

OXIDAÇÃO REGIOSSELETIVA DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS EMPREGANDO ÓXIDO DE NIÓBIO (V).

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi^{1,3} (PG)*, Leonardo Santos de Barros¹ (PG), Júlio Eduardo Paiva Sena-Maia¹ (PG), Romulo Correia Ferreira¹ (PG), Ari Miranda da Silva^{1,4} (PQ), Aurélio Baird Buarque Ferreira¹ (PQ), José Carlos Netto-Ferreira^{1,2} (PQ), Darí Cesarín-Sobrinho¹ (PQ).

*paraguassu@ufrj.br

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRJ – Rodovia BR-465, Km 07 – Seropédica, RJ – CEP: 23890-000 - Brasil.

²Divisão de Metrologia Química, LAMOC, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, INMETRO – Av. N. Sra. das Graças, 50 – Duque de Caxias, RJ – CEP: 25250-020 - Brasil.

³Instituto Federal Fluminense - IFF, Coordenação de química, Campus: Campos-Centro. Rua Dr. Siqueira, 273 - Parque Dom Bosco - Campos dos Goytacazes, RJ - CEP. 28030-130 - Brasil.

⁴Instituto de Pesquisas em produtos Naturais, Centro de Ciências da Saúde, UFRJ, 21944-970, Rio de Janeiro, RJ.

Palavras Chave: Óxido de nióbio, catálise ácida, ácido de Brønsted, oxidação regiosseletiva, linoleato de metila.

Abstract

Regioselective oxidation of unsaturated fatty acid methyl esters (FAME) employing niobium oxide (V).

A study of the oxidation of unsaturated fatty acid methyl esters by H₂O₂ using catalysts based on niobium oxide (V).

Introdução

A conversão de alcenos a aldeídos exige catalisadores capazes de controlar o potencial oxidante do meio. Alguns óxidos metálicos¹ têm sido investigados neste controle por serem capazes de fornecer o ambiente ácido requerido e por sua especificidade de interação com os sítios de reação. O Nb₂O₅, dependendo da sua forma de ativação, pode variar sua área superficial bem como sua acidez, apresentando um variado polimorfismo. Apresenta dois tipos de sítios ácidos (Brønsted e Lewis), que podem ser empregados de acordo com o tipo de catálise desejado².

Sendo assim decidiu-se estudar a reação de oxidação de ésteres metálicos de ácidos graxos insaturados por peróxido de hidrogênio empregando diferentes catalisadores baseados em óxido de nióbio (V).

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em reatores fechados a uma temperatura de 80°C com controle de variação de ± 0,1°C e agitação constante. Os diversos óxidos foram utilizados como agente ácido na seguinte proporção: 50 mg de catalisador, 10 mL de éster, 200 mL de ACN e 40 mL de H₂O₂. As reações foram feitas em triplicata e alíquotas foram tomadas de 20 em 20 minutos, até 200 min, para a construção das curvas cinéticas (Figuras 1 e 2).

Tempo/Rend. %	Oleato	Linoleato	Linolenato
15 min	-	10	5
60 min	-	65	45

Tabela 1: Rendimento de oxidação dos ésteres: oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila, nos tempos de 15 e 60 minutos, para obtenção do 9-oxononanoato de metila. (exibida em %).

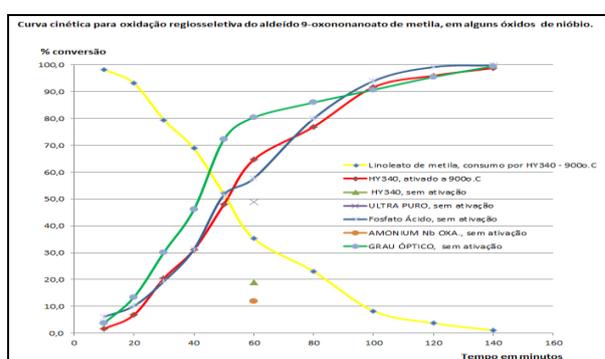


Figura 1 Curva para a cinética de formação do aldeído 9-oxononanoato de metila a partir do linoleato de metila, empregando diversos óxidos de nióbio.

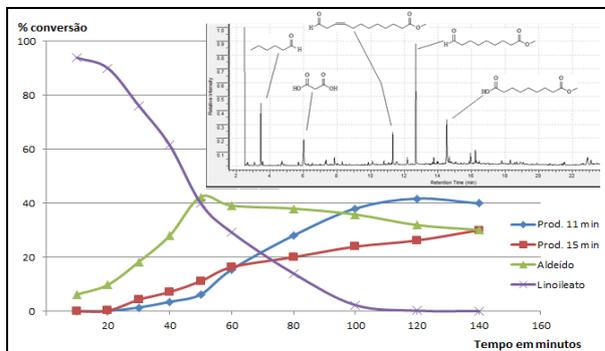


Figura 2 Curva para a cinética de formação do aldeído a partir do linoleato de metila em competição com formação de subprodutos e decomposição do aldeído, em óxidos de nióbio-fosfato ácido.

Conclusões

A reação de oxidação das olefinas linoleato de metila e linolenato de metila, que apresentam um carbono metilênico separando os sistemas π, empregando peróxido de hidrogênio e catalisada por diversos óxidos de nióbio forneceu regiosseletivamente o aldeído 9-oxononanoato de metila; já o oleato de metila, que não apresenta esta característica estrutural, mostrou-se inativo frente à reação de oxidação.

Agradecimentos

IFF, CAPES, CNPq, FAPERJ, INMETRO e UFRJ.

¹Bernholc, J.; Horsley, J. A.; Murrell, L. L.; Sherman, L. G. e Soled, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1526.

²Nowak, I e Ziolk, M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.