



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
– Nível de Mestrado –



Hélio Merá de Assis

**Síntese de substâncias de interesse tecnológico
a partir do óleo de mamona e do líquido da
casca da castanha de caju (LCC)**

Campo Grande, MS

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
– Nível de Mestrado –



Hélio Merá de Assis

**Síntese de substâncias de interesse tecnológico a partir
do óleo de mamona e do líquido da casca da castanha de
caju (LCC)**

Dissertação apresentada
como um dos requisitos para
obtenção do grau de Mestre em
Química, área de concentração
em Química Orgânica, junto ao
programa de Pós-Graduação em
Química do Centro de Ciências
Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal de Mato
Grosso do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Beatriz

Campo Grande, MS

2010



Dedico este trabalho à minha família

Adelino Leite de Assis

Izilda Merá de Assis

Fábio Merá de Assis

Katiuce R. de Assis

Milena Merá Rodrigues de Assis



AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tudo quanto há.

Ao Prof. Dr. Adilson Beatriz pela orientação, paciência e auxílio nas dificuldades.

À Prof. Dr^a. Neuza Somera pelas palavras de encorajamento, persistência, otimismo sempre abundante e o sorriso contagiante.

Ao Prof. Dr. Dênis Pires de Lima por abrir as portas do Lp4 para desenvolver este trabalho e pelo auxílio didático.

Ao professores do Departamento de Química da UFMS por terem contribuído para formação acadêmica.

Aos técnicos do laboratório de RMN do Departamento de Química da UFMS, Ms. Luciana M. Ravaglia e a Dra. Edilene Delfino pela obtenção dos espectros de RMN e pela amizade. Ao químico Luis Leonardo pelo auxílio técnico.

Aos amigos Carlos Henrique Miguita e Jaqueline Petroni pela amizade incondicional e terem compartilhado momentos de extrema alegria bem como os momentos de angústia profunda.

À Felicia Megumi Ito pela amizade e companherismo na bancada e pelas conversas sobre assuntos diversos (de Amadeus Mozart a origami).

Aos amigos momentos do LP4, Adriano Olimpio, Rosangela Lopes, Andressa Guedess, Edson dos Anjos, Paulo Cesar, Everton Paulino Damaceno, Tatiane Matayoshi, Alisson Meza e Denilson Silva dos Santos.

A todos os colegas da turma de mestrado (Andressa, Denilson, Maxwell, Cristiane Justino, Camila e Fátima).

Aos amigos Fábio Augusto de Souza, Patrick Simões Dias, Stênio Heck, Júlio Cardoso e Luis Augusto (Guto) pela amizade que independe da distância.

À minha querida amiga Gislaine Machado pelo apoio, pelas conversas incentivadoras e pelas orações.

À família Vidotto Garcias, seu Charles e dona Lurdes, Lindembergue meu amigo de infância, Tamara e a pequena Yasmim por serem minha acolhedora segunda família.

À dona Izaura Mendez Merá pelo exemplo de vida, amparo emocional e pelos docinhos.

Ao senhor Dionísio Silveira Leite (Diuna) pelo exemplo de franqueza e frugalidade.

Ao Pr. Edil da Silva Queiroz, Waldice Queiros e família pelo amor fraternal.

À Fundect por ter concedido o apoio financeiro (bolsa de estudo e compra de equipamentos e dos catalisadores).

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	iv
ÍNDICE.....	vi
ABREVIATURAS & SIGLAS.....	i
RESUMO	1
1 - INTRODUÇÃO	3
1.1 - FONTES RENOVÁVEIS:.....	3
1.1.1 - ÓLEO DE MAMONA.....	3
1.1.2 - LCC: LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU.....	6
1.2 - REAÇÃO DE METÁTESE.....	9
2 - OBJETIVOS.....	15
3 - PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1 - MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.2 - OBTENÇÃO DO RICINOLEATO DE ETILA	18
3.2 - OBTENÇÃO DO MALEATO DE DIMETILA	18
3.4 - OBTENÇÃO DO CARDANOL	19
3.5 - REAÇÃO DE METÁTESE DO MALEATO DE DIMETILA COM RICINOLEATO DE ETILA.....	19
3.6 - REAÇÃO DE METÁTESE DO MALEATO DE DIMETILA COM CARDANO	21
3.7 - REAÇÃO DE METÁTESE DO CARDANOL.....	22
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	25
4.2 - MECANISMO DA REAÇÃO DE METÁTESE.....	41
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	45
ANEXOS	52
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO 1,18-octadec-9-enodioato de etila.....	52
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 13-50.....	55
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 13-70.....	58
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 14-26.....	64
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 14-65.....	67



ABREVIATURAS & SIGLAS

AcOEt: Acetato de etila

ADMET: “Acyclic Diene Metathesis”

Cat.: Catalisador

CCD: Cromatografia em camada delgada

CDCl₃: Clorofórmio delterado

CG: Cromatografia Gasosa

CG-MASS: Cromatografia gasosa acoplada ao espectrometro de massas

CM: “Cross-Metathesis”

δ: deslocamento químico em partes por milhão (ppm)

DEPT: “Distortionless Enhancement by Polarization Transfer” ou intensificação do sinal sem distorção por transferência de polarização

HPLC: “*High Performance/Pressure Liquide Chromatography*” ou CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IV: Infravermelho

LCC: Líquido da Casca da Castanha de Caju

m: Multiplete

mmol: Milimol

nm: Nanômetro

MeCN: Acetonitrila

MeOH: Metanol

-OMe: Metoxila

-OAc: Acetato

P.A.: Para análise

Py: Piridina

RCM: "Ring-Closing Metathesis"

R_f: Fator de Retenção

RMN ¹H: Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN ¹³C: Ressonância magnética nuclear de carbono 13

ROM: "Ring-Opening Metathesis"

ROMP: "Ring-Opening Metathesis Polymerization"

TMS: Tetrametilsilano

RESUMO

No presente trabalho, foi realizada a síntese de compostos orgânicos de interesse industrial a partir de duas matérias-primas de fontes naturais e renováveis: o óleo de mamona e o líquido da casca da castanha de caju (LCC). Foram preparados 6 compostos por meio da reação de metátese catalisada pelos catalisadores de Grubbs de Primeira e Segunda Geração. Nas reações de metátese realizadas, foi implementado o estudo da otimização reacional com o intuito de diminuir o impacto causado ao meio ambiente, neste raciocínio – que remete à Química Verde – foi analisada a utilização de solventes nas reações, o tempo da reação e os rendimentos em virtude destes parâmetros. Obteve-se sucesso em reações sem a utilização de solvente bem como o alto índice de conversão da reação.

PALAVRAS-CHAVES: metátese de olefinas, química verde, LCC, óleo de mamona, fontes renováveis

introdução

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, o interesse no uso de matérias-primas de fontes renováveis para o desenvolvimento de novos materiais, tem aumentado entre pesquisadores da academia e da indústria. Em particular, a síntese de polímeros a partir de fontes renováveis tem sido objeto de intensa pesquisa devido, principalmente, ao aumento no preço de produtos químicos derivados do petróleo, associado a questões ambientais. O Brasil possui uma ampla variedade de produtos naturais, o que possibilita a condução de estudos científicos a partir de matérias-primas nacionais.

1.1 - FONTES RENOVÁVEIS:

1.1.1 - ÓLEO DE MAMONA

Uma área ainda promissora e bastante explorada é a obtenção de produtos com alto valor agregado a partir de óleos vegetais abundantes. O óleo de mamona, por exemplo, tem sua principal aplicação na fabricação de lubrificantes para aviões e naves espaciais. É aplicado também, em larga escala, na indústria de cosméticos, plásticos lubrificantes, tintas. A partir do óleo, podem-se obter materiais para serem utilizados na fabricação de próteses ósseas, sendo também usada na indústria farmacêutica como matéria-prima para diversos produtos, substituindo com grandes vantagens àqueles produtos derivados do petróleo.

O óleo de mamona também é uma matéria-prima de grande interesse na produção de biodiesel (COSTA NETO et. al., 2000). As aplicações do óleo são inúmeras podendo ser empregado em diversos processos industriais, na fabricação de tintas, protetores e isolantes (depois de desidratado), lubrificantes, cosméticos, drogas farmacêuticas, bem como a fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, tintas de impressão e vernizes além de nylon e matéria plástica, em que tem bastante importância.



Figura 1 - Fruto da Mamoneira

A mamona (Figura 1) é conhecida desde a mais remota antiguidade. Sua origem não está muito bem definida sendo mencionada como asiática, africana e até mesmo americana. No Brasil a mamona é conhecida desde a era colonial. Atualmente os principais produtores são o Brasil (destaque para Bahia) e a Índia. O teor de óleo das sementes de mamona pode ter uma variação de 35 a 55% (VIEIRA et al., 1998), mas a maior parte das cultivares plantadas comercialmente no território brasileiro possuem um teor de óleo variando uma escala de 45% e 50%. Para o país, ela pode ser considerada estratégica, pois, além de seu potencial químico e energético, os lubrificantes e fluídos aeronáuticos são todos sintetizados a partir de suas moléculas (RABELO, 2001; AZEVEDO & LIMA, 2001; SZPIZ, et al., 1984).

Existem vários processos de extração do óleo vegetal da mamona, que misturam métodos mecânicos e químicos, o método mais antigo e menos eficiente, é o de prensagem mecânica, onde é feita uma pressão descontínua sobre os grãos, o de pressão contínua; o de extração por solventes; o associado: pressão contínua e solvente, que possibilita a obtenção do melhor rendimento do processo de extração, com um tempo menor e uma sobra de menos de 1% de óleo no resíduo da semente oleaginosa (FREIRE et. al., 2006).

A principal razão para a grande demanda mundial pelo óleo de mamona são suas formas de utilização, como hidrogenado, desidratado e oxidado; base dos

mais diversos produtos industriais. O potencial industrial do óleo de mamona é caracterizado por dois fatores primordiais:

1º FATOR: Predominância de uma única molécula em sua composição química: o óleo de mamona é constituído de 89,5% de triglicerídeo do ácido ricinoléico (Figura 02).

2º FATOR: Versatilidade química da molécula: o ácido ricinoléico possui três grupos funcionais altamente reativos, permitindo a síntese de um grande número de derivados.

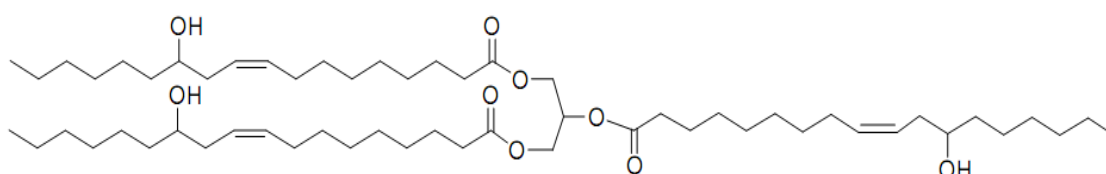


Figura 2 – Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoléico

A presença acentuada de um único tipo de ácido graxo na composição dos triglicerídeos é uma característica marcante do óleo de mamona.

Na atualidade, uma das reações químicas do óleo de mamona de maior destaque, na pesquisa e na parte comercial é a de produção do biodiesel, que é um derivado de óleo da mamona ou de outro óleo qualquer, com propriedades físico-químicas similares ao diesel convêncional, proveniente do petróleo.

As condições climáticas tropicais do Brasil favorencem o cultivo da mamoneira em praticamente toda a extensão do territorio nascional, tendo somente dificuldade nas regiões do sul de Santa Catarina e Rio Grande do Sul devido ao clima com temperaturas mais baixas em determinadas épocas do ano. Por consequência, a produtividade tende a ter uma sazonalidade mais espaçada e com baixa produtividade quando comparada com o restante do país (BELTRÃO, et. al., 2008).

Os grupos funcionais presentes no ácido ricinoléico fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos nos quais podem ser obtidos diferentes produtos (AZEVEDO & LIMA, 2001). Tais características estruturais e funcionais não somente conferem ao óleo de mamona algumas de

suas propriedades intrínsecas, como a elevada viscosidade ou a sua miscibilidade em álcool, mas também ativam a molécula tornando-a acessível a muitas reações químicas. No presente trabalho, o enfoque principal é nas reações que podem ocorrer na carbonila de éster (para formação do ricinoleato) e na ligação dupla de cadeia carbônica (Figura 03), os quais são pontos de partida para um grande número de produtos de interesse das indústrias de cosméticos, químicas e farmacêuticas.

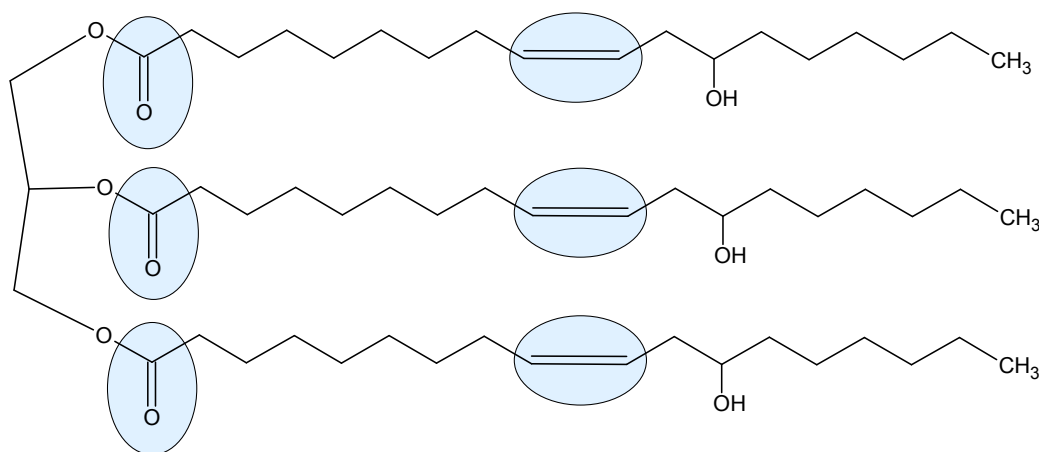


Figura 03 – Regiões alvo para possíveis reações na estrutura do ácido ricinoléico

1.1.2 - LCC: LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU

Outra matéria-prima abundante e de baixo custo no Brasil é o líquido da casca da castanha de caju (LCC), bastante versátil em termos de suas aplicações.

Do cajueiro tudo se aproveita: a madeira, folhas, pedúnculo, castanha e mesocarpo. A amêndoa da castanha de caju constitui o principal produto de utilização do cajueiro, considerada uma das nozes mais preferidas do mercado e é desse processo que se tem o LCC como um subproduto. Da amêndoa também é possível retirarmos um óleo que pode substituir o de oliva.

O cajueiro tem como fruto a *castanha de caju* (Figura 04), que está conectada ao pedúnculo (um pseudofruto). O fruto - castanha - é composto, na sua parte interna, pela amêndoa que é amplamente utilizada na culinária; por uma película envoltória e pelo mesocarpo onde se encontra o líquido escuro quase preto, cáustico e inflamável: o LCC ou do inglês *cashew nut shell liquid (CNSL)*. O pedúnculo superdesenvolvido é geralmente confundido como sendo o fruto do cajueiro, entretanto, ele é um *pseudofruto*, o pedunculo floral é um dos, ou o, mais



importante item do plantio do cajueiro, tendo ele um grande valor para o comércio interno e externo.

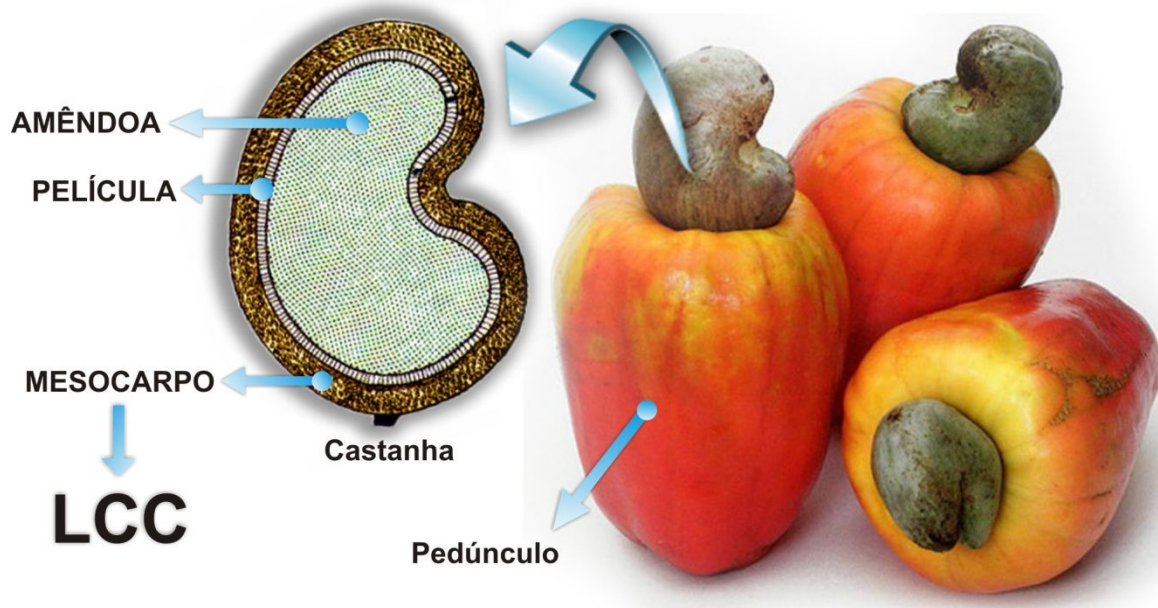


Figura 04 – Representação da obtenção do LCC a partir do Caju

O LCC é um líquido oleoso, obtido como subproduto da indústria da castanha de caju. Seus componentes principais são compostos fenólicos que possuem cadeias hidrocarbônicas insaturadas longas ligadas ao anel aromático, a saber: ácido anacárdico, cardanol e cardol. O óleo é como uma resina líquida, bastante cáustica, de cor marrom escuro quase preto com odor forte e característico.

O líquido da castanha de caju (LCC) é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólica longa e insaturada, sendo obtido durante o processo industrial de tratamento da castanha de caju e é utilizado na fabricação de importantes produtos industriais, tais como cimento, pinturas e vernizes, como aplicações principais na indústria de polímeros (PARAMSHIVAPPA et al, 2001).

O LCC representa 15 por cento do peso total da castanha *in natura* e possui aplicações atrativas para usos medicinais, industriais e representa uma das maiores fontes naturais de lipídeos fenólicos.

Dependendo do modo de extração é classificado em dois tipos: LCC extraído com solvente (LCC bruto) e LCC Técnico. O primeiro tipo contém principalmente



ácido anacárdico (1), cardol (2), cardanol (3) e traços de metilcardol (4), como exibidos na Figura 05.

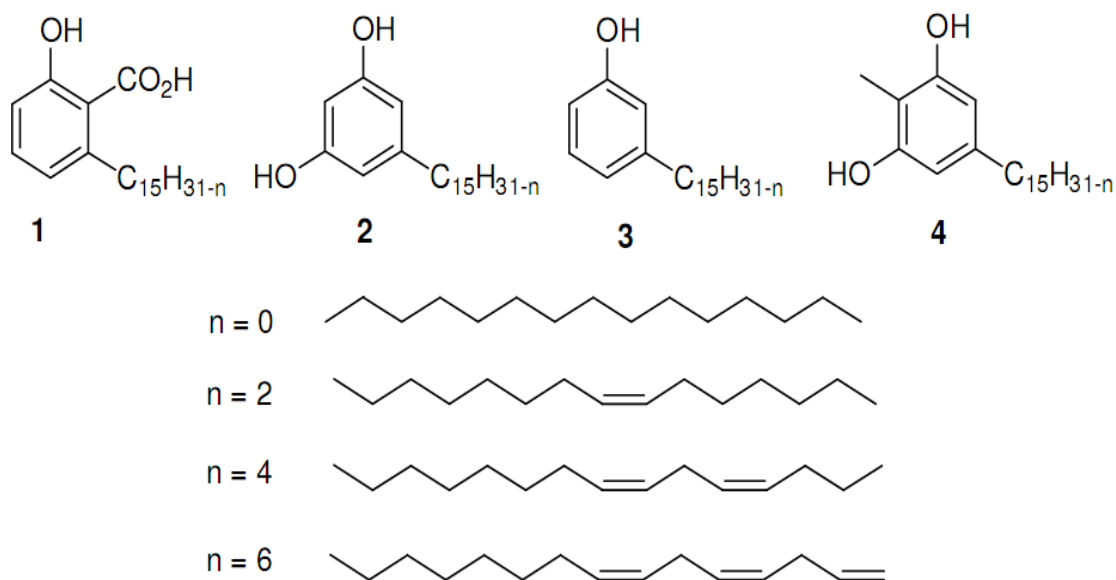


Figura 05 – Estrutura dos constituintes do LCC

Após o processo industrial da castanha de caju, por aquecimento, o ácido anacárdico é descarboxilado fornecendo o LCC Técnico, o qual é livre do ácido anacárdico, tendo como principais constituintes: cardanol (60-65%), cardol (15-20%) e materiais poliméricos (10%). Como mostrado, cada componente fenólico contém constituintes saturados, monoeno, dieno e trieno (maior proporção).

O Cardanol pode ser polimerizado na presença de formaldeído, em meio ácido ou básico, resultando nas resinas termofixas novolac e resol, respectivamente. O LCC é uma das poucas resinas naturais altamente resistentes ao calor. Ele é utilizado em sistemas de frenagem e na fabricação de tintas. Cerca de 90% do LCC é usado na indústria automobilística, para produzir resinas para embreagens e disco de freios (MOTHÉ E MILFONT Jr., 1994; GEDAM E SAMPATHKUMARAN, 1986; CITÓ et. al., 1997). O Cardanol apresenta também características químicas e físico-químicas peculiares. Estas características conferem grande funcionalidade na química orgânica devido suas altas combinações naturais. Assim, derivados de cardanol podem ser amplamente usados em diferentes indústrias com a grande vantagem de ser proveniente de um material regional, não-tóxico, biodegradável e renovável.

O avanço tecnológico demanda a necessidade por materiais que combinem propriedades geralmente não encontradas naqueles convencionais. Diversos setores industriais buscam novos materiais que apresentem propriedades de baixa densidade e alta resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão. Os polímeros estão entre estes materiais de interesse industrial. A investigação e elaboração de métodos eficazes que produzam precursores poliméricos tem sido notória, a abordagem do presente trabalho é o pressuposto da utilização de matérias-primas renováveis, sob a óptica da Química Verde.

1.2 - REAÇÃO DE METÁTESE

A reação de metátese é caracterizada como uma reação formadora de ligação carbono – carbono, por intermédio de uma reorganização ou troca dos elementos que constituem uma dupla ou tripla ligação. Segundo o Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa, o vocábulo **metátese** significa troca de lugar e como sinônimo tem *permutação*. Em uma analogia, a reação de metátese pode-se equivaler a uma troca entre os ligantes de uma ligação covalente.

A metátese de olefinas é uma das novas reações orgânicas descobertas nos últimos 40 anos. Entre outras coisas temos novas rotas industriais para obtenção de compostos petroquímicos importantes, polímeros e, o alvo do presente estudo: na química dos óleos vegetais.

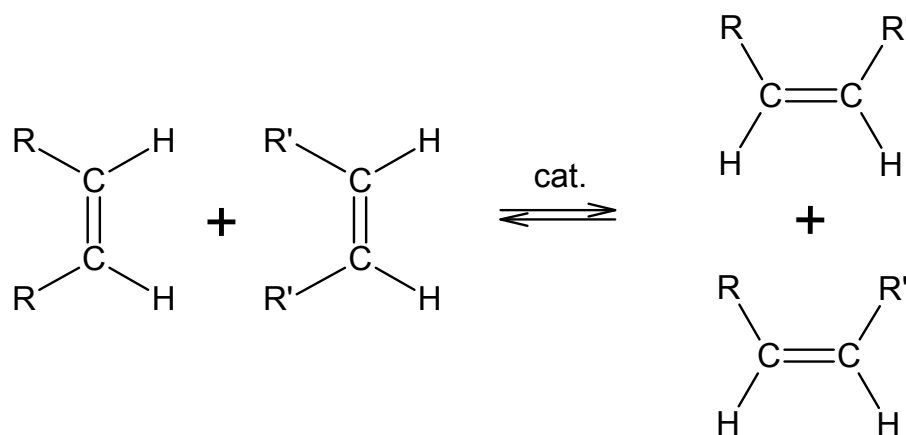


Figura 6 - Representação da reação de metátese entre duas olefinas genéricas

Embora sejam conhecidos desde meados do século passado, os estudos sobre a reação de metátese de olefinas tiveram o seu avanço significativo somente a partir da década de 1990, evolução técnica das reações de metátese tem sua base no desenvolvimento e aprimoramento de novos catalisadores nelas empregadas.

As reações de metátese entre olefinas podem ser, de um modo geral, classificadas como sendo:

CM – “Cross-Metathesis” – é a reação que se processa entre duas olefinas distintas.

RCM – “Ring-Closing Metathesis” – é a reação que ocorre entre duplas ligações intramoleculares, tendo como produto o fechamento de um anel.

ROM – “Ring-Opening Metathesis” – é a reação com formação de um dieno não conjugado a partir de olefinas cíclicas pela abertura de um anel.

ADMET – “Acyclic Diene Metathesis” – é a reação de polimerização a partir de dienos acíclicos.

ROMP – “Ring-Opening Metathesis Polymerization” – é a reação com a polimerização, através do processo de abertura de anel por metátese.

Os cinco processos de metátese podem ser demonstrados esquematicamente na Figura 07 a seguir:

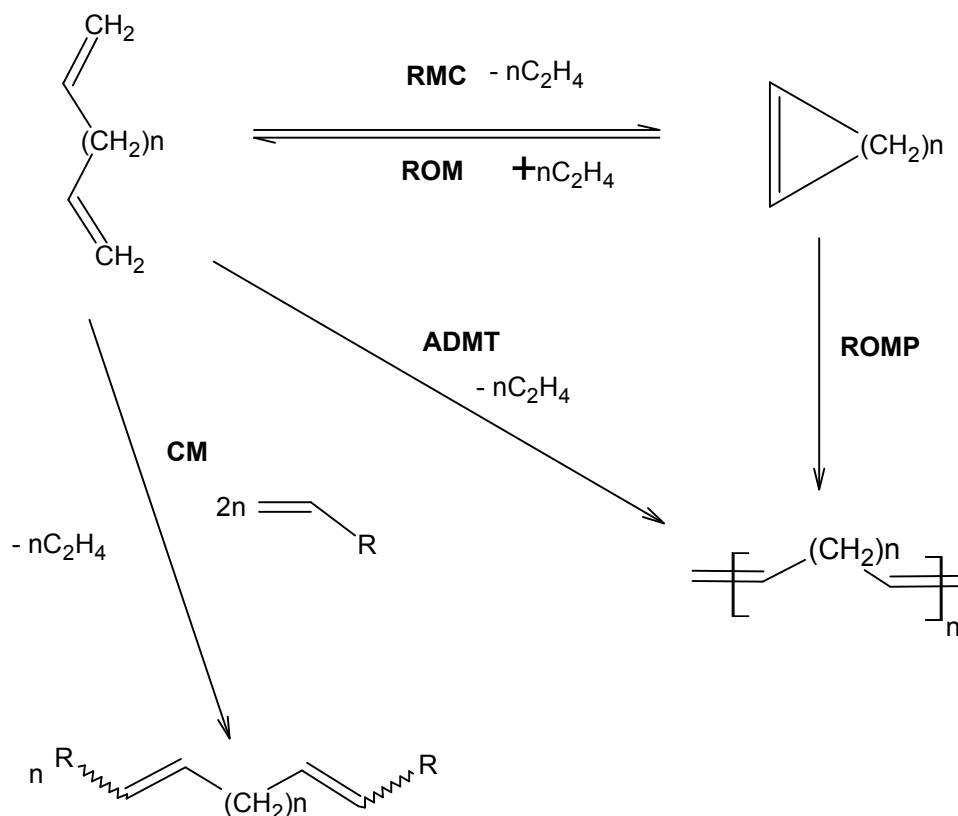


Figura 07 - Representação dos tipos de reações de metátese

A reação de metátese é conhecida na área petroquímica e na química dos polímeros a mais de 40 anos, entretanto somente a partir da década de noventa começou efetivamente o estudo acadêmico pelos principais grupos de pesquisas, esse início se deu com o advento dos catalisadores eficientes para tais reações (FREDERICO, et. al., 2005).

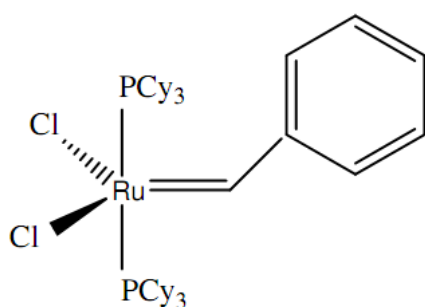
No primórdio, a reação foi observada em 1956 por Eleutério (Departamento Petroquímico da DuPont) e posteriormente pelos pesquisadores da Standard oil Co em 1960. Um grupo de pesquisadores da Goodyer Tire and Rubber, em 1967, sugeriram o nome de metátese de olefinas para então nova descoberta (CALDERON, et. al., 1967).

A reação de metátese se caracteriza como uma potente ferramenta para a formação de ligações carbono-carbono, os catalisadores desenvolvidos por Grubbs e Schrock, além de possibilitarem a aplicação desta reação na pesquisa acadêmica, possibilita também o desenvolvimento de técnicas novas para

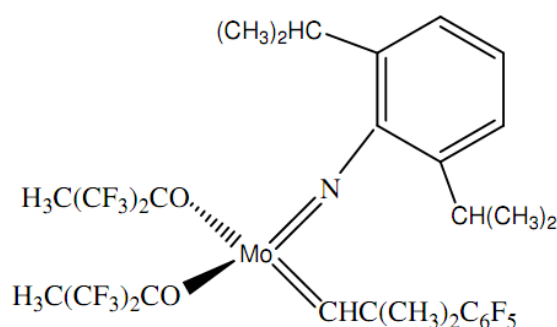


estratégias sintéticas laboratoriais para obtenção de compostos com estruturas complexas com uma economia de átomos, tendo em vista o aproveitamento quase total do substrato empregado na reação (FREDERICO, et. al., 2005).

A reação de metátese é uma reação que ocorre que se processa em presença de um catalizador metálico. No ano de 1990, o químico Schrock foi o primeiro a sintetizar um composto organometálico formado com molibdênio para a reação de metátese e, apenas dois anos depois, Grubbs obteve um outro catalizador, este baseado no metal rutênio mais eficiente e mais estável ao ar do que o de molibdênio. Já Chauvin, em 1971, explicou com detalhe como funcionam as reações de metátese e que tipo de composto metálico funciona como catalisador (BAIBICH, et al, 1993).



Catalizador de Grubbs



Catalizador de Schrock

Estes trabalhos têm contribuições efectivas para o desenvolvimento de novos métodos catalíticos em sínteses orgânicas. Os processos são mais eficientes (menor número de etapas, menos produtos secundários e menor custo), mais simples (catalisadores estáveis ao ar, temperatura e pressão ambientais) e menos agressivos ao meio ambiente (solventes não tóxicos e menos subprodutos tóxicos).

As reações de metátese são muito utilizadas na indústria química principalmente para se obter novos produtos farmacêuticos e polímeros, como os materiais plásticos, com novas propriedades (IMAMOGLU, et. al., 2002).

No ano de 2005 o prêmio Nobel de química foi ganho por pesquisadores que elaboraram trabalhos voltados para “química verde”, onde os estudos se voltavam a

contribuir para a redução do material/lixo tóxico em potencial que é formado do processo químico industrial. Foram premiados o francês Yves Chauvin e os norte-americanos Robert Grubbs e Richard Schrock pelo desenvolvimento do método metátese em síntese orgânica.

Em 1971, Chauvin deu uma explicação detalhada de como funcionam as reações de metátese e que tipos de componentes metálicos atuam como catalisadores nas reações. Schrock foi o primeiro a produzir, em 1990, um componente metálico catalisador eficiente para a metátese. Dois anos depois Grubbs desenvolveu um catalisador estável no ar para o qual se encontraram múltiplas aplicações.

objetivos

2 - OBJETIVOS

Gerais

- Obtenção de produtos de interesses tecnológicos a partir do óleo de mamona e do líquido da castanha do caju (LCC).
- Formação de recursos humanos na área de Química Orgânica Tecnológica.

Específicos

- Realizar uma análise nas reações de metátese, tendo como material de partida substratos oriundos do óleo de mamona e do líquido da castanha de caju.
- Estudar o efeito de solventes nas reações acima, visando encontrar um solvente que não causa efeitos negativos ao meio-ambiente e à saúde humana.

parte experimental

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os solventes utilizados foram da marca Merck, Acros e tratados conforme descrito na Literatura (PERRIN & ARMAREGO 1988). As reações envolvendo reagentes sensíveis à umidade foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio em vidraria previamente secada e resfriada em dessecador.

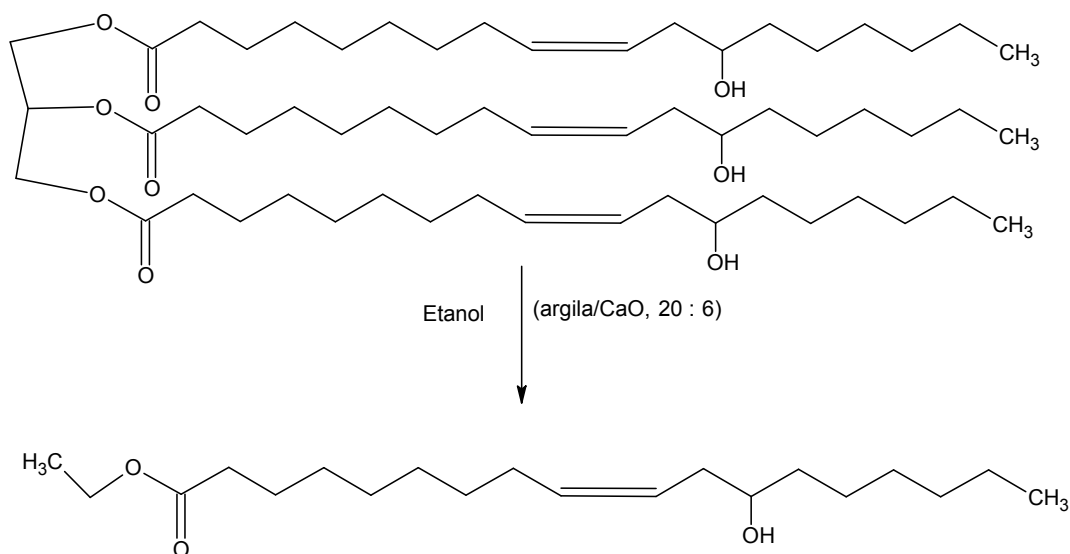
Para cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas cromatofolhas de alumínio – Sílica Gel 60 F²⁵⁴ da marca Merck e as revelações cromatográficas foram feitas com os reveladores: Vapor de iodo e/ou solução de vanilina/ ácido sulfúrico/ metanol.

As reações, quando necessário, foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio em vidraria previamente secada e resfriada em dessecador.

Nas reações de metátese, foram utilizados os catalisadores de Grubbs de Primeira e de Segunda Geração da marca *ALDRICH*.

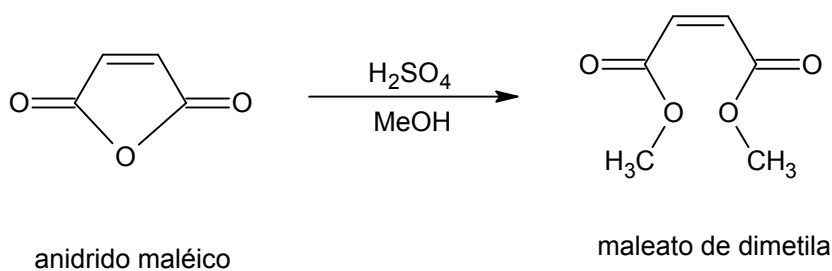
Os espectros de RMN de ¹H a 300 MHz e de ¹³C a 75 MHz foram registrados em um espectrômetro da marca Bruker Avance DPX-300, Todos os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C foram obtidos em CDCl₃ e como referência interna foram utilizados os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente e/ou do TMS.

3.2 - OBTENÇÃO DO RICINOLEATO DE ETILA



PROCEDIMENTO: A reação de transesterificação foi realizada em vidraria usual, utilizando 5 g de óleo de mamona, 1 g de catalisador (argila/CaO, 20:6) e 16 mL de etanol. Essa mistura foi agitada e refluxada por 3 horas. Após a reação, o excesso de álcool foi destilado, e resíduo transferido para um funil de separação e produto extraído com acetato de etila. O produto formado foi identificado através de CCD, através de seu RF (fator de retenção) comparado com padrão (amostra autêntica). Rendimento: 90%. Óleo amarelo castanho.

3.2 - OBTENÇÃO DO MALEATO DE DIMETILA



PROCEDIMENTO: Uma solução de anidrido maléico (51,8 mmol) em MeOH (12 mL) foi agitada por 5 minutos. Adicionou-se H₂SO₄ concentrado (1,3 mL) gota-a-gota. A mistura resultante foi agitada por 20 horas, após este período, evaporou-se o excesso de MeOH e o resíduo foi solubilizado em Cl₂CH₂ (40 mL). A fase orgânica foi lavada com água destilada e, posteriormente, com solução saturada de NaCO₃ (4x5 mL). Após a secagem da fase orgânica com MgSO₄ anidro, o solvente foi removido (rota evaporador) e o produto destilado em *short-path*. Rendimento: 100%. Óleo incolor com odor adocicado.

3.4 - OBTENÇÃO DO CARDANOL

PROCEDIMENTO: Uma massa de 5g do óleo bruto de LCC foi submetido a uma cromatografia em coluna aberta, tendo como eluente hexano/AcOEt (9:0,5) e fase estacionária sílica Gel 60. Deste processo obteve-se 2,9g uma mistura de cardanol mono, di e tri substituído. Óleo negro com alta viscosidade, odor forte.

3.5 - REAÇÃO DE METÁTESE DO MALEATO DE DIMETILA COM RICINOLEATO DE ETILA

PROCEDIMENTO: Esta reação se processou conforme procedimento descrito por Rybak & Méier (2007), com modificações. Foi empregada a utilização do maleato de metila em vez de acrilato de metila: uma mistura de maleato de dimetila (0,16 mol) com o ricinoleato de etila foi submetida a uma atmosfera de N₂ por 30 minutos. O catalisador de Grubbs (0,032 mmol) foi adicionado à mistura, a qual foi

magneticamente agitada a uma temperatura de 50 °C, sendo mantida o meio reacional em atmosfera de N₂ gasoso. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) e os produtos da reação foram purificados em coluna cromatográfica de sílica gel flash (230-400 mesh) eluida com Hex/AcOEt em um gradiente de polaridade de 9:1 – 1:1.

Algumas alterações foram feitas com intuito de melhorar a reação, fez-se a utilização de dicloro metano como solvente, o tempo de reação foi controlada por CCD.

Foi realizado um estudo das condições de reação, tendo como variável as seguintes condições: proporção entre os reagentes (Maleato de Dimetila com Ricinoleato de Etila), tempo de reação, proporção de catalisador e temperatura, como demonstrados na tabela a seguir.

Tabela - Condições de reação

	Cat. Grubbs	Tem (°C)	solvente	Prop. Reag.*	Tempo (h)
I	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	ambiente	sem	1/10	15h
II	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	ambiente	CH ₂ Cl ₂	1/10	15h
III	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	50	sem	1/5	15h
IV	1 ^a Ger. (2% total de mols)	50	CH ₂ Cl ₂	1/5	15h
V	2 ^a Ger. (2-5% total de mols)	ambiente	sem	1/10	3h
VI	2 ^a Ger. (2-5% total de mols)	50	CH ₂ Cl ₂	1/10	3h

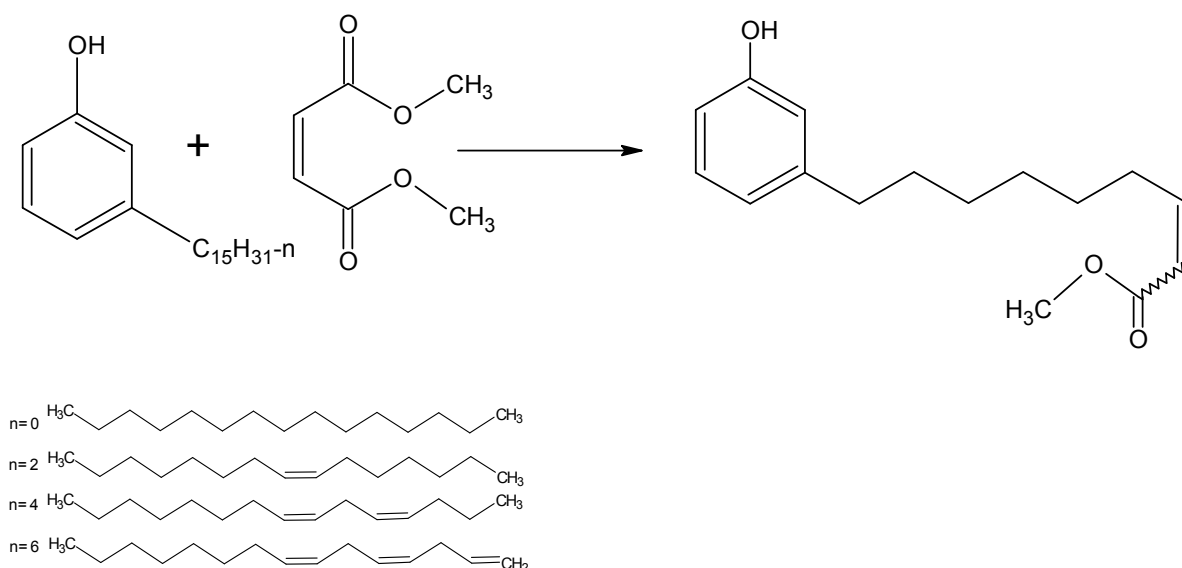
* Proporção entre ricinoleato de etila e maleato de dimetila

Tabela 01 - Condições de reação

Rendimentos: nas condições I,II, III e IV não houve a formação do produto alvo, somente a isomerização de um dos materiais de partida (maleato de dimetila). Na

reação processada na condição V e VI os rendimentos foram de 45% e 50%, respectivamente.

3.6 - REAÇÃO DE METÁTESE DO MALEATO DE DIMETILA COM CARDANO



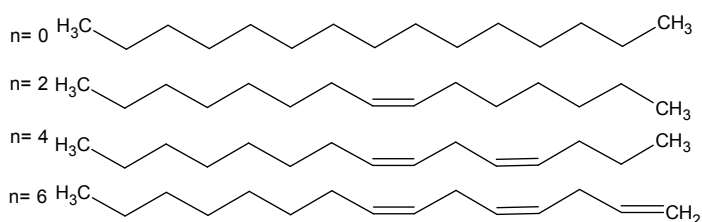
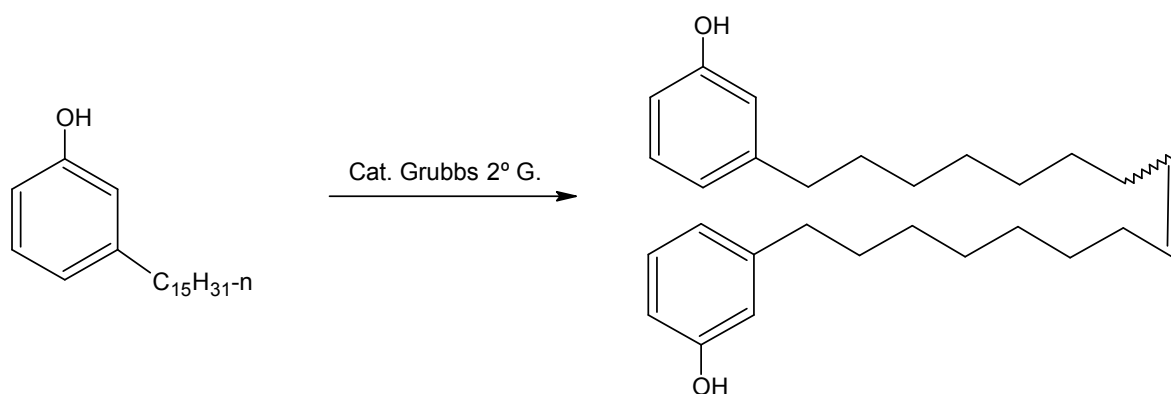
PROCEDIMENTO: A reação de metátese do maleato de dimetila com o cardanol foi realizada em diversas condições, sendo elas alteradas para se fazer a análise da melhor condição de reação. As reações de metátese catalisadas com o catalisador de Grubbs de primeira geração se procederam em um balão reacional de 50 mL em atmosfera de nitrogênio (condicionamento inicial de 30 minutos). Foram acrescentado no balão o maleato de dimetila e o cardanol em proporções de 1/10 e 1/5 por um tempo de 15h, como demonstrado na tabela a seguir:

	Cat. Grubbs	Temp (°C)	solvente	Prop. Reag.	Tempo (h)
I	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	ambiente	Sem	1/10	15h
II	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	ambiente	CH ₂ Cl ₂	1/10	15h

III	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	50	Sem	1/5	15h
IV	1 ^a Ger. (2-5% total de mols)	50	CH ₂ Cl ₂	1/5	15h
V	2 ^a Ger. (2-5% total de mols)	40	Sem	1/5	3h

Tabela 02 - Condições de Reação

3.7 - REAÇÃO DE METÁTESE DO CARDANOL



PROCEDIMENTO: A massa de 42mg de cardanol foi adicionada a um balão de fundo redondo (50 mL) e o sistema foi submetido a uma atmosfera de nitrogênio e agitação magnética por 20 minutos, após esse tempo foram acrescidos 5mg do catalisador de Grubbs de segunda geração. O meio reacional teve sua temperatura elevada a 40°C em um banho de óleo, foi feito um acompanhamento por CCD da reação. O tempo de reação, até o consumo total do material de partida, foi de 2 horas e 30 minutos. Constatou-se a formação de 2 produtos que foram isolados

por cromatografia líquida de adsorção e submetidos a experimentos de identificação. Rendimento de 90%. Produtos oleosos na cor preta.

resultados e discussão

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

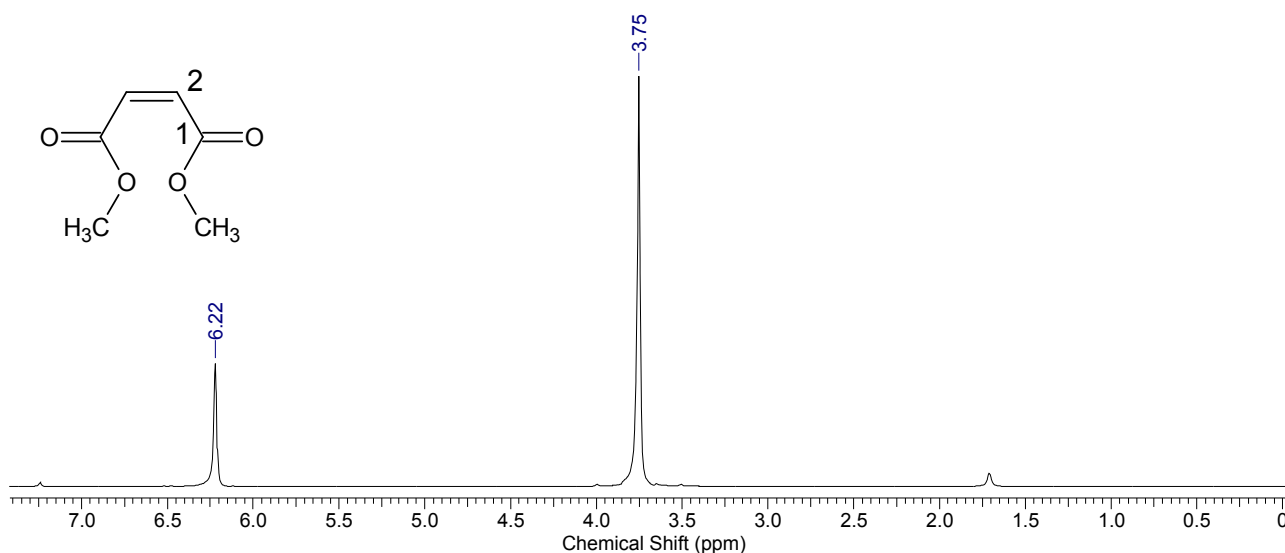
4.1 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

maleato de dimetila

Material de Partida.

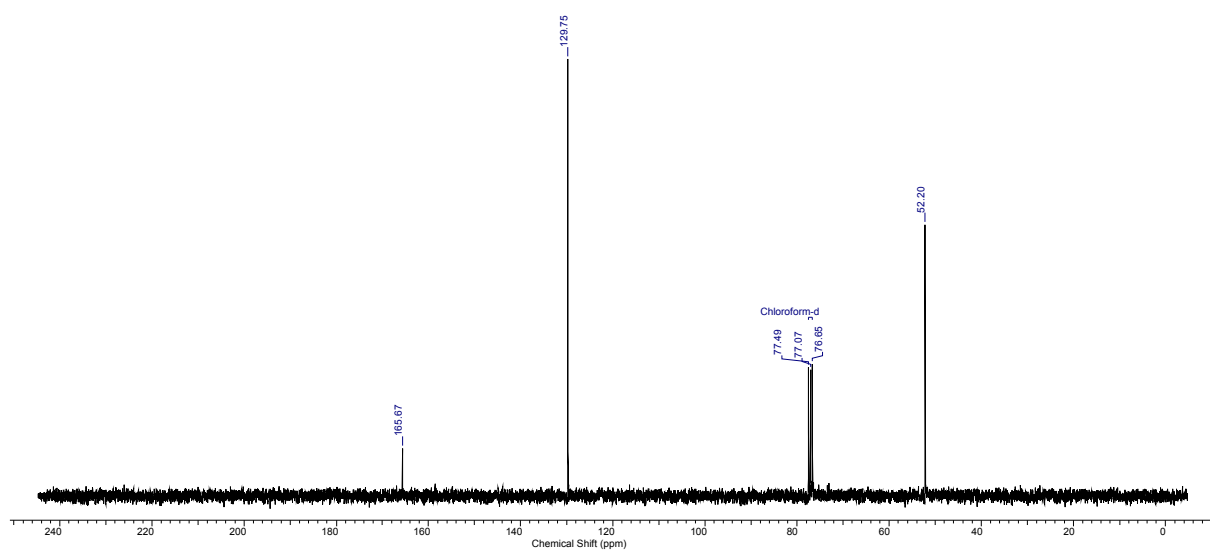
O produto resultante da metilação do anidrido maléico foi identificado por técnicas espectroscópicas RMN de ^1H e ^{13}C .

No espectro RMN de ^1H (Espectro 01), observou-se a presença de dois sinais: um singlete δ 3,75 ppm referente às metilas e outro singlete em δ 6,22 ppm referente aos hidrogênios H-2.

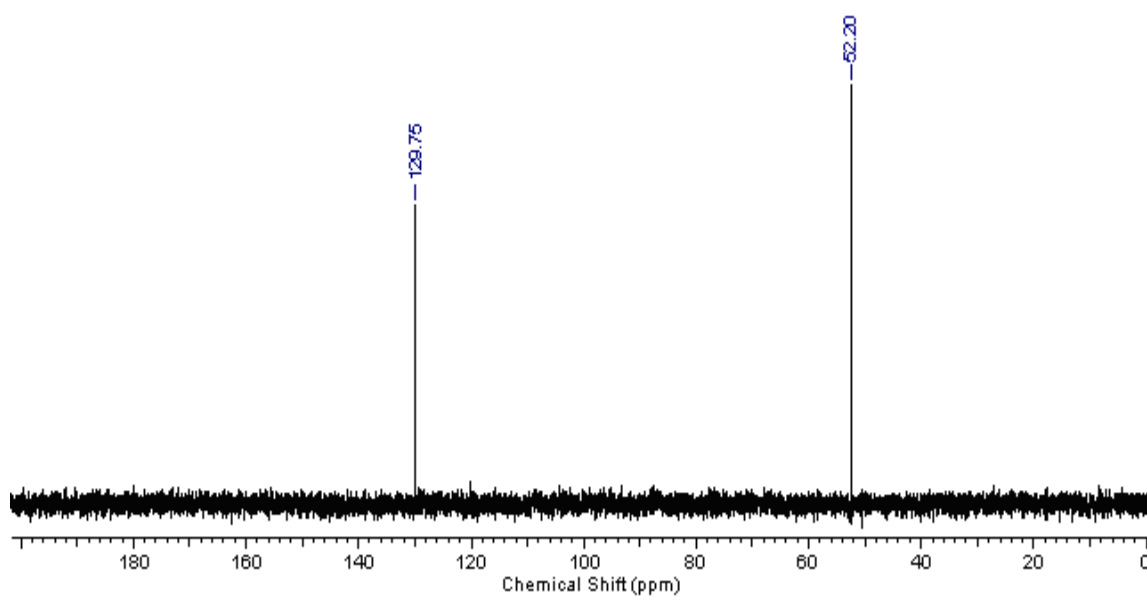


Espectro 01 – Espectro de RMN ^1H do maleato de dimetila

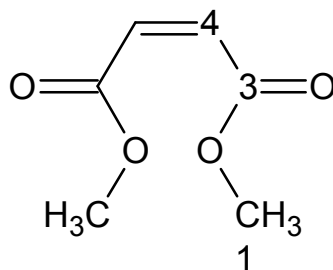
Na análise do espectro de RMN de ^{13}C (Espectro 02), foi notória a presença de um sinal em 165,67 ppm, um carbono bem desprotegido e outros dois sinais, sendo estes: 129,76 e 52,20 ppm, carbonos CH e CH_3 (respectivamente), evidenciados por DEPT (Espectro 03). O sinal em 165,7 ppm é um carbono de carbonila de éster.



Espectro 02 – Espectro de RMN ^{13}C do maleato de dimetila



Espectro 03 – Espectro DEPT ^{13}C do maleato de dimetila

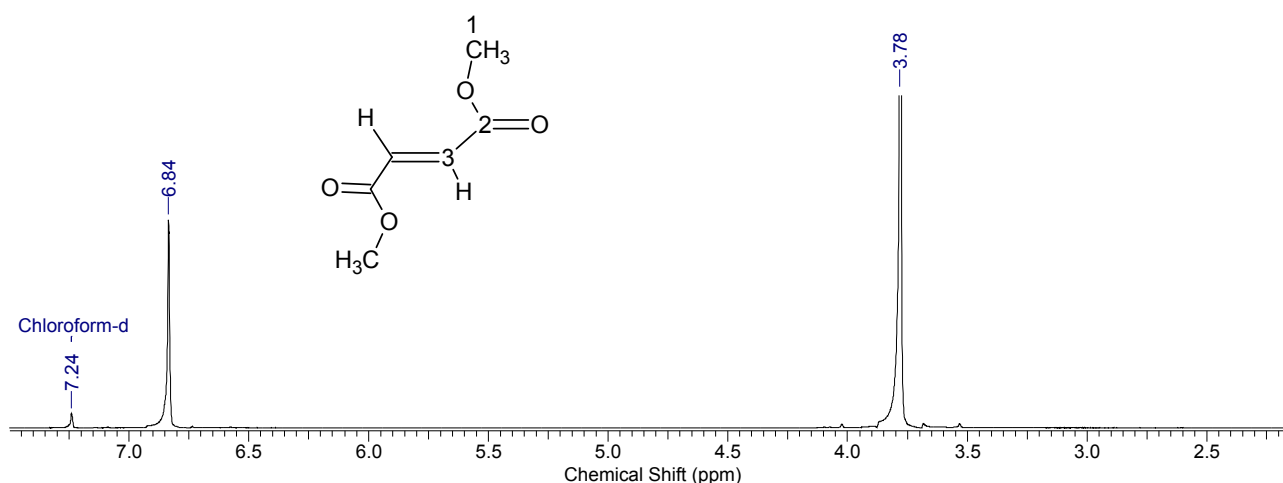


C e H	δ (^1H) [<i>m</i> , integração relativa, J(Hz)]	δ (^{13}C)	DEPT
1	3,75 (s, 6H)	52,20	CH ₃
3	----	165,67	C
4	6,22 (s, 2H)	129,76	CH

A reação de metátese com o maleato de dimetila (*cis*) pode ter como um de seus subprodutos a isomerização do mesmo para sua forma *trans* (fumarato). Isso foi observado no decorrer da reação, em que o isômero *trans* se solidificava no meio reacional. O cristal branco (Figura 03) e insolúvel no meio reacional, o qual foi caracterizado por seu espectro de RMN.



Figura 03 – Cristais do Fumarato de dimetila



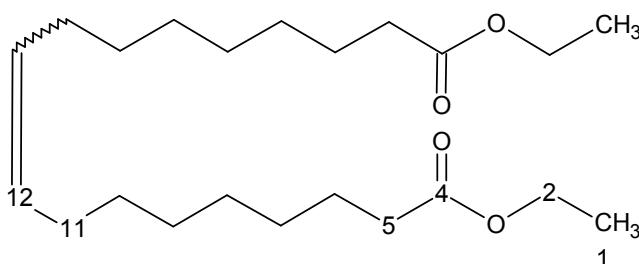
Espectro 04 – Espectro de RMN ¹H do fumarato de dimetila.

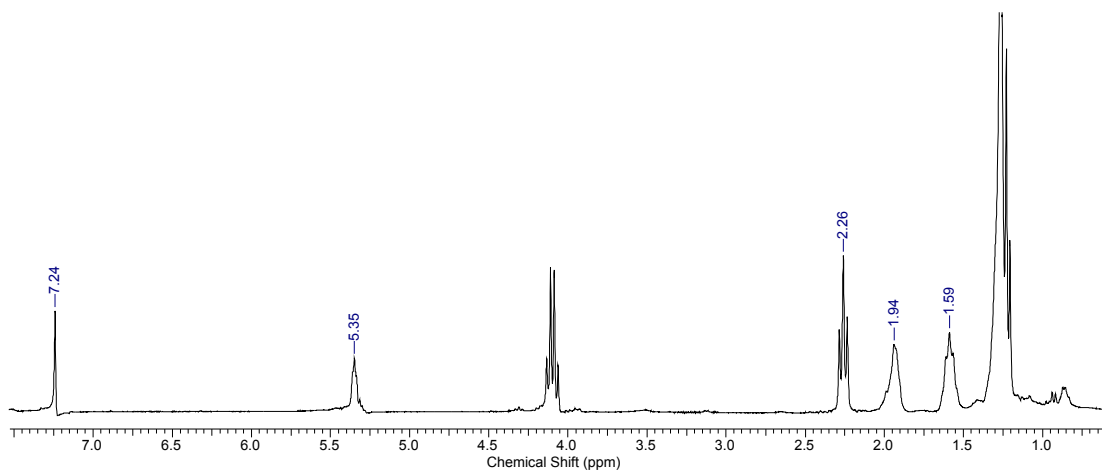
É possível observar o efeito anisotrópico sobre o hidrogênio ligado ao carbono C-2. Sendo que no isômero *cis* o sinal singlete do hidrogênio é em δ 6,22 ppm e no fumarato (*trans*) há um deslocamento para δ 6,84 ppm.

Os compostos isolados, por métodos cromatográficos, da reação de metátese do maleato de metila com o ricinoleato de etila foram analisados através de seus dados espectroscópicos de RMN ¹H e de ¹³C e IV, para a confirmação de suas respectivas estruturas.

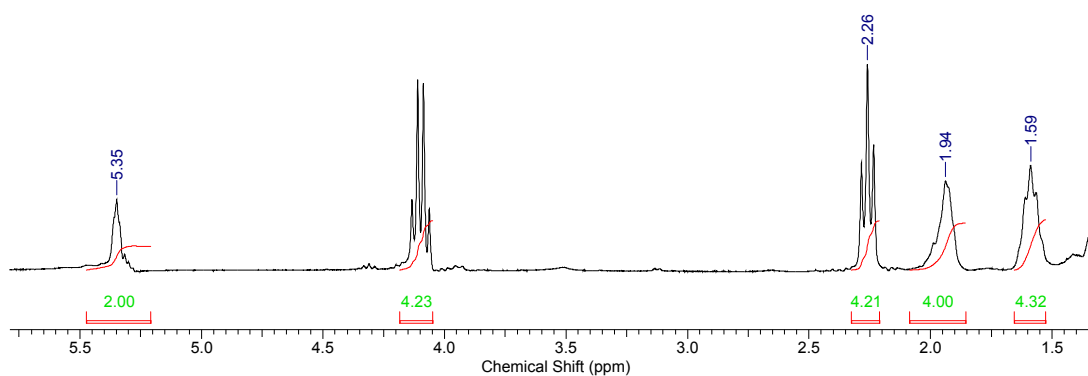
Nas reações de metátese do ricinoleato de etila com o maleato de dimetila (nas condições I, II, III, e IV) ocorreu a isomerização do maleato de dimetila para fumarato. Não houve a formação de produtos desejados inicialmente nestes casos, entretanto, foi obtido o produto de metátese: 1,18-octadec-9-enodioato de etila nas condições V e VI.

A identificação do 1,18-octadec-9-enodioato foi realizada com o estudo dos espectros de RMN das frações que continham do composto.





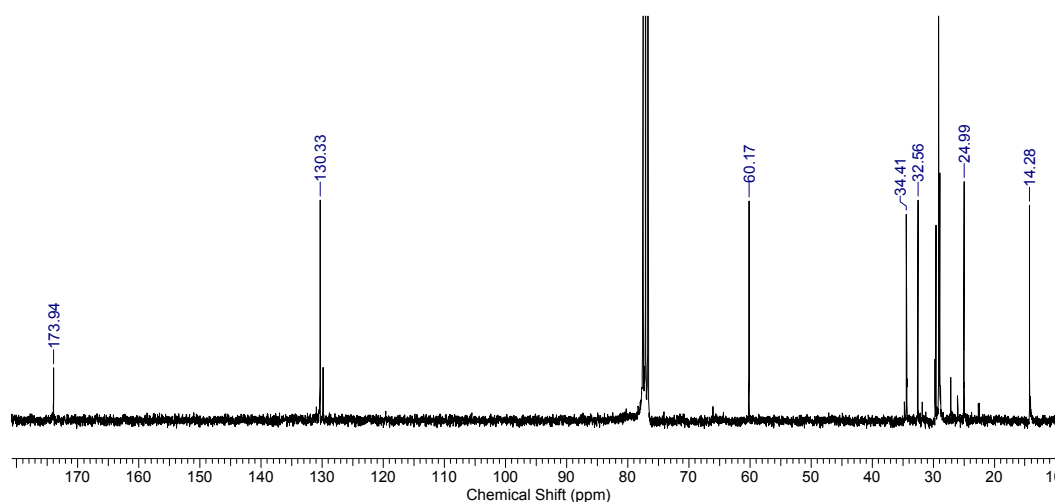
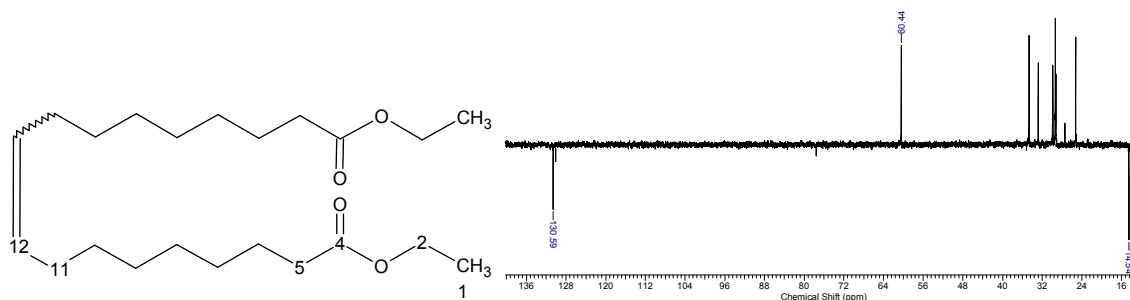
Espectro 05 – Espectro de RMN ^1H do 1,18-octadec-9-enodioato



Espectro 06 – Espectro de RMN ^1H do 1,18-octadec-9-enodioato (Expansão)

Um comparativo das integrais relativas dos sinais no espectro de hidrogênio mostraram uma proporção de 4 hidrogênios em H-4, H-6, H-11 e o CH_2 etilênico para uma proporção de 2 hidrogênios para o H-12 com deslocamento em δ 5,36ppm

Foram observados 22 sinais no espectro de RMN ^{13}C , sendo destes 2 sinais evidenciados no espectro tipo DEPT

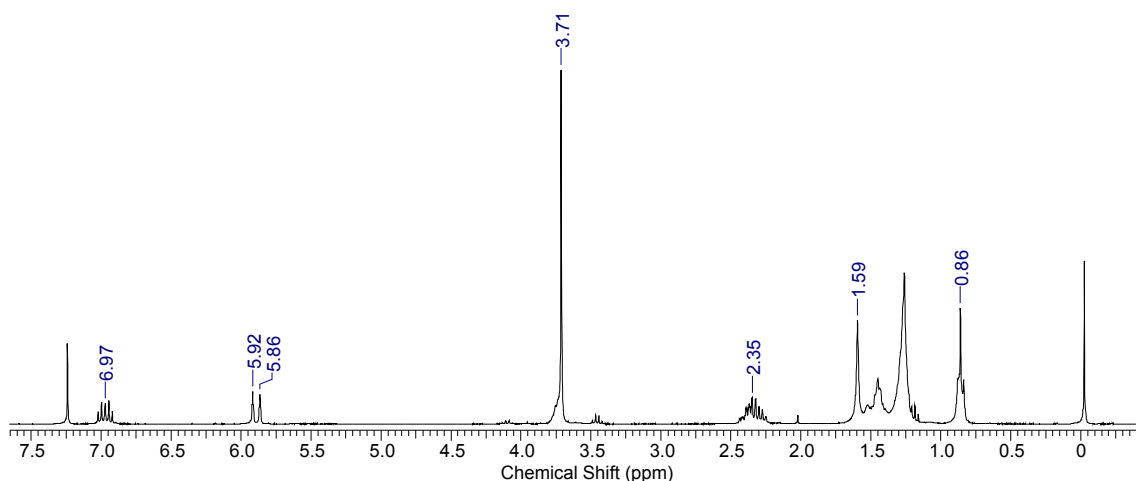


Espectro 07 – Espectro de RMN ¹³C do 1,18-octadec-9-enodioato

Pelo DEPT foi possível observar um conjunto de 8 sinais CH₂, sendo estes duplicados, pois a molécula é simétrica. Um sinal característico de CH₃ em δ 14,28 ppm e dois sinais mais desprotegidos um em 173 ppm e outro em 130 ppm referentes aos carbonos C-4 e C-12. Outro sinal de destaque para a identificação do composto foi o sinal em 60ppm, um CH₂ mais desprotegido que os demais, sendo este o C-5 adjacente a carbonila de C-4.

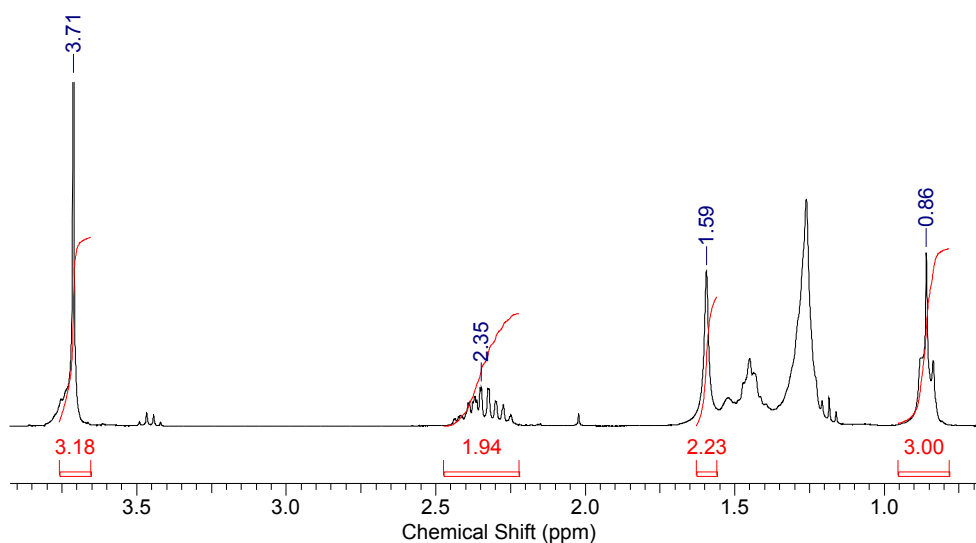
A reação de metátese do ricinoleato de etila com o maleato de dimetila na condição V (tabela 02) teve como produtos os compostos codificados como C13-50 e C13-70. Os mesmos foram isolados por cromatografia líquida em coluna sob pressão atmosférica e submetidos a experimento de RMN de ¹H e ¹³C.

O espectro de ¹H do composto C13-50 é mostrado a seguir:

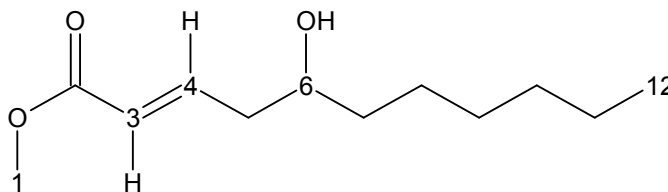


Espectro 08 – Espectro de RMN ^1H do composto C13-50

No Espectro 08 há dois singletos, um em δ 0,86 e outro em δ 3,71; ambos com integrações relativas para 3 hidrogênios:

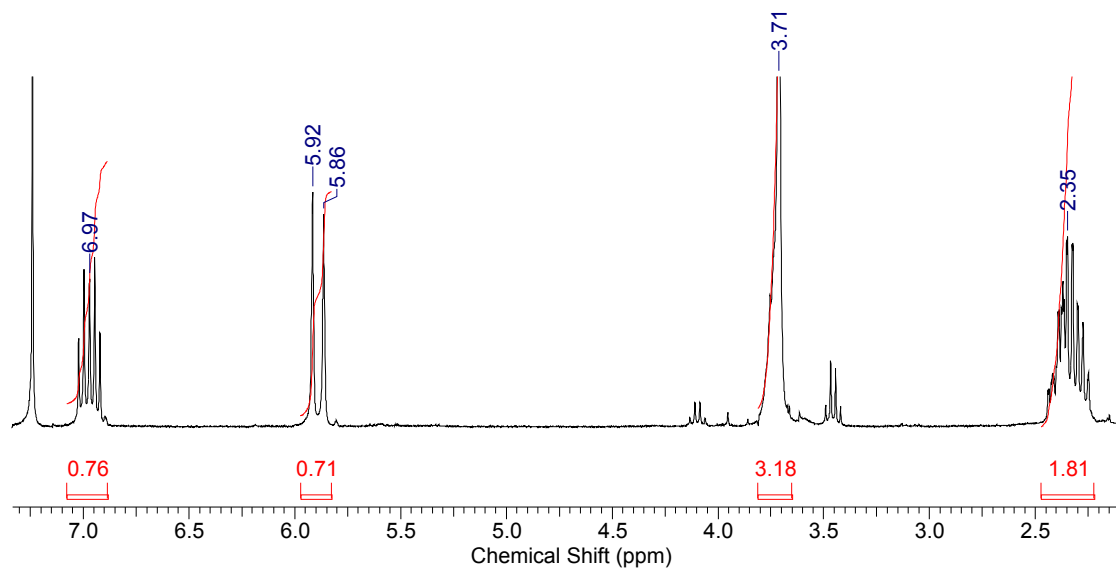


Tendo como pressuposto os materiais de partida e o padrão de sinais do espectro de ^1H , os singletos em δ 0,86 e δ 3,71; de integração para 3 unidades de hidrogênios, referente aos hidrogênios H-12 e H-1, respectivamente.

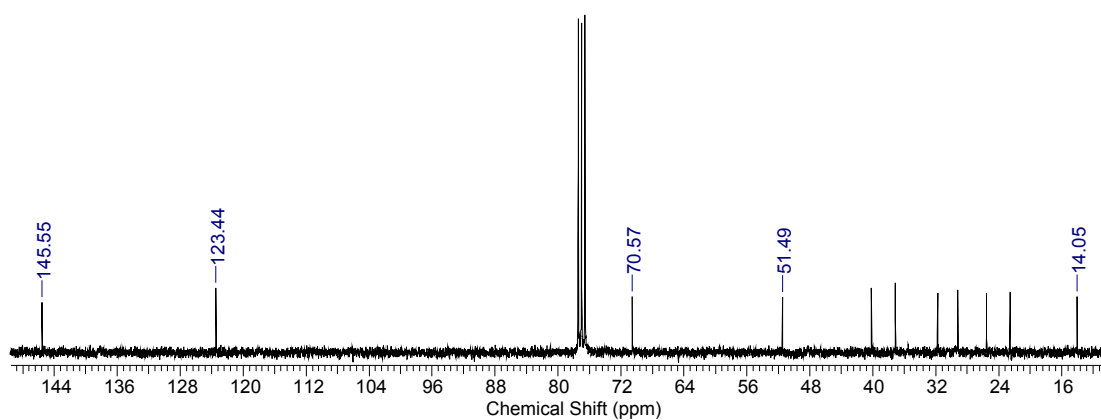


O dubleto em δ 5,8 ppm é do H-3 e o J de acoplamento de 15,7Hz, caracteriza formação *trans* para o composto C13-50. O duplo tripleto em δ 6,97 é do H-4 da dupla ligação e possui uma integração relativa igual a 1H, semelhantemente o dubleto do H-3.

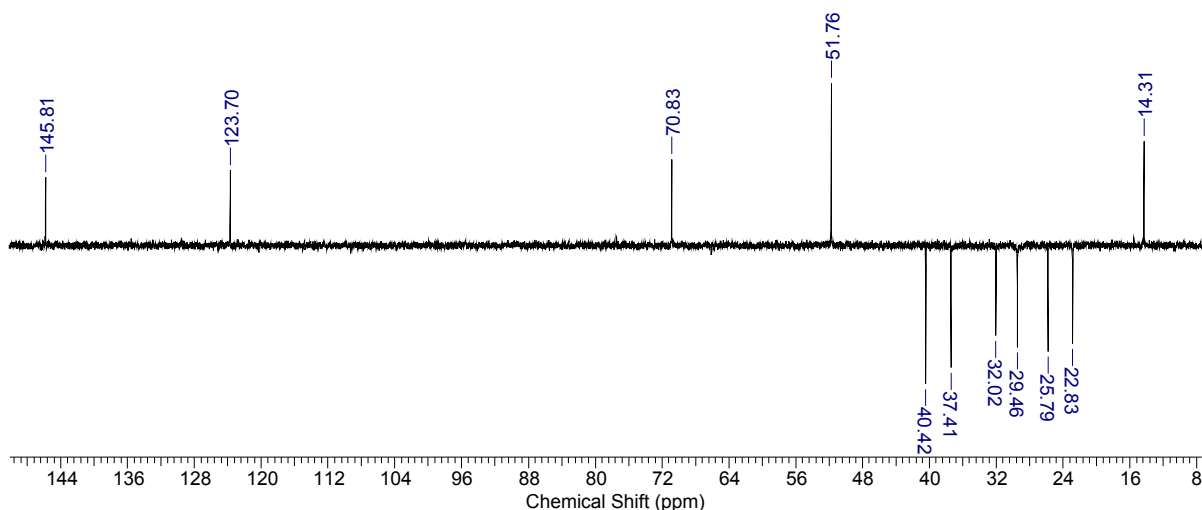
Outro mutipletto é evidenciado em 2,35ppm; este condiz com o sinal dos hidrogênios H-5 de integração relativa igual a 2H.



No espectro de RMN de ^{13}C do composto C13-50 (Espectro 09), podem-se identificar 12 sinais de carbonos e pelo DEPT (Espectro 10) se observa que 6 destes sinais são CH_2 .



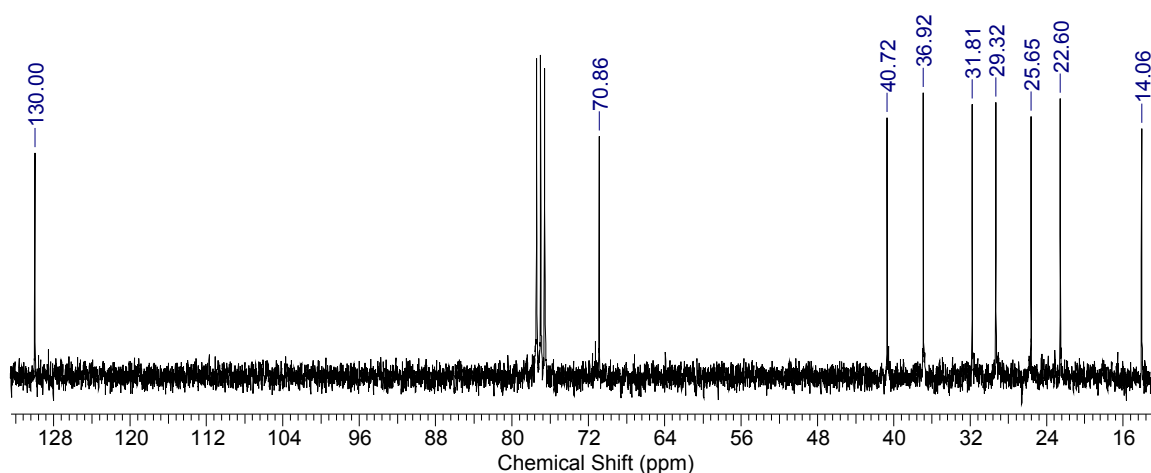
Espectro 09 – Espectro de RMN ^{13}C do composto C13-50



Espectro 10 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT do composto C13-50

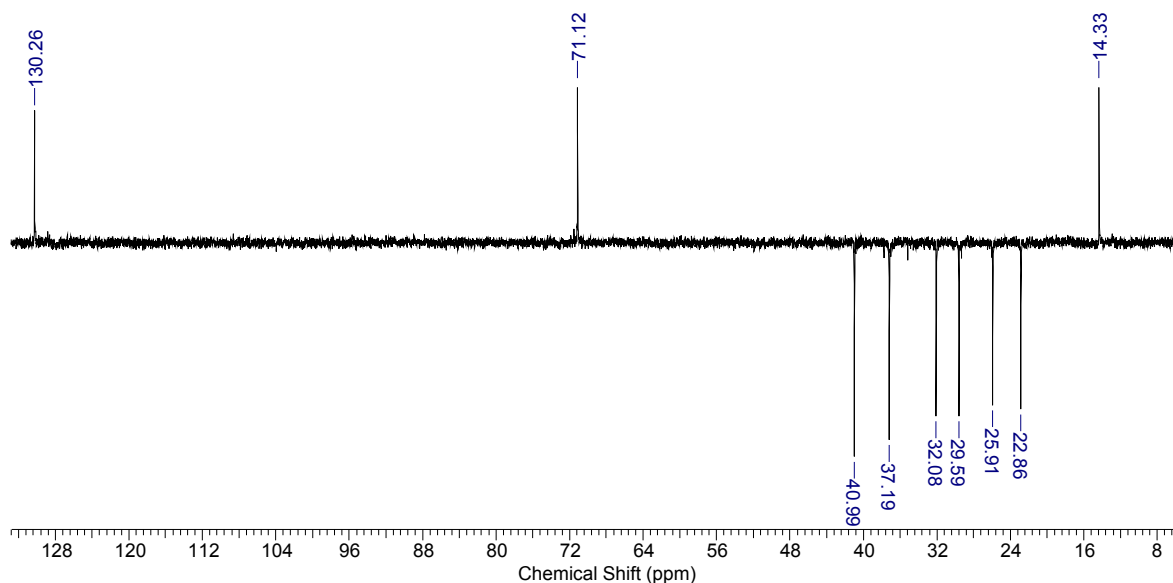
O sinal em 51,76ppm é relativo a metila C-1 diretamente ligada ao oxigênio do éster e o sinal em 14,31 ppm à metila C-12. Os carbonos constituintes da dupla ligação C-4 e C-3 são, respectivamente, os sinais em 123,44ppm e 145,81ppm. O sinal em 70,57 ppm é referente ao C-6, carbono da hidroxila.

Outro produto isolado da reação de metátese do ricinoleato de etila com o maleato de dimetila na condição V (tabela 02), foi o composto codificado como C13-70. No espectro de RMN de ^{13}C , foram observados 9 sinais de carbonos, como visto no Espectro 11.



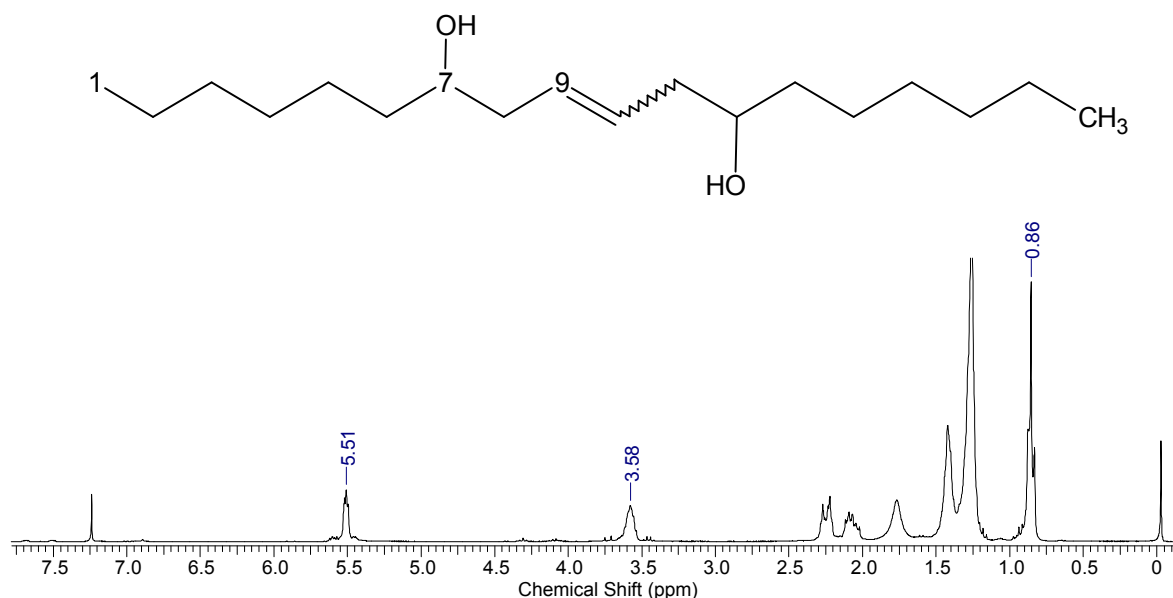
Espectro 11 – Espectro de RMN ^{13}C do composto C13-70

Dentre os 9 sinais de carbonos, 6 eram do tipo CH_2 , como vistos nos espectro de DEPT, Espectro 12.



Espectro 12 – Espectro de RMN ^{13}C DEPT do composto C13-70

O sinal em 130,26ppm sugere um CH de dupla ligação e o sinal em 70,12ppm um carbono CH ligado diretamente a uma hidroxila. Com a análise do espectro de RMN de ^1H (Espectro 13), conclui-se que o composto C13-70 possui a seguinte estrutura:



Espectro 13 – Espectro de RMN ^1H do composto C13-70

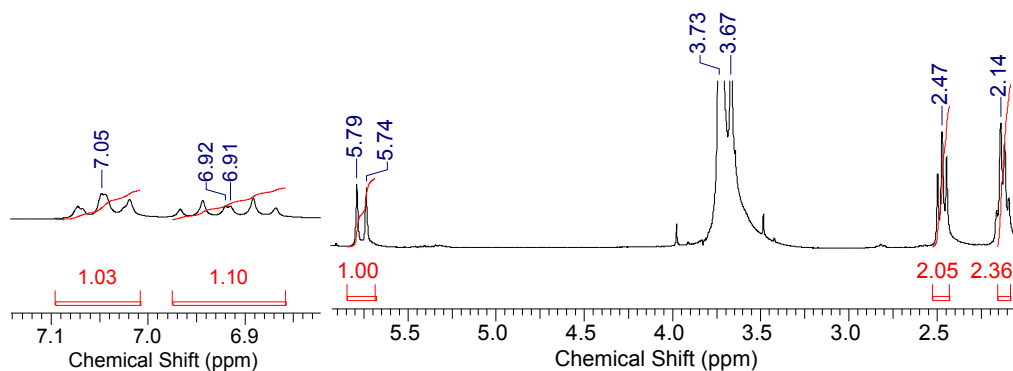
Onde, o sinal em 0,86ppm é dos hidrogênios metilênicos H-1, o sinal em 5,51ppm referente ao hidrogênio H-9 da dupla ligação, o multiplete em 3,58ppm referente ao hidrogênio H-7 e o sinal em 1,42ppm os 2 hidrogênios H-6. Uma

¹H NMR spectrum of compound **1** in CDCl₃. The x-axis is Chemical Shift (ppm) from 0 to 5.5. Peaks are labeled with chemical shifts (delta) and integrations.

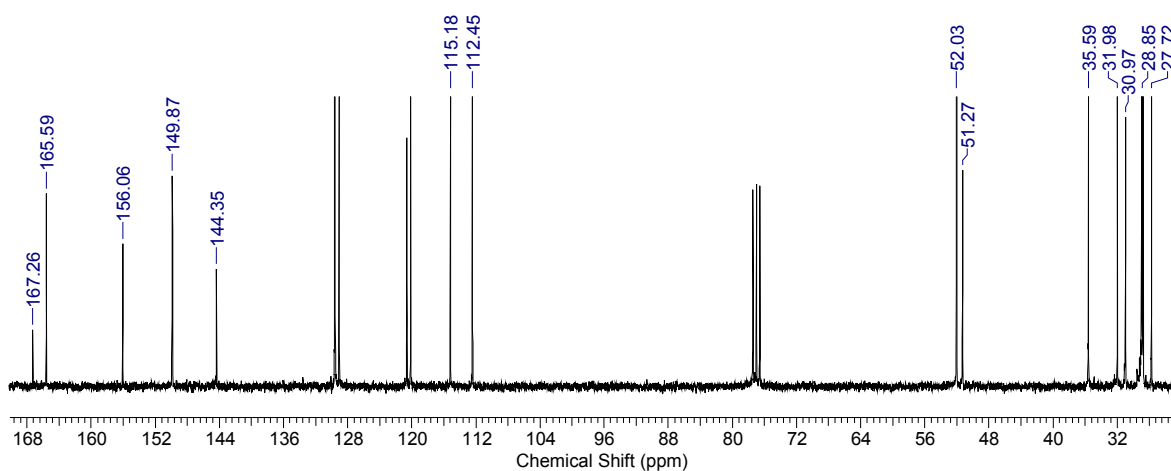
Chemical Shift (ppm)	Integration
5.51	0.87
3.58	1.00
1.42	2.32
0.86	3.21

Na reação descrita no tópico 4.4 (metátese do maleato de dimetila com cardanol), foram obtidos 3 compostos.

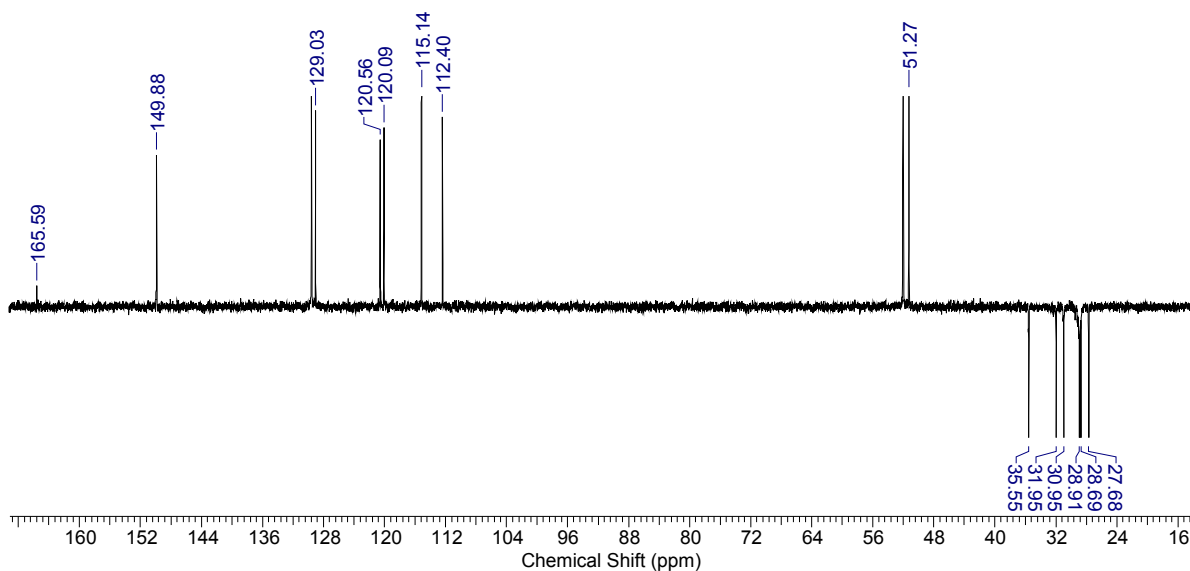
Observa-se um dubleto em 5,7ppm com J igual a 15,7Hz, um tripleto em 2,47ppm e multipeto em 2,14ppm. Sendo observadas as seguintes integrações:



Com os sinais do RMN de ¹H e de ¹³C, Espectro 15, juntamente com os dados de DEPT, Espectro16,

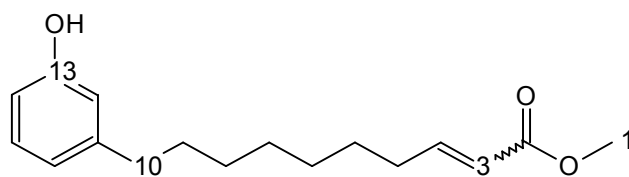


Espectro 15 – Espectro de RMN ¹³C do composto C14-50

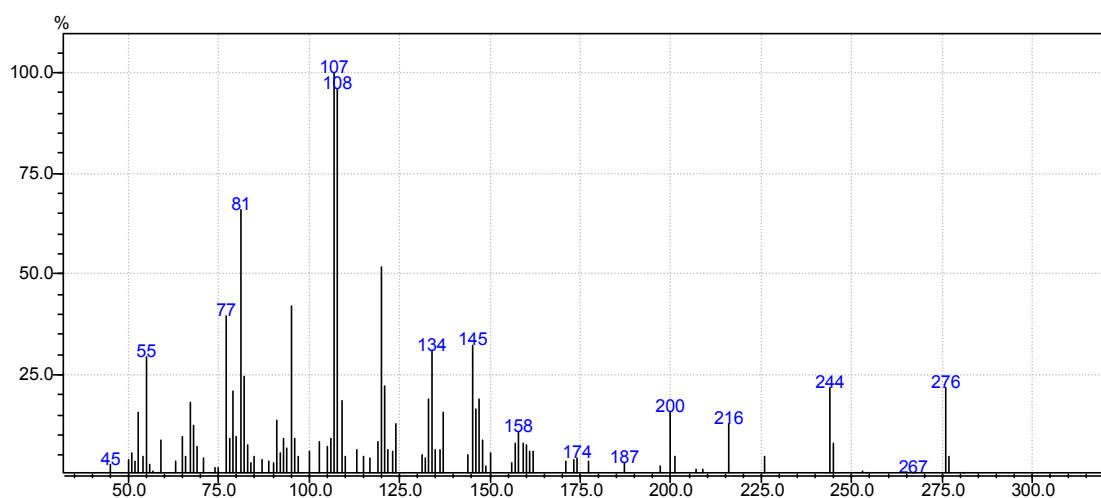


Espectro 16 – Espectro de RMN ¹³C DEPT do composto C14-50

O composto C14-50 possui a estrutura:

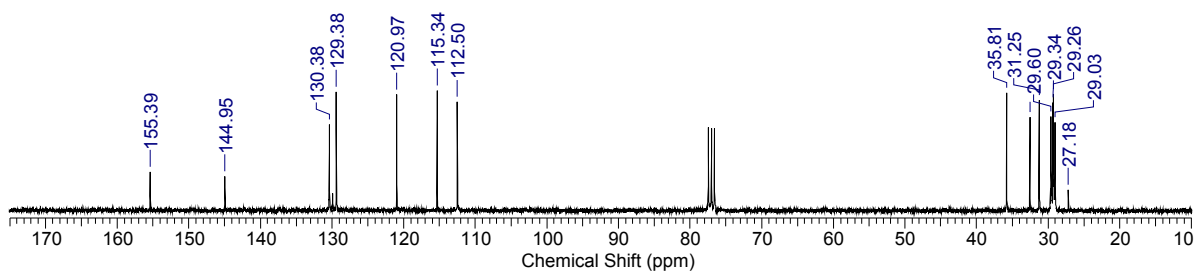


Onde, singlete em 3,67ppm referete aos hidrogênios metilênicos H-1, o dublete em 5,7ppm ao H-3 da dupla ligação, o mutipeto em 6,9ppm sendo o sinal do hidrogênio H-4, o tripleto em 2,47ppm aos hidrogênios H-10. Para confirma essa proposição, foi realizado cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG-MASS). A cromatografia gasosa possibilitou o isolamento total do composto, a determinação de sua massa foi obtida pela análise do espectro de massas, Espectro 17. O pico base em 276 m/z é a massa para o composto de fórmula $C_{17}O_3H_{24}$.

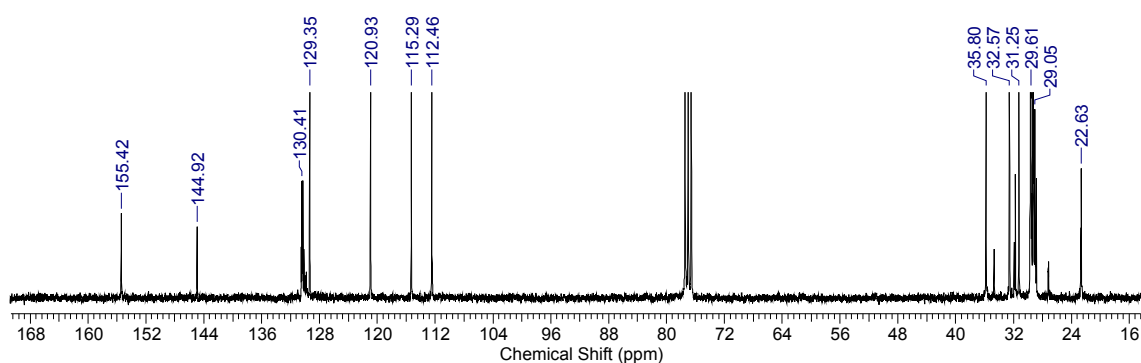


Espectro de Massas do composto C14-50

Os outros dois compostos provenientes da metátese do maleato de dimetila com cardanol foram os compostos codificados como C14-26 e o C14-65. Os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de ^{13}C foram semelhantes.

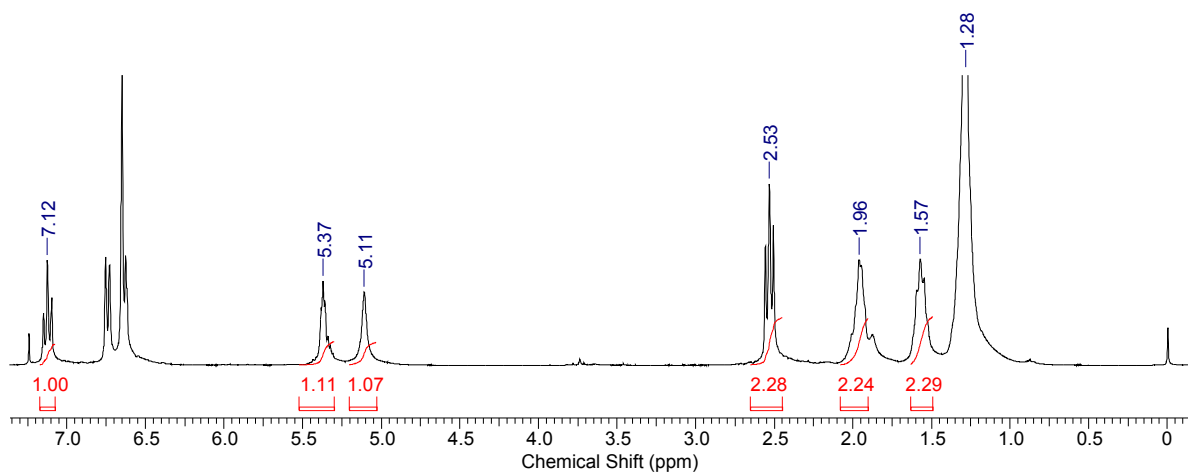


Espectro 18 – Espectro de RMN ^{13}C do composto C14-26



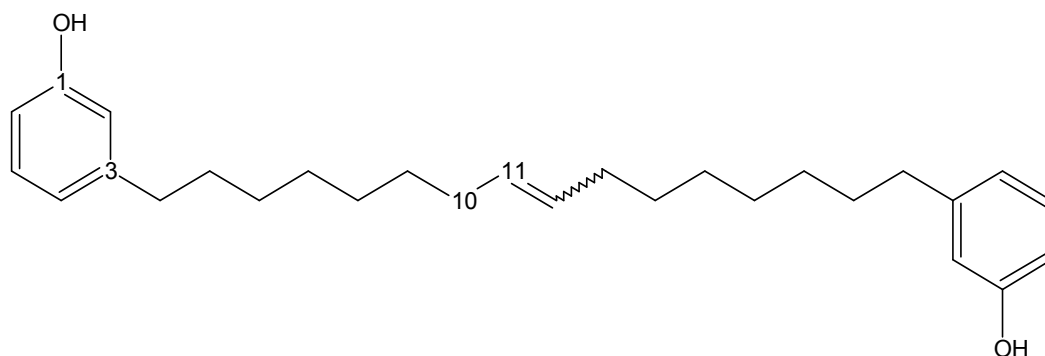
Espectro 19 – Espectro de RMN ^{13}C do composto C14-65

No espectro de RMN de ^1H , Espectro 20, foram observados sinais de hidrogênios aromáticos da molécula de cardanol, com base nos possíveis produtos da reação e nos dados espectroscópicos, conclui-se que os compostos C14-26 e C14-65 são isômeros.



Espectro 20 – Espectro de ^1H do composto C14-65

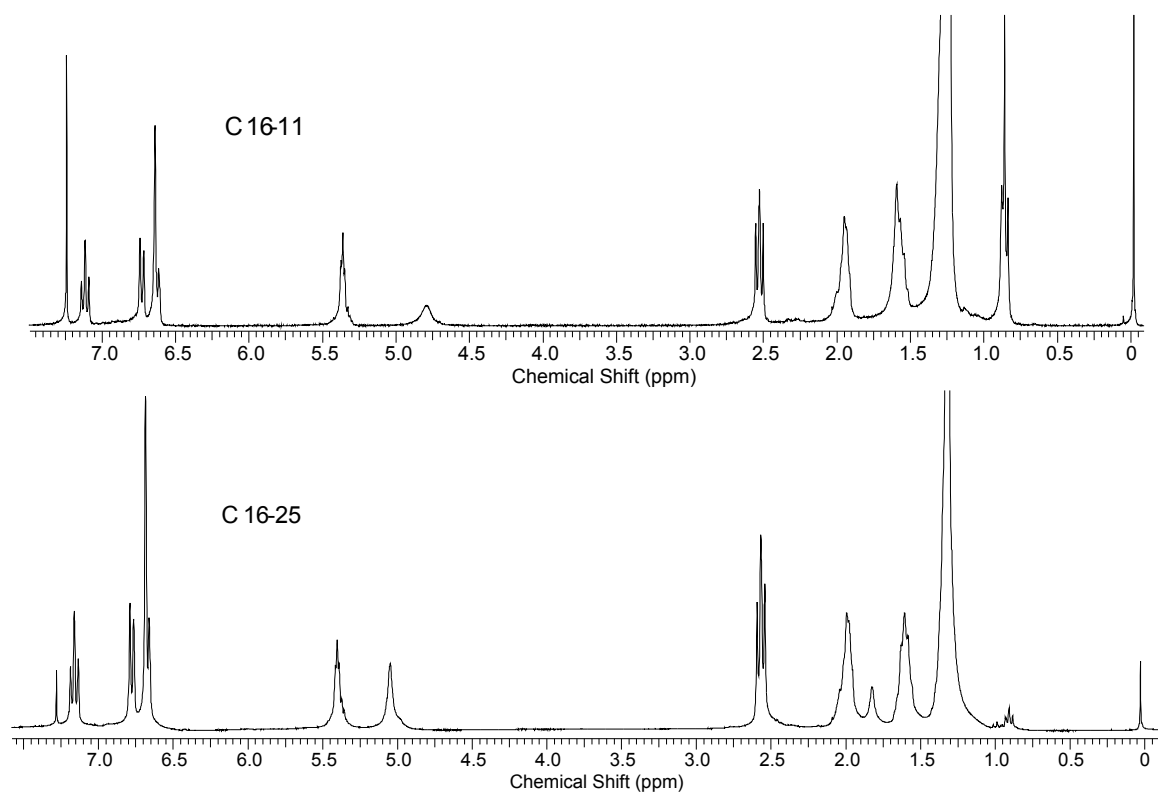
O composto C14-65 possui um sinal de hidrogênio ligado a carbono insaturado, com dupla ligação, em 5,37ppm com integração igual a 1H e um tripleto em 2,53ppm. A estrutura do composto compatível com tais sinais é mostrada a seguir:



O tripleto em 2,53ppm é dos hidrogênios H-4 e o sinal em 5,37ppm do hidrogênio H-11. Portanto, os compostos C14-65 e o C14-26 tratam-se do biscardanol cis e trans.

Na reação de metátese do cardanol com ele mesmo, houve a formação de dois compostos majoritários com valores de R_f (fator de retenção) bem diferentes e a total conversão do reagente em produto. Foram isolados e identificados os compostos, C16-11 e C16-25, como sendo os dois isômeros do biscardanol (*cis*-biscardanol e o *trans*-biscardanol), também caracterizados como produto na reação do cardanol com maleato de dimetila.

O comparativo dos espectros de RMN de ¹H dos compostos C16-11 e C16-25 São mostrados a seguir:



Espectros 21 a-b – Comparativo dos Espectros de RMN 1H dos compostos C16-11 e C26-25

4.2 - MECANISMO DA REAÇÃO DE METÁTESE

O termo *METÁTESE* é a combinação de duas palavras gregas: *meta* = troca e *methemi* = lugar, a reação é também chamada de “dança das ligações” devido ao seu mecanismo de trocas. A reação de metátese se processa, de modo genérico, pela troca entre os ligantes de uma dupla ligação e os ligantes de uma segunda dupla ligação, ocorrendo assim uma troca no posicionamento de átomos ou grupos entre duas duplas ligações.

As reações catalíticas de metátese, aqui descritas, foram processadas com catalisadores de Rutênio, esse catalisador é caracterizado como um complexo em que o metal está no centro da esfera de coordenação.

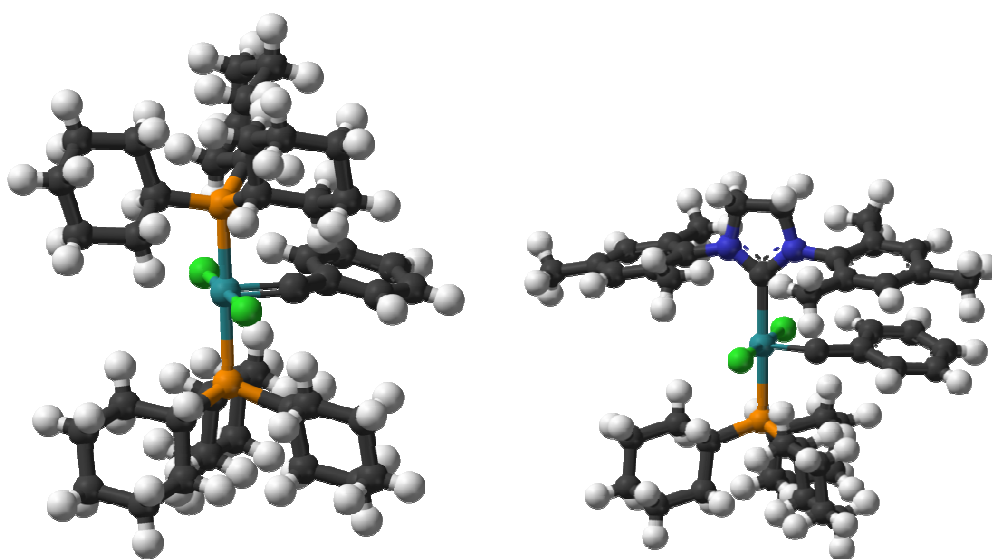


Ilustração dos catalizadores com Rutênio no centro da esfera de coordenação do complexo

A primeira etapa da reação é a aproximação da dupla olefínica ao centro ativo do complexo metálico, nesta etapa a estereoquímica do substrato pode ser levada em consideração, onde compostos menos impedidos teriam maior facilidade

de aproximação quando comparados com compostos maiores (FREDERICO, et. al. 2005).

O complexo de Rutênio reage com a olefina formando um intermediário metalociclobutano, que se decompõe formando uma nova olefina e um novo metal-carbeno.

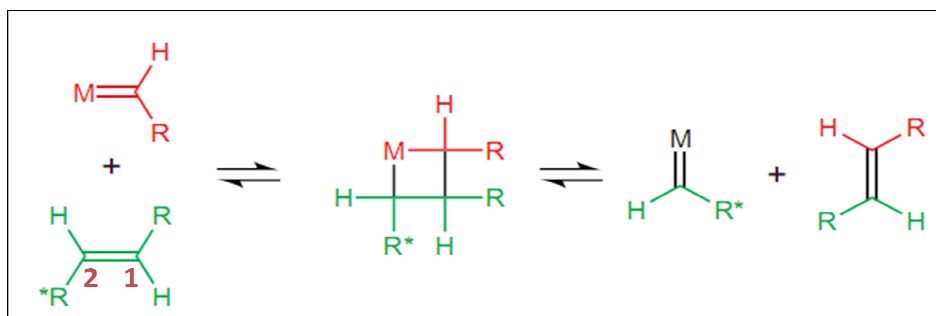
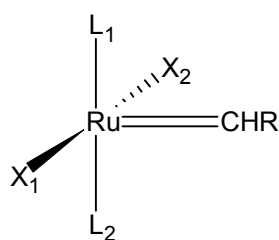


Ilustração da formação do intermediário da reação de metátese

As sucessivas trocas do ligante formador do metal-carbeno é o fator restaurador do catalizador, ou seja, a atividade do catalizador esta intimamente relacionada à manutenção da dupla ligação com o metal (IMAMOGLU, et. al., 2002).

O mecanismo da reação de metátese do presente trabalho se processou com os catalisadores de Grubbs de primeira e de segunda geração, em ambas as reações o mecanismo é mesmo, sendo que o catalizador de segunda geração é mais eficiente que o de primeira. O complexo metálico pode ser simplificado por:



considerações finais



5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram preparados 6 compostos por meio da reação de metátese catalisada pelos catalisadores de Grubbs de Primeira e Segunda Geração. A síntese de compostos orgânicos de interesse industrial foi realizada a partir de duas matérias-primas de fontes naturais e renováveis: o óleo de mamona e o líquido da casca da castanha de caju (LCC).

Nas reações de metátese realizadas, foi implementado o estudo da otimização reacional com o intuito de diminuir o impacto causado ao meio ambiente, neste raciocínio – que remete à Química Verde – foram analisados a utilização de solventes nas reações, o tempo da reação e os rendimentos em virtude destes parâmetros. Obteve-se sucesso em reações sem a utilização de solvente bem como o alto índice de conversão da reação. O catalisador de Grubbs de segunda geração foi mais eficiente (maior rendimento) do que o de primeira geração quando analisados nas mesmas condições reacionais.

referências

AZEVEDO, D. M. P. de; LIMA, E. F. (editores técnicos). ***O agronegócio da mamona na Brasil***. Embrapa Algodão (Campina Grande. PB). Brasília: Embrapa Informação Tecnológica (350, p), **2001**, pg. 90.

BAIBICH, I. M.; GREGÓRIO, J. R.; ***Metátese de Olefinas***, Quim. Nova, vol. 16, nº2, **1993**.

BELTRÃO, N. E. M.; Alves, G. S.; Lucena, A. M. A.; Oliveira, M. I. P. ***Mudanças Morfofisiológicas na Mamoneira Cultivar Brs Nordestina em Função do Ambiente e do seu Ciclo de Vida***, III Congresso Brasileiro de Mamona Energia e Ricinoquímica, resumo, **2008**

CALDERON, N.; CHEN, H. Y.; Tetrahedron Letters. 34, **1967**, 3327

COSTA, N./ ***Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras***. Química Nova, São Paulo, Vol. 23, n. 4, pp. 531-537, **2000**.

CITÓ, A. M. G. L.; MOITA NETO, J. M. LOPES, J. A. D. ***Um exemplo de produtos regionais em aulas experimentais de química orgânica: a castanha de caju***. Química, Lisboa, v.68, pg. 38-40, **1998**.

FREIRE, R. M. M.; ***Cultivo da Mamona***, Sistemas de Produção, 4 - 2a. edição, Versão Eletrônica, **2006**

FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J.; ***A Reação de Metátese de Olefinas: Reorganização e Ciclização de Compostos Orgânicos***. Quim. Nova, Vol. 28, nº 4, 692-702, **2005**

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. ***Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. Progress inorganic Coating***, v.14, n. 2, pg. 115-157, **1986**.

GRUBBS, R.H. **Manual do Metathesis**; Wiley-VCH, Germany, **2003**.

GRUBBS, R.H.; Trnka, T.M.: **Metathesis Ruthenium-Catalyzed do Olefin** no “Ruthenium na síntese orgânica” (S. - I. Murahashi, Ed.), Wiley-VCH, Germany, **2004**

IMAMOGLU, Y./ BENCZE, L. **Novel Metathesis Chemistry: Well-defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and adveanced Material Aplications**. Nato Science Series, Vol 122, **2002**.

MOL, J. C.; **Industrial Applications of Olefin Metathesis**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213, 39-45, **2004**.

MOTHÈ, C. G.: MILFONT JR. **Aplicações de LCC (líquido da castanha de caju)**. Revista de Química Industrial, n. 695, pg 15-19, **1994**.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE. G.; **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 732-741, **2009**

NGO, H. L.; FOGLIA, T. A. **Synthesis of Long Chain Unsaturated- α,ω -Dicarboxylic Acids from Renewable Material via Olefin Metathesis**. J. Amer. Oil Chem. Soc, **2007**, 84: 777-784.

ORAZIO A. A., GIUSEPPE M., PAOLINO F., SELMA E. M., GIUSEPPE V.; **Synthesis and characterization of novel cardanol based fulleropyrrolidines**. ARKIVOC, (viii) 69-84, **2009**.

PARDAL, F.,; SALHI,S.; ROUSSEAU, B.; TESSIER, W.; CALUDE, S.; FRADET, A. **Unsaturade Polyamides from Bio-Based Z-octadec-9-enedioc Acid**. Macromolecular Chemistry and Physics. **2008**, 209, 64-74.

- PARAMSHIVAPPA, R.; KUMAR, P.; ***Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (Anacardium occidentale L.) nut shell liquid.*** J. Agric. Food Chem., 49,2548-2551. **2001**
- PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. ***Purification of Laboratory Chemicals***, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- RABELO, I. D. *Dissertação de Mestrado*. Centro Federal de Educação do Estado do Paraná, **2001**.
- RÍO, I.; KOTEN, G.; ***Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Catalyzed by a Ru (II)-Vinylidene Complex***, Tetrahedron Letters, 40, **1999**, 1401-1404.
- RYBAK, A.; MEIER, M. A. R. ***Cross-metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: renewable raw materials for chemistry industry.*** Green Chemistry, **2007**, 9:1356-1361.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. C.; MORRIL; T. C. ***Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos***. 5ª ed. Guanabara Koogan. 1994.
- SZPIZ, R. R. et al. ***Transesterificação de Óleos Vegetais para Fins de Combustíveis***. Boletim de Pesquisa n. 8, Embrapa, **1984**
- ULMAN, M.; BELDERRIAN, T. R.; GRUBBS, R. H. ***A Series of Ruthenium (II) Ester-Carbene Complexes as Olefin Metathesis Initiators: Metathesis of Acrylates***. Tetrahedron Letters, Elsevier Science Ltd, 41, **2000**, 4689-4693.
- VIEIRA T.M.F.S., *Dissertação: Estabilidade Oxidativa de óleos vegetais refinados: Efeito do Aquecimento por Microondas*. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP, SP, **1998**.

YING-CEN G.; GIUSEPPE M.; ELEONORA M.; ***An efficient route to biscardanol derivatives and cardanol-based porphyrins via olefin metathesis.*** Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 5383–5390

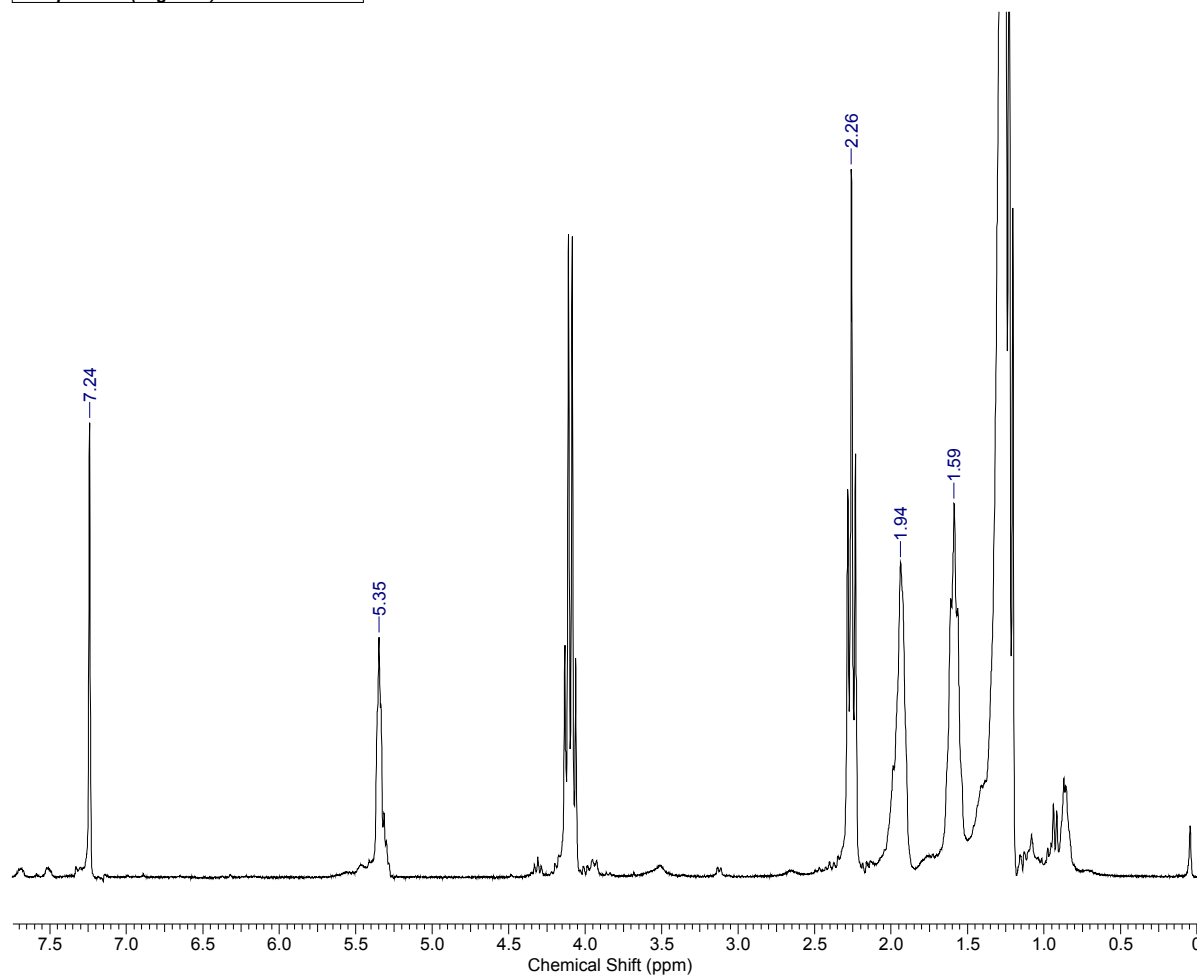
WEISS, E. A. CASTOR.; ***Oilseed Crops.*** London, Logman, 1983.

anexos

ANEXOS

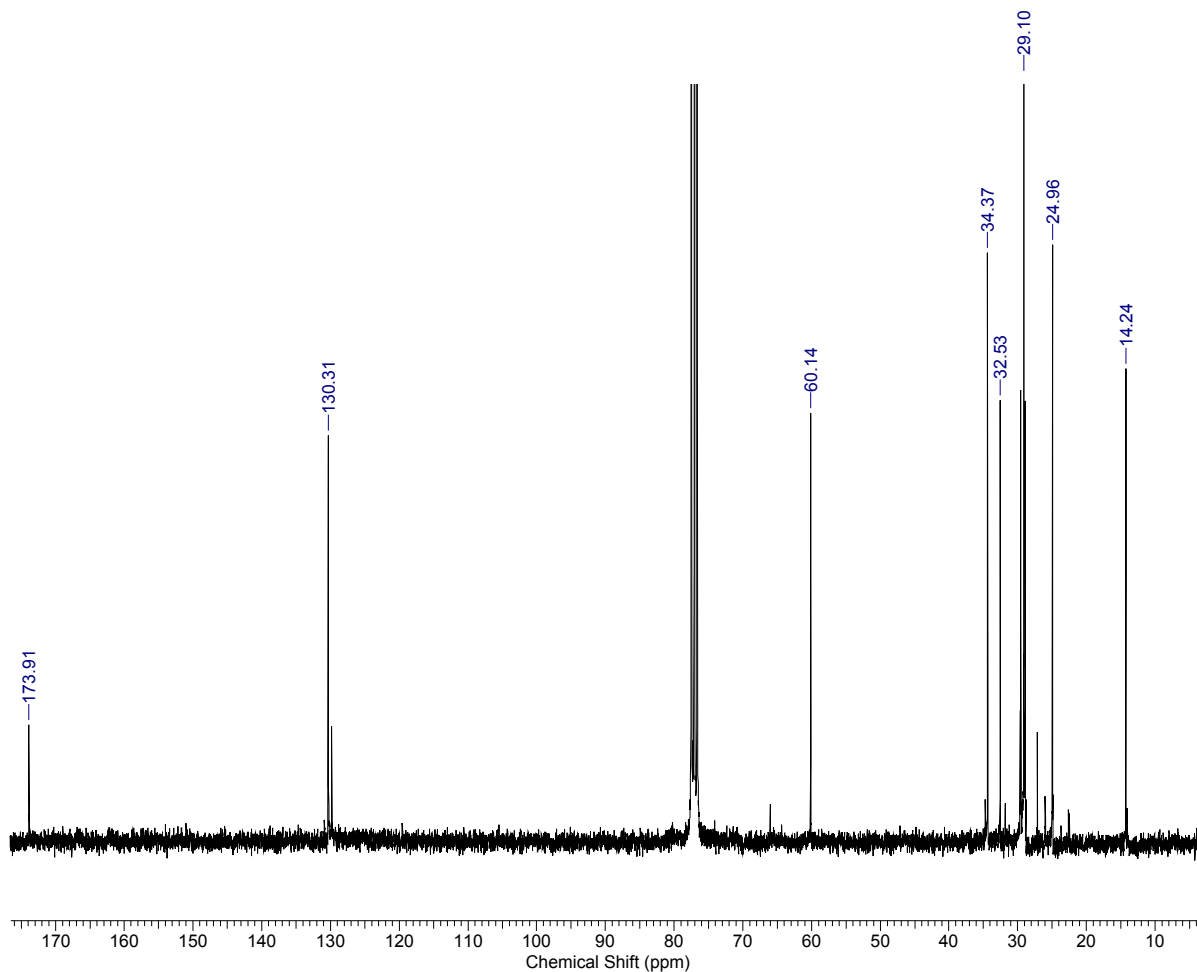
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO 1,18-octadec-9-enodioato de etila

Acquisition Time (sec)	7.0255	Date	25 Aug 2009 08:17:26		
File Name	C:\Users\HP\Documents\hma - mestrado\hma reações\fid\HMA-011-15_001001r				
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Original Points Count	32768	Points Count	65536	Pulse Sequence	zg
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	4664.18
Temperature (degree C)	27.000				



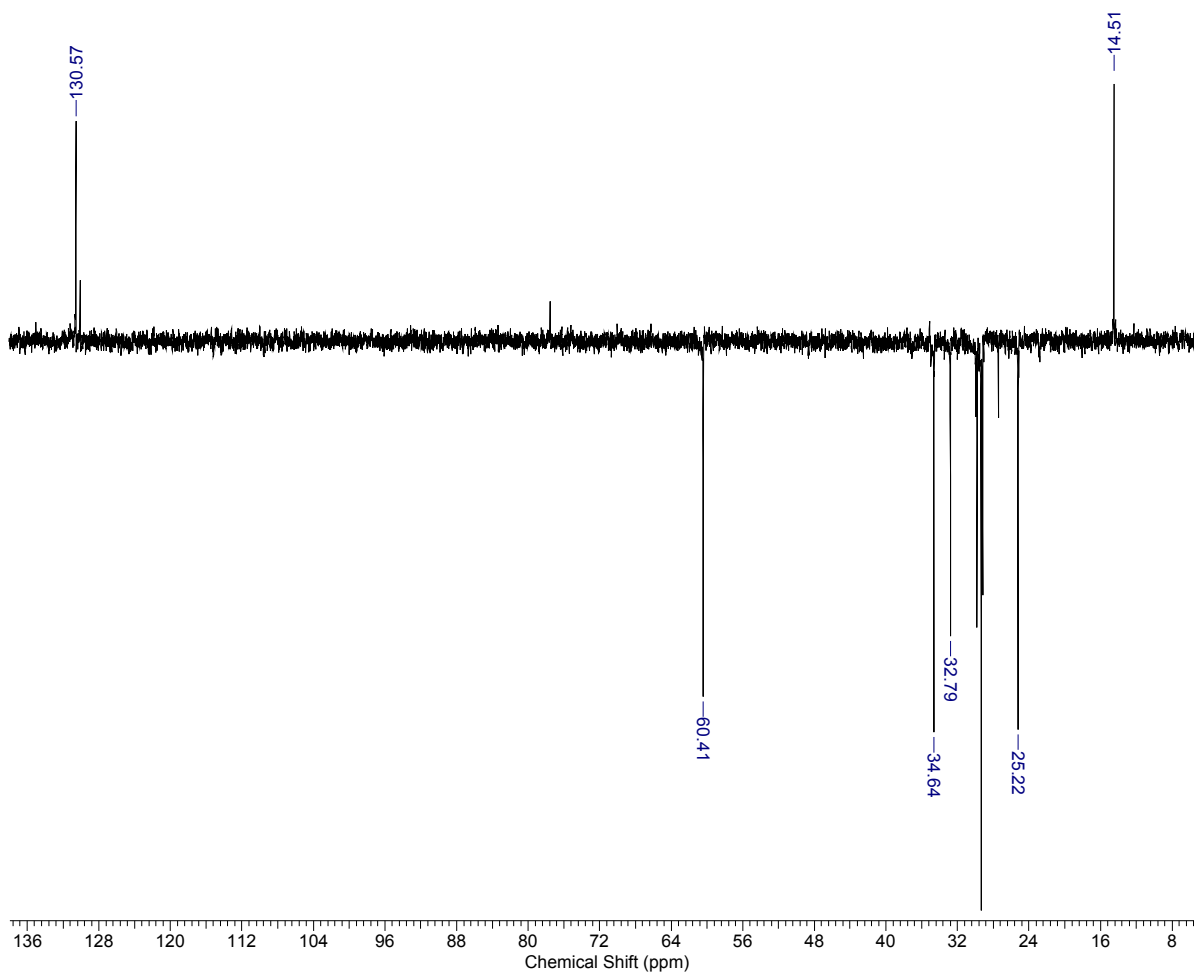
Dado Espectral de ¹H RMN do composto 1,18-octadec-9-enodioato de etila

Acquisition Time (sec)	0.8700	Date	27 Aug 2009 14:07:42		
File Name	C:\Users\HP\Documents\hma - mestrado\hma reações\fid\HMA-011-15_003001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	4814
Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de ¹³C RMN do composto 1,18-octadec-9-enodioato de etila

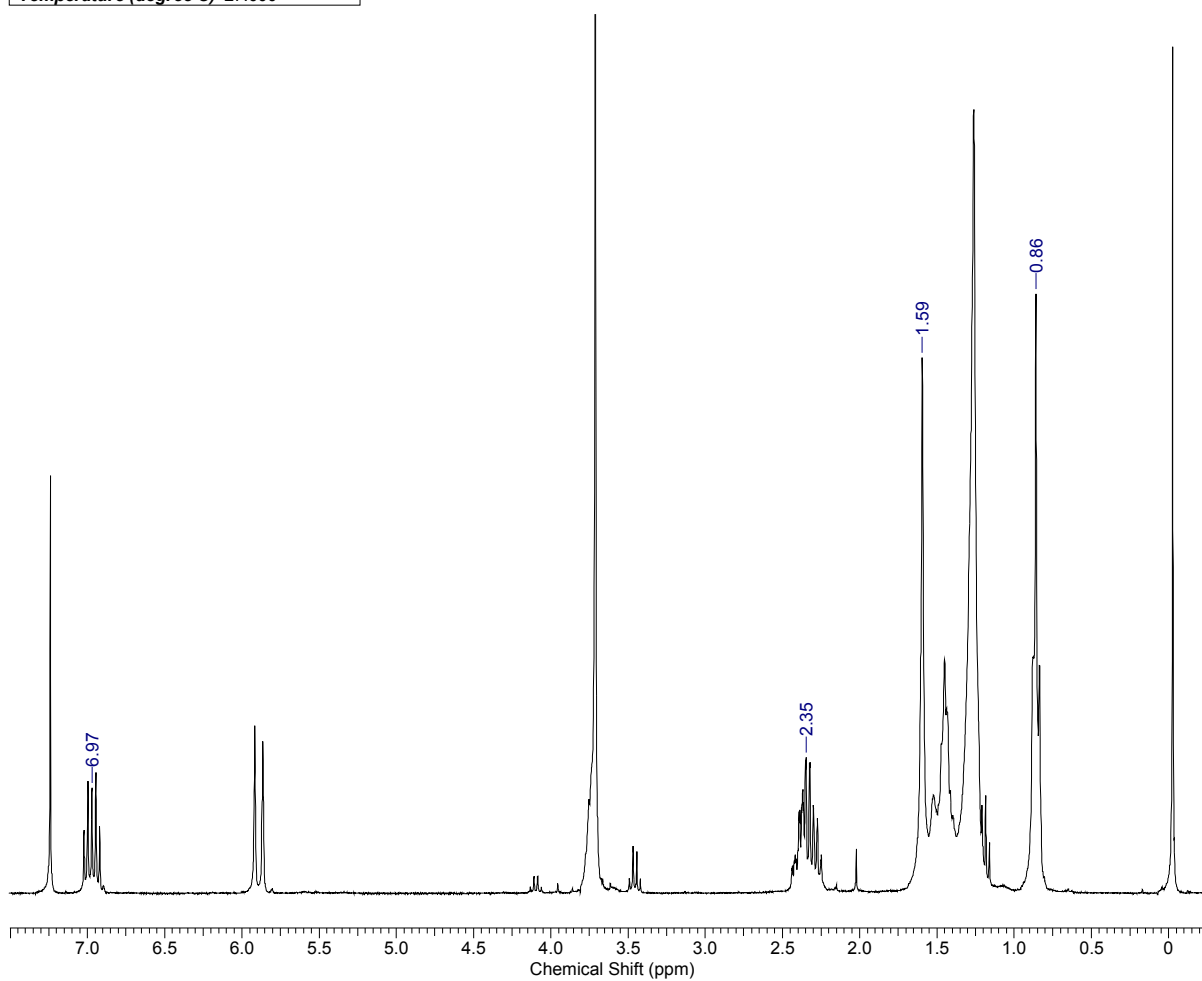
Acquisition Time (sec)	1.7400	Date	27 Aug 2009 12:41:36		
File Name	C:\Users\HP\Documents\hma - mestrado\hma reações\fid\HMA-011-15_002001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	1000
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de DEPT ¹³C RMN do composto 1,18-octadec-9-enodioato de etila

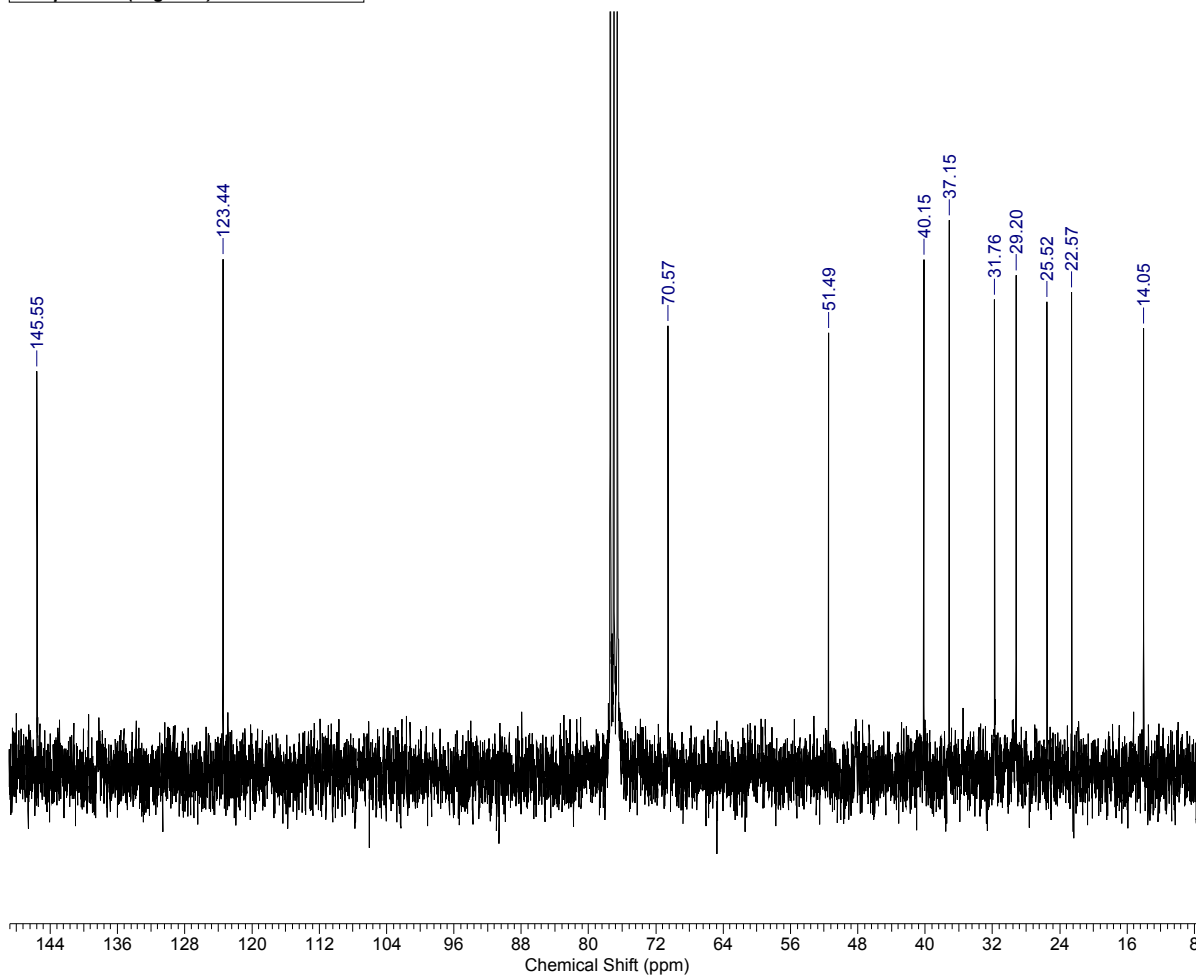
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 13-50

Acquisition Time (sec)	7.0255	Date	31 May 2010 14:08:02		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\m\espectros todos\HMA-013-50_001001r				
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Original Points Count	32768	Points Count	65536	Pulse Sequence	zg
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	4664.18
Temperature (degree C)	27.000				



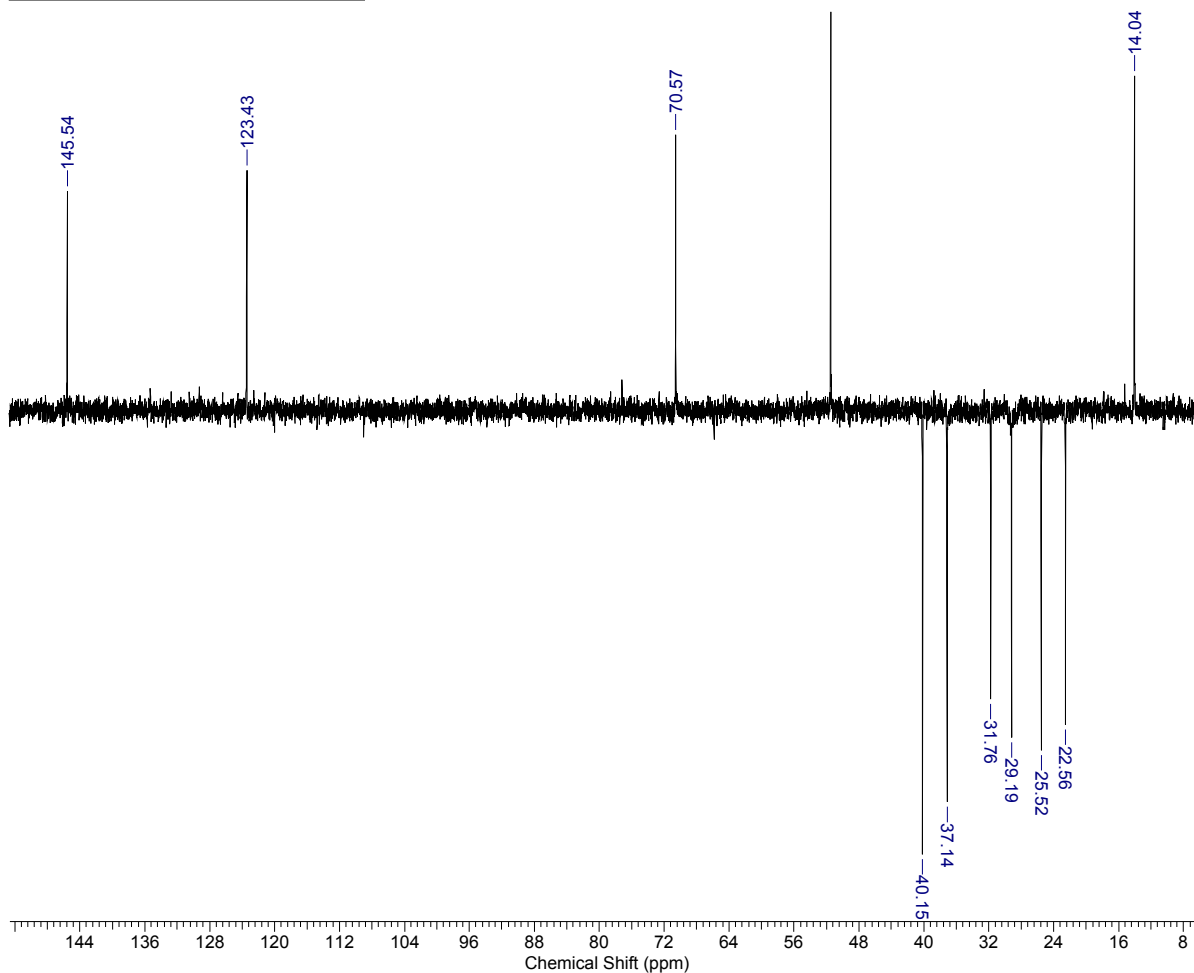
Dado Espectral de ¹H RMN do composto HMA 13-50

Acquisition Time (sec)	0.8700	Date	14 Jun 2010 07:16:28	
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA-013-50_003001r			
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients 1984
Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz) 18832.39	
Temperature (degree C)	27.000			



Dado Espectral de ¹³C RMN do composto HMA 13-50

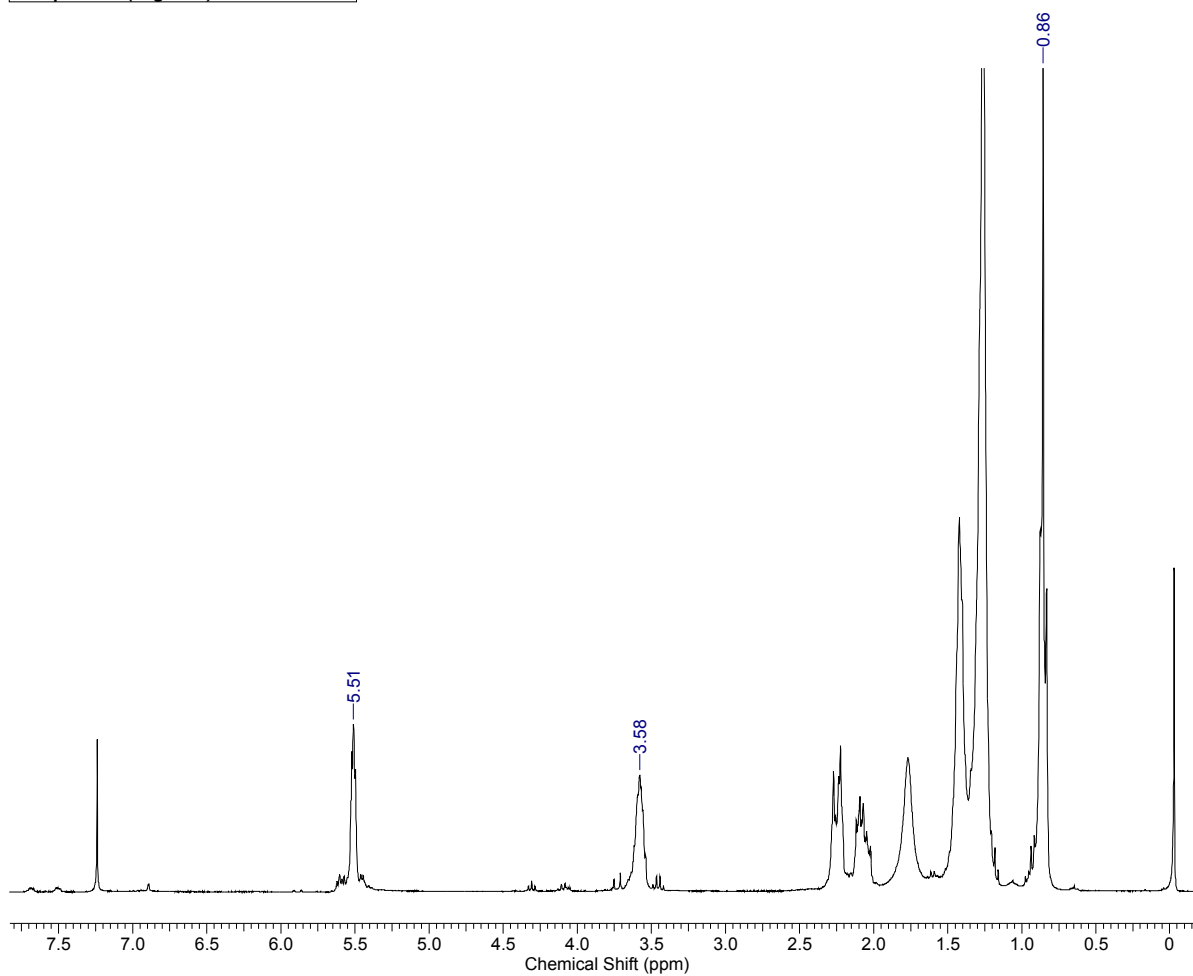
Acquisition Time (sec)	1.7400	Date	10 Jun 2010 06:35:54		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\m\espectros todos\HMA-013-50_002001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	5120
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de DEPT ^{13}C RMN do composto HMA 13-50

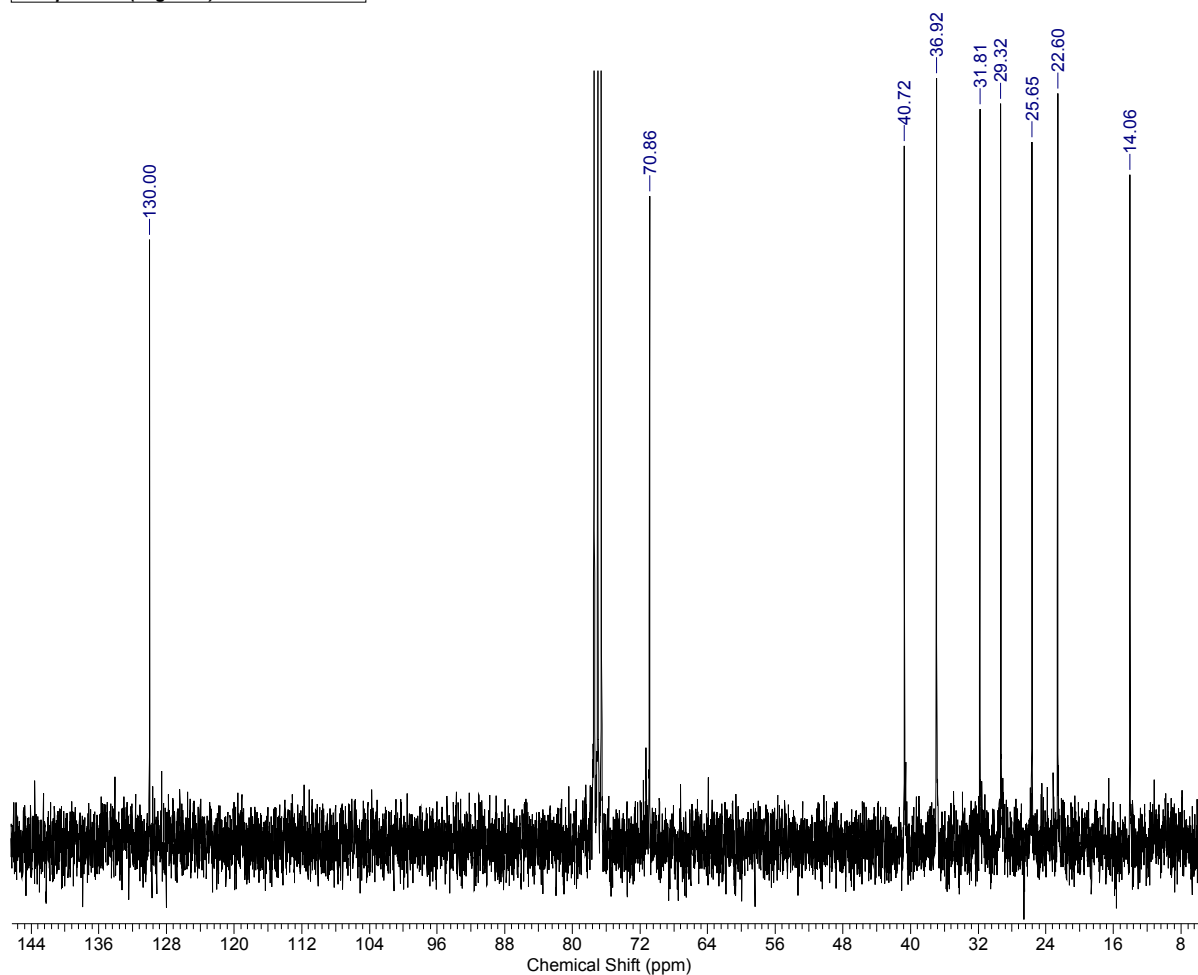
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 13-70

Acquisition Time (sec)	7.0255	Date	31 May 2010 14:01:28		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\m\espectros todos\HMA-013-70_001001r				
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Original Points Count	32768	Points Count	65536	Pulse Sequence	zg
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	4664.18
Temperature (degree C)	27.000				



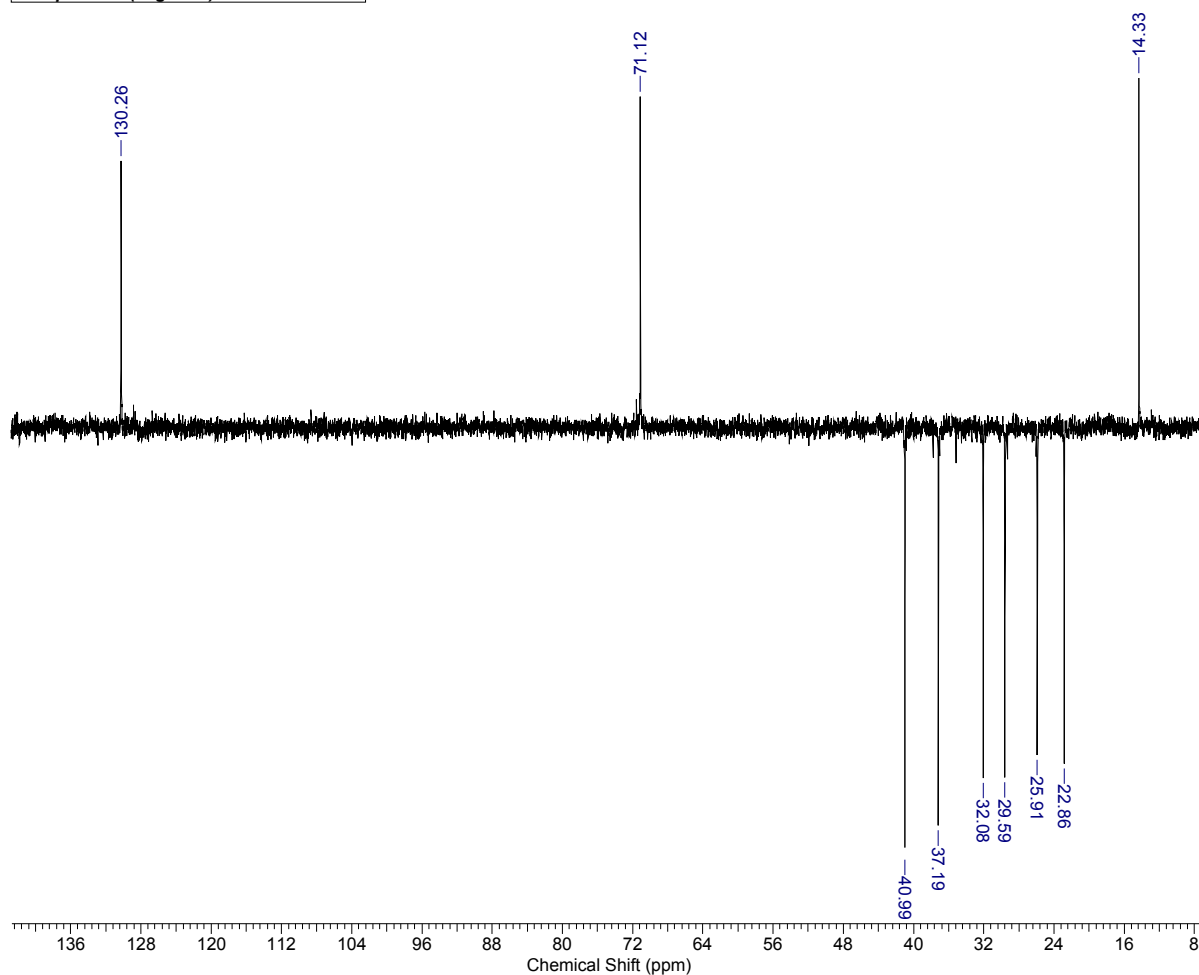
Dado Espectral de ¹H RMN do composto HMA 13-70

Acquisition Time (sec)	0.8700	Date	08 Jun 2010 14:07:10	
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA-013-70_003001r			
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients 1116
Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz) 18832.39	
Temperature (degree C)	27.000			



Dado Espectral de ¹³C RMN do composto HMA 13-70

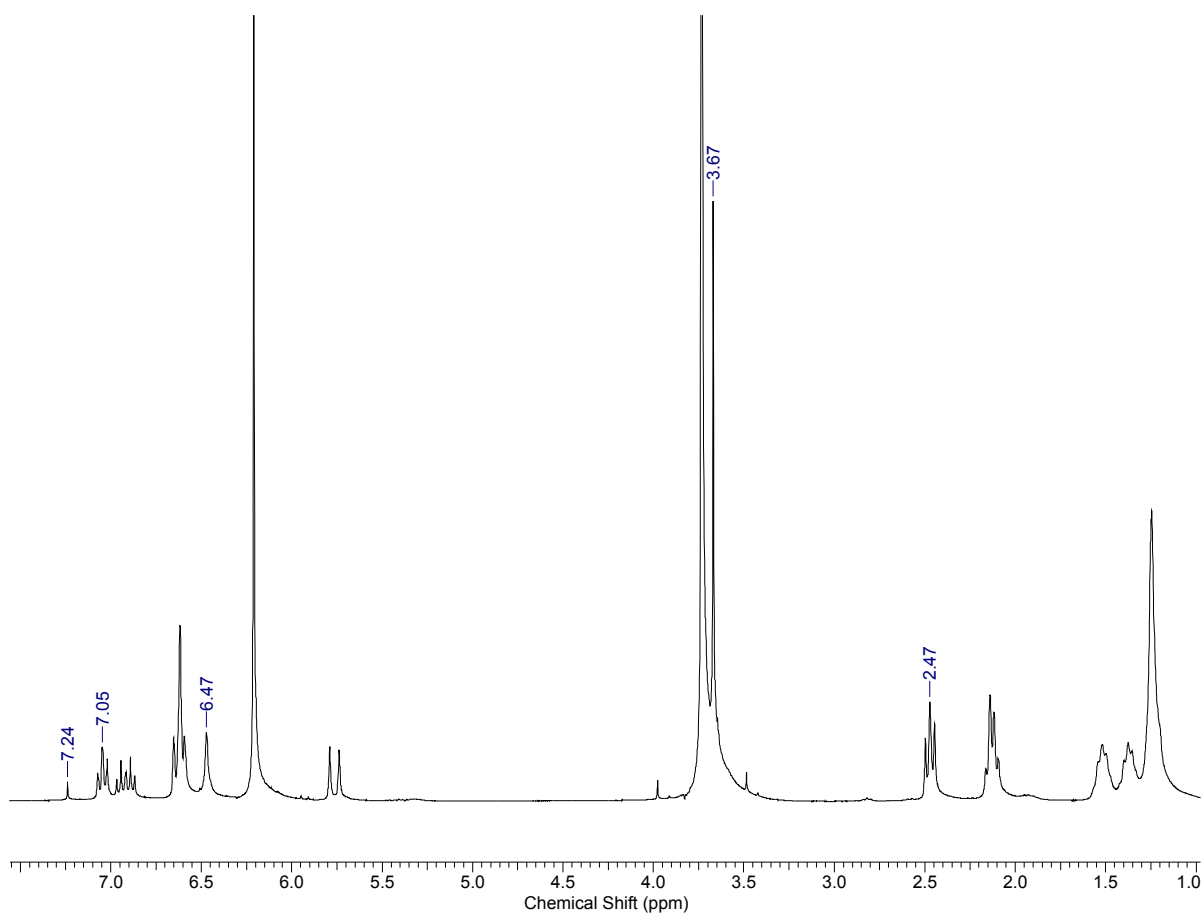
Acquisition Time (sec)	1.7400	Date	08 Jun 2010 14:01:28		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA-013-70_002001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	500
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de DEPT ^{13}C RMN do composto HMA 13-70

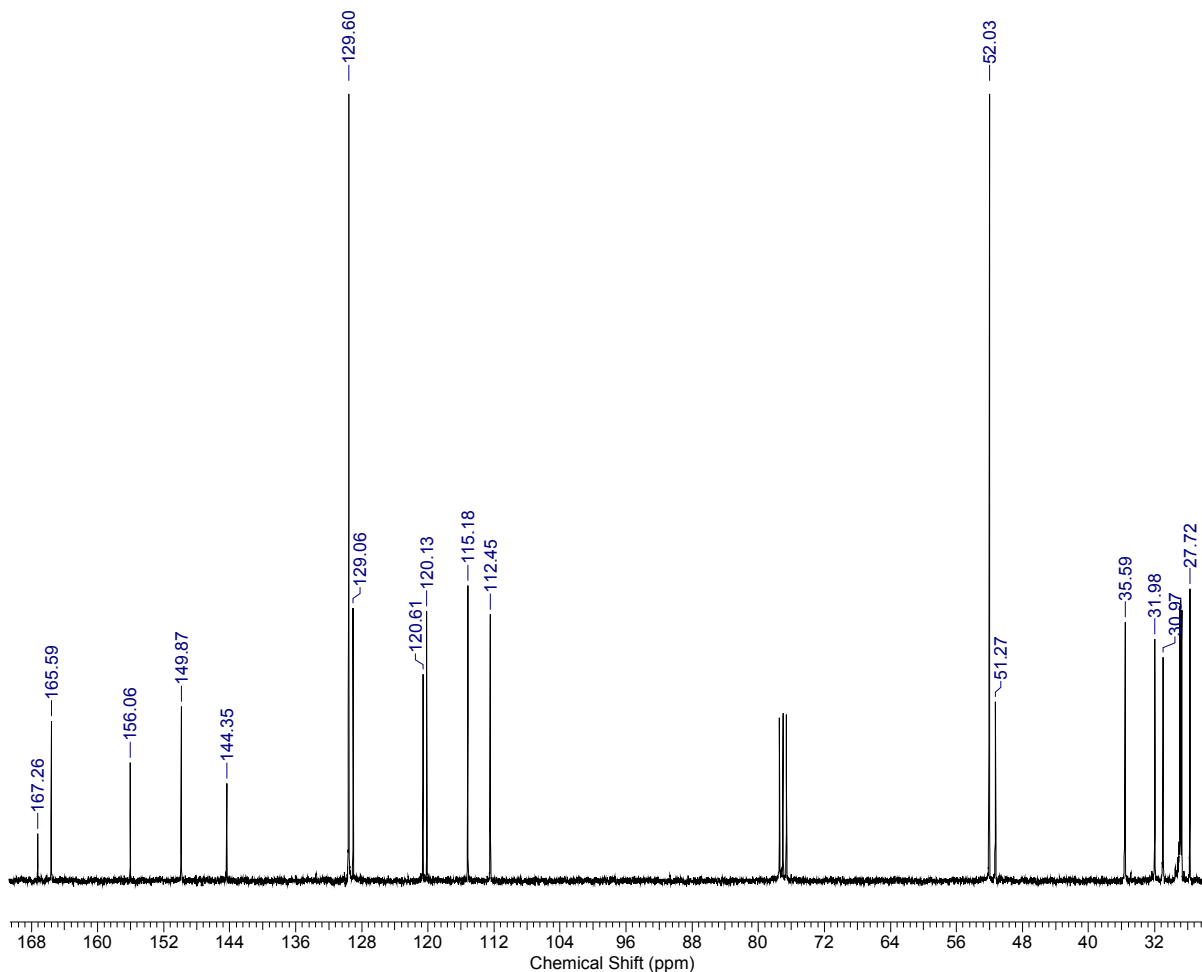
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 14-50

Acquisition Time (sec)	7.0255	Date	08 Jun 2010 10:21:08	
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\m\espectros todos\HMA014-50_001001r			
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	1H	Number of Transients 8
Original Points Count	32768	Points Count	65536	Pulse Sequence zg
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz)	4664.18
Temperature (degree C)	27.000			



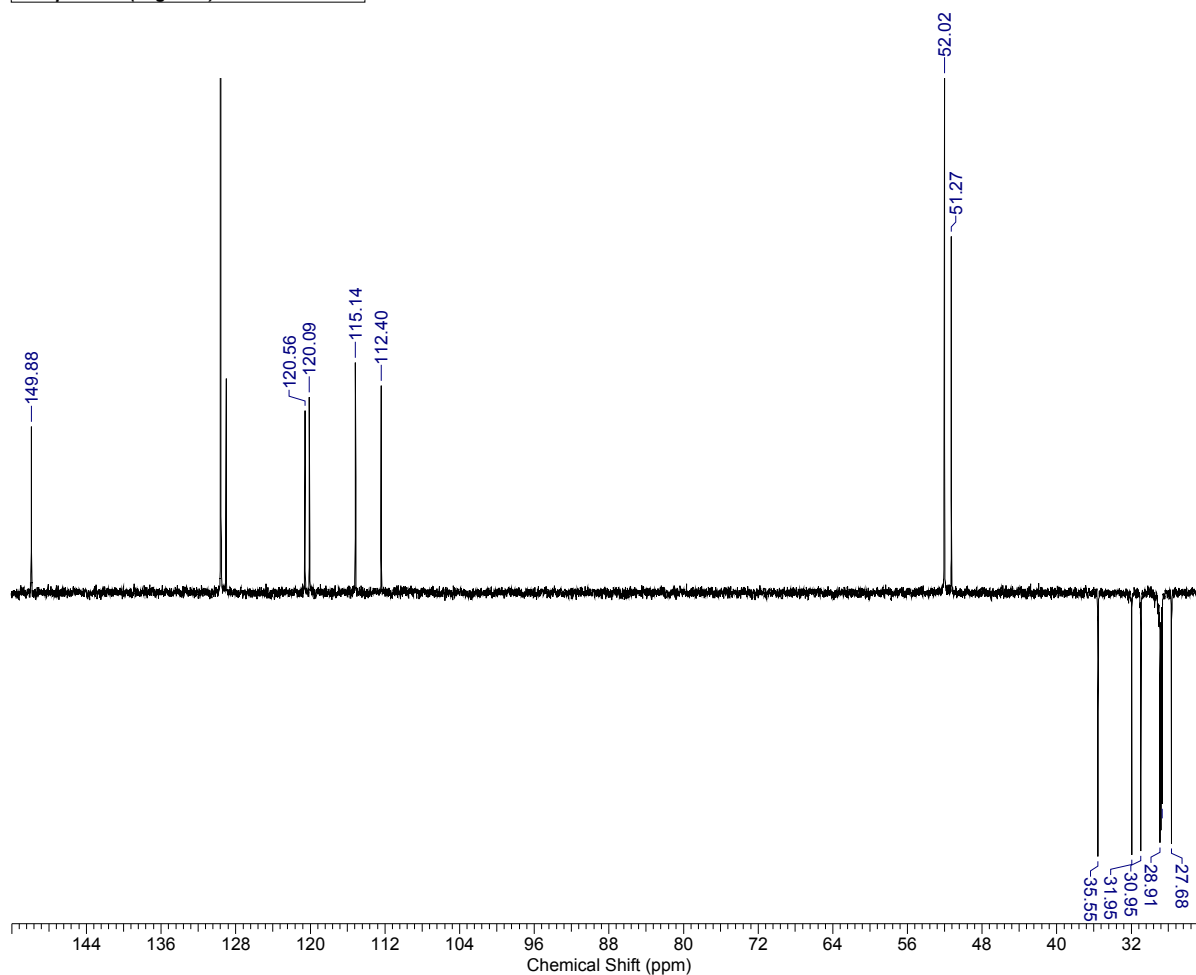
Dado Espectral de ^1H RMN do composto HMA 14-50

Acquisition Time (sec)	0.8700	Date	10 Jun 2010 14:21:36		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\m\espectros todos\HMA014-50_003001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	1273
Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de ¹³C RMN do composto HMA 14-50

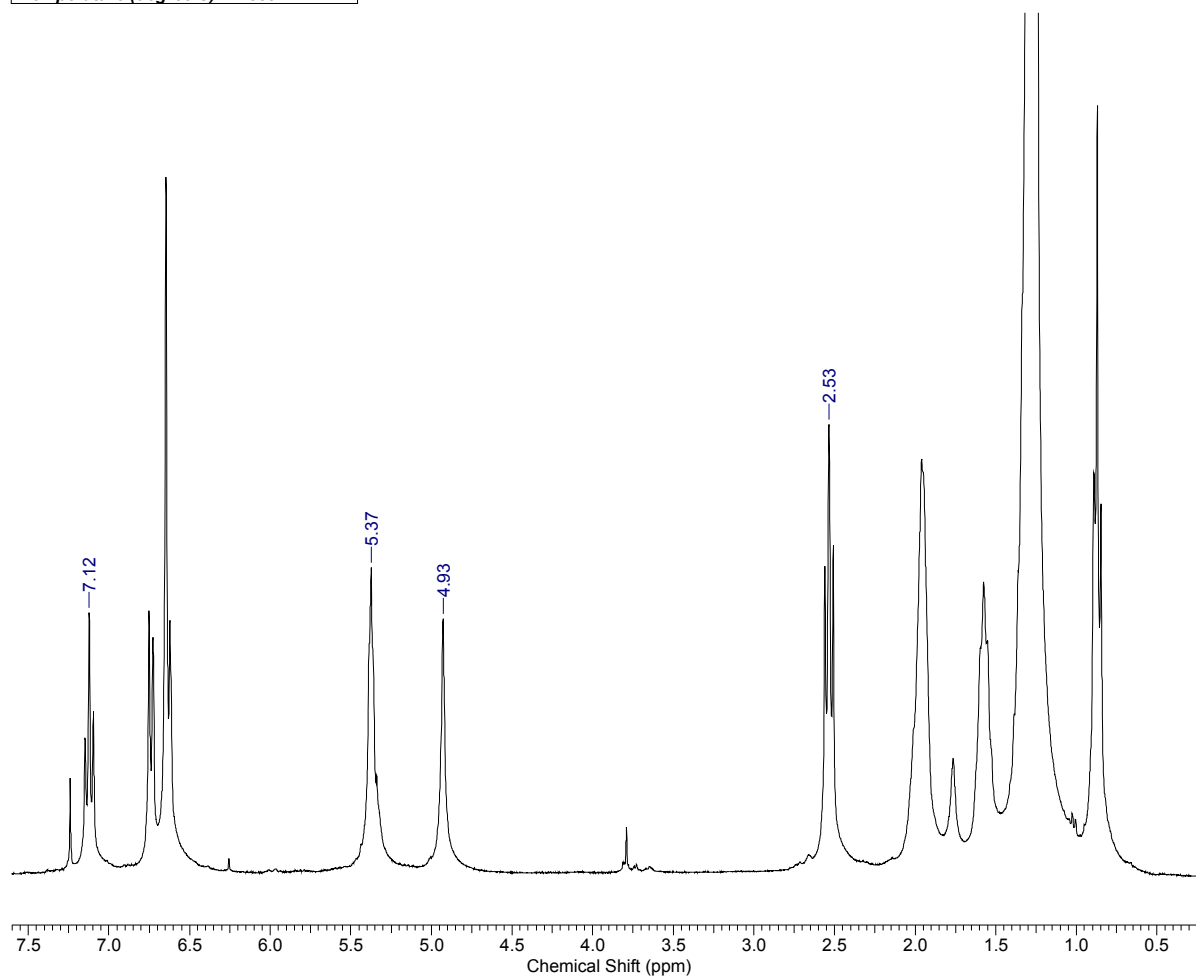
Acquisition Time (sec)	1.7400	Date	10 Jun 2010 14:20:46		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA014-50_002001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	200
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de DEPT ¹³C RMN do composto HMA 14-50

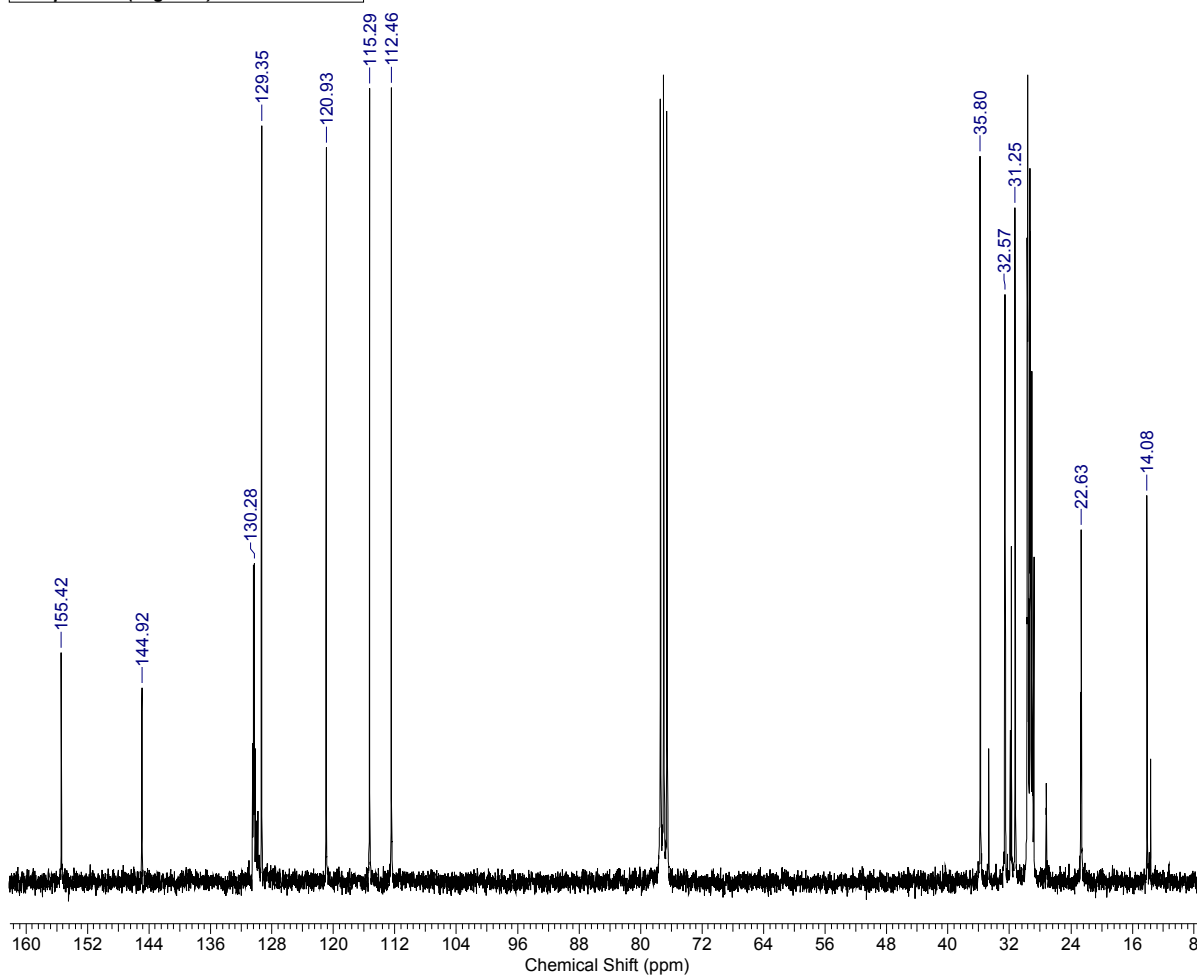
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 14-26

Acquisition Time (sec)	7.0255	Date	08 Jun 2010 10:26:22		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA014-26_001001r				
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Original Points Count	32768	Points Count	65536	Pulse Sequence	zg
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	4664.18
Temperature (degree C)	27.000				



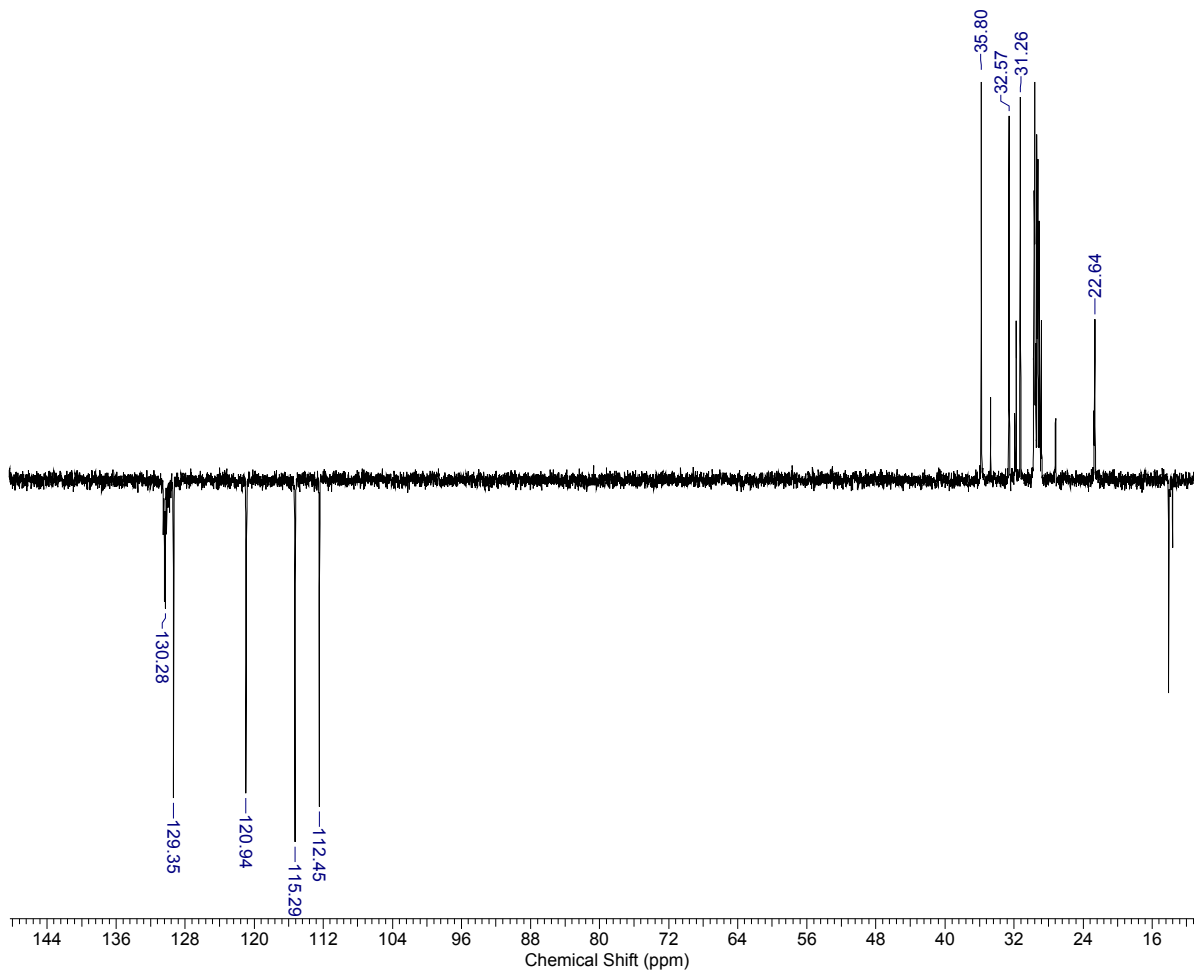
Dado Espectral de ¹H RMN do composto HMA 14-26

Acquisition Time (sec)	0.8700	Date	08 Jun 2010 12:28:44		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA014-26 003001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	3488
Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-D	Sweep Width (Hz)			18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de ^{13}C RMN do composto HMA 14-26

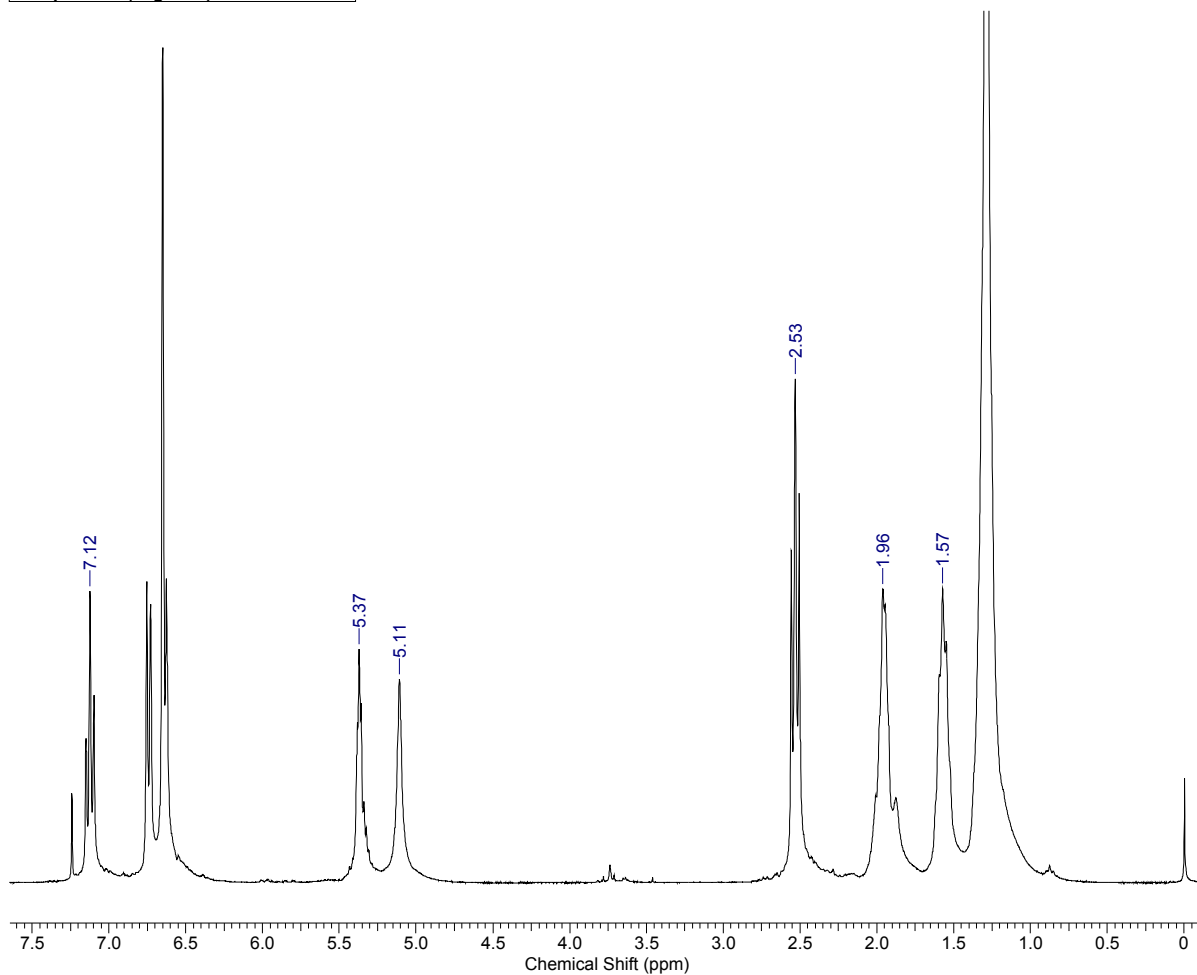
Acquisition Time (sec)	1.7400	Date	08 Jun 2010 12:27:32		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\mlespectros todos\HMA014-26 002001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	900
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de DEPT ¹³C RMN do composto HMA 14-26

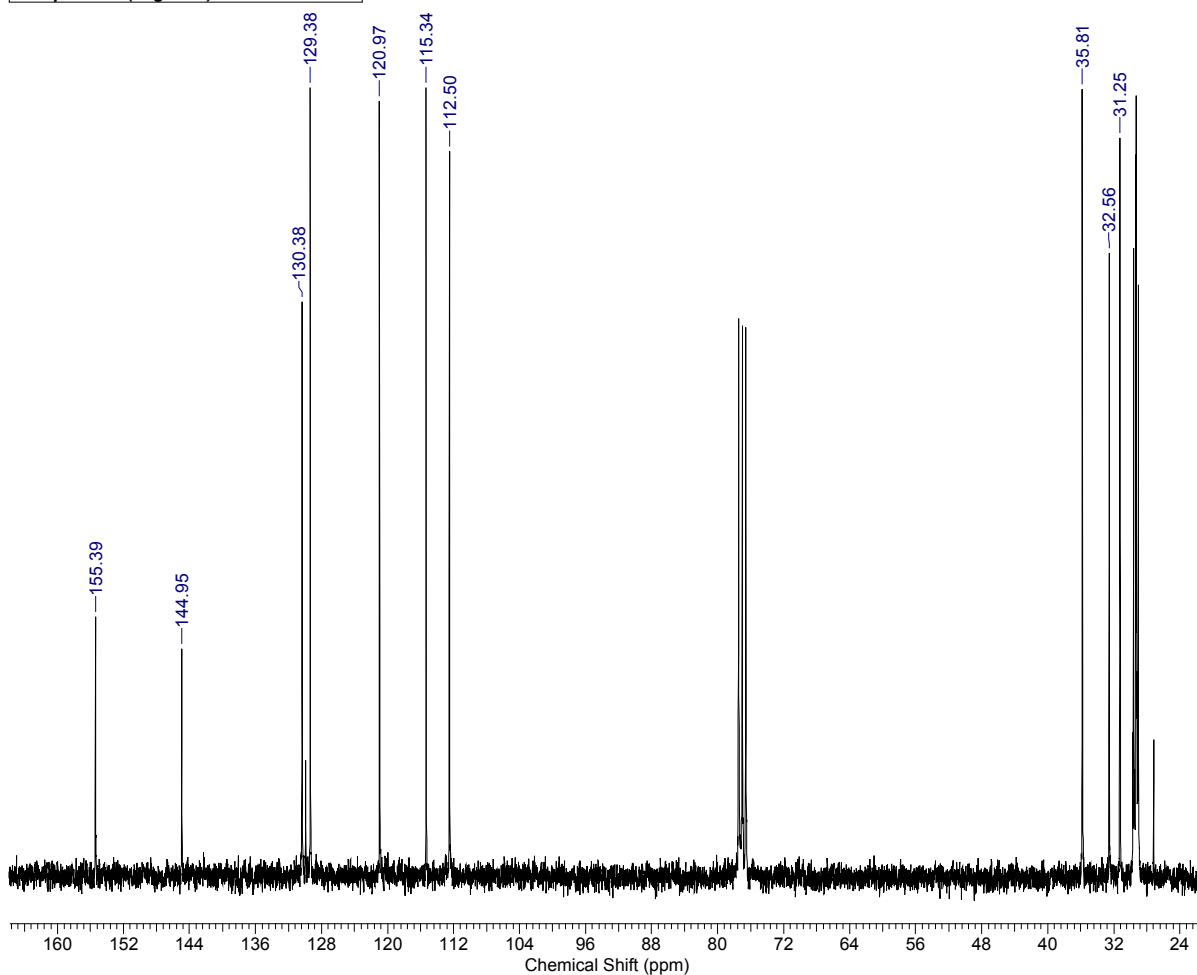
DADOS ESPECTRAIS DO COMPOSTO HMA 14-65

Acquisition Time (sec)	7.0255	Date	08 Jun 2010 12:33:30		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\mlespectros todos\HMA014-65_001001r				
Frequency (MHz)	300.13	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Original Points Count	32768	Points Count	65536	Pulse Sequence	zg
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	4664.18
Temperature (degree C)	27.000				



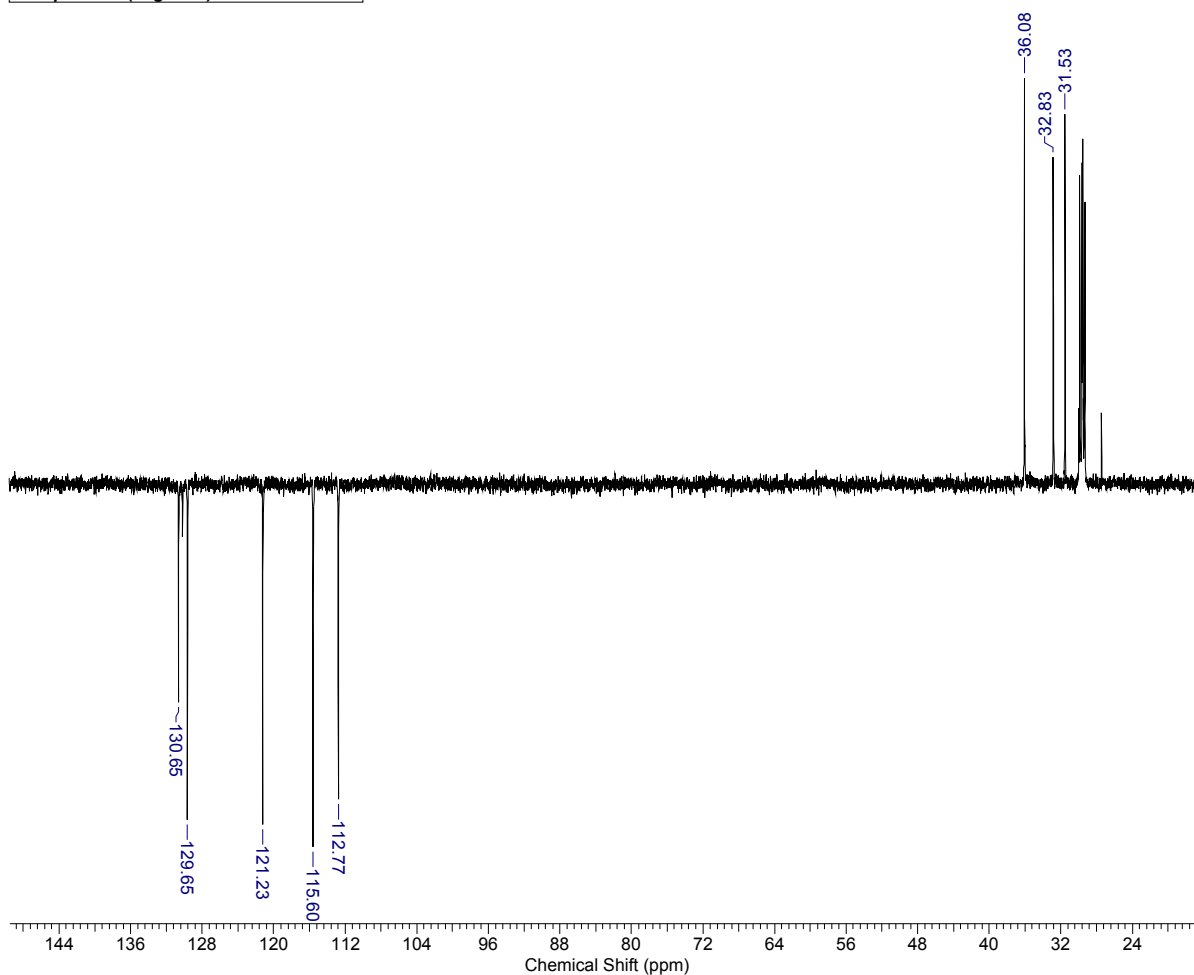
Dado Espectral de ^1H RMN do composto HMA 14-26

Acquisition Time (sec)	0.8700	Date	08 Jun 2010 13:11:08		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\m\espectros todos\HMA014-65 003001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	954
Original Points Count	16384	Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-D		Sweep Width (Hz)		18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de ^{13}C RMN do composto HMA 14-26

Acquisition Time (sec)	1.7400	Date	08 Jun 2010 13:09:32		
File Name	C:\Users\HP\Desktop\mest domin\miespectros todos\HMA014-65 002001r				
Frequency (MHz)	75.47	Nucleus	13C	Number of Transients	300
Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	dept135
Solvent	CHLOROFORM-D			Sweep Width (Hz)	18832.39
Temperature (degree C)	27.000				



Dado Espectral de DEPT ^{13}C RMN do composto HMA 14-26

Este projeto de pesquisa recebeu apoio financeiro da:

