

Química Nova



Todo o conteúdo deste periódico, exceto onde está identificado, está licenciado sob uma Licença Creative Commons. Fonte:

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300028&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 12 jan. 2021.

REFERÊNCIA

SUAREZ, Paulo A. Z. *et al.* Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.

Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, maio/jun. 2007. DOI:

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300028>. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300028&lng=pt&nrm=iso. Acesso em: 12 jan. 2021.

TRANSFORMAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS EM COMBUSTÍVEIS, MATERIAIS POLIMÉRICOS E INSUMOS QUÍMICOS: ALGUMAS APLICAÇÕES DA CATÁLISE NA OLEOQUÍMICA#

Paulo A. Z. Suarez*

Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70904-970 Brasília – DF, Brasil

Simoni M. Plentz Meneghetti[#], Mario R. Meneghetti

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, 57072-970 Maceió – AL, Brasil

Carlos R. Wolf

Faculdade de Química, Universidade Luterana do Brasil, Rua Miguel Tostes, 101, 92420-280 Canoas – RS, Brasil

Recebido em 7/4/06; aceito em 3/7/06; publicado na web em 26/3/07

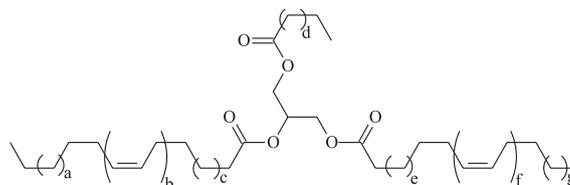
TRANSFORMATION OF TRIGLYCERIDES INTO FUELS, POLYMERS AND CHEMICALS: SOME APPLICATIONS OF CATALYSIS IN OLEOCHEMISTRY. The use of biomass as raw-material for obtaining chemicals, polymers and fuels is emerging as a clever alternative solution for the increasing energy demand, environmental awareness and petroleum shortage. In this work, some attempts in order to develop catalytic systems suitable for triglyceride transformation into fuels, polymers and intermediates are reviewed.

Keywords: oleochemistry; catalysis; biofuels.

INTRODUÇÃO

Historicamente a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade¹. Com a expansão da indústria do petróleo, a biomassa perdeu sua importância devido à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas, a custos competitivos^{1,2}. Cabe salientar que em alguns segmentos, a biomassa manteve sua posição em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade ou baixo custo, como no caso das fibras de algodão e lã, da borracha natural, do etanol combustível e das tintas à base de resinas alquídicas. No entanto, o constante aumento na demanda por fontes de energia, a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial^{3,4}. Neste contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros.

Devido às diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química (Esquema 1), os triglicerídeos, que são derivados de ácidos graxos, exibem uma grande versatilidade reacional⁵. Este potencial químico pode ser aproveitado para preparação de vários materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que muitos dos processos químicos de transformação dos triglicerídeos ocorrem na presença de espécies químicas em quantidades catalíticas e, em muitos casos, *quasi*-estequiométricas. Estas espécies, por não estarem associadas ao produto final, são consideradas como catalisadores.



Esquema 1.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão bibliográfica de alguns processos de transformação de óleos vegetais mediados por catalisadores. Não se pretende aqui abranger toda a ampla contribuição da catálise para a oleoquímica, mas abordar os principais aspectos que envolvem o uso de catalisadores, mesmo quando empregados em teores não-catalíticos, em alguns processos de grande interesse da área, tais como aqueles envolvendo a obtenção de biocombustíveis, insumos químicos e macromoléculas.

BIOCOMBUSTÍVEIS

O uso de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, e seus derivados como combustível remonta ao fim do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim⁶. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores⁶. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, buscando maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente.

Deve-se destacar que na primeira metade do século XX, os óleos vegetais puros ou seus derivados foram usados em motores à combustão interna, principalmente em situações emergenciais como nas crises de abastecimento mundial de petróleo devido às guerras⁷. Por ex., durante a Segunda Guerra Mundial, tem-se notícia do uso de

*e-mail: psuarez@unb.br

[#]Publicação da Rede de Estudos em Oleoquímica

óleos vegetais puros em diversos países em motores do ciclo diesel, como no Brasil, onde inclusive foi proibida a exportação destes para forçar uma queda no preço no mercado interno⁸.

Também nesta época, dois processos, ilustrados na Figura 1, foram estudados para transformação de triglicerídeos em combustíveis líquidos: a transesterificação e o craqueamento. Estes estudos visavam obter derivados de triglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão interna, tanto àqueles do ciclo Otto quanto do Diesel, facilitando assim sua mistura no combustível fóssil ou sua substituição total sem a necessidade de se alterar os motores. No primeiro processo, uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, é obtida pela transesterificação ou alcoólise de triglicerídeos com metanol ou etanol. Esta reação foi estudada em diversos países, dando origem, nessa época, às primeiras patentes mundiais sobre o biodiesel (ver, por ex., as refs. 9 e 10). Diversos testes de uso em larga escala foram realizados entre 1935 e 1945, como na Bélgica, onde mais de 20.000 km foram rodados por caminhões usando biodiesel obtido pela etanolise de óleo de dendê¹¹, ou na França, onde foram realizados estudos em motores¹². Por outro lado, no processo de craqueamento ou pirólise de óleos vegetais, é possível obter uma mistura de compostos da classe dos hidrocarbonetos, similares aos encontrados no petróleo, e, também, compostos oxigenados. Por ex., o craqueamento do óleo de tungue foi usado na China neste período de guerra para obtenção de combustíveis para substituir a gasolina e o diesel¹³. Posteriormente, na segunda metade do século XX, as crises no mercado mundial de petróleo, ocorridas nas décadas de 70 e 90, aliadas ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental da população, conduziram a um novo movimento no sentido da produção de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis. Neste cenário, os biocombustíveis, oriundos de óleos vegetais foram largamente estudados, tendo havido esforços de pesqui-

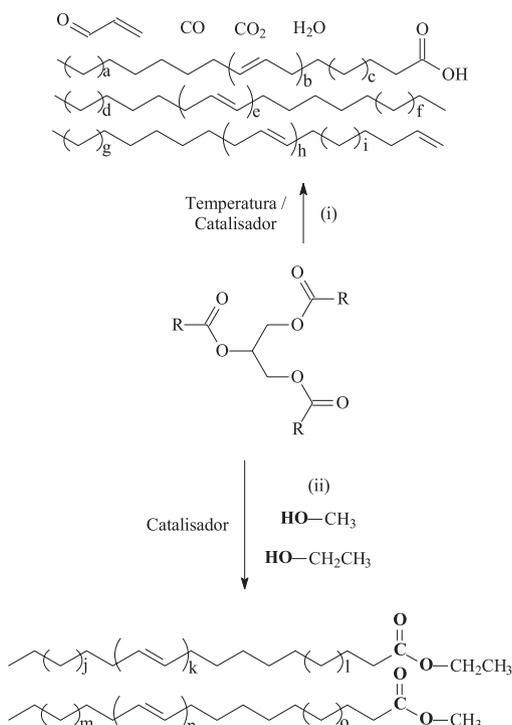


Figura 1. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação. Note que as equações não estão balanceadas

sadores de diversos países no sentido de otimizar os processos de craqueamento e transesterificação de óleos vegetais. A seguir, serão discutidos os principais sistemas catalíticos descritos na literatura para estas reações.

Craqueamento de triglicerídeos

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ilustrado de forma genérica na reação (i) da Figura 1, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados.

O mecanismo reacional foi inicialmente proposto por Chang¹³ e confirmado, mais recentemente, por Gusmão¹⁴. Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na Equação (i) da Figura 2. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos¹⁴. Na sequência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por decarbonilação ou decarboxilação¹⁴, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da Figura 2. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações.

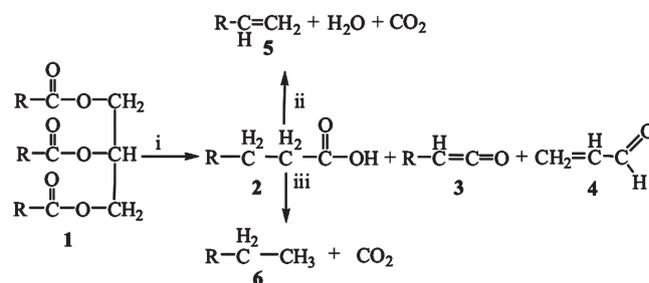


Figura 2. Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso. Adaptada da ref. 14

A crise do petróleo, nas décadas de 70 e 80, suscitou diversos estudos referentes à pirólise de triglicerídeos. Na ausência de catalisadores, óleos de soja¹⁵, dendê¹⁶, babaçu¹⁶, pequi¹⁶, macaúba^{17,18} e canola¹⁹ foram estudados e, mais recentemente, foi demonstrado que a destilação fracionada dos produtos obtidos pelo craqueamento dos óleos de soja e dendê leva a combustíveis que atendem às especificações do óleo diesel, permitindo seu uso diretamente em motores convencionais²⁰.

Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, além da variação de temperatura²¹, diferentes estratégias têm sido adotadas, como o uso de vapor de água ou de catalisadores heterogêneos. Quando na presença de correntes de

vapor de água durante o craqueamento de óleo de canola, verificou-se que a hidrólise dos triglicerídeos para formação de ácidos graxos foi facilitada¹⁹. No entanto, este trabalho mostrou também que a estabilidade dos ácidos foi aumentada, havendo uma inibição na etapa de decomposição destes para formação de hidrocarbonetos. Por outro lado, a estratégia do uso de catalisadores para melhorar a seletividade na reação de craqueamento foi proposta há muitos anos. Em 1945, foi publicado um artigo de revisão onde foram relatadas diversas experiências no sentido de realizar a pirólise de óleos vegetais assistida por catalisadores heterogêneos²². Por ex., os produtos da pirólise do óleo de mamona são completamente desoxigenados na presença de raspas de cobre e alumínio. Também foi relatado que halogenetos, carbonatos e hidróxidos de metais representativos e de transição auxiliam na desoxigenação dos produtos.

Em estudos mais recentes, diversos catalisadores têm sido utilizados, sendo as zeólitas ácidas as mais estudadas. Foi observado que a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleo de soja é favorecida quando a reação é realizada na presença de diferentes zeólitas²³⁻²⁵ e que a natureza da zeólita utilizada modula a seletividade dos produtos formados. Neste sentido, a partir destes trabalhos foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente os grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros, tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos). Através de experimentos de craqueamento de óleo de girassol usado, em regime de batelada, verificou-se que a quantidade de produtos aromáticos formados é proporcional à quantidade de zeólita presente²⁶ e que o aumento no diâmetro das partículas da zeólita aumenta os efeitos de transferência de massa, diminuindo a eficiência do processo²⁴.

Melhores resultados foram obtidos usando espinélios de óxido de alumínio (γ -alumina) ou análogos formados por óxidos mistos de silício de alumínio como catalisadores²⁴. Apesar destes materiais apresentarem acidez de Brønsted similar à observada para as zeólitas, a diferença estrutural faz com que a seletividade dos produtos seja alterada completamente. Cabe destacar que foi verificada uma importante diminuição na formação de produtos aromáticos e com cadeias curtas a partir do óleo de canola, aumentando o teor de produtos com a faixa do diesel. Este resultado foi também confirmado usando-se óleo de soja como matéria-prima²⁷. A γ -alumina também foi usada para a pirólise a 450 °C de lipídeos extraídos de lama de esgoto²⁸. Nesse trabalho, foi relatado que o craqueamento destes lipídeos, constituídos em sua maioria por ácidos graxos livres e em menor teor por triglicerídeos, gerou predominantemente hidrocarbonetos. O estudo do mecanismo da reação de pirólise assistida por alumina ativada a 450 °C foi realizado usando diversas moléculas modelo²⁹, sendo propostas transformações similares às aceitas na literatura para esta reação^{13,14}.

Por outro lado, foi relatado que alguns catalisadores estabilizam os ácidos carboxílicos formados na fase inicial do craqueamento. Por ex., o uso dos óxidos básicos MgO e CaO²⁴ ou Nb₂O₅²⁷ em reações de craqueamento catalítico de óleos vegetais leva a produtos com acidez superior à verificada na ausência de catalisadores (craqueamento térmico).

Já o uso combinado de processos de craqueamento seguidos de hidrogenação foi também relatado como método eficiente para melhorar a seletividade nos produtos de decomposição de óleos vegetais. Verificou-se que, empregando óxidos de molibdênio e níquel, suportados sobre alumina, a pirólise dos óleos de babaçu e de soja na presença de hidrogênio molecular levou à formação quase que exclusiva de hidrocarbonetos¹⁴.

Transesterificação de triglicerídeos

A segunda rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (ii) da Figura 1, que envolve a reação destes com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Grande número de estudos sobre reações de transesterificação, com diferentes triglicerídeos, pode ser encontrado na literatura e alguns artigos de revisão estão disponíveis^{7,30-32}. É importante destacar que, além de óleos e gorduras virgens, é também possível produzir biodiesel usando matérias-primas residuais, como os óleos de fritura³³.

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários³⁴ (ver reações i a iii da Figura 3). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii (Figura 3) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-álcoois. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na reação iv da Figura 3. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. Cabe destacar que as primeiras patentes para obtenção de biodiesel registradas na Europa⁹ e nos Estados Unidos¹⁰ descrevem o uso deste tipo de catalisadores. Foi também apontado que as reações envolvidas na transesterificação são extremamente aceleradas quando irradiadas com micro-ondas³⁵.

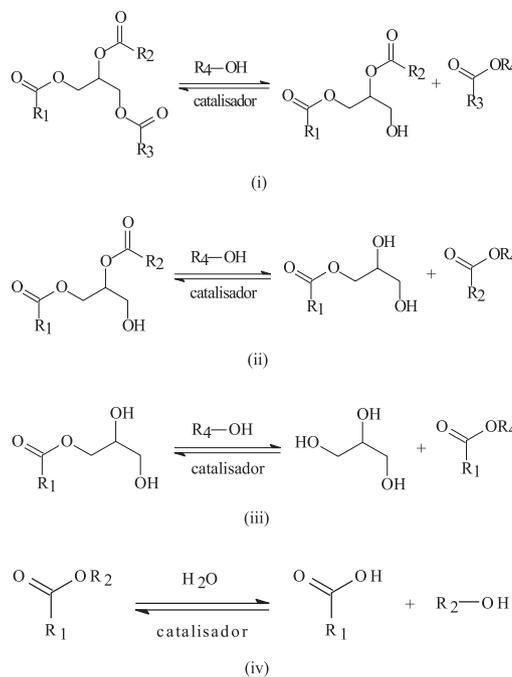


Figura 3. Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos

É reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final

da reação³⁶. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes^{36,37}. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais³⁸. Contrário a esta relação de atividade apontada para triglicerídeos usuais, foi recentemente apontado que para transesterificação do óleo de mamona, catalisadores ácidos, como HCl, apresentam uma atividade superior à dos básicos, como o hidróxido de sódio³⁹. Esta diferença provavelmente se deve ao fato do óleo de mamona possuir em sua composição cerca de 90% de ácido ricinoléico, que possui um grupo hidroxila no C-12 da cadeia. Uma das estratégias conhecidas desde a década de 40¹⁰ e ainda usada para óleos vegetais que contêm alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores tradicionais, fazendo-se, inicialmente, uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes através de catálise ácida, seguida da transesterificação dos triglicerídeos em meio alcalino.

Na Figura 4 é mostrado o mecanismo largamente aceito para a transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio alcalino⁴⁰. A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (i). No caso dos catalisadores básicos mais utilizados industrialmente, os hidróxidos de sódio e potássio, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, que, como já discutido, levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por esta razão, melhores rendimentos são sempre encontrados quando são usados alcóxidos de sódio e potássio diretamente^{39,41}. Então, uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii), 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), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os di-glicerídeos formados, produzindo mono-glicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.

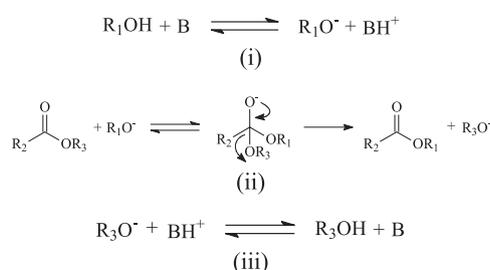


Figura 4. Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted. Adaptada da ref. 40

Na Figura 5 é mostrado o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido³¹. Uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H⁺, conforme a reação (i), 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). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um di-glicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H⁺. Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeos e a glicerina.

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, diversas novas classes foram propostas nas últimas décadas,

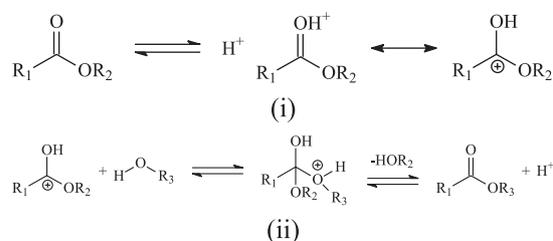


Figura 5. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido

tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam otimizar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores.

O uso de enzimas, tais como as lipases, para alcoólise de triglicerídeos vem sendo estudado por diversos autores, no sentido de se estabelecerem condições reacionais (solvente, temperatura, pH, tipos de microorganismos que geram as enzimas etc) que constituam características satisfatórias para alcoólise industrial das mais diversas fontes de triglicerídeos, estando disponível na literatura um amplo artigo de revisão⁴². Porém, os esforços esbarraram no fato destas enzimas serem, além de caras, extremamente sensíveis ao metanol e etanol, ocorrendo uma rápida desativação⁴³. Já para álcoois com três ou mais carbonos esta desativação não é verificada⁴³. Deve-se destacar que a resistência à desativação pelo álcool da enzima, bem como sua atividade, depende do micro-organismo da qual foi isolada e das condições reacionais⁴⁴. Para minimizar este problema foram apontadas algumas estratégias, tais como o uso de água⁴⁴, que diminui a atividade do sistema mas evita a desativação da enzima pelo metanol; a adição sucessiva do álcool em pequenas quantidades⁴⁵ ou, ainda, o uso de solventes orgânicos⁴³, tais como dioxano, éter de petróleo ou hexano.

O estudo de imobilização de diversas enzimas foi realizado utilizando caolinita porosa como suporte⁴³. Foi apontado que, para todos os exemplos pesquisados, a enzima suportada é sempre mais ativa que a livre em condições reacionais comparáveis. Os autores justificam a maior eficácia do sistema heterogêneo devido à maior disponibilidade dos sítios ativos das enzimas quando confinadas nos poros do sólido, uma vez que em sistema homogêneo ocorre a formação de agregados, ficando os sítios não disponíveis no interior dos mesmos.

Também foi descrita a obtenção de biodiesel a partir de óleos altamente ácidos (contendo 50% de triglicerídeos e 50% de ácidos graxos livres) utilizando lipase imobilizada⁴⁶. Foi possível obter rendimentos acima de 98% realizando uma etapa de esterificação, seguida de desidratação da mistura reacional e, finalmente, a metanolise dos triglicerídeos.

Outra estratégia descrita foi o uso de bases orgânicas, tais como guanidinas, amidinas e triamino(imino)-fosforanos, como catalisadores para a alcoólise de triglicerídeos com mono-álcoois³¹. Estudando uma série destas bases, observou-se que a mais ativa é a guanidina 1,5,7-triazobociclo[4,4,0]dec-5-eno (TBD), sendo obtida uma conversão acima de 90% em ésteres metílicos em apenas 1 h de reação a 70 °C, usando 1% em mol do catalisador. Estudos efetuados em condições reacionais similares mostraram que a atividade da TBD foi similar à observada para hidróxido de sódio e superior à verificada para carbonato de sódio, sendo que a reação assistida pela base orgânica apresentou excelente separação dos produtos no final, não ocorrendo formação de emulsões comuns

em reações na presença da base mineral³¹. Deve-se destacar que uma série de guanidinas substituídas foi estudada em condições reacionais similares, sendo observado que a atividade está diretamente relacionada com a basicidade da espécie, que depende de fatores estruturais e dos substituintes, sendo a TBD a mais ativa⁴⁷. Os excelentes resultados apresentados pelas bases orgânicas incentivaram estudos no sentido de heterogeneizá-las em suportes poliméricos, tais como celulose microcristalina³¹ e poliésteres⁴⁸. Observou-se que estes sistemas catalíticos apresentavam atividades inferiores aos correspondentes sistemas homogêneos, porém com a vantagem de se poder recuperar e reutilizar os catalisadores sólidos. No entanto, em reatores de batelada e contínuos, foi observada uma perda gradual na atividade destes catalisadores, provavelmente devido à lixiviação das moléculas de guanidina. No sentido de diminuir esta lixiviação, as guanidinas foram suportadas em zeólitas, mas foram observadas atividades muito baixas.

Recentemente foram testados complexos homogêneos, com caráter ácido de Lewis, do tipo $[M^{+2}(O^{\wedge}O)_2]$, obtidos com cátions metálicos, como Sn^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Pb^{+2} , e ligantes oxigenados bidentados, como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato ($C_6H_5O_3$)^{49,50} e carboxilatos⁵¹. Na metanólise do óleo de soja verificou-se que a atividade destes catalisadores está associada à sua acidez, sendo o sistema mais ativo o $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$ ⁴⁹, com a vantagem de se obter uma fácil separação do biodiesel e da glicerina no final da reação. Deve-se salientar que, mesmo para sistema com baixa atividade, como o $Cd(\text{acetato})_2$ ⁵¹, foi possível otimizar as condições reacionais para se obter altas conversões. Esta classe de catalisadores foi também testada na alcoólise de diferentes óleos vegetais e álcoois, ocorrendo uma diminuição na atividade do $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$ com o aumento na cadeia carbônica e grau de ramificação do álcool empregado e com o grau de saturação e comprimento da cadeia dos ácidos graxos que compõem o óleo vegetal⁵⁰. Com o intuito de reutilizar estes catalisadores, algumas tentativas foram feitas para imobilizá-los em líquidos iônicos ou resinas⁵². No entanto, observou-se uma baixa retenção do catalisador nos líquidos iônicos testados, ocorrendo uma queda drástica na atividade a partir do primeiro ciclo da fase iônica. Já quando testada a ancoragem destes catalisadores em resinas sulfonadas, observou-se uma perda considerável na atividade, a qual ficou mais baixa que a atividade da resina pura.

O mecanismo proposto para a alcoólise de triglicerídeos, assistida por complexos bivalentes metálicos⁵⁰, é similar ao de poliesterificação usando catalisadores⁵³, ilustrado na Figura 6. Inicialmente o complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando a espécie que apresenta um sítio vacante (reação i). Posteriormente, a carbonila do éster do triglicerídeo provavelmente coordena no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumenta a sua polarização, facilitando o ataque nucleofílico do álcool (reação ii). Depois de quebrar e formar ligações C-O e O-H, a dissociação do éster do centro metálico finaliza o ciclo.

Finalmente, é descrito o uso de catalisadores heterogêneos, tais como aluminossilicatos, óxidos, carbonatos e resinas. No entanto, quando comparados com os tradicionais, estes sistemas heterogêneos trifásicos (óleo/metanol/catalisador) apresentam baixas atividades, principalmente devido a problemas de difusão.

Aluminossilicatos, especialmente as zeólitas, foram largamente estudados como catalisadores na alcoólise de triglicerídeos. Por ex., foram usadas faujasitas modificadas, onde íons de Na^+ foram trocados por Cs^+ e hidrotalcita comercial (KW2200)⁵⁴. Foi observado que na presença destas faujasitas usando uma alta razão metanol/óleo (ca. 275) em 22 h sob refluxo, a alcoólise atingiu 70% de conversão, enquanto apenas 34% foi alcançada usando-se hidrotalcita nas mesmas condições. Foi também proposto o uso de

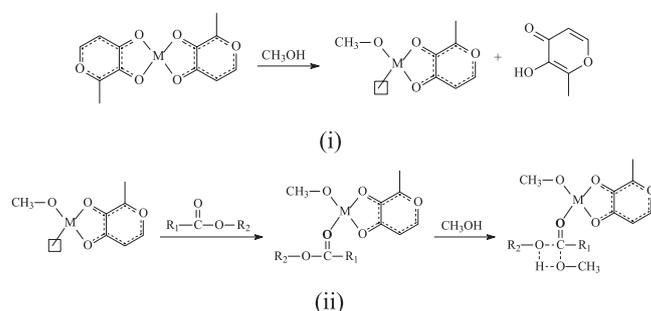


Figura 6. Mecanismo de transesterificação utilizando complexos metálicos. Adaptada da ref. 50

zeólitas do tipo titanossilicato ou titano-aluminossilicato, como as comerciais ETS-4 e ETS-10⁵⁵, sendo alcançadas conversões de 85 e 52%, respectivamente, a 220 °C em 1,5 h de reação.

Um amplo estudo de diversas zeólitas em condições reacionais similares foi realizado por Suppes⁵⁶. Foi avaliada a atividade da zeólita ácida NaY e diversas zeólitas básicas, como NaX e ETS-10 e outras obtidas pela inserção nestas de cátions básicos, como K^+ e Cs^+ , e óxido de sódio. Verificou-se uma relação direta entre a basicidade da zeólita e sua atividade, sendo o pior resultado verificado para o sólido ácido. A melhor atividade foi encontrada efetuando a alcoólise durante 24 h a 125 °C, obtendo-se um rendimento de 90%, realizando tratamento térmico no catalisador a 500 °C antes da reação.

Óxidos de alumínio dopados com hidróxido de sódio, do tipo $Na/NaOH/\gamma\text{-alumina}$ ⁵⁷, ou óxidos de estanho e zinco, do tipo $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$, mostraram-se ativos para a alcoólise de triglicerídeos. De fato, foi observado que, em condições otimizadas, as alcoólises de óleos vegetais assistidas pelos sólidos básicos $Na/NaOH/\gamma\text{-alumina}$ apresentaram rendimentos comparáveis com a catálise alcalina tradicional⁵⁷. Por outro lado, diversos sólidos ácidos, preparados com 80 mol % de óxido de alumínio e 20% de uma mistura com composição variável dos óxidos de estanho e zinco, também se mostraram altamente ativos para a alcoólise de óleo de soja utilizando diversos mono-álcoois, levando a conversões próximas a 80%, em 4 h de reação a 60 °C. Nestes sistemas não houve formação de emulsões no final da reação, ocorrendo uma fácil separação dos produtos, sendo também possível recuperar os catalisadores e reutilizá-los sem alteração na atividade catalítica. A metanólise do óleo de soja assistida por óxido de alumínio, obtido por método similar ao da síntese de $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$, alcançou uma conversão de 30% nas mesmas condições experimentais, evidenciando que a incorporação dos íons Sn^{+2} e Zn^{+2} no sólido aumenta a atividade do sistema⁵⁸.

Outros óxidos foram também testados como catalisadores para a alcoólise de triglicerídeos. Por ex., foi mostrado que com o óxido de estanho (SnO)⁵², em uma reação conduzida a 80 °C, foram obtidas conversões de 56% em 1 h e de 94,7% em 3 h de reação. Os autores afirmam ainda que não foi verificada qualquer formação de emulsão, ocorrendo uma fácil separação dos produtos no final da reação, sendo possível recuperar o sólido por filtração e reutilizá-lo mais três vezes, sob as mesmas condições reacionais, conservando-se a atividade catalítica⁵². O óxido de zinco (ZnO) foi também testado, apresentando rendimentos reacionais de até 80% em 24 h de reação a 120 °C⁵⁶.

O carbonato de cálcio sólido foi usado como catalisador⁵⁹ em reatores contínuos operando acima de 200 °C, sendo possível obter altos rendimentos na etanolise de óleo de soja com tempos de residência de 18 min. Cabe ressaltar que os autores relatam a obtenção de até 95% de conversão, operando o reator a 260 °C. No entanto,

baixas atividades foram descritas pelo mesmo grupo de pesquisa ao trabalhar com carbonato de cálcio ou de zinco a 120 °C por 24 h, tendo sido obtidos rendimentos inferiores a 10%⁵⁶.

Existem também relatos de estudos de resinas trocadoras de íons, tais como Amberlyst⁶⁰ e Dowex⁵², sendo obtidos baixos rendimentos. De fato, estudos comparativos destes sistemas com catalisadores básicos tradicionais ou óxido de estanho, em condições reacionais similares, mostraram que, com o emprego de resinas, são atingidos rendimentos abaixo de 5%, enquanto que com os outros catalisadores estes ficaram acima de 90%.

MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Reações de metátese para modificação de óleos vegetais e obtenção de materiais poliméricos

Grande parte dos ácidos graxos e seus derivados apresentam, em sua estrutura molecular, ligações carbono-carbono insaturadas. Desta forma, esses substratos vêm sendo estudados como matérias-primas para produção de compostos de maior valor agregado, através de transformações nas quais a etapa principal está sedimentada em reações de metátese da porção olefínica da molécula.

A reação de metátese de olefinas é promovida por catalisador, na qual ligações C=C são literalmente rompidas, levando à formação de novas olefinas através da recombinação dos fragmentos⁶¹, como exemplificado na Figura 7 para o oleato de metila. Contudo, dependendo da estrutura do composto olefínico, a recombinação pode levar a vários resultados, como a troca de substituintes, fechamento de anéis, formação de dienos, polimerização, etc. Cabe destacar que Schrock, Grubbs e Chauvin compartilharam o Prêmio Nobel de Química em 2005 pelo desenvolvimento de catalisadores para reações de metátese⁶².

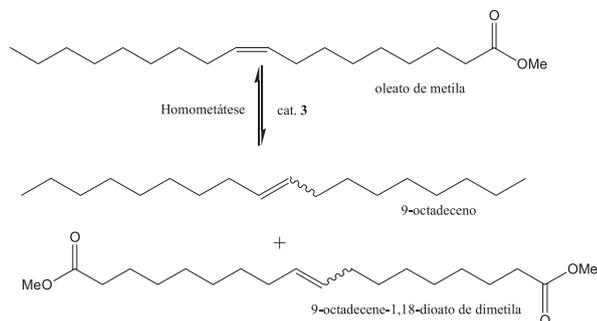


Figura 7. Homometátese de oleato de metila

Os catalisadores empregados nesta reação são, em geral, compostos à base de metais de transição, tanto moleculares quanto superfícies heterogêneas⁶³. Dentre esses compostos, os mais estudados são aqueles contendo em sua estrutura os metais W, Mo, Re e Ru e acredita-se que a espécie ativa da reação seja um intermediário metal carbeno (M=C)⁶⁴. O mecanismo da reação de metátese de olefinas é consolidado e, recentemente, foi publicado um excelente trabalho abordando várias tipos de reações de metátese de compostos insaturados e os aspectos mecanísticos envolvidos⁶⁵. Aceita-se que a reação passe por intermediários metal-carbeno, metal-olefina e metalaciclobutano, conforme Figura 8.

A primeira geração de catalisadores ativos para reação de metátese consistiu de sistemas à base de sais ou óxidos de W, Mo e Re na presença de um ácido de Lewis e/ou um alquilmetal. Dessa geração de catalisadores, o sistema que emprega WCl₆ e Me₄Sn é um dos mais representativos⁶⁶, sendo considerado bastante eficien-

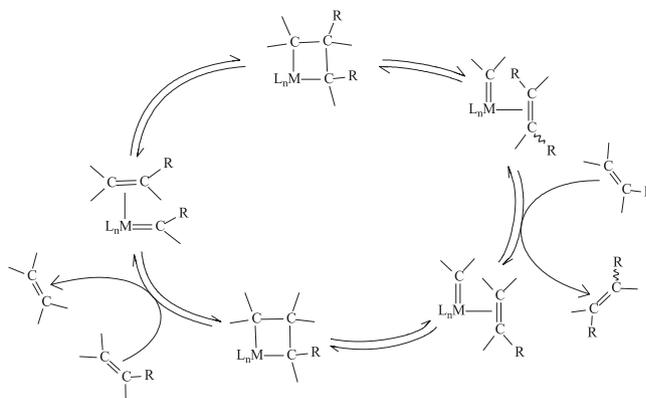
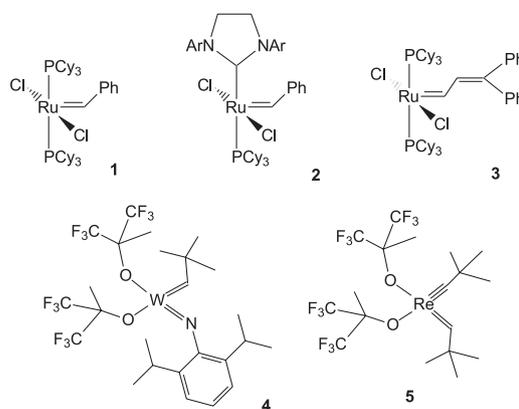


Figura 8. Mecanismo de homometátese de olefinas a partir de espécies metal-carbeno

te, mesmo na presença de substratos olefínicos contendo grupos funcionais polares, como no caso dos derivados de óleos vegetais. Entretanto, este sistema catalítico caracteriza-se por apresentar grande sensibilidade na presença de uma série de impurezas, além de umidade e oxigênio⁶⁶.

Na década de 90, os trabalhos dos grupos de Schrock^{67,68}, Grubbs^{69,70} e outros^{71,72} levaram a uma nova geração de catalisadores para metátese de olefinas, ilustrados no Esquema 2. Estes catalisadores são, em geral, mais ativos e quimicamente mais tolerantes à presença de outros grupos funcionais no substrato e a certas impurezas. Com estes catalisadores, mais ativos e versáteis, a catálise por metátese de olefinas tornou-se uma ferramenta importante nas áreas de síntese orgânica⁷³ e de novos materiais poliméricos^{74,75}, através da geração de novas ligações C-C.



Esquema 2.

Por intermédio da reação de metátese de substratos oleaginosos, é possível a obtenção de olefinas estruturalmente simples com diferentes comprimentos de cadeia e graus de insaturação, além de compostos como mono e diésteres^{76,77}, demonstrando um alto potencial para a síntese de compostos com interesse em áreas como a farmacológica⁷⁸. Por ex., a metátese do oleato de etila resulta na formação do 9-octadeceno-1,18-dioato de dietila, conforme ilustrado na Figura 7, que é empregado como matéria-prima na obtenção de perfumes^{79,80}. A partir de oleatos e linoleatos pode-se obter ésteres dicarboxílicos insaturados, que são matérias-primas para a síntese de poliésteres, poliamidas etc, constituindo um exemplo a metátese cruzada do oleato de metila com eteno, que leva à formação de 9-decenoato de metila. Este último pode ser empregado na síntese de vários polímeros e copolímeros, tal como o nylon-10⁷⁶. Os primei-

ros trabalhos envolvendo reações de metátese empregando ésteres graxos foram realizados por Boelhouwer e colaboradores, utilizando catalisadores de WCl_6 e alquilestanatos como ativadores⁸¹. Mais recentemente, a partir do óleo de soja, empregando um sistema catalítico similar, Nelsen e colaboradores foram capazes de obter um óleo com propriedades secativas bastante interessantes⁸². Com o emprego do catalisador **2** na homometátese do oleato de metila, conforme a Figura 7, Mol e colaboradores⁸³ observaram “turn-overs” de 440.000.

Os processos químicos para produção de polímeros, por intermédio de reações de metátese de olefinas, são conduzidos, em geral, através de dois processos reacionais: polimerização via metátese com abertura de anel (ROMP)⁸⁴ e, polimerização via metátese de dienos acíclicos (ADMET)⁸⁵. Este último permite a produção de polímeros com elevada massa molecular juntamente com a formação, e posterior remoção, de um sub-produto volátil, tal como eteno. Este é o processo usado em reações de metátese envolvendo óleos vegetais, conforme ilustrado na Figura 9.

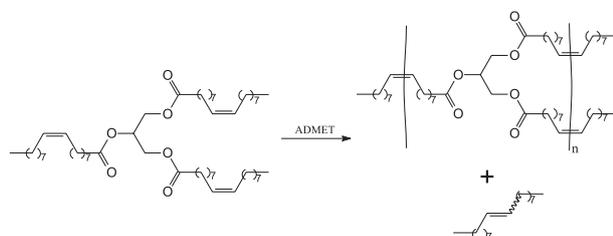


Figura 9. Polimerização de óleos vegetais pelo processo de metátese ADMET

Nos primeiros estudos de polimerização cruzada de triglicerídeos, empregando catalisadores de 1ª geração, foram verificadas baixas atividades, sendo que o sistema mais ativo apresentou apenas um “turn-over” de 900. Estes resultados indicaram uma rápida desativação do sistema devido à grande sensibilidade frente a impurezas e funcionalidades polares existentes no meio reacional⁸⁶, similares às citadas anteriormente⁶⁶. No entanto, os materiais produzidos apresentaram propriedades secativas particulares, despertando o interesse da indústria de revestimentos^{87,88}. Por ex., estudos indicam que a adição de 5% de óleo de soja modificado por reação de metátese diminui drasticamente o tempo de secagem do material⁸². Tal modificação pode tornar o óleo de soja um insumo mais competitivo para a indústria de tintas, em especial no Brasil, onde ele é mais barato que outros óleos atualmente empregados, como o óleo de linhaça. Um excelente retrospecto da reação de metátese de óleos vegetais com catalisadores de 1ª geração foi apresentado por Buffon⁸⁹.

Com o surgimento dos catalisadores de 2ª geração, como os compostos organometálicos de Ru de Grubbs, o processo de produção de materiais poliméricos via metátese de óleos vegetais tornou-se mais promissor. A reação de metátese mostra-se efetiva, neste caso, para vários óleos vegetais insaturados comerciais, independentemente do grau de insaturação, envolvendo reações de formação de ligações C-C inter e intramoleculares⁹⁰.

Larock e colaboradores realizaram uma série de estudos de homometátese com óleos vegetais, principalmente a partir do óleo de soja, obtendo novos materiais classificados como óleos modificados ou polímeros⁹⁰⁻⁹². Os produtos de polimerização do óleo de soja por metátese empregando o catalisador **1**, na maioria das condições de reação estudadas, resultaram em uma mistura de substâncias com característica visual, após isolamento, oleosa ou elastomérica. Os rendimentos das reações foram, em muitos casos, superiores a 80%. Como condições de reação típica podemos citar: 0,1 mol % de catalisador, 55 °C de temperatura de reação e 24 h de tempo de reação à pressão reduzida. Os principais produtos

dessas misturas foram fracionados e analisados por RMN de ¹H, CG-MS e SEC. Verificou-se que estas frações eram constituídas, além do próprio óleo de partida, pelo produto de isomerização do óleo (com parte de suas duplas de configuração *cis* isomerizadas para *trans*), até dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros. Oligômeros mais pesados e cíclicos também foram identificados, mostrando que, muito provavelmente, haja uma segunda rota de oligomerização por intermédio de ligações cruzadas. Observou-se também a presença de hidrocarbonetos insaturados de massa molecular que variou de 102 a 330. Contudo, quando a reação ocorria à pressão reduzida, a variação no tipo de hidrocarbonetos obtidos era bem menor e o rendimento da reação aumentava em relação à formação de produtos insolúveis em etanol. Reações a baixas pressões aparentemente facilitaram a polimerização removendo os subprodutos de baixa massa molecular, deslocando o equilíbrio em favor das reações de oligomerização do óleo ou a formação de macrociclos.

Apesar dos poucos estudos relacionados com a polimerização via metátese de óleos vegetais, é importante salientar que os materiais obtidos possuem características bastante singulares e exibem propriedades diversificadas, além de serem biodegradáveis.

Síntese de poliuretanos

Materiais poliuretânicos são polímeros resultantes da reação entre polióis e poli-isocianatos, conforme ilustrado na Figura 10, em presença ou não de catalisadores. A vantagem principal dos processos catalíticos reside na condução da síntese em temperaturas amenas (entre 25 e 30 °C) e curtos tempos de reação.

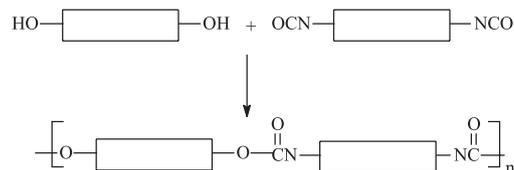
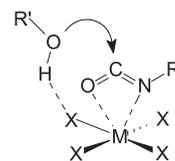


Figura 10. Reação de poliuretanação

Entre os catalisadores utilizados destaca-se o N,N,N,N-tetrametil-1,3-butanodiamina, cloreto de estanho (II), cloreto de estanho (IV), acetilacetato férrico, tetrafenil-estanho, tetrabutil-estanho, acetato de tributil-estanho, dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) e dicloreto de dimetil estanho. Dentre estes, os compostos organometálicos de estanho mostram atividades mais importantes⁹³. No mecanismo proposto para a poliuretanação assistida por compostos metálicos, é aceito que a funcionalidade isocianato, presente nos poliisocianatos, coordena-se a um sítio vacante do metal, através dos átomos de oxigênio e nitrogênio. A uretanação ocorre via ataque nucleofílico dos polióis, ativados devido a interações com os ligantes presentes no complexo, sobre a molécula de poliisocianato coordenada⁹⁴, conforme o Esquema 3. De acordo com os reagentes e as condições empregadas, o polímero resultante pode ser flexível ou rígido, possibilitando a aplicação destes materiais em vários segmentos, desde a manufatura de uten-



Esquema 3.

sílios médicos até a indústria automotiva, como painéis de carros. Cabe salientar o potencial de obtenção de compósitos e redes interpenetrantes, *in situ* ou em etapas, a partir de reações envolvendo a obtenção de grupamentos poliuretânicos.

A síntese de poliuretanos baseada em óleos vegetais tem recebido muita atenção nas últimas décadas, principalmente devido à natureza renovável desta matéria-prima e seu apelo ecológico. O óleo de mamona é o candidato, por excelência, para obtenção de poliuretanos, pois apresenta em sua composição de 85 a 95% de ácido ricinolêico (ácido 12-hidroxi-*cis*-octadec-9-enóico), o qual possui um grupamento hidroxila secundário e pode ser empregado diretamente como matéria-prima alternativa. Este polioliol, potencialmente trifuncional (considerando os 3 grupamentos hidroxila passíveis de estarem presentes na estrutura do triglicerídeo) pode dar origem a redes de poliuretanos⁹⁵. Cabe citar que algumas iniciativas, no sentido de converter óleos vegetais – tais como soja, girassol, milho, linhaça e outros – em polióis, foram exploradas, transformando as funções C=C das cadeias graxas em funções C-C-OH ou HO-C-C-OH. Alguns destes óleos estão disponíveis comercialmente, como o óleo de soja hidroxilado comercial (SOPEP – ATOFINA Chemicals)⁹⁵.

A síntese de poliuretanos, a partir de óleos vegetais hidroxilados – principalmente óleo de mamona ou do seu derivado ácido ricinolêico – pode ser conduzida na presença de catalisadores, sendo o dibutildilaurato de estanho (DBTDL), em concentrações que variam de 0,05 a 0,5% (p/p), o mais utilizado^{93,96-99}. Nos estudos envolvendo este sistema catalítico foram obtidos materiais para diversas aplicações: adesivos para madeira¹⁰⁰, redes elastoméricas interpenetrantes^{97,98} e poliuretanos elastoméricos “millable” (poliuretanos elastoméricos que são processados por moagem e vulcanização)⁹⁹. As propriedades finais destes variam conforme os tipos de monômeros empregados (isocianatos, acrilatos, polióis etc.) e pelos diferentes parâmetros de síntese.

Síntese de resinas alquídicas

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais e que possuem, em comparação aos óleos puros, excelentes propriedades de grande interesse das indústrias de tintas: secagem rápida, resistências química e às intempéries, entre outras.

Estas resinas podem ser sintetizadas por três métodos: via ácido graxo, acidólise e alcoólise^{93,101,102}. No processo via ácido graxo, como o próprio nome indica, realiza-se uma poliesterificação a partir de ácidos graxos, poliácidos, poliálcoois, etc. sem adição de catalisadores. Já os processos de alcoólise e acidólise partem diretamente de óleos vegetais. Na acidólise, faz-se um deslocamento dos ácidos graxos do óleo pelo poliácido e, neste método, também não são utilizados catalisadores. Na alcoólise, processo no qual são empregados catalisadores, faz-se a transesterificação do óleo vegetal em presença de poliálcoois (glicerol, pentaeritritol etc.), seguida de uma etapa de poliesterificação, como ilustrado, respectivamente, pelas reações i e ii da Figura 11. A etapa de transesterificação é normalmente catalisada por bases de Brønsted, como hidróxido de lítio, óxido de cálcio, carboxilatos de lítio e óxido de chumbo (litargírio). Já a etapa de poliesterificação é catalisada por compostos de estanho (IV), como os produtos comerciais FASCAT® e LIOCAT®¹⁰³. No caso da catálise em meio alcalino, a espécie ativa formada é um alcóxido⁴⁰. Quando estas reações são assistidas por complexos contendo sítios ácidos de Lewis, considera-se um mecanismo no qual as espécies ativas são geradas pela coordenação a um sítio vacante do metal¹⁰⁴. Ambos já foram discutidos em detalhe na seção dedicada à transesterificação.

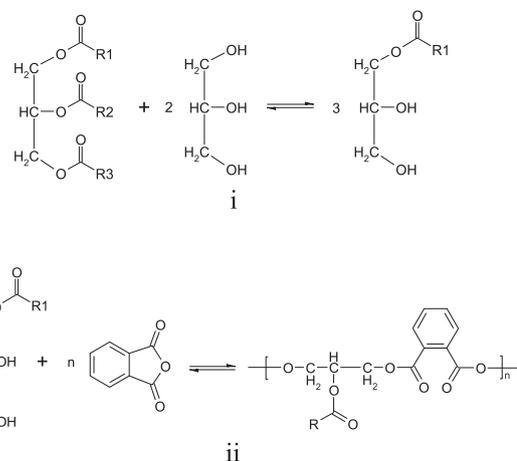


Figura 11. Reações de obtenção de resinas alquídicas

A maior parte dos trabalhos de síntese de resinas alquídicas por alcoólise, envolvendo o uso de catalisadores, são de cunho industrial e poucos exemplos de estudos estão disponíveis na literatura científica. Resinas alquídicas foram sintetizadas a partir da glicerólise de óleo de semente de Nahr (*Mesua ferrea sp*) em presença dos anidridos maléico e ftálico, utilizados como poliácidos, e de óxido de chumbo (II) (0,05% em relação à massa de óleo); as resinas obtidas apresentaram excelente resistência química¹⁰⁵. É também relatada a obtenção de resina alquídica pela transesterificação de óleo de *Albizia benth sp* na presença de glicerol, pentaeritritol e anidrido ftálico, empregando hidróxido de sódio (0,08% em relação à massa de óleo) como catalisador¹⁰⁶. Esta resina, após ser clorada, apresentou propriedades mecânicas e químicas otimizadas, constituindo-se em um material retardante de chama. A introdução de óleo de pinus, anidrido maléico e pentaeritritol em uma resina alquídica foi também avaliada na presença de hidróxido de lítio como catalisador¹⁰⁷. O complexo Sn(pirona)₂ foi empregado, em comparação a um catalisador comercial à base de óxido de dibutilestanho, na poliesterificação do ácido tereftálico, neopentil glicol e trimetilolpropano. O novo complexo apresentou atividade superior ao composto comercial e, nas condições empregadas, somente oligômeros ($M_w = 4500$) foram obtidos¹⁰⁸.

Polimerização oxidativa de óleos vegetais e resinas alquídicas

Os óleos vegetais e as resinas alquídicas, que são derivados de ácidos graxos insaturados, sofrem um complexo processo de cura na presença do oxigênio do ar, denominado polimerização oxidativa ou “secagem” oxidativa. Esta cura, de grande importância para a indústria de revestimentos, conduz à formação de um filme sólido e depende, fundamentalmente, do tipo e do teor de insaturações presentes no sistema. A secagem será favorecida quanto maior for o número de insaturações presentes e, preferencialmente, se estas duplas ligações forem conjugadas, pois são mais reativas que as não conjugadas¹⁰⁹. A polimerização oxidativa ocorre de maneira mais eficiente em presença de catalisadores. Estes são, frequentemente, carboxilatos de metais representativos ou de transição, também conhecidos como sabões metálicos, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico¹¹⁰⁻¹¹³. Na fabricação destes catalisadores, usualmente chamados de secantes, são empregados ácidos carboxílicos naturais ou sintéticos, pois estes podem ser adquiridos com elevado grau de pureza, quando comparados aos derivados dos ácidos naturais. Entre os ácidos sintéticos, o ácido 2-etilexanóico é recomendado por possuir odor reduzido, cor

clara, baixa viscosidade, boas estabilidade e solubilidade e baixo custo¹¹⁴.

Considerando que a reação de polimerização oxidativa pode ser dividida em etapa de oxidação e polimerização¹¹⁵⁻¹¹⁸, os secantes são classificados como primários, secundários e auxiliares, de acordo com a atuação destes em uma ou outra etapa¹¹⁹. Os primários atuam na etapa de oxidação e exemplos destes são, tipicamente, Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} . Os secantes secundários atuam sobre a polimerização e representam este grupo Pb^{2+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , entre outros. Os auxiliares, tais como Ca^{2+} , K^+ , Li^+ e Zn^{2+} , têm ação sobre os secantes primários, modificando seu comportamento. Os secantes primários e secundários podem sofrer variação do seu estado de oxidação. São exceções o Zr^{4+} e Al^{3+} , que mantêm seu estado de oxidação e são considerados, em muitas classificações, como secantes de coordenação^{111,120,121}. Contudo, os auxiliares não sofrem variação de seu estado de oxidação e podem atuar como geradores de bases fortes, que neutralizam grupamentos ácidos formados que podem impedir o desempenho adequado dos demais secantes¹²².

Existem poucos exemplos de trabalhos envolvendo a avaliação e/ou síntese de novos catalisadores de polimerização oxidativa, uma vez que este segmento está mais restrito à pesquisa a nível industrial. Alguns destes estudos envolvem a polimerização oxidativa do óleo de linhaça com o emprego de secantes de chumbo, cobalto e zircônio¹⁰⁹. Foram verificados efeitos sinérgicos da utilização concomitante destes catalisadores, sendo postulada a possível formação de espécies bimetalicas. Com vistas à determinação da estrutura química do filme seco, secantes à base de cobalto, zircônio e cálcio foram avaliados, sendo verificado que ácidos graxos, formados durante o processo de polimerização oxidativa, podem-se coordenar ao cobalto, contribuindo para desativação do sistema catalítico¹²³.

Recentemente, novos compostos de manganês têm sido empregados com êxito nos estudos de polimerização oxidativa, principalmente de linoleato de etila, com o intuito de substituir os secantes de cobalto, os quais são agentes carcinogênicos. O complexo $\text{Mn}_4\text{O}_2(2\text{-etilhexanoato})_6(\text{bipiridina})_2$, que se organiza na forma de cluster, foi utilizado como secante e seu potencial na polimerização oxidativa foi evidenciado¹²⁴. Os compostos $\text{Mn}(\text{acac})_3$ e $\text{Mn}(\text{acac})_2(\text{bipiridina})$ foram empregados, comparativamente a secantes comerciais, e o complexo contendo a bipiridina mostrou atividade superior aos demais. Além disto, ficou evidenciada a formação de oligômeros (dímeros, trímeros etc.) de linoleato de etila, que desaparecem com a evolução da reação, dando lugar a polímeros de maior peso molecular^{125,126}. O secante comercial de manganês (Nuodex Mn) foi avaliado puro e modificado com os ligantes quelatos (L): bipiridina (bpy), 2-aminometilpiridina (amp) e 2-hidroxiometilpiridina (hmp), na proporção molar de 375/1/3 (Linoleato de etila/Mn/L). Neste caso, todos os ligantes melhoraram o desempenho do catalisador comercial, praticamente na mesma intensidade. Esta avaliação foi estendida às resinas alquídicas para tintas à base de água¹²⁷. O octanoato de ferro foi avaliado, comparativamente a secantes comerciais de cobalto e manganês, na presença de um agente redutor (ácido ascórbico-6-palmitato) e de ligantes quelatos, buscando uma alternativa de substituição aos secantes de cobalto. O sistema ferro/agente redutor acelerou o tempo de secagem e conduziu à formação de filme mais duro e a adição dos ligantes 2-etil-4-metilimidazole (Im) e *N,N*-bis (2-etil-5-metil-imidazol-4-il metil)aminopropano (BIAP) apresentou efeito positivo sobre o processo de secagem¹²⁸.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta revisão, apresentou-se uma visão geral sobre sistemas catalíticos desenvolvidos para transformação de óleos e gorduras

em biocombustíveis, materiais poliméricos e alguns insumos químicos. Cabe destacar que, comparando com a dedicação dada à pesquisa para transformação de insumos petroquímicos, poucos esforços da comunidade mundial de catálise vêm sendo dados para a oleoquímica. No entanto, a iminência do esgotamento das reservas mundiais de petróleo e a crescente consciência do impacto ambiental do uso desta matéria-prima fóssil certamente estão impulsionando a pesquisa e o uso da oleoquímica em diversas áreas. Neste contexto, os pesquisadores da área de catálise poderão contribuir para o desenvolvimento de novos processos para obtenção de combustíveis e materiais para diversas áreas da química.

AGRADECIMENTOS

Aos apoios financeiros que vêm recebendo de diversas instituições para o desenvolvimento de pesquisas em oleoquímica, tais como FAPEAL, Banco do Nordeste, FINEP, CNPq, CTPETRO, CTENERG, MDA, FBB, FAPDF, FINATEC e DPP-UnB. S. M. P. Meneghetti e P. A. Z. Suarez agradecem, respectivamente, às bolsas de pesquisa do CTENERG-PROSET e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Chen, G. F.; *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 139.
- van der Walle, G. A. M.; Buisman, G. J. H.; Weusthuis, R. A.; Eggink, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *25*, 123.
- Hill, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1255.
- Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 247.
- Gustone, F.; *Inform* **2000**, *11*, 599.
- Shay, E. G.; *Biomass Bioenerg.* **1993**, *4*, 227.
- Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 15.
- Chemical & Metallurgical Engineering*, May **1943**, vol. 50, p. 225.
- Chavanne, G.; *BE* **422,877**, **1937** (CA 1938, 32, 4313).
- Keim, G. I.; *US* **2,383-601**, **1945**.
- Chavanne, G.; *Bull. Agric. Congo Belge* **1942**, *23*, 3.
- Gateau, P.; Guibet, J. -C.; Hillion, G.; Stern, R.; *Rev. L'Institut Français du Pétrole* **1985**, *40*, 509.
- Chang, C. C.; Wan, S. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 1543.
- Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R.; *Catal. Today* **1989**, *5*, 533.
- Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
- Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A.; *J. Agric. Food Chem.* **1983**, *31*, 1268.
- Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 469.
- Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 153.
- Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy Fuels* **1996**, *10*, 1150.
- Soares, V. C. D.; Lima, D. G. de; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, É. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987.
- da Rocha Filho, G. N.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; *Fuel* **1993**, *72*, 543.
- Otto, R. B.; *Bol. Instituto de Óleos* **1945**, 92.
- Sharma, R. K.; Bakhshi, N. N.; *Can. J. Chem. Eng.* **1991**, *69*, 1071.
- Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Fuel Process. Technol.* **1997**, *51*, 101.
- Santos, F. R.; Ferreira, J. C. N.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 560.
- Dandik, L.; Aksou, A.; Erdem-Senatar, A.; *Energy Fuels* **1998**, *12*, 1148.
- <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php>, acessada em Março 2006.
- Konar, S. K.; Boocock, D. G. B.; Mao, V.; Liu, J.; *Fuel* **1994**, *73*, 642.
- Vonghia, E.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; Leung, A.; *Energy Fuels* **1995**, *9*, 1090.
- Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *80*, 62.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
- Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
- Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 537.

34. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375.
35. Dasgupta, A.; Banerjee, P.; Malik S.; *Chem. Phys. Lipids* **1992**, *62*, 281.
36. Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3768.
37. Liu, K. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 1179.
38. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *6*, 1638.
39. 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.
40. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, *33*, 575.
41. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 297.
42. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 406.
43. Chen, M. I. B.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha S.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *16*, 53.
44. Kaieda, M.; Samukawa, T.; Kondo, A.; Fukuda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *91*, 12.
45. 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.
46. Watanabe, Y.; Pinsiroadom, P.; Nagao, T.; Kobayashi, T.; Nishida, Y.; Takagi, Y.; Shimada, Y.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 825.
47. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1995**, *99*, 65.
48. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1996**, *109*, 37.
49. 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.
50. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 29.
51. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarotaa, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 111.
52. 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.
53. Parrshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons: New York, 1992.
54. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1161.
55. Bayense, C. R.; Hinnekens, H.; Martens, J.; *US pat 5,508,457* **1996**.
56. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Appl. Catal., A* **2004**, *257*, 213.
57. 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.
58. 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**, *17*, 1291.
59. Suppes, G. J.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J. B.; Mason, M. H.; Heppert, A. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 139.
60. Vicente, G.; Coteron, A.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Ind. Crops and Prod.* **1998**, *8*, 29.
61. Amass, A. J.; *Compr. Polym. Sci.* **1989**, *4*, 109.
62. Rouhi, A. M.; *Chem. Eng. News* **2005**, *83*, 8.
63. Mol, J. C.; *Chemtech.* **1983**, 250.
64. Rouhi, A. M.; *Chem. Eng. News* **2002**, *80*, 34.
65. Ferreira, V. F.; Silva, F. C.; *Quim. Nova na Escola* **2005**, n° 22, 3.
66. Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 35.
67. Shrock, R. R.; Depue, R. T.; Felman, J.; Yap, K. B.; Yang, D. C.; Davis, W. M.; Park, L. Y.; Dimare, M.; Schofield, M.; Anhaus, J.; Walborsky, E.; Evitt, E.; Kruger, C.; Betz, P.; *Organometallics* **1990**, *9*, 2262.
68. Schrock, R. R.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
69. Grubbs, R. H.; Tumas, W.; *Science* **1989**, *243*, 907.
70. Sandford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
71. Gaber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
72. Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Herrmann, W. A.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362.
73. Grubbs, R. H.; Chang, S.; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
74. Rouhi, A. M.; *Chem. Eng. News* **2002**, *80*, 29.
75. Buchmeiser, M. R.; *Chem. Ver.* **2000**, *100*, 1565.
76. Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 185.
77. Mol, J. C.; *Green Chem.* **2002**, *4*, 5.
78. Burdett, K. A.; Harris, L. D.; Margal, P.; Maughon, B. R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P. C.; Wasserman, E. P.; *Organometallics* **2004**, *23*, 2027.
79. Choo, Y. M.; Ooi, K. E.; Ooi, I. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 911.
80. Tsuji, J.; Hashiguchi, S.; *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2955.
81. van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51*, 389.
82. Erhan, S. Z.; Bagby, M. O.; Nelsen, T. C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 703.
83. Dinger, M. B.; Mol, J. C.; *J. Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 671.
84. Lynn, D.; Kanaoka, S.; Grubbs, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784.
85. Wagener, K. B.; Nel, J. G.; Konzelman, J.; Boncella, J. M.; *Macromolecules* **1990**, *23*, 5155.
86. Chabanas, M.; Coperet, C. Basset, J. M.; *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 971.
87. Nordin, N. A. M.; Yamin, B. M.; Yarmo, M. A.; Pardan, K.; *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 163.
88. Nicolaidis, C. P.; Operman, J. H.; Scurell, M. S.; Focke, W. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67*, 362.
89. Mol, J. C.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 1.
90. Refvik, M. D.; Larock, R. C.; Tian, Q.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 93.
91. Refvik, M. D.; Larock, R. C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 99.
92. Larock, R. C.; Tian, Q.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 479.
93. Fazenda, J. M. R.; *Tintas e Vernizes -Ciência e Tecnologia*, 20^o ed, Abrafati: São Paulo, 1995.
94. Ligabue, R. A.; Monteiro A. L.; Souza, R. F.; Souza, M. O.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 101.
95. Dwan'Isa, J. P. L.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 2081.
96. Somani, K. P.; Kansara, S. S.; Patel, N. K.; Rakshit, A. K.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 269.
97. Xie, H. Q.; Guo, J. S.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2271.
98. Siddaramaiah, M. B.; *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 4615.
99. Yeganeh, H.; Mehdizadeh, M. R.; *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1233.
100. Soman, K. P.; Kansara, S. S.; Patel, N. K.; Rakshit, A. K.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 269.
101. Kaska, J.; Leseck, F.; *Prog. Org. Coat.* **1991**, *19*, 283.
102. Ryer, D.; *Paint Coating Ind.* **1998**, 76.
103. *Boletins Técnicos Atochem (345 e 346) e Miracema-Nuodex (08/99)*.
104. Wolf, K. H.; Kuster, B.; Herlinger, H.; Tschang, C. J.; Schrollmeyer, E.; *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, *68*, 23.
105. Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S.K.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49*, 146.
106. Akintayo, C. O.; Adebowale, K. O.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, *50*, 138.
107. Fernandes, J. A.; Motta, L.; Amaral, L. C.; Lima, D. G.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; *Anais do 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Belo Horizonte, Brasil, 2003.
108. Oliveira, A. B.; Jorge, I. F.; Suarez, P. A. Z.; Basso, N. R.; Einloft, S.; *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 341.
109. Meneghetti, S. M. P.; Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Souza, M. O.; *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 219.
110. *Informativo técnico da Akzo Chemie; Secantes*, Brasil, **1985**.
111. Narkhede, S.; Narkhede, N. K.; *Paintindia* **1992**, 13.
112. Skalsky, J.; *Prog. Org. Coat.* **1976**, *4*, 137.
113. Buono, F. J.; Feldman, M. L.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1981, vol. 8, p. 35.
114. Patton, T. C.; *Alkyd Resin Technology*, 19th ed., John Wiley & Sons: New York, 1962.
115. Catálogo da Borschers AG; *Paint Additives: Paint Driers*, Düsseldorf, 1986.
116. Swern, O.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1, 4th ed., John Wiley & Sons: New York, 1979.
117. Hare, C. H.; J.; *Protect. Coatings Linings* **1989**, *6*, 55.
118. Brégault, J. M.; *Catalyse Homogene par les Complexes des Métaux de Transition*, 19 ed.; Masson: Paris, 1992.
119. Middlemiss, R. G.; Olszanski, D. J.; *Am. Paint Coating J.* **1993**, *78*, 35.
120. Bieleman, J. H.; *Pittura e Vernice* **1989**, *9*, 8.
121. Turner, J. H. W.; Lakin, W. K. H.; *J. Gil. Gol. Chem. Assoc.* **1979**, *62*, 419.
122. Paul S. Em *Comprehensive Polymer Science: The Syntheses, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*; Allen G., ed.; Pergamon Press: Oxford, 1989, p. 149.
123. Mallégol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J. L.; *Prog. Org. Coat.* **2000**, *39*, 107.
124. Wareska, S. T.; Zonneveld, M.; Gorkum, R.; Muizebelt, W.; Bouwman, E.; Reedijk, J.; *Prog. Org. Coat.* **2002**, *44*, 243.
125. Reedijk, J.; Bouwman, E.; Gorkum, R.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2456.
126. Oyman, Z. O.; Ming, W.; Linde, R.; Gorkum, R.; Bouwman, E.; *Polymer* **2005**, *46*, 1731.
127. Wu, J. Z.; Bouwman, E.; Reedijk, J.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, *49*, 103.
128. Micciche, F.; Oostveen, E.; Haveren, J.; Linde, R.; *Prog. Org. Coat.* **2005**, *53*, 99.