LIs com cátion 1,3-dialquilimidazólio podem ser facilmente moduladas alterando os grupos alquil ou o tipo de ânion, o que possibilita a construção de compostos com diferentes propriedades e

adequados para diversas finalidades. A Tabela 1 mostra alguns exemplos.

A temperatura de transição de fase, por exemplo, está diretamente relacionada com o tamanho dos íons; o aumento do tamanho do ânion leva à diminuição da temperatura de fusão. O aumento do comprimento dos grupos alquil no cátion diminui a densidade, pois aumenta os graus de liberdade interna. Por outro lado, o aumento dos grupos alquil aumenta a viscosidade, pois aumenta as interações do tipo van der Waals entre as cadeias.^{35,62}

Tabela 1. Dados físico-químicos de alguns líquidos iônicos baseados no cátions 1-alkil-3-metilimidazólio, adaptado da referência [49]

R	X	T _v ^a (°C)	T _f ^b (°C)	T _d ^c (°C)	η (mPa s) ^d	d (g.cm ⁻³) ^e	s (mScm ⁻¹) ^f
Et	BF ₄	-92	13	447	37	1.28	14
<i>n</i> Pr	BF ₄	-88	-17	435	103	1.24	5.9
<i>n</i> Bu	BF ₄	-85	—	435	180 (233)	1.21	3.5 (8.6)
<i>n</i> Bu	PF ₆	-61	10	—	219 (312)	1.37	1.6 (6.5)
<i>n</i> Bu	AlCl ₄	-88	—	—	(294)	1.23	(24.1)
<i>n</i> Bu	CF ₃ SO ₃	—	16	—	90	1.22	3.7
<i>n</i> Bu	N(Tf) ₂	—	-4	>400	69	1.43	3.9
<i>n</i> Bu	CF ₃ CO ₂	-30	—	—	73	1.21	3.2

^a Temperatura de transição vítrea, ^b Temperatura de fusão, ^c Temperatura de decomposição,

^d Viscosidade a 25 °C e entre parênteses a 30 °C, ^e Densidade a 25 °C, ^f Condutividade a 25 °C e entre parênteses a 60 °C.

Por serem formados apenas por íons, os LI apresentam elevada condutividade comparados com sistemas solvente/eletrólito. A condutividade está inversamente relacionada à sua viscosidade, já que a primeira depende não somente da disponibilidade de espécies carregadas, mas também da sua mobilidade. Os líquidos iônicos ainda apresentam uma larga janela eletroquímica (acima de 7 V) e uma ampla faixa de estabilidade térmica, o que também revela sua estabilidade como solvente.^{35,36,54,59,63,64}

2.2.1.3 Processos físico-químicos em líquidos iônicos.

A introdução de outras moléculas ou macromoléculas na estrutura polimérica supramolecular do líquido iônico, provoca uma perturbação na rede de ligações de hidrogênio gerando nanoestruturas com regiões polares e apolares, onde compostos de inclusão podem ser formados.⁶⁰ Os líquidos iônicos podem, então, atuar como aceptores ou doadores em ligações de hidrogênio, interagindo com substâncias com sítios doadores e aceptores. Além disso, os LI possuem uma baixa tensão superficial e portanto adaptam-se à outra fase, o que facilita a geração de pequenas partículas. A alta organização estrutural aliada com a adaptabilidade a outras moléculas (devido às ligações de hidrogênio) também torna estes LIs muito interessantes para geração de nanoestruturas.⁶⁵

Algumas etapas de reação que envolvam intermediários com carga separada podem ser aceleradas quando a reação é conduzida na presença de LI.^{59,60,66} Isso ocorre devido à diminuição da barreira de ativação, ou seja, o complexo ativado ou estado de transição gerado, é menos energético do que aquele formado na ausência do LI. A elevada organização estrutural dos LIs, através de ligações de hidrogênio está relacionada com a estabilização de possíveis espécies iônicas ou radicalares envolvidas nos processos que usam líquidos iônicos como solventes e líquidos suporte.⁶⁰

Embora os líquidos iônicos de maneira geral possuam estabilidade térmica e química, sob determinadas condições podem ocorrer transformações “indesejáveis” tais como a hidrólise do ânion, metátase de cátion e ânion quando outras espécies iônicas estão presentes, desprotonação do C₂-H do cátion imidazólio (pK_a 21-23) e desalquilação de núcleos imidazólio. Por outro lado, a desprotonação do anel imidazólio, por exemplo, forma carbenos que estão envolvidos na estabilização de espécies transientes de complexos metálicos ou em nanopartículas em líquidos iônicos de imidazólio.⁵⁹

2.2.2 Utilização de LIs em Catálise

Os sistemas catalíticos formados quando LIs são usados têm o potencial de combinar tanto as vantagens da catálise homogênea (alta eficiência catalítica e condições reacionais brandas) quanto da catálise heterogênea (fácil reciclo do catalisador e separação dos produtos). Estes compostos foram destacados como excelentes solventes para catálise bifásica por metais de transição, estabilizando espécies que em solventes convencionais seriam instáveis, sendo relatados sistemas com excelente separação dos produtos no final da reação e reutilização dos catalisadores, com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos.³⁷

Além de atuar como solventes em catálise multifásica, os LI podem também atuar como catalisadores. Os sistemas formados pela mistura de haletos de 1,3-dialquilimidazólio com cloreto de alumínio têm suas propriedades físico-químicas e comportamento acceptor/doador dependentes da fração molar do composto de alumínio na mistura. A acidez de Lewis destas misturas faz deles especialmente úteis em sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta e reações orgânicas catalisadas por ácidos tais como dimerização de olefinas, alquilação, Friedel-Crafts, Diels-Alder e Pechman.⁶⁷⁻⁷⁰

No entanto, os organo-aluminatos são instáveis ao ar e à água, de difícil manuseio e vários substratos orgânicos e compostos organometálicos não são quimicamente inertes a este meio, limitando sua aplicação como meio reciclável quando comparados com outros líquidos iônicos fluorados tais como o BMIBF₄ e BMIPF₆.^{35-37,40}

Recentemente foi demonstrado que a combinação de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com tricloreto de índio forma um líquido iônico a temperatura ambiente e estável ao ar, que pode ser usado como uma alternativa para os organo-aluminatos. O LI tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.InCl₄) possui acidez de Lewis característica sendo usado com sucesso para na tetrahidropiranição de álcoois,⁷¹ reações de hidroaminação/hidroarilação,⁷² e adição nucleofílica em íons N-aciliminio.⁷³

Como foi mencionado o capítulo anterior (sessão 2.1.1.3), houve uma primeira tentativa de se desenvolver um sistema reacional para a reação de

transesterificação de óleos vegetais utilizando o LI BMI.PF₆, que no entanto não apresentou bons resultados.²⁶ A seguir será descrito o estudo que foi realizado neste trabalho, qual seja o desenvolvimento de um sistema catalítico multifásico, utilizando o líquido iônico BMI.InCl₄ como meio reacional para a obtenção de biodiesel.

Capítulo 03

Experimental

3 EXPERIMENTAL

3.1 Geral

Todos os reagentes foram obtidos de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. Os seguintes reagentes foram obtidos da Aldrich: 3-hidroxi-2-metil-4-pirona, acetil-acetona, óxido de alumínio (III), Cloreto de lantânio (III), cloreto de cério (III), cloreto de bário (II), cloreto de titânio (III), cloreto de zircônio (IV), brometo de cobre (II), iodeto de cobre (I), cloreto de magnésio (II), cloreto de zinco (II), óxido de germânio (IV), cloreto de cádmio (II), cloreto de platina (IV), cloreto de platina (II), cloreto de níquel (II), cloreto de estanho (II), cloreto de índio (III), Na_2SiF_6 e $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. O $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$ foi obtido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração CBMM. O metilimidazólio e o cloro-butano foram adquiridos da Acros. Foi utilizado óleo de soja refinado adquirido de fontes comerciais.

Os compostos BMI.Cl^{74} e BMI.InCl_4^{71} foram preparados de acordo com métodos descritos na literatura. A mistura de quantidades equimolares do sólido cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio com o sólido tricloreto de índio a 40 °C gera, após 1,5 h, um líquido incolor, o tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio.

Os complexos metálicos $\text{Sn}(\text{acac})_2^{26}$, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (de agora em diante também chamado de **1**),²⁴ $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$,²⁴ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$,²⁴ $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ²⁴ também foram preparadas de acordo com métodos previamente descritos na literatura.

3.2 Testes catalíticos

As reações de transesterificação foram conduzidas em reator de vidro de 50 mL, com agitação magnética, sob refluxo de aproximadamente 80 °C (temperatura do banho), durante o tempo desejado. O óleo de soja foi

transesterificado na presença de metanol e de diferentes catalisadores suportados no líquido iônico BMI.InCl₄. Outros álcoois também foram testados para a reação de transesterificação utilizando este sistema. Um experimento típico envolveu a proporção de 10 g de óleo de soja, 3 g de metanol, 0,1 g de catalisador sólido (por exemplo Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂) e 3 mL de BMI.InCl₄ (proporção molar ~ 115 / 940 / 2,4 / 11,7).

A Figura 6 representa simplificada o aparato utilizado nos testes catalíticos, assim como os sistemas multifásicos gerados, antes da reação pela introdução dos materiais no reator e o sistema bifásico obtido após a reação.

O produto obtido foi separado por decantação. A fase do líquido iônico (sempre a inferior) retém o catalisador e a glicerina. A fase superior foi separada e analisada, os ésteres foram obtidos com elevada pureza. O glicerol pode ser recuperado resfriando a fase iônica e removendo o BMI.InCl₄, uma vez que o glicerol congela, ou lavando o líquido iônico com água e retirando o glicerol na fase aquosa.



Figura 6. Aparato utilizado nos testes catalíticos e assim como os sistemas multifásicos gerados, antes e depois da reação.

Os teste de reciclo foram feitos removendo-se a fase superior e adicionando mais álcool e óleo de soja no reator, em condições otimizadas para a metanólise.

3.3 Caracterização dos produtos reacionais

Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em $\lambda = 205$ nm, equipado com coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). Os solventes foram filtrados em um filtro de 0,45- μm antes do uso. Um volume de injeção de 10 μL e um fluxo de 1 mL min^{-1} foram usados em todos os experimentos. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C. As amostras foram dissolvidas em 2-propanol/hexano (5:4, v:v). Um gradiente ternário de 35 min foi empregado: 30 % de água e 70 % de acetonitrila em 0 min, 100 % de acetonitrila em 10 min, 50 % de acetonitrila e 50 % da mistura 2-propanol/hexano (4:5 v:v) em 20 min, seguida por uma eluição isocrática com 50 % de acetonitrila e 50 % da mistura 2-propanol/hexano (4:5 v:v) nos últimos 15 min.

Na Figura 7 é mostrado um cromatograma típico obtido na análise dos produtos da metanólise do óleos de soja, sendo destacada os tempos de retenção dos principais componentes encontrados nas misturas reacionais.

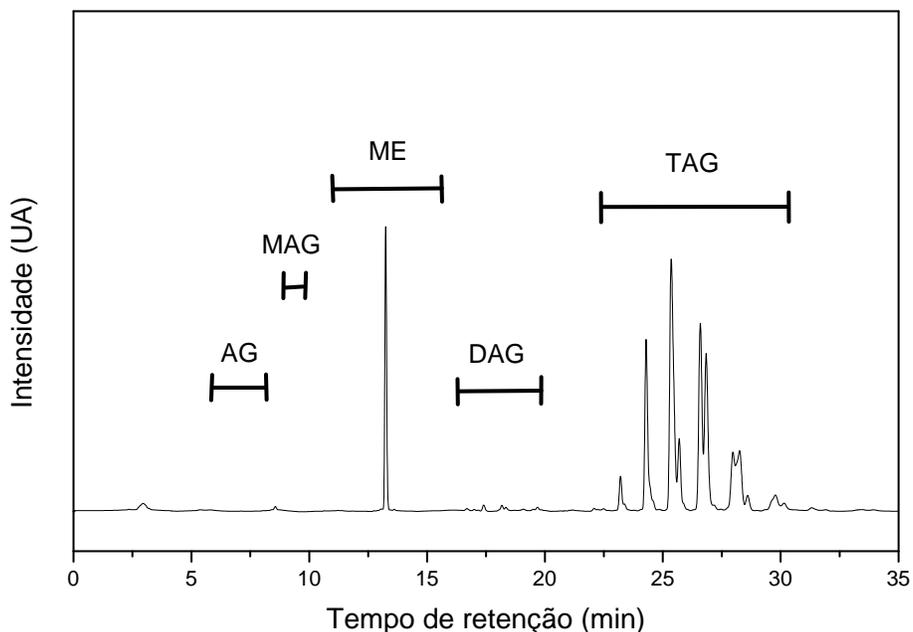


Figura 7. Cromatograma típico obtido para as reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol.

Os teores de cada componente foram determinados comparando as áreas dos picos de ácidos graxos (AGs), MAGs, DAGs e TAGs com a soma total das áreas.

3.4 Estudo por ESI – MS

Foram obtidos espectros de massas por electrospray e tandem em um espectrômetro de massas Q-Tof (Micromass) com uma varredura quadripolo, uma célula de colisão hexapolo e um analisador de alta resolução por tempo de voo com aceleração ortogonal (o-TOF). Todas as amostras foram diluídas em acetonitrila ou metanol e em seguida foram bombeadas com uma seringa (Harvard Apparatus, Pump 11) através de uma agulha capilar de sílica fundida. O ESI-MS foi adquirido usando uma voltagem no capilar de 3 kV e uma voltagem no eletrodo cilíndrico de 10 V. O perfil isotópico foi calculado usando o software MassLynx.

3.4.1 Análise dos intermediários reativos

Na tentativa de interceptar intermediários carregados envolvidos no ciclo catalítico proposto para a reação de transesterificação de óleos e gorduras com metanol, o precursor catalítico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi analisado por espectrometria de massas com ionização por electrospray ESI-Q-Tof, nos modos ESI(-)-MS (modo negativo) e ESI(+)-MS (modo positivo) e ainda usando o modo tandem (dois analisadores seqüenciais: quadripolo e tempo de voo) ESI(+)-MS/MS.

3.4.2 Análise das fases iônica e orgânica

As fases iônica e orgânica foram analisadas, antes e depois da reação por ESI-MS a fim de se determinar a habilidade do líquido iônico BMI. InCl_4 em

manter o precursor catalítico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em sua fase durante a reação e nos processos de separação e recarga.

Capítulo 04

Resultados e discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo exploratório com diversos precursores catalíticos

Inicialmente, um estudo exploratório foi feito usando vários precursores catalíticos ácidos e básicos no LI BMI. InCl_4 para a metanólise do óleo de soja sob as mesmas condições reacionais. A Tabela 2 sumariza os resultados. As águas de hidratação dos complexos metálicos testados foram omitidas na Tabela 2.

Sem a adição de catalisador (Tabela 2 – Entrada 1), não foi observada a formação de produto indicando que a acidez de Lewis inerente do LI BMI. InCl_4 não foi suficientemente forte para promover a transesterificação. A adição de um excesso de InCl_3 (Tabela 2 – Entrada 2) também não surtiu o efeito esperado e mesmo depois de um período de 3 horas (Tabela 2 – Entrada 3) não foi obtido um resultado satisfatório. O uso de compostos de metais lantanídeos tais como Ce e La praticamente não gerou produtos (Tabela 2 – Entradas 5 e 6). O uso de complexos de metais de transição (e.g. Pd, Pt, Zn, Ni, etc.) e a maior parte dos compostos do elementos testados (Na, Mg, B, Si, Al, Ge) foram inefetivos para promover a transesterificação. As melhores atividades foram obtidas para o BaCl_2 (Tabela 2 – Entrada 8) e os complexos ácidos de estanho (Tabela 2 – Entradas 10 e 11). O SnCl_2 foi também testado (Tabela 2 – Entrada 9) mas apresentou baixa eficiência quando comparado com os respectivos complexos de estanho.

Tabela 2. Metanólise do óleo de soja, com diferentes catalisadores suportados no LI BMI.InCl₄.^a

Ent.	Catalisador	AG (%) ^b	MAG (%) ^b	DAG (%) ^b	TAG (%) ^b	Não identificado (%) ^b	Biodiesel (%) ^{b,c}
1	-	2	Traços	1	94	1	1
2	InCl ₃	Traços	Traços	1	95	1	2
3 ^d	InCl ₃	Traços	Traços	1	93	1	4
4	Al ₂ O ₃	2	Traços	2	94	1	Traços
5	LaCl ₃	Traços	Traços	1	96	Traços	2
6	CeCl ₃	Traços	Traços	Traços	97	Traços	2
7	BF ₃ .OEt ₂	1	Traços	3	91	1	3
8	BaCl ₂	1	Traços	2	85	2	9
9	SnCl ₂	1	1	1	94	2	1
10	Sn(acac) ₂	Traços	1	1	87	1	9
11	Sn(pironato) ₂	1	Traços	2	79	1	16
12	TiCl ₃	Traços	1	2	93	2	1
13	ZrCl ₄	1	1	1	94	2	1
14	NiCl ₂	2	1	1	92	2	2
15	CuBr ₂	Traços	Traços	1	96	2	Traços
16	CuI	Traços	Traços	1	97	1	Traços
17	MgCl ₂	Traços	1	3	90	1	4
18	ZnCl ₂	Traços	1	1	91	1	5
19	GeO ₂	Traços	Traços	1	95	1	2
20	PtCl ₄	Traços	Traços	1	98	Traços	Traços
21	CdCl ₂	1	3	1	90	3	2
22	Pt(pironato) ₂	2	1	2	92	2	1
23	Ni(pironato) ₂	Traços	Traços	1	96	1	1
24	Nb ₂ O ₅ (H ₂ O)	1	1	1	95	Traços	1
25	Sn (0)	Traços	6	1	89	1	2
26	Hg(pironato) ₂	Traços	Traços	1	96	2	Traços
27	Na ₂ SiF ₆	Traços	Traços	Traços	99	Traços	Traços
28	PdCl ₂	Traços	Traços	1	98	Traços	Traços

^a10 g de óleo de soja, 3 g de MeOH, 3 mL de BMI.InCl₄, 0,100 g de catalisador, refluxo, 1 h.

^bdeterminado por HPLC. ^cbiodiesel = metil ester. ^d3 h de reação.

4.2 Otimização do sistema reacional $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (1) em BMI.InCl_4

As condições reacionais para a metanólise de óleo de soja foram otimizadas usando o composto 1 suportado no LI BMI.InCl_4 . A Figura 8 e a Tabela 3 apresentam os rendimentos em metil-ésteres em um período de 10 h.

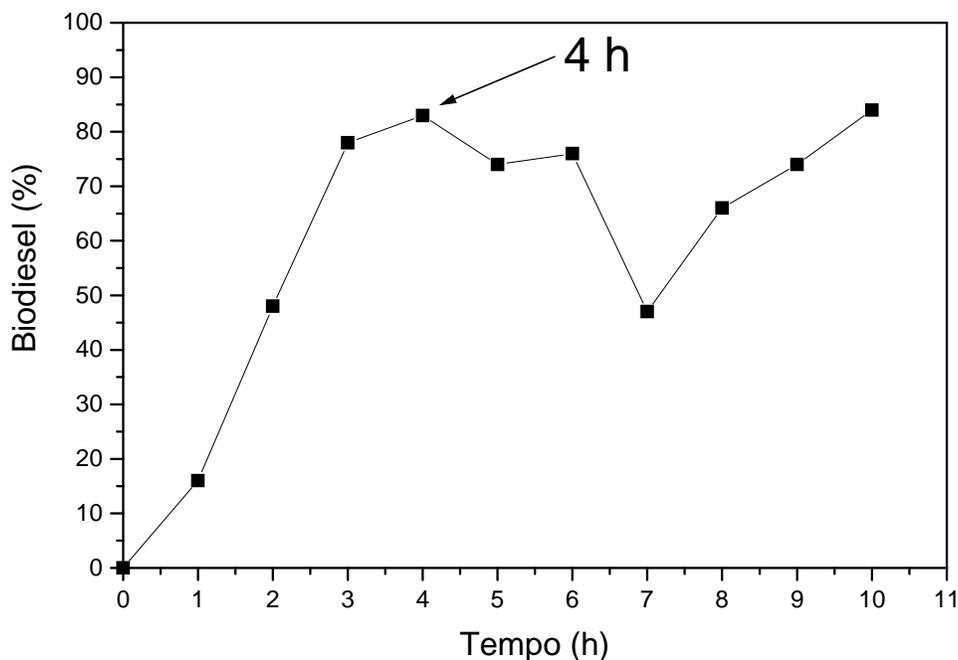


Figura 8. Otimização do tempo de reação para a metanólise do óleo de soja no sistema composto 1 em BMI.InCl_4 .

Como pode ser observado na Figura 8, o rendimento máximo é obtido depois de 4 h (83 %) e depois deste tempo o rendimento cai para um mínimo local e então volta a subir. Este comportamento pode ser explicado pela reversibilidade desta reação, onde a glicerólise dos ésteres metílicos provavelmente toma lugar como já observado usando outros sistemas catalíticos.^{27,75}

Tabela 3. Condições reacionais dos experimentos de otimização do tempo de reação para a metanólise do óleo de soja usando $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) no LI BMI. InCl_4 .^a

Tempo (h)	Não identificado (%) ^c	AG (%) ^c	MAG (%) ^c	DAG (%) ^c	TAG (%) ^c	Biodiesel (%) ^{b, c}
1	1	1	Traços	2	79	16
2	7	Traços	1	1	42	48
3	4	2	1	Traços	14	78
4	4	Traços	Traços	Traços	12	83
5	7	1	1	1	16	74
6	6	Traços	Traços	1	16	76
7	11	Traços	1	1	39	47
8	14	Traços	1	1	17	66
9	14	1	Traços	1	9	74
10	8	1	Traços	1	5	84

^a10g de óleo de soja, 3g de MeOH, 3 mL de BMI. InCl_4 , 0.100 g de **1**, refluxo (80°C) .

^bbiodiesel = éster metílico. ^cdeterminado por HPLC.

4.3 Reciclo do sistema reacional

A possibilidade de reciclar o catalisador foi investigada também para o sistema utilizando o LI BMI. InCl_4 e o catalisador **1** na metanólise do óleo de soja. A partir dos dados da Tabela 4, pode-se observar que o sistema não consegue sustentar a atividade já na segunda recarga. A perda da atividade é ainda mais pronunciada na terceira recarga de metanol e óleo de soja. O rendimento da primeira reação permanece similar (83 %) ao teste de otimização do tempo reacional em 4 h.

A análise da fase do líquido iônico e da fase orgânica, antes e depois da catálise, por espectrometria de massa com ionização por eletronebulização ESI-MS indica que os fragmento de estanho permanecem na fase iônica, entretanto nenhum indício do precursor catalítico é notado. Esta decomposição é portanto a provável razão para a perda da atividade notada nos experimentos

de reciclo. A fase orgânica é obtida isenta de glicerina, álcool e catalisador e uma simples decantação é suficiente para separar o produto desejado.

Tabela 4. Produtos e rendimentos obtidos durante os experimentos de reciclo usando o sistema complexo **1** em BMI.InCl₄.^a

Entrada	Não identificado (%) ^c	AG (%) ^c	MAG (%) ^c	DAG (%) ^c	TAG (%) ^c	Biodiesel (%) ^{b, c}
1	4	Traços	Traços	Traços	12	83
2 ^d	3	Traços	Traços	11	60	25
3 ^e	4	1	1	3	88	3
4 ^f	Traços	Traços	Traços	Traços	99	Traços
5 ^g	Traços	Traços	Traços	Traços	99	Traços

^aPara cada reação: 10 g de óleo de soja, 3 g de MeOH a temperatura de refluxo por 4 h. 3 mL de BMI.InCl₄ e 100 mg do catalisador **1** foi empregado na primeira reação.

^bbiodiesel = éster metílico. ^cdeterminado por HPLC. ^drecarga do 1. ^erecarga do 2. ^frecarga do 3. ^grecarga do 4.

O uso do LI BMI.PF₆, como o BMI.InCl₄, também conduz a um sistema multifásico sob as mesmas condições reacionais empregadas para o processo de metanólise.²⁶ No entanto, o rendimento da reação foi de 55 % para a primeira carga, 5 % para a segunda carga e, como já discutido, próximo de zero na terceira reação. Este comportamento é provavelmente causado pela lixiviação do catalisador quando o LI BMI.PF₆ é empregado. Usando o LI BMI.InCl₄, o sistema mantém alguma atividade na segunda carga, provando que o LI organoindato é hábil para manter o catalisador de estanho em sua fase durante o processo de separação e recarga; e também é mais efetivo para a estabilização de intermediários do ciclo catalítico, já que o sistema demonstrou uma excelente atividade.

4.4 Uso de outros álcoois

A atividade do sistema desenvolvido para a reação de transesterificação

foi também testada usando diferentes álcoois e os resultados estão apresentados na Tabela 5. Todas as reações foram conduzidas em condições otimizadas para o processo de metanólise. A Tabela 5 mostra que a transesterificação ocorre com bons rendimentos mesmo sem nenhuma mudança nas condições experimentais. Alguns resultados são significativos, como a transesterificação com *i*-PrOH que formou o produto desejado com 12 % de rendimento. O uso de BnOH (Bn= benzil) e PhOH também resultou nos produtos desejados com bons rendimentos (40 % e 42 %, respectivamente) utilizando as mesmas condições catalíticas; provavelmente o anel aromático, por efeitos eletrônicos, deixou estes compostos com uma acidez de Brønsted maior.

Um álcool secundário (ciclohexanol) e um álcool terciário (*t*-BuOH) não obtiveram bons resultados provavelmente devido a impedimentos estéreis. Também por impedimentos estéreis há uma diminuição na conversão em ésteres metílicos com o aumento das cadeias normais dos álcoois.

Tabela 5. Produtos e rendimentos para a reação de transesterificação de diferentes álcoois usando o sistema catalítico desenvolvido.^a

Álcool	Não identificado (%) ^c	AG (%) ^c	MAG (%) ^c	DAG (%) ^c	TAG (%) ^c	Produtos da transesterificação (%) ^{b, c}
MeOH	4	Traços	Traços	Traços	12	83
EtOH	3	Traços	Traços	1	53	42
<i>n</i> -PrOH	5	2	Traços	10	42	40
<i>n</i> -BuOH	1	1	1	4	78	15
<i>i</i> -PrOH	1	Traços	Traços	2	84	12
<i>t</i> -BuOH	2	1	Traços	2	90	4
Octanol	1	4	5	16	70	4
Ciclohexanol	5	1	2	5	79	8
PhOH	3	2	2	9	42	42
BnOH	Traços	1	2	4	52	40

^a 10g de óleo de soja, 94 mmol do álcool em temperatura de refluxo por 4h. 3 mL do BMI.InCl₄ e 100 mg do catalisador Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂. ^b novo éster formado. ^c determinado por HPLC.

Considerando que as condições reacionais podem ser otimizadas para estes álcoois, os resultados são bastante satisfatórios. Outro ponto a ser destacado é que apesar de haver um excesso de álcool, algo reconhecidamente necessário na reação de transesterificação de triacilglicerídeos devido à reversibilidade da reação,^{8,14} foi utilizado uma baixa proporção de álcool para óleo quando comparada com outros sistemas encontrados na literatura.^{9,27}

4.5 Mecanismo da transesterificação promovida pelo precursor catalítico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (1).

Como já mencionado, é usualmente assumido que a transesterificação provavelmente segue um mecanismo similar ao proposto para a reação de poli-esterificação catalisada por metais divalentes (Figura 9).^{76,77} É assumido que estes catalisadores atuem como ácido de Lewis durante a catálise.

Na presença de metanol, a espécie cataliticamente ativa **3** é formada, que permite a coordenação da carbonila do composto (TAG, DAG, MAG ou o AG). Esta coordenação aumenta a polarização natural grupo acila, facilitando assim o ataque nucleofílico pelo álcool. A espécie gerada **4** provavelmente evolui para um estado de transição **5** (como proposto na literatura²⁵) que forma o produto desejado (éster metílico).

Para provar que os ácidos graxos podem também ser esterificados nas condições usadas na catálise, como foi proposto na Figura 9 uma amostra de ácido graxo previamente hidrolisado do óleo de soja foi usado. Depois de uma hora de reação a conversão do ácido graxo no metil-éster correspondente foi de 50 % (determinado por HPLC), indicando que a formação do biodiesel ocorre através de dois caminhos diferentes: transesterificação ou a esterificação direta do ácido formado.

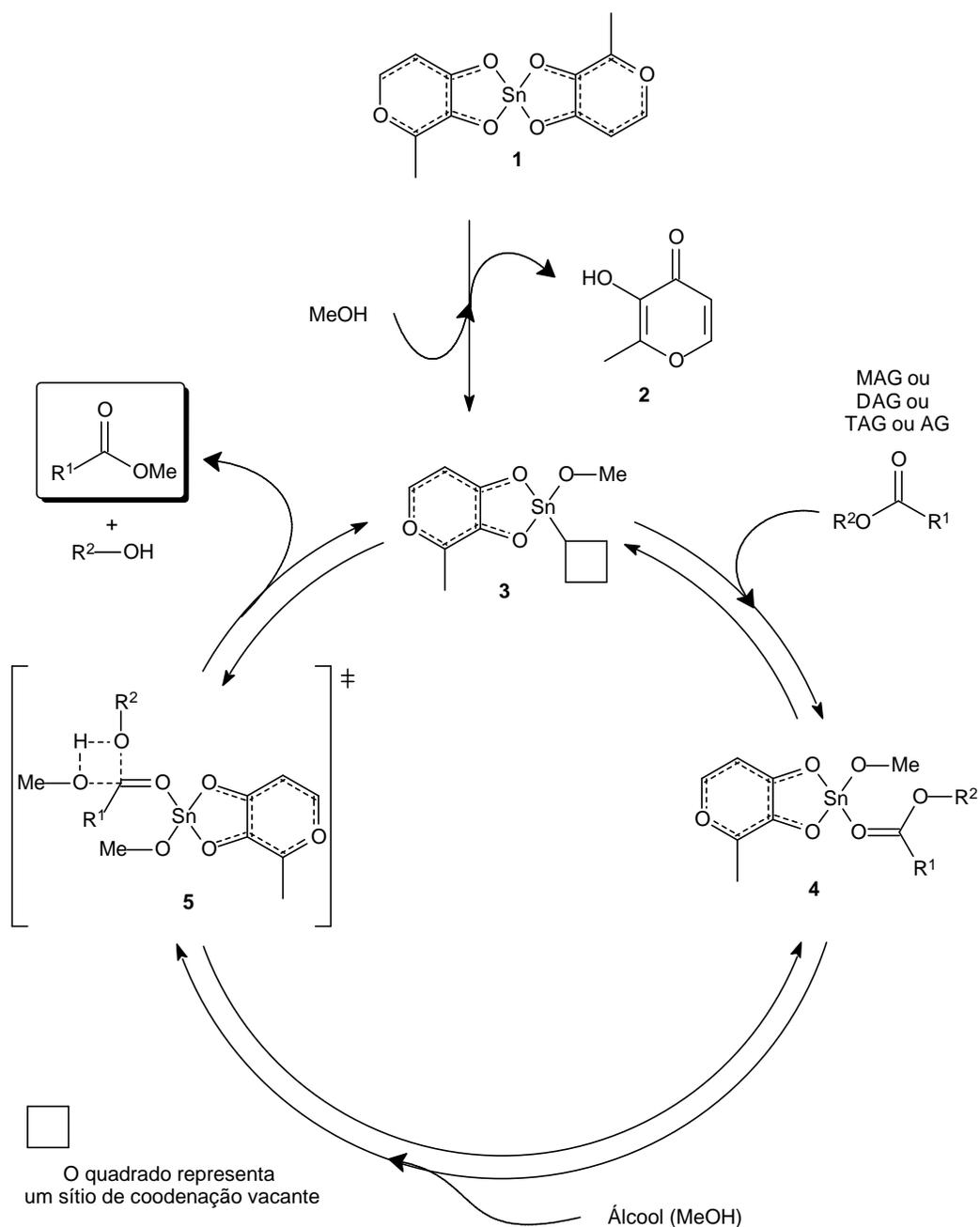


Figura 9. Proposta do ciclo catalítico para transesterificação promovida pelo precursor catalítico $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$.

Para confirmar o mecanismo proposto para a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, promovido com o catalisador 1, o precursor catalítico $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$ foi analisado por espectrometria de massa com ionização por electrospray (ou espectrometria de massa de

ionização por eletronebulização).^{78,79} É importante destacar que o ESI-MS e ESI-MS/MS tem se mostrado como uma técnica adequada para o estudo de mecanismos de reação através da interceptação da caracterização estrutural dos intermediários iônicos, inclusive em reações feitas em líquidos iônicos.^{80,81} Portanto foi usado ESI-MS na tentativa de interceptar e caracterizar os intermediários carregados (Figura 10) do ciclo reacional proposto (Figura 9).

Usando ESI(-)-MS (modo negativo), nenhum sinal de interesse foi detectado. No entanto, usando o modo ESI(+)-MS, foi possível detectar e caracterizar intermediários para o ciclo catalítico. Nos experimentos usando apenas acetonitrila como solvente, o ESI(+)-MS detectou e o ESI(+)-MS/MS caracterizou o intermediário **6** de m/z 244.9261 que é formado da descoordenação de um pironato **7**.

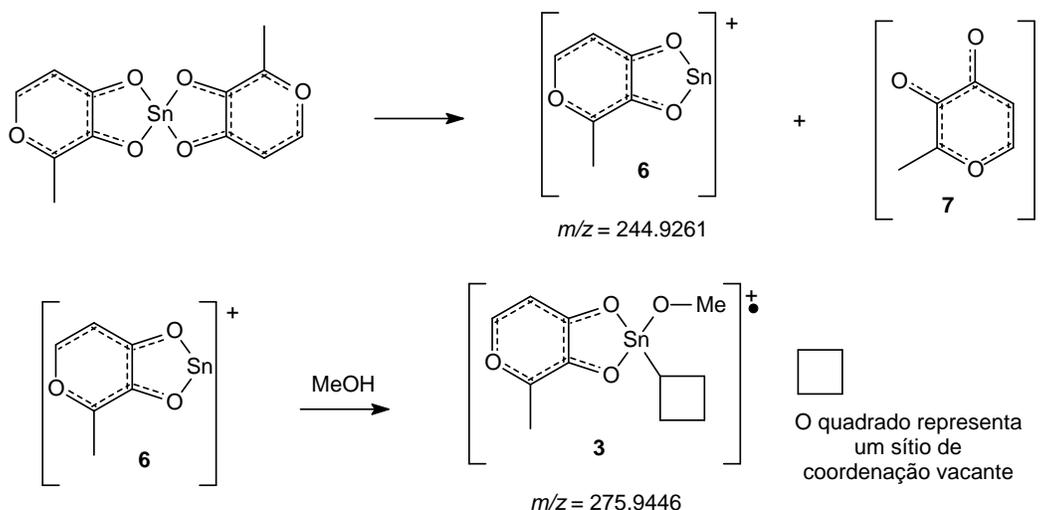


Figura 10. Intermediários carregados da reação de metanólise

Entretanto, a principal meta era detectar e caracterizar o intermediário **3**, uma espécie catiônica, contudo, não foi detectado o íon de m/z 275 (intermediário **3**) usando como solvente das análises acetonitrila. Quando metanol foi adicionado (ou uma solução em metanol puro foi usado), o modo ESI(+)-MS detectou um cátion radical de m/z 275.9447, que foi caracterizado como a espécie cataliticamente ativa **3** (Figuras 9 e 10). Este cátion radical é

provavelmente formado durante o processo ESI.

Pode-se observar na Figura 11 que o perfil dos íons isótopos de estanho no espectro obtido (m/z e abundância relativa) estão em excelente concordância com os dados do espectro simulado (veja Tabela 6). Devido a baixa abundância isotópica de **3**, o ESI-MS/MS não pôde ser obtido, mas a característica isotópica padrão e a precisão dos pontos de m/z seguramente revelam a interceptação do intermediário **3**.

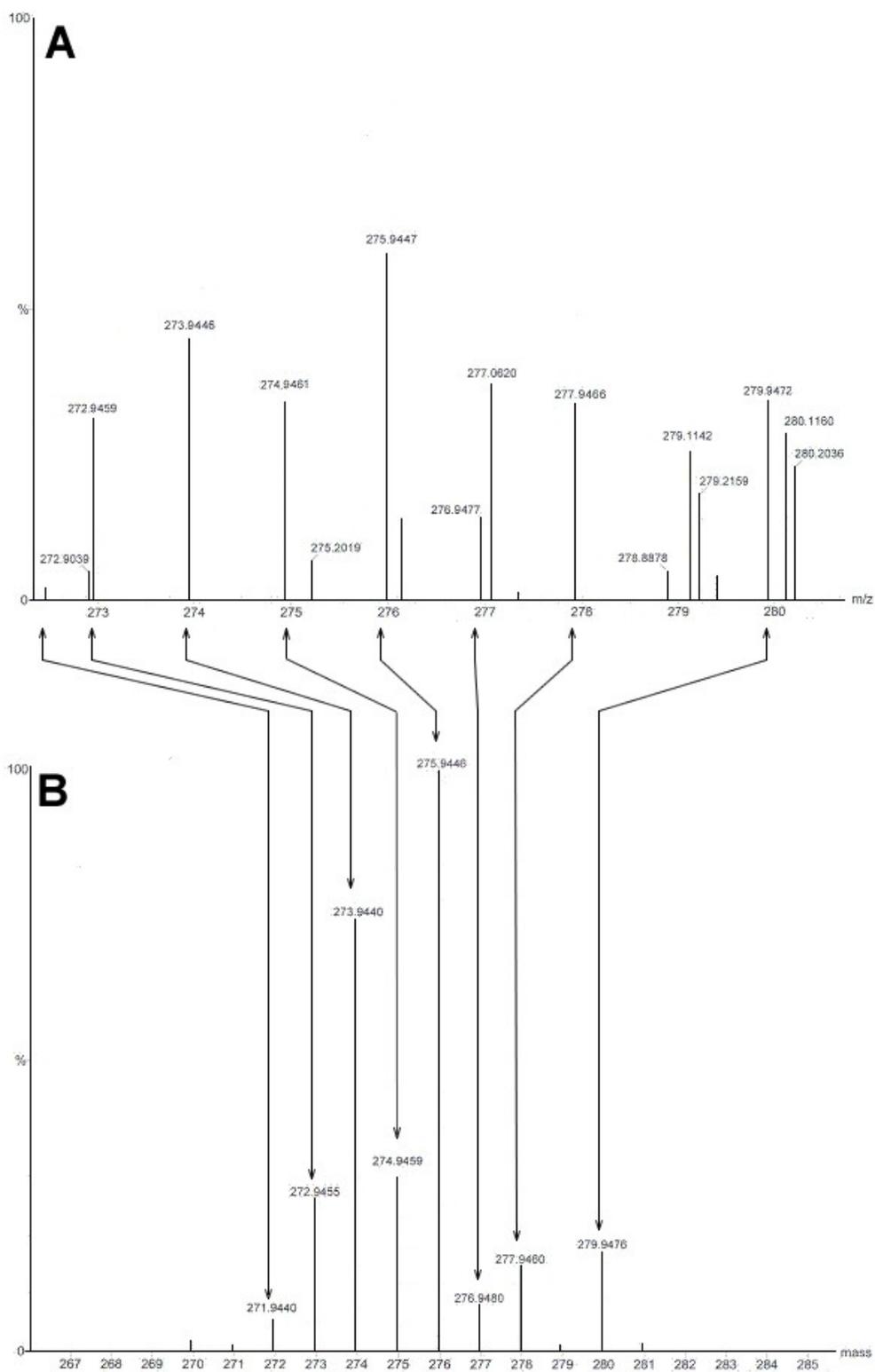


Figura 11. ESI(+)-MS de alta resolução do íon com composição $C_7H_8O_4Sn$ (**3**) detectado (A) e simulado (B).

Tabela 6. Razão m/z medida e simulada para o intermediário 3 (C₇H₈O₄Sn⁺).

<i>m/z</i> (Medida)	271.9449	272.9459	273.9446	274.9461	275.9447	276.9477	277.9466	279.9472
<i>m/z</i> (Simulada)	271.9440	272.9455	273.9440	274.9459	275.9446	276.9480	277.9460	279.9476

Capítulo 05

Conclusões

5 CONCLUSÕES

Foi possível constatar através deste trabalho que a produção de biodiesel pode ser realizada pelo uso de catalisadores suportados no líquido iônico tetracloroindato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.InCl₄), especialmente usando o precursor catalítico Sn(C₆H₅O₃)₂(H₂O)₂.

A reação de transesterificação de óleos vegetais que naturalmente necessita de excesso do álcool, neste sistema ocorre com proporções menores de álcool do que aquelas comumente encontradas na literatura. O sistema catalítico desenvolvido também apresentou alta atividade com elevados rendimentos e em tempos curtos de reação.

Apesar dos testes de reciclo do sistema formado pelo composto **1** ancorado no LI BMI.InCl₄ revelarem que os rendimentos reacionais caem drasticamente após as recargas, este sistema mostrou-se superior ao sistema análogo proposto anteriormente utilizando o LI BMI.PF₆. Através do estudo por espectrometria de massa por eletronebulização ESI-MS foi possível observar que há uma degradação do complexo metálico **1**, o que explica a perda da atividade nos processos de reciclo. No entanto, é possível obter o biodiesel isento de catalisador e de glicerina, além de ser possível recuperar completamente o estanho da fase iônica. Assim estes resultados são satisfatórios e abrem a possibilidade de estudo de outros sistemas análogos.

Por outro lado o monitoramento ESI-MS corroborou o mecanismo da reação de transesterificação proposto, interceptando o intermediário iônico chave do mecanismo (**3**, Figura 7). Foi também possível constatar que o LI BMI.InCl₄ é efetivo para a estabilização de intermediários do ciclo catalítico e que este LI específico é hábil para manter o catalisador de estanho em sua fase durante o processo de separação e recarga.

De maneira geral, foi constatada a possibilidade do uso de catalisadores suportados em líquidos iônicos na reação de transesterificação de óleos vegetais, formando sistemas multifásicos que possibilitam a fácil separação dos produtos no final da reação. Apesar de ser um estudo inicial deste tipo de sistema aplicado à reação de transesterificação, os resultados foram

excelentes, pois além de demonstrar alta atividade já neste estudo preliminar, abre a possibilidade da utilização do líquido iônico BMI.InCl₄ como uma alternativa para a ancoragem de outros catalisadores ativos para esta reação e com excelentes perspectivas de reutilização do catalisador.

Capítulo 06

Bibliografía

6 BIBLIOGRAFIA

1. da Silva, C. G.; de Melo, L. C. P.; *Ciência, tecnologia e inovação: desafio para a sociedade brasileira - livro verde*, Ministério da Ciência e Tecnologia, Brasília: 2001.
2. Shay, E. G.; *Biomass Bioenergy* **1993**, 4, 227.
3. Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 15.
4. Chavanne, G.; *BE pat. 422,877 1937* (CA **1938**, 32, 4313).
5. Keim, G. I.; *US pat. 2,383,601 1945*.
6. Parente, E. J. de S.; *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*, Tecbio: Fortaleza-CE, 2003.
7. Parente, E. J. de S.; *PI BR 8007957, 1980*.
8. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 667.
9. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E.H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, 63, 1375.
10. Wright, H. J.; Segur, J. B.; Clark, H. V.; Coburn, S. K; Langdon, E. E.; DuPuis, R. N. *Oil and Soap* **1944**, 21,148.
11. Sprules, F.J.; Price, D. *U.S. Patent 2,366,494 1950*.
12. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1643.
13. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, 33, 575.
14. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
15. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Coimbra, M. A.; Soletti, J. I.; Carvalho, S. H. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 810.
16. Zhou, W.; Boocock D. G. B.; *JAOCs*, **2006**, 83, 1047.
17. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, 92, 406.
18. Chen, M. I. B; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha S.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, 16, 53.
19. Kaieda, M.; Samukawa, T.; Kondo, A.; Fukuda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, 91, 12.
20. Kaieda, M.; Samukawa, T.; Matsumoto, T.; Ban, K.; Kondo, A.; Shimada, Y.; Noda, H.; Nomoto, F.; Obtsuka, K.; Izumoto, E.; Fukuda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **1999**, 88, 12.
21. Watanabe, Y.; Pinsirodom, P.; Nagao, T.; Kobayashi, T.; Nishida, Y.; Takagi, Y.; Shimada, Y.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 825.
22. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1995**, 99, 65.
23. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1996**, 109, 37.
24. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, 80, 601.
25. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 209, 29.
26. Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macêdo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal A: Chem.* **2005**, 227, 263.
27. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarotaa, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 239, 111.

28. Ferreira, D. A. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Wolf, C. R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *317*, 58.
29. Sreepersanth, P. S.; Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy P. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *314*, 148.
30. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1161.
31. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J., Mankidy, P. J.; Goff, M. J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *257*, 213.
32. Bayense, C. R.; Hinnekens, H.; Martens, J.; *US pat 5,508,457* **1996**.
33. Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y.; *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 315.
34. Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**.
35. Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 830.
36. Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
37. Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
38. Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C.; *Tetrahedron Asymm.* **2003**, *14*, 3081;
39. Song, C. E.; *Chem. Commun.* **2004**, 1033.
40. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
41. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, *182*, 419.
42. Dyson, P. J.; *Trans. Metal Chem.* **2002**, *27*, 353.
43. Gordon, C. M.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *222*, 101.
44. Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773.
45. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
46. Seddon, K. R.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351.
47. Chauvin, Y.; *Act. Chim.* **1996**, 44.
48. Wasserscheid, P.; Welton, T.; *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: New York, 2002.
49. Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; *Ionic Liquids Industrial Applications to Green Chemistry* **2001**, ACS, Symposium Series 818.
50. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
51. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *255*, 207.
52. Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; de Cian, A.; *Organometallics* **1998**, *17*, 815.
53. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
54. Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M.; Azambuja, S. D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2533.
55. McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1687.
56. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
57. Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S.; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873.
58. Park, S.; Kazlauskas, R.; *Curr. Opin. Biotech.* **2003**, *14*, 432; Lozano, P.; de Diego, T.; Carrie, D.; Vaultier, M.; Iborra, J. L.; *Biotech. Prog.* **2003**, *19*, 380.
59. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.

60. Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
61. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z. de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
62. Endres, F.; El Abedin Z. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101.
63. Ngo H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B.; *Thermochim. Acta.* **2000**, *357*, 97.
64. Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 106.
65. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 13011.
66. Lapis, A. A. M.; DaSilveira, B. A.; Scholten, J. D.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6775.
67. Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
68. Einloft, S.; Dietrich, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *19*, 3257.
69. Fischer, T.; Sethi, A.; Welton, T.; Woolf, J.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 793.
70. A.C. Khandekar; B.M. Khadilkar; *Synlett* **2002**, 1437.
71. Neto, B. A. D.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Gozzo, F. C.; Eberlin M. N.; Dupont, J.; *Synthesis*, **2004**, 1155.
72. Lapis, A. A. M.; Neto, B. A. D.; Scholten, J. D.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N. Dupont, J.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6775.
73. Pilli, R. A.; Robello, L. G.; Camilo, N. S.; Dupont, J.; Lapis, A. A. M.; Neto, B. A. D.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1669.
74. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236.
75. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Coimbra, M. A.; Soletti, J. I.; Carvalho, S. H. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 819.
76. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*. Wiley: New York, 1992.
77. Wolf, K-H.; Kuster, B.; Herlinger, H.; Tschang, C-J.; Schrollmeyer, E.; *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, *68*, 23.
78. Whitehouse, C. M.; Dreyer, R. N.; Yamashita, M.; Fenn, J. B.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675.
79. Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M.; *Science* **1989**, *246*, 64.
80. Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187.
81. Santos, L. S.; Neto, B. A. D.; Consorti, C. S.; Pavam, C. H.; Almeida, W. P.; Coelho, F.; Dupont, J.; Eberlin, M. N.; *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 731.