

EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM O SISTEMA CATALÍTICO  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$  EM  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 

Maritana Farias\*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, Campus Pelotas, Praça Vinte de Setembro, 455, 96015-360 Pelotas - RS, Brasil

Márcia Martinelli

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 10/11/11; aceito em 13/3/12; publicado na web em 26/6/12

EPOXIDATION OF SOYBEAN OIL WITH  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$  CATALYTIC SYSTEM IN  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ . Epoxidation of soybean oil was investigated using 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  ionic liquid as biphasic medium with molybdenum(VI) acetylacetonate complex and *tert*-butyl hydroperoxide TBHP as oxidizing agent. Reaction conditions were molar ratio TBHP:number of double bonds of oil:catalyst of 100:100:1, reaction temperature of 60 °C and reaction time between 2 and 24 h. The proposed system showed catalytic activity for epoxidation reactions under tested conditions. Reuse of ionic liquid/catalyst system for epoxidation reactions was also investigated. Evaluation of epoxidation observed in this catalytic system was done by quantitative  $^1\text{H}$  NMR data.

Keywords: soybean oil; epoxidation; ionic liquids.

## INTRODUÇÃO

A modificação química dos óleos vegetais é uma rota importante para obter produtos industriais usando matéria-prima de origem renovável. Uma reação importante para a indústria oleoquímica é a epoxidação, que ocorre nas posições insaturadas presentes nas moléculas dos triglicerídeos dos óleos vegetais, sendo os produtos formados substratos mais reativos. Os óleos vegetais epoxidados são considerados intermediários promissores para uma ampla variedade de aplicações, tais como espumas poliuretanas, por abertura de anéis oxirânicos e geração de polióis;<sup>1</sup> detergentes sintéticos;<sup>2</sup> revestimentos;<sup>3</sup> tintas<sup>4</sup> e lubrificantes.<sup>5</sup> Os métodos clássicos para a epoxidação de óleos vegetais utilizam processos catalíticos que geram muitos resíduos, corrosão nos equipamentos e necessitam grandes volumes de reagentes.<sup>6</sup> Uma das alternativas, em substituição aos catalisadores clássicos utilizados nas reações de epoxidação de óleos vegetais, é o uso direto de complexos metálicos na catálise homogênea<sup>7</sup> ou o uso destes imobilizados em suportes sólidos na catálise heterogênea.<sup>8</sup> A heterogeneização de catalisadores homogêneos é uma área interessante do ponto de vista industrial, pois tem a vantagem da fácil separação e do reaproveitamento do catalisador. O sistema catalítico homogêneo *bis*(acetilacetato)-dioxomolibdênio (VI) na presença de hidroperóxido de *tert*-butila como agente oxidante,  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$ , já foi testado em nosso laboratório para a epoxidação do óleo de soja, obtendo-se, em 2 h de reação sob refluxo de tolueno, uma seletividade de 77,2% para produtos epoxidados.<sup>9</sup> Também foi obtido um catalisador heterogêneo pela imobilização direta do complexo  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  na argila montmorilonita K10.<sup>10</sup> Este catalisador foi testado nas reações de epoxidação dos óleos de soja e mamona, usando TBHP como oxidante. Após o primeiro uso, o catalisador imobilizado mostrou um aumento de atividade e, também, estabilidade catalítica nos experimentos de reciclo. Tanto os métodos de catálise homogênea quanto heterogênea sinalizam um grande progresso tecnológico para a epoxidação de óleos, mesmo assim, utilizam solventes orgânicos voláteis e muitas vezes perigosos. Portanto, nos últimos anos, a

substituição de solventes orgânicos clássicos por líquidos iônicos em sistemas bifásicos, tem atraído muita atenção. Líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como líquidos que apresentam estrutura iônico-covalente; foram inicialmente desenvolvidos como solventes para aplicações eletroquímicas. Estes materiais, principalmente os derivados da associação do cátion 1,3-imidazólio e ânions fracamente coordenantes (Figura 1), possuem propriedades atrativas.<sup>11</sup> Os líquidos iônicos possuem elevada densidade, o que facilita a separação entre os produtos e a solução catalítica e alta polaridade, que os qualifica como solventes para complexos de metais de transição.<sup>11,12</sup> Além disso, são ecologicamente aceitáveis, pois possuem elevada estabilidade térmica e eletroquímica e baixa pressão de vapor.<sup>13</sup> Os líquidos iônicos à temperatura ambiente são considerados substituintes promissores e atrativos de solventes orgânicos voláteis e largamente procurados para o emprego na filosofia da Química Verde.<sup>14</sup>

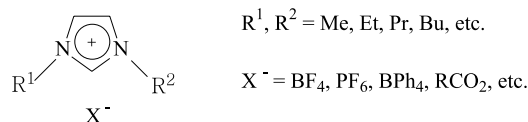


Figura 1. Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio

Na maioria dos casos, os líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio são solventes extremamente ordenados através de ligações de hidrogênio e têm sido empregados, com grande sucesso, como agentes de imobilização de catalisadores à base de metais de transição.<sup>12</sup> O uso de líquidos iônicos para imobilizar e reciclar catalisadores homogêneos tem sido uma das áreas mais produtivas de pesquisa dos LIs.<sup>15</sup> O estudo da imobilização de líquidos iônicos é importante devido à fácil separação, na quase totalidade os produtos são separados por simples decantação, e a fase iônica contendo o catalisador pode ser reutilizada para novas bateladas e, também, a pequena quantidade de líquido iônico usada.<sup>11,16</sup>

Existem muitos estudos referentes ao uso de líquidos iônicos com catalisadores metálicos nas reações de epoxidação de alquenos. Saladino e Owens<sup>17,18</sup> estudaram reações de epoxidação catalisadas por complexos de rênio em líquidos iônicos. Na epoxidação de

\*e-mail: maritana@pelotas.ifsul.edu.br

monoterpenos com catalisadores de rênio, usando peróxido de hidrogênio/ureia (UHP) com tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio [bmim][BF<sub>4</sub>] ou hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio [bmim][PF<sub>6</sub>] a 20 °C, foram obtidas altas conversões e rendimentos em epóxidos (> 98%).<sup>17</sup>

Complexos de manganês imobilizados em líquidos iônicos também foram usados como catalisadores para reações de epoxidação de alquenos, como o estireno<sup>19</sup> e o limoneno.<sup>20</sup> Recentemente, complexos de [Mn(III)-salen *N,N*-bis(salicilideno) etilenodiamina] foram investigados na epoxidação de alquenos não funcionalizados na presença de líquidos iônicos.<sup>21</sup>

Compostos de molibdênio(VI), que se destacam como bons catalisadores para reações de epoxidação, foram usados na presença de líquidos iônicos como solvente.<sup>22</sup> Compostos de Mo(VI) foram utilizados na epoxidação do ciclo-octeno com UHP em [bmim][PF<sub>6</sub>]. A conversão obtida em óxido de ciclo-octeno neste solvente foi > 90%, entretanto a reutilização destes sistemas catalíticos foi pequena, permitindo somente três ciclos efetivos.<sup>23</sup>

Reações de epoxidação catalisadas por Mo(VI) em [bmim][PF<sub>6</sub>] a 60 °C por 18 h, usando UHP como oxidante, apresentaram baixas conversões e rendimentos em epóxidos para substratos como o 1-octeno, *trans*-2-octeno e *trans*-4-octeno.<sup>24</sup>

Vários tipos de líquidos iônicos foram usados na epoxidação do ciclo-octeno com complexos de dioxomolibdênio(VI) e TBHP como oxidante.<sup>25</sup> Na epoxidação do *cis*-ciclo-octeno com TBHP, o melhor resultado foi obtido com o líquido iônico [bmim][PF<sub>6</sub>] como solvente na temperatura de 55 °C, fornecendo uma conversão de 91% em 24 h de reação.<sup>26</sup>

Cai e colaboradores<sup>27</sup> estudaram a epoxidação catalítica de uma mistura de oleato de metila e linoleato de metila em líquidos iônicos, usando como catalisador um complexo oxo-diperoxo de molibdênio(VI) MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2QOH (QOH = 8-quinilino) e NaHCO<sub>3</sub> como cocatalisador. Os melhores resultados para as conversões em epóxido do oleato de metila e linoleato de metila foram encontrados em tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio [hidemim][BF<sub>4</sub>]. Além disso, o LI contendo o catalisador de Mo(VI) foi facilmente reciclado pela lavagem com éter etílico e secagem, sendo reutilizado cinco vezes. A ligeira diminuição na conversão observada pode ser resultado de alguma lixiviação de [hidemim][BF<sub>4</sub>] em éter etílico durante a lavagem. A epoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) foi recentemente estudada usando ácido peracético gerado *in situ* na presença de líquido iônico funcionalizado com um ácido de Bronsted (grupo SO<sub>3</sub>H) como catalisador.<sup>28</sup> A conversão máxima obtida com este sistema catalítico foi de 84,40% em 1 h de reação. O catalisador foi reutilizado 4 vezes, com um decréscimo na conversão de 84,40 para 42,09%. A epoxidação de biodiesel catalisada por enzimas suportadas em líquidos iônicos também tem sido investigada. A epoxidação do oleato de metila por lipases apresentou a melhor conversão (89%) em oleato de metila epoxidado usando *Aspergillus niger* em [bmim][BF<sub>4</sub>] em 1 h de reação.<sup>29</sup>

Há um crescente interesse no uso de líquidos iônicos com catalisadores metálicos nas reações de epoxidação de alquenos, entretanto, não existe muita pesquisa referente ao uso de óleos vegetais como substrato. Como mencionado anteriormente, o sistema catalítico [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]/TBHP já se mostrou eficiente na epoxidação de óleos vegetais, usando-se tolueno como solvente.<sup>9,10</sup> Portanto, como continuidade à nossa pesquisa sobre epoxidação de óleos vegetais, neste trabalho investigou-se a reação de epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico em [bmim][PF<sub>6</sub>] e o reuso do mesmo, sendo que o sistema bifásico contém o complexo de Mo (VI) imobilizado no líquido iônico. O uso do sistema [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]/TBHP em tolueno para a epoxidação do óleo de soja não apresentou atividade catalítica para temperaturas inferiores a 80 °C.<sup>9</sup> Entretanto, na literatura, a

grande maioria dos trabalhos publicados, usando sistemas catalíticos similares em [bmim][PF<sub>6</sub>] para a epoxidação de alquenos, utiliza a temperatura de 60 °C.<sup>22-26</sup> Portanto, em nosso trabalho esta foi a temperatura inicialmente testada nas reações de epoxidação.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais

O líquido iônico [bmim][PF<sub>6</sub>] foi sintetizado e caracterizado no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,<sup>30</sup> e seco sob vácuo a 60 °C antes do uso. O complexo *bis*(acetilacetato)-dioxomolibdênio(VI) [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] foi adquirido da Aldrich. O hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP) anidro foi obtido através da extração com tolueno de uma solução aquosa de TBHP a 70% (Merck) e sua concentração foi determinada por <sup>1</sup>H-RMN. Foram usados hexano p.a. (Vetec), bissulfato de sódio p.a. (Vetec), sulfato de sódio anidro p.a. (F. Maia Ind. e Com. Ltda), clorofórmio p.a. e deuterado com 1% de tetrametilsilano (Merck) e fitas teste para determinação semiquantitativa de peróxido (Peroxide 100) Quantofix<sup>®</sup>. Amostra de óleo de soja degomado, doado pela empresa Oleoplan-RS foi usada como substrato para as reações de epoxidação.

### Equipamento

Os espectros de <sup>1</sup>H-RMN foram obtidos em um equipamento Varian, modelo Inova 300 MHz, utilizando-se como referência interna o tetrametilsilano (TMS). As amostras foram preparadas pesando-se 60 mg e solubilizando-as em 0,6 mL de CDCl<sub>3</sub>. Os valores dos tempos de relaxação (T1) obtidos para os hidrogênios empregados nas médias foram iguais ou menores que 2,0 s. Utilizou-se um pulso de 7,5 μs correspondendo a um ângulo de nutação de 71,1°, com um tempo de repetição de 10 s, tempo de aquisição de 2,049 s, largura espectral de 4807,7 Hz e 65536 pontos utilizados durante a aquisição. Foram efetuadas 32 repetições, em 6 min e 49 s. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio presentes no espectro de <sup>1</sup>H-RMN do óleo de soja degomado e dos óleos epoxidados foram determinados a massa molar média, o número de ligações duplas, a conversão das reações, a percentagem de epoxidação e a seletividade das reações.<sup>9</sup> As análises quantitativas contêm 5% de incerteza, característica do equipamento.<sup>31</sup>

### Reação de epoxidação

As reações de epoxidação foram preparadas em balão de 2 bocas de 50 mL, acoplado a um condensador de refluxo, contendo 1 g (1,1 mmol, equivalente a 4,1 mmol de ligações duplas) de óleo de soja degomado e 13 mg (41 μmol, equivalente a 1% das ligações duplas presentes no óleo) de [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] em 2 mL de [bmim][PF<sub>6</sub>]. A razão molar usada TBHP:ligações duplas do óleo:catalisador foi de 100:100:1. As reações foram mantidas sob forte agitação a 60 °C e nos tempos estabelecidos. Após o tempo de reação desejado, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação e lavada com hexano. O líquido iônico contendo o catalisador foi separado da fase orgânica e foi adicionada a esta, lentamente, uma solução de bissulfato de sódio a 15% m/v em banho de gelo, acompanhando o consumo de peróxido através de fita teste para peróxidos. A fase orgânica foi separada, seca em sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente removido em evaporador rotatório. Foi testada a reutilização do líquido iônico com o catalisador. Foram feitas provas em branco e todas as reações em triplicata, com suas atividades catalíticas determinadas por <sup>1</sup>H-RMN.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na epoxidação do óleo de soja com o sistema catalítico  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$  anidro em  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  a 60 °C e os outros sistemas, homogêneo e heterogêneo, de Mo(VI). Conforme pode ser observado, no sistema catalítico em líquido iônico a conversão, epoxidação e seletividade das reações aumentaram com o aumento do tempo. Comportamento semelhante foi observado na catálise homogênea, quando se estudou o mesmo sistema catalítico, usando as mesmas proporções de reagentes, na epoxidação do óleo de soja, usando tolueno como solvente a 80 °C.<sup>9</sup> Entretanto, com o uso de tolueno como solvente os resultados obtidos foram melhores, enquanto que na epoxidação do óleo de soja a 80 °C em tolueno com o complexo de Mo(VI) heterogeneizado na argila montmorilonita K10, K10-Mo, os resultados em 48 h foram inferiores em conversão e epoxidação e similares em seletividade.<sup>10</sup>

**Tabela 1.** Resultados da epoxidação do óleo de soja com os sistemas catalíticos de Mo(VI), determinados por <sup>1</sup>H-RMN

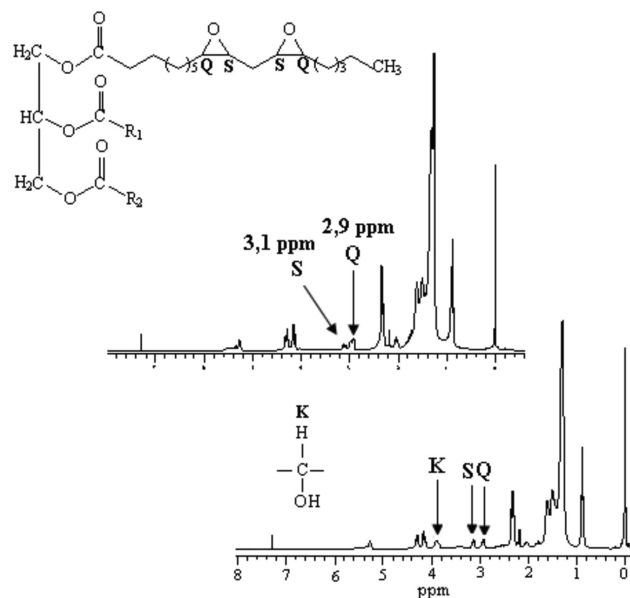
Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2 / [\text{bmim}][\text{PF}_6]^a$	2	47	8	17
	4	46	7	15
	8	51	9	18
	16	58	11	19
	24	61	19	31
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2^b$	2	50	16	32
	4	55	18	33
	8	63	24	38
	16	94	39	41
	24	94	39	41
K10- $\text{MoO}_2(\text{acac})_2^b$	2	23	7	30
	4	28	11	39
	8	39	8	21
	16	47	11	23
	48	50	14	28

<sup>a</sup>As reações foram feitas sob agitação usando razão molar TBHP anidro:número de duplas do óleo:catalisador 100:100:1 a 60 °C. <sup>b</sup>As reações foram feitas sob agitação em tolueno, usando razão molar TBHP anidro:número de duplas do óleo:catalisador 100:100:1 a 80 °C.

Um dos problemas encontrados nas reações de epoxidação de óleos vegetais é a abertura do anel oxirânico. No sistema convencional o anel epóxi pode ser aberto pela presença de ácido e pela temperatura mas, em geral, o anel epóxi, muito tencionado, reage facilmente com ácidos, bases, nucleófilos, eletrófilos, agentes redutores e alguns oxidantes.<sup>4,32</sup> Estas reações ocorrem simultaneamente à formação do epóxido e, assim, o tempo de reação torna-se um parâmetro importante a ser monitorado, pois o produto epoxidado fica suscetível às reações de abertura do anel oxirânico. No caso do emprego de complexos de metais de transição como catalisadores, é possível que a acidez de

Lewis possa induzir as reações de abertura de anel. Para o sistema  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$  em  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , são vários os fatores que podem contribuir para isso, entre eles a alta capacidade coordenante do íon  $[\text{PF}_6]^-$ , a qual pode contribuir para a diminuição da formação do par iônico, desestabilizando as cargas internas da reação e evitando, assim, a formação dos intermediários da reação; acidez de Lewis; agente oxidante, entre outros.<sup>33</sup>

A reutilização do catalisador foi testada com a reação de 24 h no líquido iônico da Tabela 1 e os resultados obtidos estão na Tabela 2. Observa-se que com o aumento do uso do catalisador imobilizado no líquido iônico, até 5 vezes, houve um suave decréscimo na conversão das ligações duplas do óleo, a epoxidação permaneceu quase constante e a seletividade aumentou. Na prática, foi observado que, mesmo tendo o cuidado de transferir todo o líquido iônico contendo o catalisador para a próxima reutilização, devido ao sistema LI – catalisador ser muito viscoso, houve alguma perda durante as transferências. Portanto, a quantidade de catalisador não foi exatamente a mesma em todas as reações, o que pode ter sido responsável pelo decréscimo da conversão. Em relação ao aumento da seletividade observada, durante as reações sucessivas com o líquido iônico pode ter havido perda de água, embora o mesmo tenha sido seco no início de cada reação. Portanto, a formação de subprodutos, como dióis, pode ter diminuído, aumentando assim, a seletividade das reações. Pequenas variações também foram encontradas em outros sistemas catalíticos.<sup>27</sup> A Figura 2 mostra os espectros de <sup>1</sup>H-RMN do óleo de



**Figura 2.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN do óleo de soja epoxidado com o sistema catalítico  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$  em  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ . R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: grupos alquila

**Tabela 2.** Reutilização do sistema catalítico  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]/\text{TBHP}$  anidro em  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  na epoxidação do óleo de soja<sup>a</sup>

Reação	Conversão (%)	Epoxidação (%)	Seletividade (%)	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> )
1	61	19	31	5,2	0,22
2	57	18	32	4,9	0,20
3	50	19	38	5,4	0,23
4	47	21	45	5,8	0,24
5	33	17	52	4,8	0,20
6 <sup>d</sup>	47	17	36	4,8	0,30
7 <sup>e</sup>	84	7	8	1,9	0,08

<sup>a</sup>As reações foram feitas sob agitação usando razão molar TBHP anidro:número de duplas do óleo:catalisador 100:100:1 a 60 °C por 24 h. Os resultados foram calculados por <sup>1</sup>H-RMN. <sup>b</sup>TON: número de rotação, mol de epóxido formado por mol de catalisador. <sup>c</sup>TOF: frequência de rotação, calculada pela expressão  $[\text{epóxido}]/[\text{catalisador}] \times \text{tempo}$ . <sup>d</sup>16 h a 80 °C. <sup>e</sup>24 h a 80 °C.

soja epoxidado com o sistema catalítico [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]/TBHP em [bmim][PF<sub>6</sub>]. A formação de diepóxidos é confirmada pela presença das ressonâncias de hidrogênio em 2,9 ppm (**Q**) e 3,1 ppm (**S**)<sup>34</sup> e a abertura do anel oxirânico, formando dióis, na região de 3,4-4,0 ppm (**K**) no espectro de <sup>1</sup>H-RMN.<sup>35</sup> A presença de epóxidos *cis* ficou evidenciada pelo sinal dos hidrogênios oxirânicos observados em 2,9 ppm, sendo este característico de um autêntico grupo epóxido *cis*, pois os hidrogênios de um epóxido *trans* ressonariam em 2,63 ppm.<sup>36</sup> Isto indica que a configuração *cis*, presente na maioria dos ácidos graxos insaturados de matérias-primas renováveis, é mantida no correspondente epóxido.

A reação 6 da Tabela 2 foi realizada com o catalisador no líquido iônico após ter sido utilizado na reação 5. Observa-se que com 16 h de reação, aumentando a temperatura para 80 °C, a conversão aumentou, mas a seletividade diminuiu. A reação 7 foi realizada com o catalisador no líquido iônico após ter sido utilizado na reação 6. Observa-se que com 24 h a 80 °C houve um aumento significativo na conversão (84%), mas um decréscimo muito grande na seletividade (Tabela 2). Isto mostra que esse sistema é bastante suscetível à temperatura.

## CONCLUSÕES

O complexo [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] imobilizado no líquido iônico [bmim][PF<sub>6</sub>], usando TBHP como oxidante, apresentou atividade catalítica para as reações de epoxidação do óleo de soja, nas condições testadas. A substituição de solventes orgânicos convencionais por líquidos iônicos apresenta a vantagem da reutilização do catalisador imobilizado. Os resultados apresentados neste trabalho apesar de terem sido realizados para comparação com os sistemas já estudados,<sup>9,10</sup> sugerem continuidade na investigação de outros tipos de líquidos iônicos, suas condições reacionais e estudo de estabilidade do anel oxirânico.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de doutorado de M. Farias.

## REFERÊNCIAS

- Monteavaro, L. L.; Silva, E. O.; Costa, A. P. O.; Samios, D.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 365; Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4914; Godoy, S. C.; Ferrão, M. F.; Gerbase, A. E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 503.
- Guo, Y.; Hardesty, J. H.; Mannari, V. M.; Massingill Jr., J. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 929.
- Tsujimoto, T.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 711.
- Rittner, H.; *Tecnologia das Matérias Graxas*, Livraria Triângulo Ed. Ltda: São Paulo, 2001, vol. III.
- Masjuki, H. H.; Sapuan, S. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 609; Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 129; Wu, X.; Zhang, X.; Yang, S.; Chen, H.; Wang, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 561; Lathi, P. S.; Mattiasson, B.; *Appl. Catal., B* **2007**, *69*, 207; Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; Baltanás, M. A.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 245.
- Campanella, A.; Baltanás, M. A.; Capel-Sánchez, M. C.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; *Green Chem.* **2004**, *6*, 330.
- Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Martinelli, M.; Brasil, M. C.; Mendes, A. N. F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 179; Sobczak, J. M.; Ziólkowski, J. J.; *Appl. Catal., A* **2003**, *248*, 261; Nunes, M. R. S.; Martinelli, M.; Pedroso, M. M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 818.
- Rios, L. A.; Weckes, P.; Schuster, H.; Hoelderich, W. F.; *J. Catal.* **2005**, *232*, 19; Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Marchese, L.; Coluccia, S.; *Green Chem.* **2003**, *5*, 421; Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 218; Guidotti, M.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Sgobba, M.; Gianotti, E.; Grinberg, S.; *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 53.
- Farias, M.; Martinelli, M.; Bottega, D. P.; *Appl. Catal., A* **2010**, *384*, 213.
- Farias, M.; Martinelli, M.; Rolim, G. K.; *Appl. Catal., A* **2011**, *403*, 119.
- Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 825.
- Corsorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 830.
- Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- Bernini, R.; Mincione, E.; Coratti, A.; Fabrizi, G.; Battistuzzi, G.; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 967.
- Jiang, N.; Ragauskas, A. J.; *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 273.
- Shi, F.; Gu, Y.; Zhang, Q.; Deng, Y.; *Catal. Surv. Asia* **2004**, *8*, 179.
- Saladino, R.; Bernini, R.; Neri, V.; Crestini, C.; *Appl. Catal., A* **2009**, *360*, 171.
- Owens, G. S.; Abu-Omar, M. M.; *Chem. Commun.* **2000**, 1165.
- Li, Z.; Xia, C.; Ji, M.; *Appl. Catal., A* **2003**, *252*, 17.
- Pinto, L. D.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 135.
- Chen, L.; Cheng, F.; Jia, L.; Zhang, A.; Wu, J.; Tang, N.; *Chirality* **2011**, *23*, 69.
- Jain, K. R.; Kühn, F. E.; *Dalton Trans.* **2008**, 2221; Bibal, C.; Daran, J.; Deroover, S.; Poli, R.; *Polyhedron* **2010**, *29*, 639.
- Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 987.
- Herbert, M.; Montilla, F.; Moyano, R.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Galindo, A.; *Polyhedron* **2009**, *28*, 3929.
- Castro, A.; Alonso, J. C.; Neves, P.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 602; Günyar, A.; Betz, D.; Drees, M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *331*, 117; Brito, J. A.; Ladeira, S.; Teuma, E.; Royo, B.; Gómez, M.; *Appl. Catal., A* **2011**, *398*, 88.
- Gago, S.; Balula, S. S.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; *Appl. Catal., A* **2010**, *372*, 67.
- Cai, S.; Wang, L.; Fan, C.; *Molecules* **2009**, *14*, 2935.
- Shuangfei, C.; Lisheng, W.; *Chin. J. Chem. Eng.* **2011**, *19*, 57.
- Silva, W. S. D.; Lápiz, A. A. M.; Suarez, P. A. Z.; Neto, B. A. D.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2011**, *68*, 98.
- Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 156.
- Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Martinelli, M.; Brasil, M. C.; Mendes, A. N. F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 179; Gerbase, A. E.; Brasil, M. C.; Gregório, J. R.; Mendes, A. N. F.; Holleben, M. L. A. von; Martinelli, M.; *Grasas y aceites* **2002**, *53*, 175.
- Smith, J. G.; *Synthesis* **1984**, 629.
- Pinto, A. C.; Lapis, A. A. M.; da Silva, B. V.; Bastos, R. S.; Dupont, J.; Neto, B. A. D.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5639.
- Aerts, H. A. J.; Jacobs, P. A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 841.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc.: Toronto, 1991.
- Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E. G.; Woo, L. K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 477.