

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-graduação em Química**

Ricardo Gonçalves Penido

**SOLVENTES SUSTENTÁVEIS PARA A HIDROFORMILAÇÃO**

Belo Horizonte  
2025

UFMG/ICEX/DQ.1.658

T. 754

Ricardo Gonçalves Penido

## **SOLVENTES SUSTENTÁVEIS PARA A HIDROFORMILAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Coorientadora: Elena Vitalievna  
Goussevskaia

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

P411s Penido, Ricardo Gonçalves.  
2025 Solventes sustentáveis para a hidroformilação [manuscrito] / Ricardo Gonçalves  
T Penido. 2025.  
144 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.  
Coorientadora: Elena Vitalievna Goussevskaia.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 119-130.  
Apêndices: f. 131-144.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Solventes – Teses. 3. Aldeídos – Teses. 4. Química ambiental – Teses. 5. Catalisadores – Teses. 6. Tolueno – Teses. 7. Olefinas – Teses. 8. Terpenios – Teses. 9. Hidrogenação – Teses. 10. Catálise – Teses. 11. Recursos naturais renováveis – Teses. I. Santos, Eduardo Nicolau dos, Orientador. II. Goussevskaia, Elena Vitalievna, Coorientadora III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEx



## "Solventes Sustentáveis Para A Hidroformilação"

**Ricardo Gonçalves Penido**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Orientador  
UFMG

Profa. Elena Vitalievna Goussevskaia - Coorientadora  
UFMG

Prof. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Rafael Mafra de Paula Dias  
UFSJ

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura  
UFMG

Belo Horizonte, 18 de junho de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Usuária Externa**, em 02/07/2025, às 15:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Nicolau dos Santos, Professor(a)**, em 02/07/2025, às 15:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elena Vitalievna Goussevskaia, Professora do Magistério Superior**, em 02/07/2025, às 16:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cristina Camilo Moura, Professor(a)**, em 03/07/2025, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 03/07/2025, às 10:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Mafra de Paula Dias, Usuário Externo**, em 03/07/2025, às 15:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4346451** e o código CRC **B450C63B**.

À minha mãe, Helene, por ser minha inspiração,  
meu guia e minha proteção diária.

## AGRADECIMENTOS

Aos **meus guias** por não me deixarem desistir e pela proteção ao longo de toda a vida.

A mim, pela perseverança, dedicação e humildade.

Aos meus pais, **Helene** e **Reginaldo**, pelo dom da vida, investimentos, amor, confiança e apoio.

À minha avó, **Jandira**, e minha tia, **Helenice**, por serem meu alicerce e minha fonte de amor incondicional.

À minha irmã, **Raquel**, por estar sempre presente, pelo amor, pela motivação e por compartilhar comigo o amor pela ciência.

À toda a minha família, **tios e primos**, pelo apoio e confiança.

À minha grande amiga e irmã, **Eva**, pelo companheirismo, apoio e amor de longa data e por nunca permitir que eu me esqueça do meu valor.

A **todos os meus amigos** que garantem os melhores momentos e por serem a esperança de um dia melhor.

Ao meu cheirin (ou **Mônica**) por trilhar esse caminho sempre ao meu lado, compartilhar das dores e amores, pelas boas risadas, dates e vins. Sem você não seria possível.

Aos amigos que compartilho meu dia-a-dia, **Diogo, Misa, Samuca e Vini**, pela amizade, pela irmandade e pela tolerância. Vocês foram a certeza de que eu jamais estive sozinho. E também, ao **PP** e ao **Igor**, que se tornaram pessoas tão queridas e por integrar nossa casa e compartilhar os bons momentos.

Aos meus colegas do GCat pela parceria, ensinamentos e colaborações. Em especial aos amigos do 510, **Celly, Davi, Gabri, Iza, Quel, Ray, Thi Thi e Xandão**, que tornam o trabalho mais leve e garantem entretenimento e fofocas diariamente. E também à **Camilla, Leon e Maíra** por serem parte fundamental da minha história e pelo carinho.

À **Rebecca**, minha primeira IC, por ser responsável por muitas das conquistas e por compartilhar comigo as honras desse projeto, por ser meu maior desafio e também meu maior apoio, pela amizade e por trazer ainda mais valor ao meu sonho.

À **Núbia**, por ser a outra metade da nossa entidade, por toda a parceria dentro e fora da pesquisa, pela amizade e pela confiança.

Ao **Prof. Eduardo** e à **Prof<sup>a</sup>. Elena** que abriram as portas para que eu pudesse desenvolver esse e outros trabalhos e me orientaram com tanta maestria.

Ao **Dr. Cédric Fischmeister** e ao **Prof. Christian Bruneau** e todo o grupo OMC e Université de Rennes I por me receberem na França, pela colaboração e aprendizados. Em especial, à **Zainab** e ao **Lars**, que foram parte importante da minha jornada internacional e levarei as melhores lembranças com muito carinho.

A todos os **professores, técnicos e funcionários do DQ-UFMG** pela contribuição e esforço, permitindo o desenvolvimento da pesquisa e do ensino de qualidade.

À **FAPEMIG, CNPq e CAPES** pelo investimento financeiro na educação e pesquisa.

*"May the odds be ever in your favor!"*

- *Jogos vorazes*

## RESUMO

Reações de hidroformilação são realizadas na indústria para produzir aldeídos alifáticos utilizados na síntese de produtos de maior valor agregado. São preocupantes os impactos que os solventes convencionais utilizados nesses processos causam na saúde humana e no meio ambiente, motivando a pesquisa por formas alternativas de produção, seguindo os princípios da química verde e sustentável. Neste trabalho foi investigado o efeito do solvente na hidroformilação do 1-octeno, estireno, diisobutileno, estragol, limoneno, álcool perílico,  $\alpha$ -pineno, mirtenol e 1-hexeno catalisada por um sistema catalítico baseado em Rh/PPh<sub>3</sub> ou Rh/Tris(2,4-di-<sup>t</sup>butilfenil)fosfito. Os solventes testados foram: metoxiciclopentano (CPME), isosorbato de dimetila (DMI), cyrene™ e triacetato de glicerina (triacetina), considerados sustentáveis na literatura corrente, e os solventes biorrenováveis: pinano, mistura *p*-cimeno/*p*-mentano (2:1 v:v), solquetal, diidroeugenol e *p*-propilanol. Foram analisadas as conversões, seletividades e taxa de reações, tendo como referência as reações em tolueno e texanol™ como solventes petroquímicos e o anisol e o carbonato de propileno como solventes sustentáveis. Na hidroformilação do 1-octeno e estireno, os solventes triacetato de glicerina e *p*-cimeno/*p*-mentano apresentaram desempenho igual ou superior ao do tolueno. Por ser classificado como solvente altamente sustentável o triacetato de glicerina foi utilizado como solvente para a hidroformilação dos demais substratos. Foi observado um aumento na taxa de reação e uma redução em reações simultâneas indesejáveis de isomerização da ligação C=C. A triacetina se mostrou de forma preliminar um solvente adequado para a reciclagem do catalisador por até 5 ciclos. Por meio das métricas de sustentabilidade (intensidade mássica de processo e fator E), o processo em triacetina se mostrou mais sustentável comparado ao tolueno. Os solventes se provaram alternativas promissoras para serem utilizadas na hidroformilação de olefinas petroquímicas e biorrenováveis, com destaque para a triacetina.

**Palavras-chave:** hidroformilação, solventes verdes, triacetina, insumos renováveis, olefinas, terpenos.

## ABSTRACT

Hydroformylation reactions are employed in industry producing aliphatic aldehydes used in the synthesis of higher value-added products. Conventional solvents used in these processes impact negatively on human health and in the environment, motivating the search for alternative forms of production, following the principles of green and sustainable chemistry. In this work, the effect of the solvent on the hydroformylation of 1-octene, styrene, diisobutylene, estragole, limonene, perillyl alcohol,  $\alpha$ -pinene, myrtenol and 1-hexene catalyzed by a catalytic system based on Rh/PPh<sub>3</sub> or Rh/TBPP was investigated. The solvents tested were: methoxycyclopentane (CPME), dimethyl isosorbate (DMI), cyrene™ and glyceryl triacetate (triacetin), considered sustainable in the current literature, and the biorenewable solvents: pinane, *p*-cymene/*p*-menthane mixture (2:1 v:v), solketal, dihydroeugenol and *p*-propylanisole. The conversions, selectivities and reaction rates were analyzed, taking as reference the reactions in toluene and texanol™ as petrochemical solvents and in anisole and propylene carbonate as sustainable solvents. In the hydroformylation of 1-octene and styrene, the solvents glyceryl triacetate and *p*-cymene/*p*-menthane had their performance equal to or better than that in toluene. Since glyceryl triacetate is classified as a highly sustainable solvent, it was used as a solvent for the hydroformylation of the other substrates. An increase in the reaction rate and a reduction in concurrent C=C isomerization reactions were observed. Triacetin has preliminarily proven to be a suitable solvent for catalyst recycling for up to 5 cycles. Through sustainability metrics (PMI and E factor), the process in triacetin has proven to be more sustainable compared to toluene. The solvents have proven to be promising alternatives for use in the hydroformylation of petrochemical and biorenewable olefins, with outstanding results for triacetin.

**Keyword:** hydroformylation, green solvents, triacetin, renewable feedstock, olefins, terpenes

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Hidrogenação do cicloex-1,3-dieno em líquido iônico ou acetona ..... | 25 |
| Figura 2. Hidrogenação enantiosseletiva do ácido atrópico .....                | 26 |
| Figura 3. Hidrogenação da benzonitrila .....                                   | 27 |
| Figura 4. Proteção de aminas utilizando CO <sub>2</sub> .....                  | 27 |
| Figura 5. Hidrogenação assimétrica do 2-acetamido acrilato de metila.....      | 28 |
| Figura 6. Produção do Cyrene™ .....  | 34 |
| Figura 7. Produção do isosorbato de dimetila .....                             | 35 |
| Figura 8. Síntese dos acetatos de glicerina .....                              | 36 |
| Figura 9. Acilação do álcool isoamílico em triacetina .....                    | 37 |
| Figura 10. Terpenos comumente encontrados no óleo de terebintina.....          | 38 |
| Figura 11. Terpenos comumente encontrados no dipenteno .....                   | 38 |
| Figura 12. Rotas industriais para a síntese de carbonatos orgânicos .....      | 39 |
| Figura 13. Cicloadição entre epóxido ou oxetano e CO <sub>2</sub> .....        | 40 |
| Figura 14. Condensação entre álcool ou diol e CO <sub>2</sub> .....            | 40 |
| Figura 15. Produção do metoxiciclopentano .....                                | 42 |
| Figura 16. Síntese do floroglucinol.....                                       | 45 |
| Figura 17. Economia atômica de reações catalisadas .....                       | 48 |
| Figura 18. Reação de hidroformilação .....                                     | 52 |
| Figura 19. Ordem de reatividade de olefinas na hidroformilação .....           | 53 |
| Figura 20. Produção do limonenal .....   | 54 |
| Figura 21. Produção do spirambreno.....  | 54 |
| Figura 22. Ligantes ancilares de P(III) .....                                  | 56 |
| Figura 23. Mecanismo de hidroformilação .....                                  | 57 |
| Figura 24. Produtos de interesse comercial derivados da hidroformilação.....   | 58 |
| Figura 25. Trifenilfosfina trissulfonada (TPPTS).....                          | 60 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 26. Monofosfinas empregadas na hidroformilação industrial com Co<br>modificado .....    | 60  |
| Figura 27. Fosfitos industrialmente relevantes .....   | 61  |
| Figura 28. Ligantes de fósforo bidentados industriais .....                                    | 62  |
| Figura 29. Hidrogenação do óleo de terebintina.....  | 70  |
| Figura 30. Desidroaromatização do limoneno .....   | 71  |
| Figura 31. Acetalização do glicerol .....  | 71  |
| Figura 32. Tolueno e texanol™ .....  | 75  |
| Figura 33. Anisol e carbonato de propileno.....  | 75  |
| Figura 34. Estrutura dos solventes derivados da biomassa .....                                 | 76  |
| Figura 35. Mecanismo de isomerização do 1-octeno .....   | 78  |
| Figura 36. Curvas cinéticas da hidroformilação do 1-octeno.....                                | 81  |
| Figura 37. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do estireno .....                     | 89  |
| Figura 38. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do diisobutileno .....                | 93  |
| Figura 39. Curvas cinéticas das reações isomerização/hidroformilação do<br>diisobutileno ..... | 93  |
| Figura 40. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do estragol .....                     | 95  |
| Figura 41. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do limoneno.....                      | 96  |
| Figura 42. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do álcool perfílico .....             | 99  |
| Figura 43. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do $\alpha$ -pineno .....             | 102 |
| Figura 44. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do mirtenol .....                     | 104 |
| Figura 45. Efeito do solvente na energia de ativação.....                                      | 106 |
| Figura 46. Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do 1-hexeno .....                     | 112 |
| Figura 47. Reciclos do catalisador na hidroformilação do 1-hexeno.....                         | 114 |
| Figura 48. Hidrogenólise da triacetina.....  | 115 |
| <b>Figura 49.</b> Cromatograma do destilado após o reciclo .....                               | 132 |
| Figura 50. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do solquetal.....                                   | 133 |
| Figura 51. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do solquetal.....                                | 134 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1. Solventes e suas aplicações (adaptado) <sup>4</sup> .....  | 22  |
| Tabela 2. Solventes industriais e seus riscos associados <sup>15,18</sup> .....                                      | 30  |
| Tabela 3. Classificação dos solventes de acordo com o guia da GSK <sup>23</sup> .....                                | 32  |
| Tabela 4. Fator E em diferentes setores industriais <sup>63</sup> .....  | 46  |
| Tabela 5. Substratos estudados nas reações de hidroformilação .....  | 67  |
| Tabela 6. Solventes aceitos como sustentáveis e solventes derivados da biomassa<br>potencialmente sustentáveis ..... | 68  |
| Tabela 7. Programação para análise em CG .....   | 72  |
| Tabela 8. Hidroformilação do 1-octeno em sistema Rh/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....                              | 79  |
| Tabela 9. Hidroformilação do estireno em sistema Rh/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....                              | 87  |
| Tabela 10. Hidroformilação do diisobutileno em sistema Rh/TBPP <sup>a</sup> .....                                    | 92  |
| Tabela 11. Hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....                             | 95  |
| Tabela 12. Hidroformilação do limoneno em sistema Rh/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....                             | 96  |
| Tabela 13. Hidroformilação do álcool perílico em sistema Rh/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....                      | 98  |
| Tabela 14. Hidroformilação do α-pineno em sistema Rh/TBPP <sup>a</sup> .....   | 102 |
| Tabela 15. Hidroformilação do mirtenol em sistema Rh/TBPP <sup>a</sup> .....   | 104 |
| Tabela 16. Hidroformilação do 1-hexeno em sistema Rh/PPh <sub>3</sub> <sup>a</sup> .....                             | 110 |
| Tabela 17. Métricas de sustentabilidade aplicadas à hidroformilação do 1-octeno .....                                | 116 |

## LISTA DE EQUAÇÕES

|  |     |
|--|-----|
| Equação 1. Fator E.....  | 46  |
| Equação 2. Economia atômica (EA) .....                                   | 47  |
| Equação 3. Estequiometria da reação para produção do floroglucinol ..... | 47  |
| Equação 4. Economia atômica da produção do floroglucinol .....           | 47  |
| Equação 5. Eficiência de massa de reação (RME) .....                     | 48  |
| Equação 6. Rendimento ( $\epsilon$ ).....                                | 49  |
| Equação 7. Intensidade de massa de processo (PMI) .....                  | 49  |
| Equação 8. Equação de Arrhenius para temperatura constante .....         | 106 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                   |  |
|-------------------|--|
| EA                | Economia atômica   |
| °C                | Graus Celsius  |
| acac              | Acetilacetato  |
| CG                | Cromatografia a gás  |
| COV's             | Compostos orgânicos voláteis   |
| COVNM's           | Compostos orgânicos voláteis não metano                              |
| CPME              | Metoxiciclopentano (Em inglês, cyclopentyl methyl ether)             |
| DES               | Solvente eutético profundo (Em inglês, deep eutectic solvent)        |
| DMC               | Carbonato de dimetila (Em inglês, dimethyl carbonate)                |
| DMF               | Dimetilformamida   |
| DMI               | Isosorbato de dimetila (Em inglês, dimethyl isosorbide)              |
| Exp               | Experimento  |
| EP                | 9-eicosil-9-fosfabciclo-[3.3.1]-nonano                               |
| GVL               | $\gamma$ -Valerolactona  |
| h                 | Horas  |
| LCA               | Life cycle assessment  |
| LPO               | Processo oxo em baixa pressão (Em inglês, low pressure oxo process)  |
| min               | Minutos  |
| OPPh <sub>3</sub> | Óxido de trifenilfosfina   |
| p.e.              | Ponto de ebulição  |
| p.f.              | Ponto de fusão   |
| PMI               | Intensidade de massa de processo (Em inglês, process mass intensity) |
| PPh <sub>3</sub>  | Trifenilfosfina  |
| RME               | Eficiência de massa de reação (Em inglês, reaction mass efficiency)  |
| RMN               | Ressonância magnética nuclear  |
| rpm               | Rotações por minuto  |
| ScCO <sub>2</sub> | Dióxido de carbono supercrítico                                      |

|       |  |
|-------|--|
| t     | Tempo  |
| T     | Temperatura  |
| TBPP  | Tris(2,4-di- <sup>t</sup> butilfenil)fosfito           |
| TOF   | Frequência de rotações (Em inglês, turnover frequency) |
| TPPTS | Trifenilfosfina trissulfonada                          |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>SOLVENTES BIORRENOVÁVEIS .....</b>  | <b>21</b> |
| 1.1. Solventes em reações químicas .....   | 22        |
| 1.2. Solventes na catálise homogênea .....   | 24        |
| 1.3. Solventes sustentáveis .....  | 30        |
| 1.1.1 Solventes biorrenováveis .....   | 33        |
| 1.1.1.1 Cyrene™ .....  | 34        |
| 1.1.1.2 Isosorbato de dimetila .....   | 35        |
| 1.1.1.3 Triacetato de glicerina .....  | 35        |
| 1.1.1.4 Terpenos .....   | 37        |
| 1.1.1.5 Carbonatos orgânicos .....   | 38        |
| 1.4. Solvente petroquímico de baixo impacto ambiental .....                              | 42        |
| 1.1.2 Metoxiciclopentano .....   | 42        |
| <b>MÉTRICAS DE SUSTENTABILIDADE .....</b>  | <b>44</b> |
| 2.1. Métricas da química verde .....   | 46        |
| 2.1.1 Fator E .....  | 46        |
| 2.1.2 Economia atômica (EA) .....  | 47        |
| 2.1.3 Eficiência em massa de reação (RME) e Intensidade em massa de processo (PMI) ..... | 48        |
| 2.1.4 Avaliação do ciclo de vida (LCA) .....   | 49        |
| <b>HIDROFORMILAÇÃO .....</b>   | <b>51</b> |
| 3.1. Substratos .....  | 53        |
| 3.2. Catalisadores .....   | 55        |
| 3.3. Ligantes .....  | 56        |
| 3.4. Mecanismo .....   | 56        |
| 3.5. Hidroformilação industrial .....  | 58        |
| <b>II - HIDROFORMILAÇÃO EM SOLVENTES BIORRENOVÁVEIS ..</b>                               | <b>63</b> |
| 4.1. Introdução .....  | 64        |
| 4.2. Objetivos .....   | 67        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.3. Metodologia.....   | 69         |
| 4.3.1 Reagentes e solventes comerciais.....                       | 69         |
| 4.3.1.1 Substratos.....   | 69         |
| 4.3.1.2 Solventes.....  | 69         |
| 4.3.1.3 Catalisador.....  | 71         |
| 4.3.1.4 Ligantes de fósforo.....                                  | 71         |
| 4.3.1.5 Padrão interno.....                                       | 72         |
| 4.3.1.6 Gases.....  | 72         |
| 4.3.2 Instrumentação.....   | 72         |
| 4.3.3 Reatores.....   | 72         |
| 4.3.4 Testes catalíticos.....                                     | 73         |
| 4.3.5 Reciclagem do catalisador.....                              | 73         |
| 4.4. Resultados e discussão.....                                  | 75         |
| 4.3.6 Hidroformilação do 1-octeno.....                            | 77         |
| 4.3.7 Hidroformilação do estireno.....                            | 86         |
| 4.3.8 Hidroformilação do diisobutileno.....                       | 92         |
| 4.3.9 Hidroformilação do estragol.....                            | 95         |
| 4.3.10 Hidroformilação do limoneno.....                           | 96         |
| 4.3.11 Hidroformilação do álcool perfílico.....                   | 97         |
| 4.3.12 Hidroformilação do $\alpha$ -pineno.....                   | 102        |
| 4.3.13 Hidroformilação do mirtenol.....                           | 103        |
| 4.3.14 Efeito da triacetina como solvente na hidroformilação..... | 105        |
| 4.3.15 Reciclagem do catalisador.....                             | 107        |
| 4.3.15.1 Hidroformilação do 1-hexeno.....                         | 109        |
| 4.3.16 Estabilidade do solvente.....                              | 114        |
| 4.3.17 Aplicação das métricas de sustentabilidade.....            | 115        |
| 4.5. Conclusão.....   | 117        |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>119</b> |
| <b>ANEXO... ..</b>  | <b>129</b> |
| <b>ANEXO A – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLVENTES.....</b>  | <b>130</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>APÊNDICES .....</b>   | <b>131</b> |
| <b>APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS DO ESTUDO DE<br/>RECICLAGEM.....</b>       | <b>132</b> |
| <b>APÊNDICE B – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA<br/>NUCLEAR .....</b> | <b>133</b> |
| SOLQUETAL .....  | 133        |
| <b>APÊNDICE C – ESPECTROS DE MASSA .....</b>                             | <b>135</b> |
| PINANO.....  | 135        |
| <i>p</i> -CIMENO/ <i>p</i> -MENTANO .....                                | 135        |
| <b>APÊNDICE D – ESTUDO CINÉTICO .....</b>                                | <b>137</b> |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do 1-octeno (1) .             | 137        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do estireno (2) ..            | 138        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do diisobutileno (3)<br>..... | 139        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do estragol (4) ..            | 140        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do limoneno (5)               | 140        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do $\alpha$ -pineno (7) .     | 141        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do mirtenol (8) ..            | 141        |
| Acompanhamento cinético da hidroformilação do 1-hexeno (9)               | 142        |
| <b>APÊNDICE E - PRODUÇÃO ACADÊMICA .....</b>                             | <b>143</b> |
| <b>PRODUÇÕES RELACIONADAS AO ESCOPO DA TESE .....</b>                    | <b>143</b> |
| Artigos publicados.....  | 143        |
| Participações em eventos .....   | 143        |
| Premiações .....   | 143        |
| <b>PRODUÇÕES FORA DO ESCOPO DA TESE .....</b>                            | <b>144</b> |
| Artigos publicados.....  | 144        |
| Patentes.....  | 144        |
| Artigos submetidos .....   | 144        |

## **I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## **SOLVENTES BIORRENOVÁVEIS**

## 1.1. SOLVENTES EM REAÇÕES QUÍMICAS

Os solventes, por definição, são substâncias geralmente no estado líquido à temperatura ambiente e pressão atmosférica capazes de dissolver, suspender ou extrair outras substâncias sem alterá-las quimicamente.<sup>1</sup> Em uma solução, o solvente é o composto em excesso molar.<sup>1</sup> Eles podem ser classificados como inorgânicos, podendo ser citada a água, ou orgânicos, como hidrocarbonetos e álcoois, sendo que os solventes orgânicos correspondem à uma classe comparativamente maior.<sup>2</sup> Há exceções à definição como os solventes que se encontram em condições de pressão e temperatura específicas, como o CO<sub>2</sub> supercrítico e a amônia líquida.

Cada solvente possui propriedades específicas, possuindo inúmeras aplicações, desde os solventes de limpeza até os solventes utilizados em reações químicas.<sup>3</sup> Industrialmente, setores diversos aplicam os solventes de acordo com suas necessidades, alguns exemplos estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Solventes e suas aplicações (adaptado)<sup>4</sup>

| <b>Aplicações</b>                 | <b>Descrição</b>   |
|-----------------------------------|--|
| Solvente de extração              | Recuperação de metais em minérios em hidrometalurgia<br>Reprocessamento de combustível nuclear |
| Química analítica e eletroquímica | Eluente em técnicas cromatográficas<br>Dissolução de eletrólitos                               |
| Química orgânica                  | Meio reacional<br>Separação e purificação  |
| Química de materiais              | Dispersante<br>Ligante em materiais compósitos   |
| Outras                            | Combustíveis e lubrificantes<br>Anticongelante   |

Idealmente é desejado que os solventes atendam alguns requisitos para que sejam utilizados em processos químicos, tais como I) alta pureza; II) volatilidade relativamente baixa; III) resistência química; IV) baixa toxicidade; V) biodegradabilidade; VI) baixo custo. Ainda que desejado, na prática, os solventes nem sempre atendem completamente tais requisitos.<sup>3</sup>

Além das características citadas, as propriedades físico-químicas de um solvente influenciam diretamente na eficiência de um processo ou reação química. Propriedades macroscópicas, como ponto de ebulição e densidade, e microscópicas, como momento de dipolo, devem ser criteriosamente avaliadas para garantir resultados satisfatórios.<sup>4</sup> Por exemplo, para tintas e vernizes é necessário um solvente volátil, logo um solvente com baixo ponto de ebulição e alta pressão de vapor deve ser aplicado.<sup>4</sup>

As aplicações em reações químicas se tornam mais complexas de serem avaliadas uma vez que existem inúmeras reações e, neste caso, os solventes podem ter uma ou múltiplas funções. O solvente pode atuar simplesmente como um meio reacional, dissolvendo os demais componentes, ou pode interferir na reatividade dos componentes, estabilizar espécies iônicas etc. Esses fatores serão discutidos com mais profundidade no contexto das reações catalíticas em outro tópico.

A variedade de solventes disponíveis possibilita a busca por alternativas mais eficazes devido à diversidade de propriedades que os mesmos possuem, podendo variar polaridade, densidade, ponto de ebulição, acidez/basicidade, possibilidade de coordenação etc. De uma forma geral, podem ser considerados alguns parâmetros para a seleção de um solvente mais adequado, sendo eles: a solubilidade dos reagentes e produtos; a polaridade do solvente; a viscosidade e a difusão dos componentes da reação; segurança e manuseio.<sup>5,6</sup> Atualmente, com os avanços tecnológicos, os métodos computacionais se tornaram uma ferramenta útil para auxiliar na seleção de solventes.<sup>3</sup> Além desses parâmetros, para reações catalíticas é necessário avaliar a interação do solvente com os catalisadores.<sup>3</sup> Teoricamente, os solventes devem ser inertes nas reações químicas, mas em alguns casos, como na catálise por metais de transição, essa inércia nem sempre é possível de ser alcançada.<sup>7</sup>

## 1.2. SOLVENTES NA CATÁLISE HOMOGÊNEA

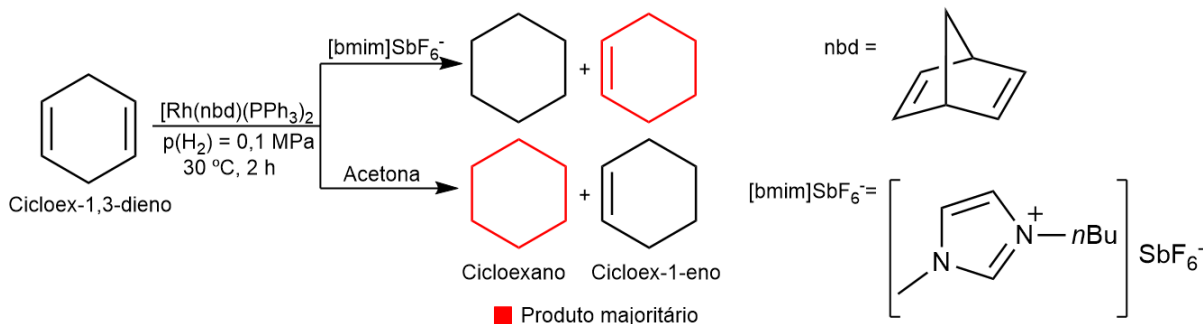
Em um processo catalítico, os solventes podem estar presentes em todas as etapas, desde a síntese do catalisador até a purificação e caracterização do produto. Focando apenas nas reações químicas catalisadas, os solventes podem afetar diretamente a taxa de reação e a seletividade, favorecendo a formação de alguns produtos ou suprimindo a formação de subprodutos.<sup>7</sup>

A escolha do solvente deve ser cautelosa visando o melhor desempenho do catalisador. Quando possível, é interessante avaliar precisamente as possíveis interações solvente-catalisador e os efeitos causados por elas.

A combinação dessas propriedades promove diferentes efeitos que afetam os parâmetros da reação.<sup>7</sup> Esses efeitos estão brevemente descritos a seguir.

**Solubilidade:** Na maioria dos casos, o aumento da solubilidade dos reagentes favorece a taxa de reação. Avaliar a solubilidade dos produtos também é um estudo interessante, pois a formação de produtos insolúveis em determinado solvente pode favorecer a seletividade ou a separação e assim reduzir ou eliminar etapas de separação e purificação.

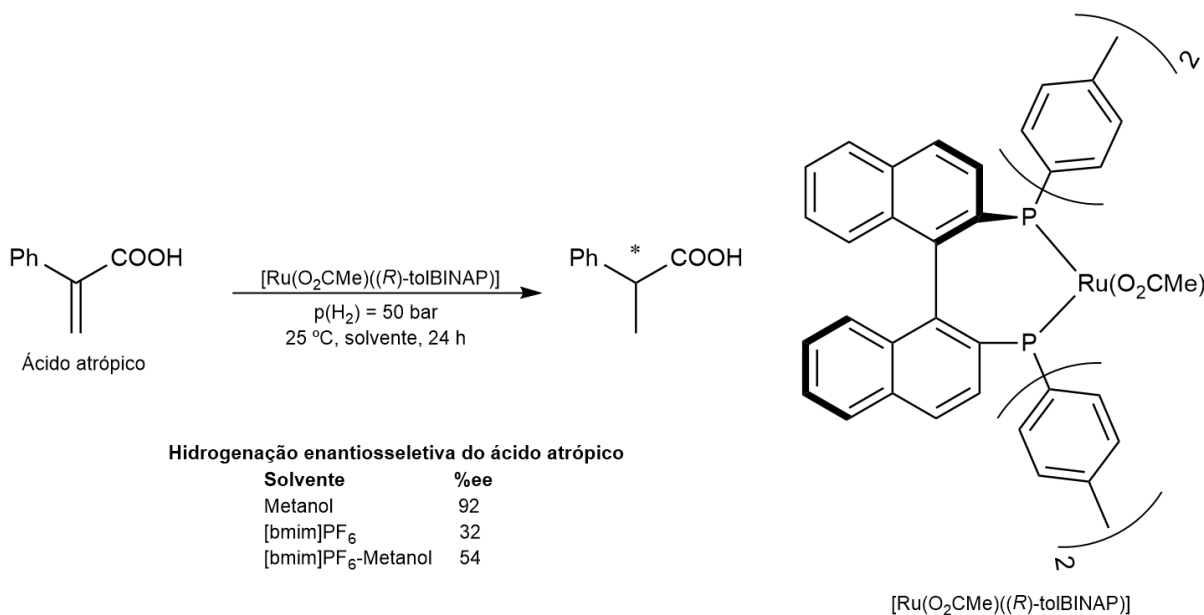
Um exemplo do efeito da solubilidade, pode ser encontrado na hidrogenação do ciclohex-1,3-eno (Figura 1), onde foi observada uma diferença na seletividade variando-se os solventes. Quando utilizada a acetona como solvente, o produto majoritário foi o cicloexano, enquanto que ao se utilizar o líquido iônico  $\text{BMI}^+\text{SbF}_6^-$ , os autores observaram que o cicloex-1-eno, produto mono-hidrogenado, apresentava maior concentração.<sup>7,8</sup> A justificativa para esse resultado é que monoolefinas são 5 vezes menos solúveis em líquidos iônicos comparadas a diolefinas. Dessa forma, ao ser formado, o cicloex-1-eno deixa a fase em que se encontra o catalisador (líquido iônico) o que limita a sua hidrogenação.<sup>8</sup>



**Figura 1.** Hidrogenação do cicloex-1,3-dieno em líquido iônico ou acetona

**Transferência de massa:** A transferência de massas está associada à difusão dos materiais de partida, especialmente os gases, no solvente. Já foi observado sua influência até mesmo na seletividade dos produtos em reações de hidrogenação, favorecendo a formação de enantiômeros (R ou S) dependendo da concentração de  $\text{H}_2$  no solvente.<sup>9</sup>

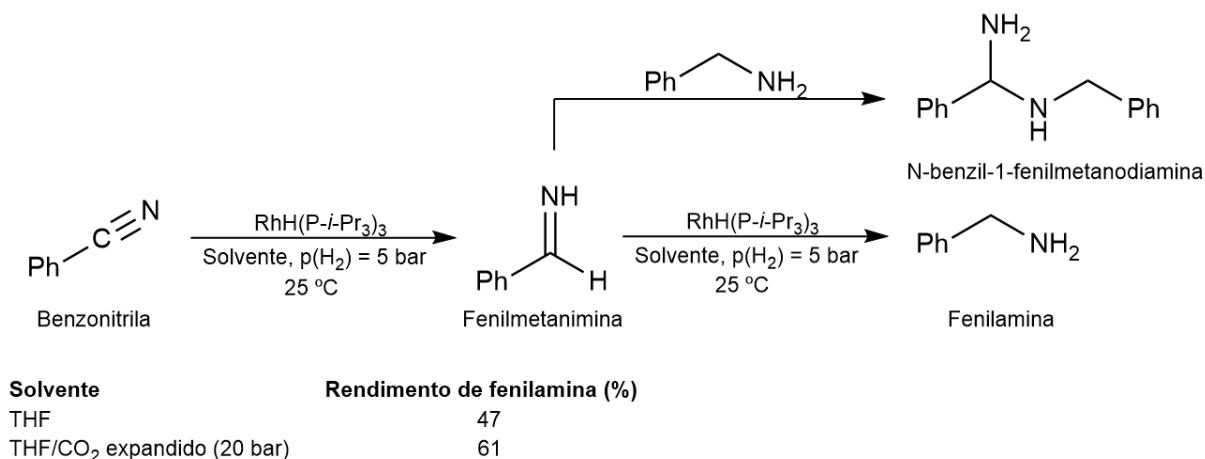
Na hidrogenação do ácido atrópico utilizando o catalisador  $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{R})\text{-toIBINAP}]$ , a viscosidade do solvente afetou diretamente a difusão do  $\text{H}_2$ . Quanto mais viscoso o solvente, mais lenta foi a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida.<sup>7</sup> Segundo os autores, essa reação requer altas concentrações de  $\text{H}_2$ , a qual é facilitada pela maior difusão. Como consequência, houve uma variação no excesso enantiomérico do produto quando utilizado o metanol, o líquido iônico ( $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ ) e uma mistura 1:1 dos dois, como mostrado na Figura 2. O metanol, solvente menos viscoso dentre os três, se mostrou o mais eficiente nas condições reacionais aplicadas.<sup>10</sup>



**Figura 2.** Hidrogenação enantiosseletiva do ácido atrópico

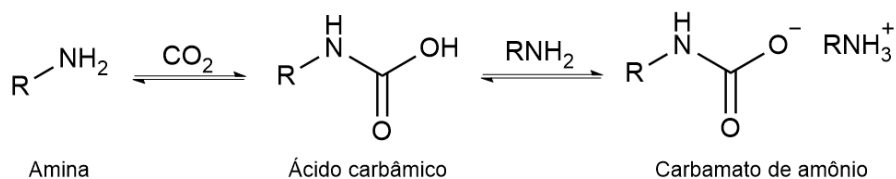
**Interação com os reagentes ou produtos:** Os solventes podem interagir por meio de pares de elétrons não ligantes ou por meio de pares que formam ligações covalentes, sobretudo pares de elétrons  $\pi$ . Eles podem solvatar os materiais de partida e até mesmo estabelecer ligações de hidrogênio, podendo ativar ou desativar reagentes. Além disso, podem atuar como reagentes, seja como substrato ou apenas como um agente de proteção para alguns grupos funcionais.<sup>11,12</sup>

A reação entre o solvente e o produto pode trazer benefícios em alguns casos. Por exemplo, na hidrogenação de nitrilas para formação de aminas primárias o solvente pode reagir com o produto limitando reações paralelas. Na literatura está descrita a hidrogenação da benzonitrila para obtenção da fenilamina utilizando THF ou THF/CO<sub>2</sub> expandido. Durante o processo, o produto de interesse pode reagir com a imina intermediária, produto de hidrogenação parcial da nitrila, formando uma amina secundária e, conseqüentemente, reduzindo a seletividade. Todavia, é observado que ao se utilizar o CO<sub>2</sub> expandido como cossolvente há um aumento de 14% no rendimento da fenilamina. Esse aumento no rendimento ocorre devido à reação reversível entre a fenilamina e o CO<sub>2</sub>, o que minimiza o consumo da amina em reações indesejadas. As reações de hidrogenação da nitrila e reação entre a imina e a amina primária estão representadas na Figura 3.<sup>13</sup>



**Figura 3.** Hidrogenação da benzonitrila

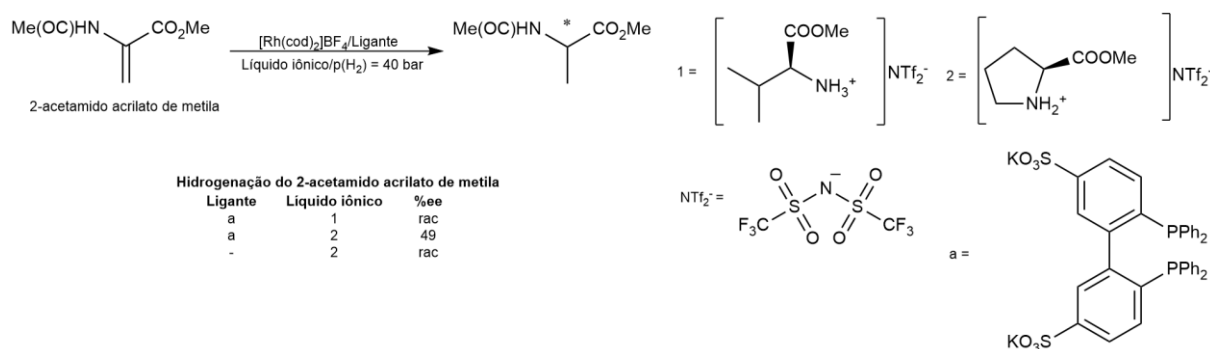
Neste caso, o produto de interesse (fenilamina) é reativo e gera produtos secundários. A reação entre o produto e o solvente, desde que seja reversível, pode inibir que essa reação consecutiva aconteça. Pode ser observado que ao utilizar o CO<sub>2</sub> expandido como cossolvente há um aumento de 14% no rendimento da fenilamina. Esse aumento no rendimento ocorre devido à reação entre a fenilamina com o CO<sub>2</sub> formando o ácido carbâmico, o qual reage com a amina formando um sal de amônio insolúvel no meio reacional. Ao precipitar, o sal pode ser facilmente removido da reação por meio de um processo de filtração. A proteção da amina está representada na Figura 4.<sup>13</sup>



**Figura 4.** Proteção de aminas utilizando CO<sub>2</sub>

Um benefício adicional da reação de proteção é a limitação da coordenação da amina ao centro metálico de Rh (metal presente na espécie catalítica). A amina pode se coordenar ao metal por meio do seu par de elétrons tornando a espécie cataliticamente ativa indisponível para a coordenação do substrato (nitrila ou imina). A conversão em sal de amônio reduz a possibilidade de envenenamento do catalisador.<sup>13</sup>

**Interação com o catalisador:** Alguns solventes têm a capacidade de interagir com as espécies catalíticas, promovendo efeitos como o aumento da enantioseletividade, caso haja componentes quirais no solvente. Esse efeito foi observado na reação de hidrogenação de um derivado do acrilato de metila. Foram utilizados líquidos iônicos (solventes) nos quais o cátion era quiral e um ligante de fósforo não indutor de quiralidade. Apenas um dos líquidos iônicos (2) utilizados promoveu a enantioseletividade. Mesmo assim, a transferência de quiralidade só foi observada quando utilizado o líquido iônico e ligante de fósforo. Os autores deste trabalho não concluíram como se dá essa transferência, apenas sugeriram duas alternativas: envenenamento do catalisador pelo líquido iônico ou por ativação assimétrica.<sup>14</sup> Os detalhes da hidrogenação assimétrica deste derivado do acrilato de metila estão apresentados na Figura 5.<sup>14</sup>



**Figura 5.** Hidrogenação assimétrica do 2-acetamido acrilato de metila

**Estabilização do estado de transição:** Se o solvente é capaz de estabilizar o estado de transição na etapa limitante, a taxa de reação sofre uma alteração positiva. Outra possível consequência desse efeito é a alteração na seletividade. Caso existam dois estados de transição possíveis e o solvente estabilize apenas um deles, o produto formado pelo estado de transição mais estável será formado mais rapidamente e pode se tornar majoritário.

Percebe-se que o solvente pode influenciar de diferentes maneiras uma reação química, especialmente as catalíticas, tornando ainda mais importante essa área de pesquisa e favorecendo o desenvolvimento de processos químicos mais eficientes e seletivos.

Ainda que a melhoria na eficiência das reações químicas seja de grande interesse, a visão não deve estar apenas direcionada a esse aspecto. Os solventes,

cujo papel em reações químicas é fundamental na maioria dos casos, apresentam um grande risco ambiental e à saúde. Sendo assim, a busca por solventes sustentáveis é uma área de elevado interesse para a pesquisa e o desenvolvimento atualmente.

### 1.3. SOLVENTES SUSTENTÁVEIS

A importância dos solventes nos processos químicos é indiscutível sendo que eles apresentam diversos efeitos que favorecem a formação seletiva de produtos e, naturalmente, a eficiência do processo. No mercado global, cerca de 28 milhões de toneladas de solventes são utilizados por ano, com uma estimativa de crescimento de US\$ 35 bilhões em 2024 para US\$ 43 bilhões em 2029 com projeção de 4,4% de crescimento (CAGR - Compound Annual Growth Rate, sigla em inglês).<sup>15,16</sup>

Por mais que sejam adequadas do ponto de vista de sustentabilidade, as reações realizadas sem solventes frequentemente não apresentam resultado satisfatório. Isso porque os solventes desempenham funções essenciais para a reação, como: i) promoção do contato entre os componentes reacionais; ii) auxílio na transferência de calor; iii) estabilização de espécies intermediárias etc.<sup>17</sup> Logo, a ausência de solventes em processos químicos é normalmente contraproducente e evitar seu uso é um desafio.

A preocupação no uso de solventes em larga escala é que eles apresentam riscos ambientais e toxicológicos, uma vez que os solventes orgânicos mais comuns possuem potenciais riscos intrínsecos a eles. Na Tabela 2 são apresentados alguns solventes e riscos associados ao seu uso.

**Tabela 2.** Solventes industriais e seus riscos associados<sup>15,18</sup>

| <b>Solvente</b>                  | <b>Risco associado</b>                  |
|----------------------------------|---|
| Éter dietílico                   | Inflamabilidade e formação de peróxidos |
| Éter diisopropílico              | Formação de peróxidos (Explosivos)      |
| Hexano                           | Neurotoxicidade                         |
| Nitrometano                      | Explosivo                               |
| Clorados                         | Danos ao sistema nervoso e mutagênicos  |
| Éter dimetílico de etilenoglicol | Teratogenicidade                        |

Além dos riscos apresentados, o uso de solventes é responsável por grande geração de resíduos. Os solventes voláteis contribuem para o aumento na emissão de COV's (compostos orgânicos voláteis). Em 2021, no Brasil, foram estimadas aproximadamente 4,9 milhões de toneladas de COVNM's (compostos orgânicos voláteis, desconsiderando o metano) emitidos, derivados de processos industriais,

sendo que apenas o uso não energético de combustíveis e uso de solventes foram responsáveis por 4,8 milhões de toneladas dessa emissão.<sup>19</sup>

Há também a possibilidade de contaminação de corpos d'água, quando utilizados como cossolventes (água + solvente orgânico), devido à disposição final indevida em rios ou até mesmo pela absorção do solo e contaminação de lençóis freáticos.<sup>20</sup>

Muitos são os danos causados pelo uso de solventes, levando então a reflexão sobre a utilização dessas substâncias e a necessidade de possíveis substituições. Observando essa necessidade, podem ser aplicados preceitos da química verde e sustentável para contornar esses obstáculos, com a condição de que os parâmetros reacionais sejam minimamente alterados ou, de um ponto de vista otimista, melhorados em relação ao original.

Para começar a discussão sobre solventes sustentáveis, deve-se entender o objetivo da química verde. A química verde é definida como “*o desenvolvimento de produtos e processos químicos visando a redução ou eliminação do uso e geração de substâncias nocivas*”.<sup>21</sup> Para auxiliar na implementação desse conceito, foram desenvolvidos guias conhecidos como “Os 12 princípios da química verde”, os quais podem ser aplicados desde a matéria-prima utilizada até os últimos detalhes de um processo químico, como a segurança e a eficiência.<sup>21,22</sup>

Um dos 12 princípios é utilizado para instruir sobre o melhor uso de solventes e outras substâncias auxiliares, sendo ele descrito como:

**Solventes e auxiliares mais seguros:** “*O uso de substâncias auxiliares, tais como solventes, deve ser evitado quando possível, e, quando utilizadas, essas devem ser inócuas*”.<sup>22</sup>

Nesse tópico são discutidos vários aspectos: de como o solvente é determinante no custo financeiro, nos impactos ambientais e na segurança de um processo; sobre o uso da água como solvente e como a disponibilidade da água e sua qualidade e quantidade podem interferir na adaptação de um processo. Também são

citados diferentes sistemas e solventes que já são estudados como alternativas mais sustentáveis.<sup>22</sup>

Algumas das alternativas citadas estão contidas em guias de seleção de solventes que foram desenvolvidos. Dentre os disponíveis podem ser citados os guias da GlaxoSmithKline® (GSK),<sup>23</sup> Sanofi®<sup>24</sup> e CHEM21<sup>25</sup>. Em cada guia são utilizadas diferentes metodologias para classificar a sustentabilidade de um solvente. Por exemplo, no guia da GSK, um dos mais citados na literatura, são levados em consideração 4 fatores:

- 1) disposição dos resíduos;
- 2) impactos ao meio ambiente;
- 3) impactos na saúde humana;
- 4) segurança no uso.

Alguns cálculos estão envolvidos para fazer essa avaliação, e são definidos por métricas utilizadas para determinação da sustentabilidade de um processo. Como resultado destes cálculos, são atribuídas notas de 1 a 10 aos solventes, os quais são classificados de acordo com a Tabela 3.<sup>26,27</sup>

**Tabela 3.** Classificação dos solventes de acordo com o guia da GSK<sup>23</sup>

| <b>Cor</b> | <b>Nota</b>           | <b>Classificação</b>     |
|------------|-----------------------|--------------------------|
| Verde      | $7,5 \leq x \leq 10$  | Recomendável             |
| Amarelo    | $3,5 \leq x \leq 7,4$ | Aceitável com restrições |
| Vermelho   | $1 \leq x \leq 3,4$   | Problemático             |

Um aspecto importante a ser levado em conta na determinação da sustentabilidade de um solvente é a origem e o processo de sua produção. Para isso, podem ser aplicadas diferentes métricas de sustentabilidade como a “avaliação do ciclo de vida” (LCA – Life cycle assessment, sigla em inglês). As métricas serão expostas com mais detalhes posteriormente neste trabalho. De toda forma, a obtenção de solventes a partir de matéria-prima renovável é uma alternativa a ser considerada.

### 1.1.1 Solventes biorrenováveis

A biomassa consiste em matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, gerada por processos biológicos. É conhecida pela sua contribuição no fornecimento de alimentos e energia, sendo composta por substâncias que podem ser utilizadas em outros ramos industriais, como a indústria de química fina.<sup>28</sup> Ao longo dos anos o uso da biomassa foi potencializado por diferentes fatores, incluindo a queda esperada na produção do petróleo e o conseqüente aumento de seu preço e dos seus derivados, uma vez que é um recurso limitado.<sup>28</sup> Além disso, a conversão da biomassa em produtos de interesse industrial possui uma pegada de gases do efeito estufa (ou pegada de carbono) menor do que a de insumos fósseis. Espera-se ainda que os novos produtos biorrenováveis sejam mais seguros e biodegradáveis que os atualmente utilizados.<sup>29</sup>

Os produtos obtidos da biomassa podem ser utilizados como produtos *drop-in*, ou seja, substâncias idênticas aos derivados do petróleo que são produzidas utilizando biomassa e inseridas em processos já existentes, facilitando a inserção de produtos biorrenováveis no mercado. Contudo, neste caso, a biodegradabilidade e a segurança dos produtos não são distintos dos produtos petroquímicos.<sup>20</sup> Exemplos muito relevantes são os BTXs (benzeno, tolueno e xilenos) produzidos da biomassa por meio de pirólise catalítica de óleos biorrenováveis utilizando zeólitas ou óxidos metálicos como catalisadores.<sup>30</sup> Outra via se dá pela cicloadição de hétero-Diels-Alder entre furano e derivados (por exemplo o 2-metilfurano e o 2,5-dimetilfurano) com olefinas de cadeia curta (por exemplo o eteno ou o propeno). Neste caso, tanto os dienos quanto os dienófilos são obtidos pela pirólise catalítica da biomassa.<sup>30</sup>

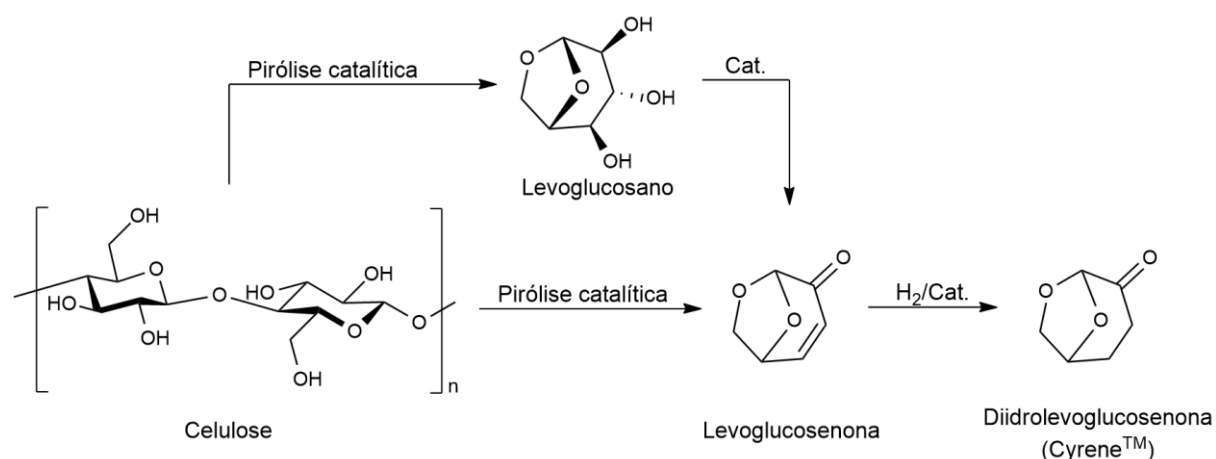
O uso da biomassa para a produção de solventes já é aplicado e seus produtos comercializados. A produção de solventes é possível utilizando produtos naturais extraídos de madeira, sementes ou metabólitos secundários de espécies vegetais e animais.<sup>3,15</sup> Contudo, para que um solvente seja definido como verde, ele precisa atender os vários critérios mencionados anteriormente, como segurança no uso, risco para a saúde e impacto no meio ambiente, além de ser de origem renovável.<sup>29</sup>

Alguns solventes derivados da biomassa vêm se consolidando como alternativas aos de origem fóssil. Foram alvos de estudo deste trabalho o Cyrene™, o isosorbato de dimetila, o triacetato de glicerina, o metoxiciclopentano e solventes

derivados dos terpenos. O carbonato de propileno foi utilizado como solvente sustentável de referência.

### 1.1.1.1 Cyrene™

A diidrolevogluosenona, ou cyrene™, é uma substância obtida da celulose, por um processo que possui uma baixa pegada de carbono (Figura 6).<sup>6</sup> Os materiais celulósicos são submetidos à pirólise levando à formação da levoglucosenona e do levoglucosano (que pode ser convertido cataliticamente em levoglucosenona). Em seguida, por meio da hidrogenação catalítica, a levoglucosenona é convertida no cyrene™, um solvente produzido pelo grupo Circa AS. A produção do cyrene™ era realizada originalmente em acetato de etila e a quantidade de solvente utilizada foi sendo otimizada, de forma que hoje ele é sintetizado sem a utilização de solvente e em temperatura ambiente, o que possibilitou a sua comercialização devido à redução do custo.<sup>31</sup>



**Figura 6.** Produção do Cyrene™

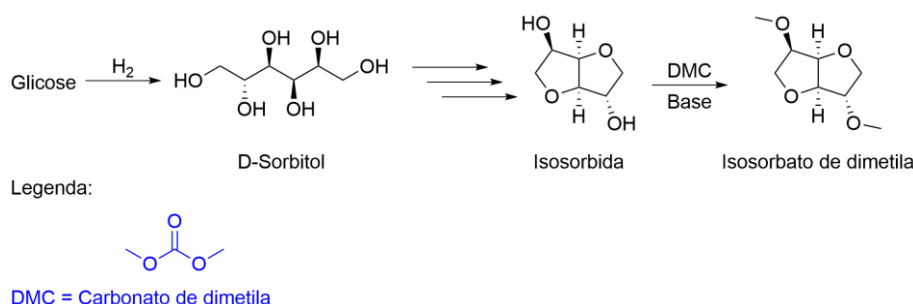
A presença do acetal cíclico promove a estabilidade do cyrene™ devido ao duplo efeito anomérico presente na molécula. Estudos teóricos foram realizados e demonstraram que a diidrolevogluosenona é aprótica e possui uma capacidade aceptora de hidrogênio. Os autores destacam que a ausência de nitrogênio e enxofre em sua estrutura molecular, o que normalmente é comum em solventes polares apróticos, por exemplo a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO), é um diferencial, uma vez que a incineração de compostos nitrogenados e sulfurados geram

gases (NOx e SOx) que promovem a poluição atmosférica. Além disso, estudos sugerem que o cyrene™ não possui efeitos mutagênicos.<sup>31</sup>

A combinação das propriedades do cyrene™ apresentadas o tornam um solvente promissor para diversas reações químicas. Na literatura já existem artigos e patentes aplicando-o como solvente em extrações, síntese de materiais, síntese orgânica e reações catalíticas.<sup>6</sup>

### 1.1.1.2 Isosorbato de dimetila

O isosorbato de dimetila, ou DMI (sigla do inglês, dimethylisorbide), é um derivado metílico do D-sorbitol, uma molécula plataforma produzida pela hidrogenação da glicose. O D-sorbitol quando reagido com o carbonato de dimetila (DMC) produz o isorbato de dimetila (Figura 7).<sup>32,33</sup>



**Figura 7.** Produção do isosorbato de dimetila

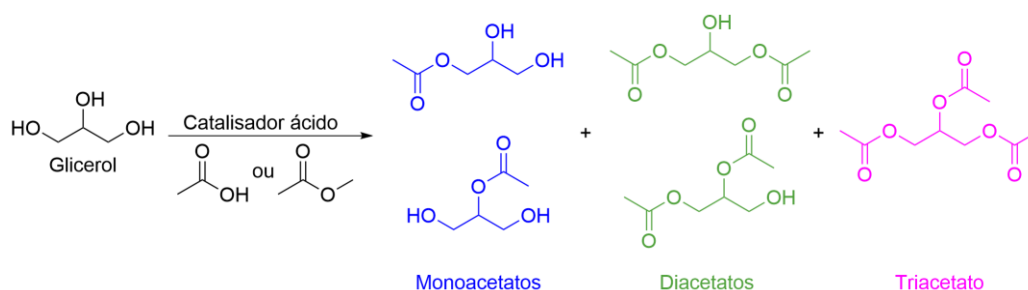
O DMI pode ser obtido por haletos de metila ou sulfato de dimetila, o que poderia reduzir seu caráter sustentável. Por esse motivo, a síntese utilizando o DMC é mais interessante do ponto de vista ambiental. O DMI apresenta baixa toxicidade ao ponto que vem sendo aplicado como solvente em formulações de cosméticos. Devido ao seu relativo elevado ponto de ebulição (235 °C), ele pode ser uma alternativa para solventes como o dimetilsulfóxido (DMSO), a dimetilformamida (DMF) e a dimetilacetamida (DMA).<sup>34</sup>

### 1.1.1.3 Triacetato de glicerina

O glicerol é um álcool obtido pela transesterificação de triacilgliceróis encontrados em óleos e gorduras, reação utilizada para síntese do biodiesel. Como consequência do aumento na produção do biodiesel, a quantidade de glicerol

produzida cresceu proporcionalmente.<sup>35</sup> Apesar do glicerol apresentar propriedades desejáveis para ser um candidato a solvente sustentável, sua viscosidade e a baixa difusão de algumas substâncias hidrofóbicas e gases limitam a sua utilização, especialmente em escala industrial.<sup>36</sup> Por esse motivo, alguns de seus derivados vêm sendo investigados como possíveis substituintes de éteres, ésteres e acetais utilizados como solventes.

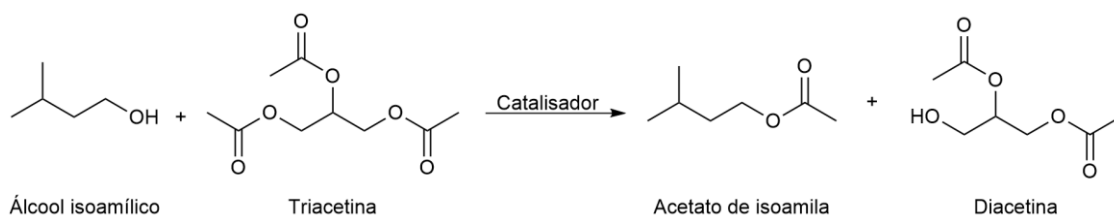
Os acetatos de glicerina - mono, di e triacetatos – são ésteres derivados do glicerol e podem ser obtidos pela reação do álcool com ácido acético, anidrido acético ou pela transesterificação do acetato de metila utilizando um catalisador ácido (Figura 8).<sup>37</sup>



**Figura 8.** Síntese dos acetatos de glicerina

No guia de sustentabilidade da GSK, o triacetato de glicerina é o solvente que apresenta menos riscos do ponto de vista de segurança e ambiental, sendo considerado o mais sustentável dentre os demais solventes apresentados.<sup>23</sup> O triacetato de glicerina, ou triacetina, é utilizado como agente gelatinizante, fungicida e aditivo para combustíveis, incluindo o biodiesel.<sup>37,38</sup>

Na literatura há poucos estudos do seu uso como solvente. Ainda assim as pesquisas desenvolvidas se mostraram promissoras. Os acilgliceróis já foram descritos como meios reacionais na literatura e a triacetina se destaca para essa aplicação.<sup>39</sup> Foram realizadas reações orgânicas catalisadas e não catalisadas, como a produção do acetato de isoamila catalisada por lipase (Figura 9).<sup>40</sup>



**Figura 9.** Acilação do álcool isoamílico em triacetina

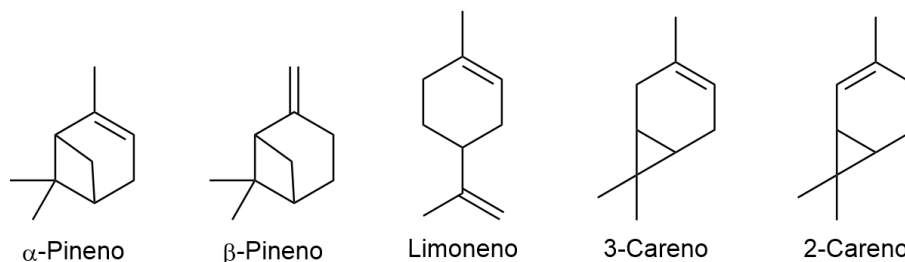
Nesse estudo, a triacetina foi estudada como solvente e também como agente de acilação na transesterificação do álcool isoamílico. A transesterificação na triacetina foi realizada com êxito e, além do resultado positivo, o solvente favoreceu a recuperação do catalisador que, ao fim de todo o processo, foi reciclado.<sup>40</sup> Outras reações também foram estudadas, como substituições nucleofílicas, acoplamento Suzuki C-C, redução assimétrica e reações one-pot.<sup>36,41</sup>

#### 1.1.1.4 Terpenos

Os terpenos são metabólitos secundários de espécies animais e vegetais. Eles desempenham várias funções nessas espécies, desde a reprodução, atração de polinizadores e repulsão de espécies predadoras.<sup>42</sup> São utilizados industrialmente nas indústrias de cosméticos e alimentícia devido ao seu aroma e na indústria farmacêutica devido às suas propriedades farmacológicas.<sup>2</sup>

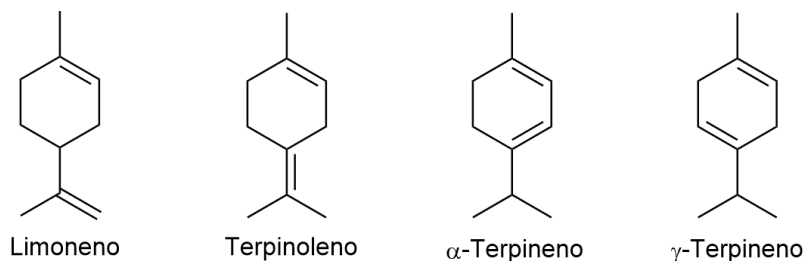
As insaturações presentes na estrutura química dos terpenos os tornam reativos em determinadas condições permitindo a produção de outros insumos químicos, como biocombustíveis e polímeros.<sup>2</sup>

O óleo de terebintina é uma mistura rica em terpenos composta principalmente por  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno e, em menor concentração, limoneno e carenos (Figura 10). Sua composição varia de acordo com a espécie da qual foi extraído e da região da qual foi cultivada. Anualmente são produzidas 330.000 toneladas do óleo, especialmente pela indústria de celulose.<sup>43</sup> O  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno já foram descritos na literatura como solventes de extração de compostos bioativos.<sup>44</sup>



**Figura 10.** Terpenos comumente encontrados no óleo de terebintina

O dipenteno é uma mistura de limoneno e seus isômeros (terpinoleno e terpinenos) e pode ser obtido da destilação do óleo de terebintina (Figura 11).<sup>45</sup> O d-limoneno é um co-produto da indústria de cítricos com produção anual de 30000 toneladas.<sup>46</sup>



**Figura 11.** Terpenos comumente encontrados no dipenteno

O  $\alpha$ -pineno e o limoneno já foram utilizados em reações químicas como esterificação, amidação e polimerização por metátese de abertura de anel ou por metalocenos.<sup>47-49</sup> Apesar da possibilidade de serem solventes em algumas reações químicas, os terpenos são reativos em reações como a hidroformilação, por esse motivo alguns derivados hidrogenados, como o pinano e o *p*-mentano, e desidrogenados, como o *p*-cimeno, podem ser aplicados como solventes nesses casos.

### 1.1.1.5 Carbonatos orgânicos

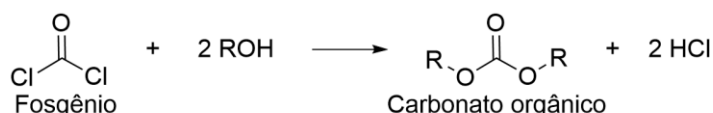
O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é uma forma abundante de carbono e é considerado um dos gases estufa. A emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera se tornou problemática e diferentes metodologias têm sido desenvolvidas para a captura, armazenamento e utilização do excesso desse gás.<sup>50</sup> O CO<sub>2</sub> tem sido usado como

matéria-prima para produção de materiais poliméricos, carbonatos inorgânicos e moléculas orgânicas.<sup>50</sup>

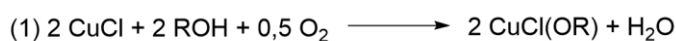
Os carbonatos orgânicos são atrativos dentre as possíveis moléculas sintetizadas a partir do CO<sub>2</sub> devido à baixa toxicidade, alta biodegradabilidade, baixa emissão de VOCs e sua utilização como solvente polar aprótico.<sup>51</sup>

No século XX, foram desenvolvidas três rotas industriais para síntese de carbonatos orgânicos, sendo elas a fosgenação de álcoois, a carbonilação oxidativa e a alcoólise da uréia, contudo essas rotas utilizam reagentes tóxicos, como o fosgênio e o monóxido de carbono (CO) ou formam subprodutos tóxicos como o ácido isociânico (Figura 12).<sup>51</sup> Além disso, eram necessárias condições drásticas de operação e eram formadas grandes quantidades de subprodutos (resíduos).<sup>51</sup>

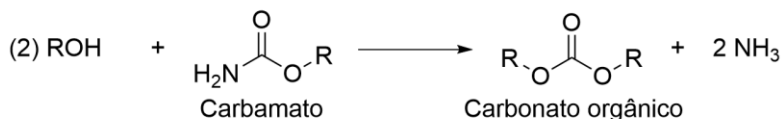
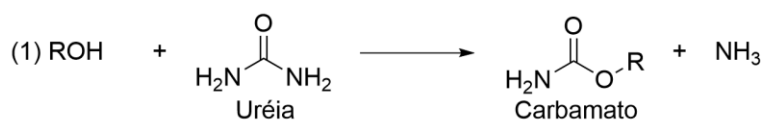
### 1. Fosgenação de álcoois



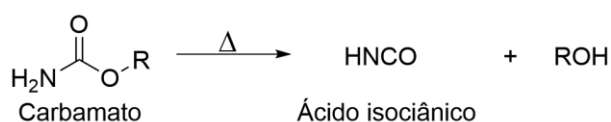
### 2. Carbonilação oxidativa



### 3. Alcoólise da uréia

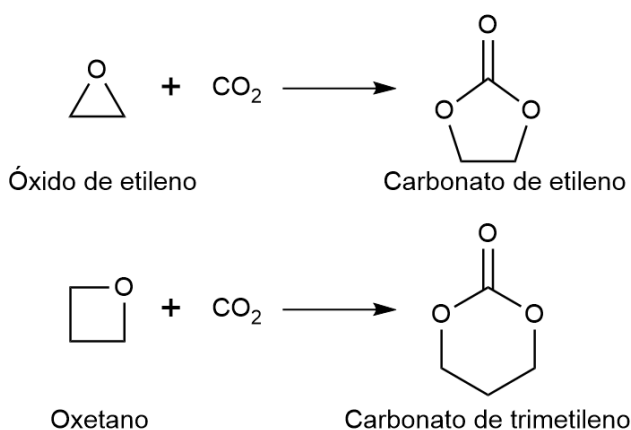


#### 3.1 Formação do ácido isociânico (decomposição do carbamato)

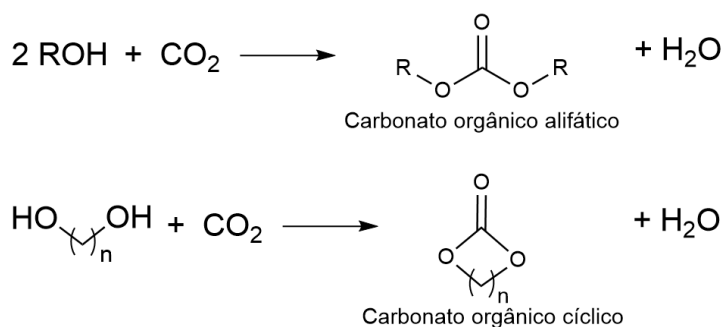


**Figura 12.** Rotas industriais para a síntese de carbonatos orgânicos

Para contornar esses problemas foram desenvolvidas rotas baseadas na utilização do CO<sub>2</sub>. Duas rotas sintéticas foram desenvolvidas, a cicloadição de epóxidos e oxetanos ao CO<sub>2</sub> especificamente para formação de carbonatos cíclicos e condensação de álcoois e dióis ao CO<sub>2</sub> para formação de carbonatos cíclicos ou alifáticos (Figuras 13 e 14).<sup>51</sup>



**Figura 13.** Cicloadição entre epóxido ou oxetano e CO<sub>2</sub>



**Figura 14.** Condensação entre álcool ou diol e CO<sub>2</sub>

Diferentes sistemas catalíticos foram testados para essas sínteses desde a catálise homogênea utilizando complexos de metais de transição e líquidos iônicos e a heterogênea com sais de haletos suportados em óxidos, carbono ou zeólitas, catalisadores de sílica funcionalizados e líquidos iônicos suportados. O processo mais utilizado emprega alguns sais como os brometos de tetraetilamônio e <sup>t</sup>butil amônio e o iodeto de tetrabutylamônio como catalisadores.<sup>51</sup> Como solvente para essas reações é utilizado o CO<sub>2</sub> supercrítico (ScCO<sub>2</sub>), um solvente inovador considerado sustentável. Para a síntese dos carbonatos de etileno e propileno por meio da cicloadição de epóxidos e oxetanos, os reagentes (óxido de etileno e propileno, respectivamente) são

solúveis em  $\text{ScCO}_2$  enquanto os carbonatos formados são insolúveis, facilitando a sua separação.<sup>51</sup> Apesar da alta reatividade dos epóxidos devido a tensão do anel, eles são substâncias tóxicas e explosivas. Logo, a substituição desses epóxidos por álcoois e dióis torna o processo mais sustentável.<sup>51</sup>

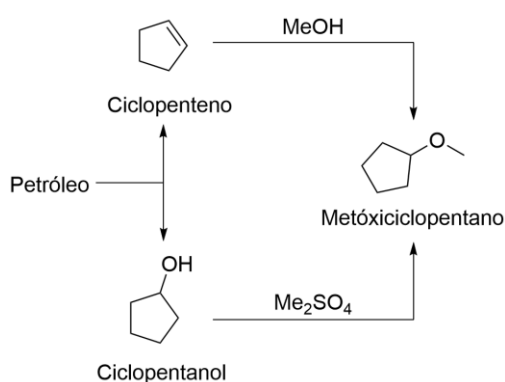
Alguns carbonatos orgânicos já foram relatados como solventes na literatura, dentre eles os carbonatos cíclicos de etileno e propileno em hidroformilação<sup>52,53</sup> e na reação de acoplamento cruzado de Heck<sup>54</sup> e os carbonatos de dimetila e de dietila em reações de hidroformilação.<sup>55-57</sup>

## 1.4. SOLVENTE PETROQUÍMICO DE BAIXO IMPACTO AMBIENTAL

### 1.1.2 Metoxiciclopentano

Diferentemente dos solventes anteriormente apresentados, o metoxiciclopentano, ou CPME (cyclopentyl methyl ether, sigla em inglês), é um solvente derivado do petróleo. Porém, suas propriedades o tornam uma melhor opção que outros éteres, sendo então comercializado como uma alternativa mais sustentável.

O CPME é produzido por duas rotas (Figura 15). Na primeira o éter é obtido pela adição de metanol ao ciclopenteno e na segunda pela metilação do ciclopentanol, utilizando sulfato de dimetila, sendo que a reação de adição é mais recomendada pela menor quantidade de resíduos gerados.<sup>58</sup>



**Figura 15.** Produção do metoxiciclopentano

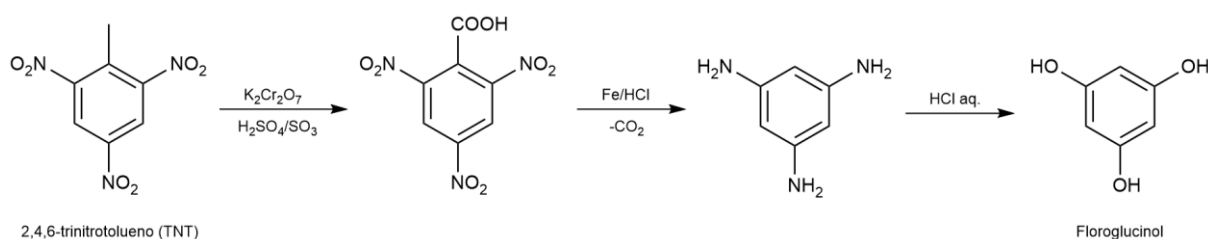
Este éter é um substituto interessante para outros éteres comumente utilizados em processos químicos, como o tetraidrofurano (THF), o 2-metil-tetraidrofurano (2-MeTHF) e dioxanos. Dentre todas as propriedades, a baixa formação de peróxidos é o que destaca o CPME dos demais solventes da mesma classe.<sup>58</sup> A formação de peróxidos em éteres é um problema comum e que pode provocar acidentes fatais devido à elevada reatividade e explosividade destes compostos. Além disso, o CPME é mais estável em condições ácidas e básicas, é menos volátil comparado aos demais éteres, mas ainda assim, fácil de ser recuperado e reciclado por destilação. É um solvente hidrofóbico, sendo praticamente desnecessária uma etapa de secagem para sua utilização como solvente em reações organometálicas.<sup>58</sup> Algumas reações químicas já foram realizadas usando CPME. A título de exemplo podem ser citadas a

reação de Grignard, reduções utilizando hidretos de lítio, oxidações e até mesmo reações catalíticas como acoplamentos C-C catalisadas por Pd.<sup>58</sup>

## **MÉTRICAS DE SUSTENTABILIDADE**

---

A geração de resíduos e a utilização de substâncias e materiais com potencial toxicidade e periculosidade na produção industrial, especialmente na indústria de química fina, foi uma preocupação nos anos 80 e permanece como uma discussão de extrema relevância nos dias atuais. A produção de alguns produtos tinha como materiais de partida substâncias altamente explosivas e/ou tóxicas. O floroglucinol, por exemplo, tinha como precursor o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) (utilizado na produção de dinamite) e na síntese foram utilizados outros compostos ambientalmente problemáticos como o dicromato de potássio (Figura 16). O floroglucinol era um intermediário utilizado pela indústria farmacêutica com produção anual de aproximadamente 200 ton/ano.<sup>59</sup>



**Figura 16.** Síntese do floroglucinol

A síntese do floroglucinol tinha um rendimento de 90%, sendo considerada altamente seletiva. Ainda assim cerca de 40 kg de resíduos eram gerados por kg de floroglucinol produzido. Esse resíduo era composto por sal de cromo (altamente tóxico e com potencial carcinogênico) e ácido sulfúrico (utilizado como solvente), sendo o último neutralizado ao final do processo. A massa de resíduo gerada era o dobro do esperado de acordo com a estequiometria da reação, indicando a utilização em excesso de alguns componentes reacionais. O processo industrial foi descontinuado quando o custo de tratamento dos resíduos se aproximou do valor gerado pela venda do produto.<sup>59</sup>

Os problemas e discussões gerados pela produção do floroglucinol e outras semelhantes levaram ao desenvolvimento da primeira métrica de sustentabilidade: o fator E (em inglês, E-Factor).<sup>59</sup>

## 2.1. MÉTRICAS DA QUÍMICA VERDE

### 2.1.1 Fator E

O “fator E” pode ser descrito como a quantidade de resíduos gerada pela quantidade de produto, sendo comumente apresentada como uma equação matemática (Equação 1).<sup>60</sup>

$$Fator E = \frac{massa\ total\ de\ resíduos\ (kg)}{massa\ de\ produtos\ (kg)}$$

**Equação 1.** Fator E

O responsável pela criação do “fator E”, Roger Sheldon, aplicou esse conceito para diferentes setores da indústria e comparou seus valores (Tabela 4).

**Tabela 4.** Fator E em diferentes setores industriais<sup>59</sup>

| <b>Setor industrial</b> | <b>Produção (ton)</b>            | <b>Fator E</b> |
|-------------------------|----------------------------------|----------------|
| Refino de petróleo      | 10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup> | <0.1           |
| Comodities              | 10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup> | <1 - 5         |
| Química fina            | 10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup> | 5 - >50        |
| Farmacêutica            | 10-10 <sup>3</sup>               | 25 - >100      |

Apesar de sua utilidade em uma análise preliminar, esta métrica não leva em consideração vários aspectos da sustentabilidade do processo e pode dar margem a várias interpretações. Por exemplo, se o solvente tiver de ser descartado no primeiro uso, deve ser incorporado como resíduo, se, por outro lado, é totalmente reciclado, não deve ser incorporado no resíduo. Foi questionado então se as substâncias utilizadas para o tratamento de resíduos seriam consideradas para a determinação do fator. De certa maneira, a redução de resíduos reduz a necessidade de tratamento, mas certos resíduos, ainda que em pequena quantidade, podem ser mais problemáticos que os produzidos em maior quantidade. Sendo assim, um mesmo fator E pode significar impactos distintos na sustentabilidade do processo.<sup>60</sup> Além disso, essa métrica não leva em consideração o consumo energético do processo.

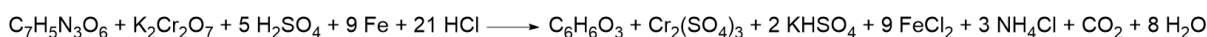
### 2.1.2 Economia atômica (EA)

A “economia atômica”, proposta por Barry Trost, é uma métrica de análise preliminar que determina o aproveitamento de átomos dos reagentes nos produtos de interesse.<sup>27</sup> Diferentemente do fator E, a economia atômica não incorpora o impacto do rendimento ou da seletividade da reação. Considera apenas a estequiometria da reação e a quantidade de átomos dos reagentes incorporados nos produtos e também pode ser expressa matematicamente (Equação 2). O resultado ideal para essa métrica seria 100%, ou seja, todos os átomos dos reagentes seriam incorporados ao produto e, por consequência, não haveria a geração de resíduos, caso o rendimento fosse 100%.

$$\text{Economia atômica (EA)} = \left( \frac{\sum \text{produtos (g mol}^{-1}\text{)}}{\sum \text{reagentes (g mol}^{-1}\text{)}} \right) * 100$$

#### Equação 2. Economia atômica (EA)

A seguir é feito o cálculo da economia atômica para o processo da síntese do floroglucinol, baseado na rota mostrada na Figura 18. Apesar de bom rendimento global (90% do TNT), o resultado em economia atômica é de aproximadamente 6% como apresentado a seguir (Equação 3 e 4). Mesmo antes de ser executada na prática, o cálculo indicaria uma elevada geração de resíduos, independentemente do rendimento global do processo.



Reagentes: [227,13 + 294,19 + 5x(98,07) + 9x(56,85) + 21x(36,46)] g mol<sup>-1</sup> = 2288,98 g mol<sup>-1</sup>

Produto: 126,11 g mol<sup>-1</sup>

#### Equação 3. Estequiometria da reação para produção do floroglucinol

$$\text{Economia atômica (EA)} = \left( \frac{126,11 \text{ g mol}^{-1}}{2288,98 \text{ g mol}^{-1}} \right) * 100 = 5,5\%$$

#### Equação 4. Economia atômica da produção do floroglucinol

Uma análise geral deste processo juntamente com as métricas aplicadas mostrou que a utilização de reagentes em proporções estequiométricas pode ser um potencial agente na geração de resíduos.

Vários processos catalíticos apresentam uma elevada economia atômica, como os como a hidrogenação, a carbonilação e a hidroformilação, que apresentam economia atômica de 100% (Figura 17).

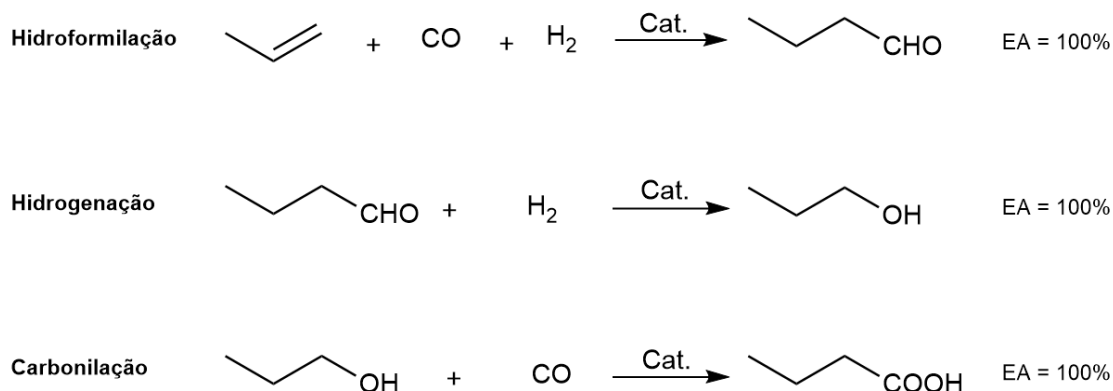


Figura 17. Economia atômica de reações catalisadas

### 2.1.3 Eficiência em massa de reação (RME) e Intensidade em massa de processo (PMI)

A “eficiência em massa de reação” está diretamente relacionada com a economia atômica, mas, neste caso, o rendimento da reação é levado em consideração para a determinação do resultado (Equação 5).<sup>61</sup> A RME reflete a porcentagem entre a quantidade de produto (em massa) formada em relação à massa de todas as substância utilizadas, incluindo catalisadores, solventes, substâncias auxiliares etc. Essa porcentagem varia entre 0 e 1, sendo 1 o valor ideal.

$$\text{Eficiência mássica de reação (RME)} = \varepsilon * \frac{EA}{FE} * \left[ \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon * EA * (c + s + \omega)}{FE * m_{cp}}} \right]$$

Legenda:

|               |  |
|---------------|--|
| EA            | Economia atômica   |
| FE            | Fator estequiométrico  |
| $\varepsilon$ | Rendimento mássico   |
| c             | Massa de catalisador (g)                                       |
| s             | Massa de solvente (g)  |
| $\omega$      | Massa de substâncias e materiais utilizados na purificação (g) |
| $m_{cp}$      | Massa de produto de interesse coletado (g)                     |

Equação 5. Eficiência de massa de reação (RME)

Para a Equação 5 é preciso considerar alguns fatores da reação e do processo realizado. O rendimento ( $\epsilon$ ) (Equação 6) e a economia atômica (EA) variam de 0 a 1.

$$\text{Rendimento mássico } (\epsilon) = \frac{\text{massa de produto (g)}}{\text{massa de reagente (g)}}$$

**Equação 6.** Rendimento ( $\epsilon$ )

O fator estequiométrico (FE) indica a eficiência estequiométrica no uso de reagentes. Quando não há excesso,  $FE = 1$ ; caso contrário,  $FE > 1$ .  $c$ ,  $s$  e  $\omega$  representam a massa de catalisador, solvente e substâncias e materiais utilizados pós-reação (por exemplo na purificação), respectivamente. Para os casos nos quais há a reciclagem do catalisador, reaproveitamento do solvente e/ou processos que dispensam etapas posteriores de purificação dos produtos essas variáveis devem ser desconsideradas. Por fim,  $m_{cp}$  representa a massa do produto de interesse obtido ao final da reação/processo.<sup>61</sup>

Uma métrica relacionada ao RME e ao fator E é a “intensidade em massa de processo” (PMI) (Equação 7). Na literatura, ela se sobressai entre as métricas para a determinação da eficiência material em um processo, simplificando a análise do balanço de massa.<sup>62</sup> O valor ideal para o PMI é 1 (menor valor possível).

$$\text{Intensidade de massa de processo (PMI)} = \frac{1}{RME}$$

**Equação 7.** Intensidade de massa de processo (PMI)

#### 2.1.4 Avaliação do ciclo de vida (LCA)

As métricas apresentadas nas seções anteriores estão relacionadas à eficiência material de um processo, determinando a sustentabilidade do mesmo baseada em rendimentos e geração de resíduos. Apesar de serem úteis, elas não abrangem todo o problema, desconsiderando fatores como o impacto ambiental do processo, a eficiência energética e parâmetros relacionados aos riscos à saúde e a segurança.<sup>62</sup> Para determinar com maior precisão o impacto ambiental de um produto

deve-se aplicar a “avaliação do ciclo de vida” (LCA - Life cycle assessment, sigla em inglês).

A LCA avalia o produto em todos os seus estágios, desde a matéria prima até a sua disposição final (por exemplo a destinação ou a degradação), este tipo de análise é chamada de “berço ao túmulo” (cradle-to-grave, em inglês).<sup>63</sup> Dentre os parâmetros geralmente avaliados podem ser citados: ecotoxicidade, biodiversidade, aquecimento global, toxicidade e depleção de recursos naturais.<sup>63</sup> Para solventes, o impacto da avaliação do ciclo de vida varia de acordo com uma série de fatores, por exemplo aplicação, quantidade e tipo de solvente utilizado e a disposição final.<sup>63</sup>

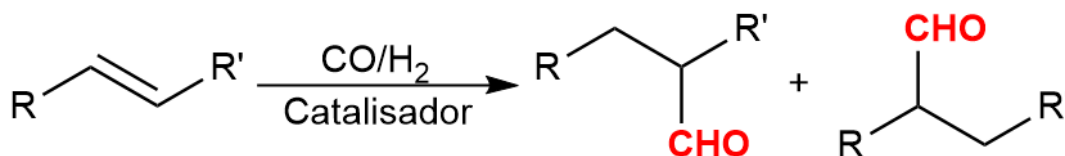
Apesar de ser uma análise completa e, por vezes, necessária, a avaliação do ciclo de vida não é simples de ser determinada e requer quantidades de informações variadas sobre todo processo. Análise mais simplificadas podem ainda ser úteis como a “berço à porta” (cradle-to-gate, em inglês), que considera desde a obtenção da matéria-prima até a saída da indústria (desconsiderando os impactos do uso e do descarte do produto). A avaliação do ciclo de vida de fármacos utilizando a análise “berço a porta” indicou que o uso de solventes para síntese é o maior contribuinte no consumo energético (cerca de 75%), no potencial para aquecimento global (cerca de 50%), no potencial para geração de ozônio fotoquímico (cerca de 70%), entre outros impactos.<sup>63</sup>

Considerando os problemas supracitados, a indústria e a academia se dedicam na busca por solventes mais sustentáveis e se baseiam nas métricas expostas nessa seção para o desenvolvimento de guias de sustentabilidade já discutidos na seção “Solventes biorrenováveis”.

## **HIDROFORMILAÇÃO**

---

A reação de hidroformilação consiste na conversão de olefinas em aldeídos homólogos utilizando gás de síntese (mistura de CO e H<sub>2</sub>) resultando na adição formal de um hidrogênio e um grupo formila (-CHO) à olefina (Figura 18).

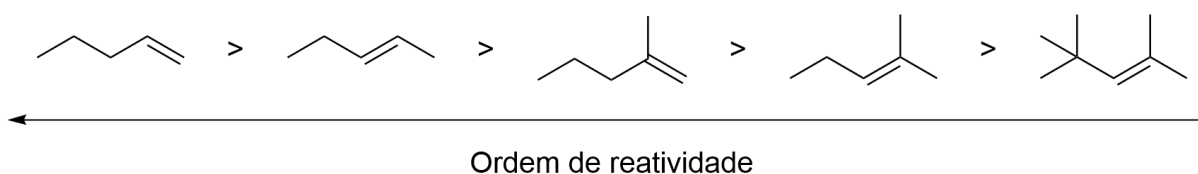


**Figura 18.** Reação de hidroformilação

A hidroformilação foi descoberta acidentalmente por Otto Roelen, o qual observou a formação de propanal na tentativa de reciclar o etileno produzido na síntese de Fischer-Tropsch. Roelen atribuiu a formação do aldeído a uma reação do etileno na presença de catalisador de cobalto, tório e óxido de magnésio, que na presença de gás de síntese gerava  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ .<sup>64</sup> Estima-se que atualmente são produzidos anualmente mais de 10 milhões de toneladas de aldeídos por meio desta transformação.<sup>65</sup> Os aldeídos formados possuem valor comercial, podendo ser utilizados principalmente como *comodities* e insumos para a indústria de química fina.<sup>65,66</sup> A reação de hidroformilação possui uma elevada economia atômica (100%).

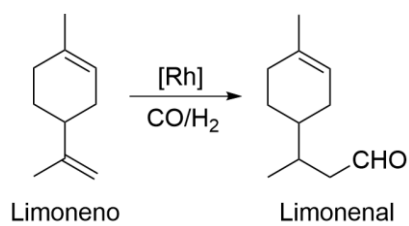
### 3.1. SUBSTRATOS

No setor de *comodities*, a indústria de hidroformilação transforma principalmente olefinas; no setor de química fina, compostos contendo ligações duplas C=C e outros grupos funcionais podem ser utilizados. As olefinas possuem reatividade diferente de acordo com o grau de substituição. As olefinas terminais são consideravelmente mais reativas para a hidroformilação e são processadas em condições brandas de reação, ao passo que olefinas trissubstituídas ou com grupos vizinhos muito volumosos (exemplo: <sup>t</sup>butil) demandam sistemas catalíticos mais elaborados (ligantes mais complexos ou catalisador mais ativo) e condições de pressão e temperatura mais drásticos comparativamente.<sup>67</sup> A reatividade para olefinas não funcionalizadas é resultante do efeito espacial dos substituintes. As olefinas menos substituídas são menos impedidas espacialmente, facilitando a coordenação da mesma ao centro metálico do catalisador. A taxa de reação da hidroformilação é desfavorecida com o aumento do impedimento espacial causado pelos substituintes. Existe uma ordem de reatividade de acordo com o grau de substituição da olefina (Figura 19).<sup>67</sup>



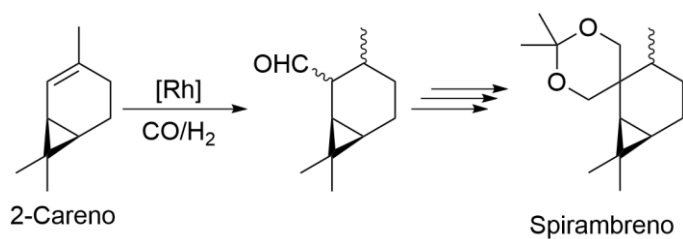
**Figura 19.** Ordem de reatividade de olefinas na hidroformilação

A hidroformilação de terpenos é utilizada também para produção de insumos para a indústria de química fina como por exemplo, na síntese de compostos com propriedades olfativas que são aplicados em formulações para o desenvolvimento de novas fragrâncias. O limonenal é produzido comercialmente pela Celanese® por meio da hidroformilação do limoneno e o aldeído possui um aroma com notas cítricas sendo utilizado em formulações de cosméticos (Figura 20).<sup>68</sup>



**Figura 20.** Produção do limonenal

A Givaudan produz o Spirambreno®, que possui aroma com notas amadeiradas e é sintetizado a partir do 2-careno (Figura 21).<sup>68</sup>



**Figura 21.** Produção do spirambreno

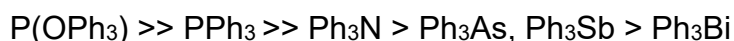
### 3.2. CATALISADORES

A primeira geração de catalisadores era baseada em espécies de Co, mas esses apresentavam alguns inconvenientes para o processo tais como a necessidade de elevadas temperaturas e pressões. A segunda geração foi desenvolvida com o avanço na utilização e aprimoramento dos ligantes de fósforo e na alteração do centro metálico de Co para Rh. Com esse novo sistema foi possível aumentar a seletividade e a atividade do processo.<sup>65</sup> Complexos de outros metais como Ru, Ir, Pd, Pt e Fe apresentam atividade catalítica para a hidroformilação, mas são menos ativos que os de Rh e Co.<sup>66</sup> A ordem de atividade de complexos metal-carbonil não promovidos (sem ligantes) é a seguinte:

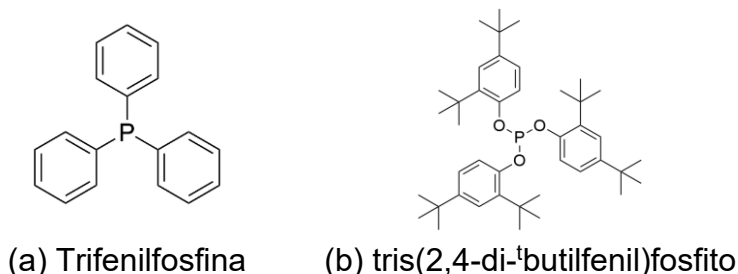


### 3.3. LIGANTES

Os ligantes auxiliam na modulação das propriedades espacial, pela ocupação da esfera de coordenação do centro metálico, e eletrônica, por meio de doação e retrodoação via orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ , do complexo metálico. Os ligantes podem se coordenar ao centro metálico por meio dos pares de elétrons não ligantes do átomo central (ex.: P, N etc) e doar densidade eletrônica ao metal via ligação  $\sigma$  ( $d_{z^2}$ - $sp^3$ ). Os ligantes podem receber densidade eletrônica do metal por meio da retrodoação envolvendo orbitais  $\pi$  do metal (usualmente orbitais  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) e orbitais  $\sigma^*$  do ligante (ex.:  $PPh_3 = P-C$  ( $\sigma^*$ )). Esses ligantes influenciam diretamente na atividade, regioseletividade e quimioseletividade do sistema catalítico. Para catalisadores baseados em Rh existe uma ordem de atividade conferida ao catalisador quando utilizado diferentes ligantes.<sup>69</sup>



Os ligantes de fósforo (III) já se mostraram eficientes em diversas reações catalíticas. Na Figura 22 estão apresentados alguns desses ligantes.



**Figura 22.** Ligantes ancilares de P(III)

Industrialmente, é comum o emprego de fosfinas em reações de hidroformilação, especialmente aquelas do tipo  $PR_3$  ( $R = n-C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ , etc).<sup>70</sup> A  $PPh_3$  é uma alternativa mais barata e mais estável ao ar atmosférico. Os fosfitos correspondem a uma classe alternativa de ligantes às fosfinas. Certos fosfitos volumosos como o tris(2,4-di-<sup>t</sup>butilfenil)fosfito podem resultar em sistemas catalíticos baseados em ródio mais ativos que os equivalentes utilizando fosfinas. Na seção “3.5 - Hidroformilação industrial” do presente trabalho estão apresentados outros ligantes e aspectos técnicos e científicos mais aprofundados sobre os ligantes fosforados.

### 3.4. MECANISMO

O mecanismo da hidroformilação catalisada pelo sistema Rh/PPh<sub>3</sub> se inicia pela conversão do precursor catalítico, nesse caso o [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], na espécie [RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] na presença da PPh<sub>3</sub> e do gás de síntese (CO/H<sub>2</sub>). Na Figura 23 está representado apenas o mecanismo que leva ao aldeído linear. Um mecanismo análogo, no qual a migração de hidreto da etapa II é do tipo Markovnikov, leva ao aldeído ramificado. Um dos ligantes PPh<sub>3</sub> se dissocia do centro metálico formando o catalisador. As etapas do ciclo catalítico são: I) coordenação do substrato ao complexo; II) inserção migratória do hidreto no carbono (para aldeído linear: C 2; aldeído ramificado: C 1); III) Coordenação do CO ao complexo; IV) Inserção migratória do CO na cadeia alquílica; V) Adição oxidativa do H<sub>2</sub>; VI) Eliminação redutiva do aldeído.<sup>69</sup>

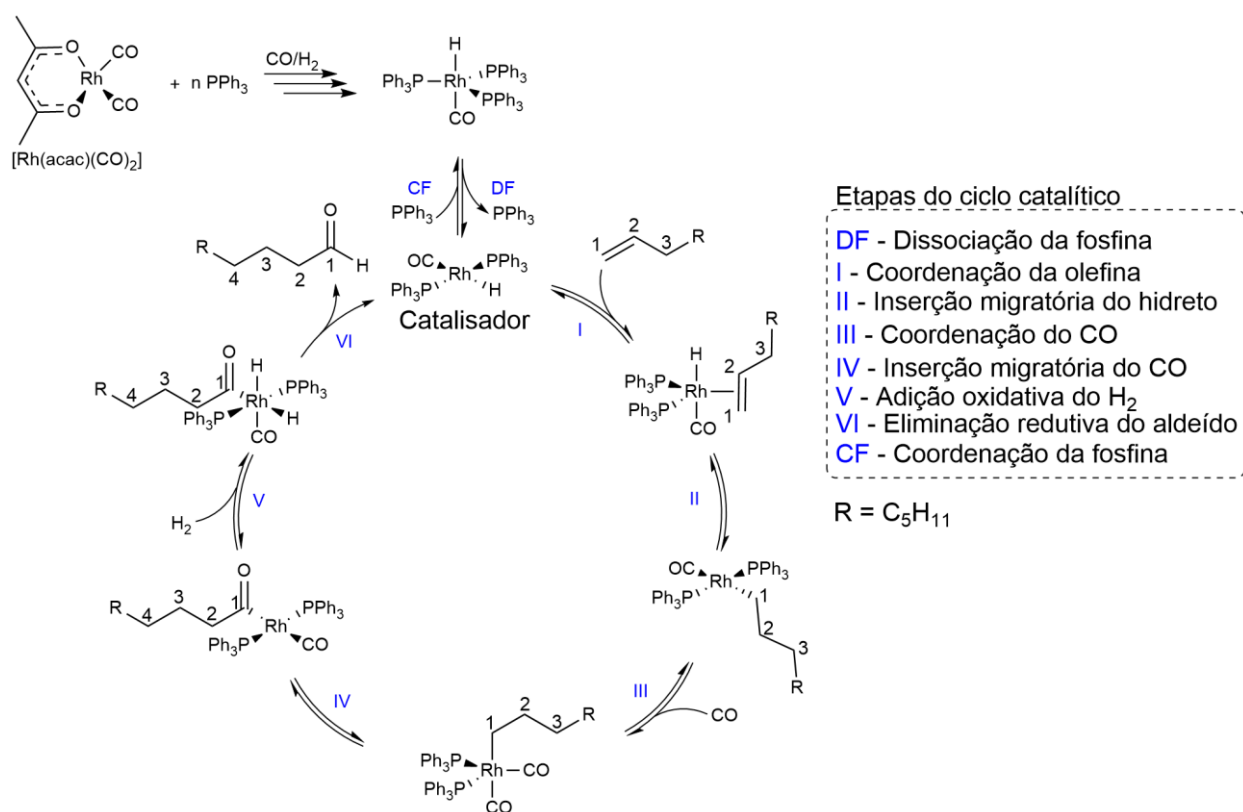
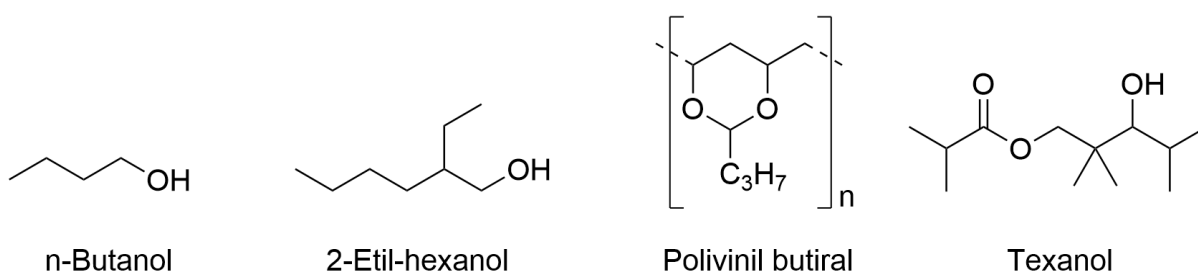


Figura 23. Mecanismo de hidroformilação

### 3.5. HIDROFORMILAÇÃO INDUSTRIAL

A produção de aldeídos por meio da hidroformilação gira em torno de 10 milhões de ton/ano, sendo a produção do n-butanal e isobutanal (2-metilpropanal) a mais desenvolvida em plantas de hidroformilação industrial.<sup>71</sup> Ambos os aldeídos podem ser convertidos em produtos de interesse comercial como o n-butanol, 2-etilexanol, polivinil butiral e o texanol™ (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-monoisobutirato), sendo o último um possível solvente para hidroformilação industrial (Figura 24).<sup>71</sup>



**Figura 24.** Produtos de interesse comercial derivados da hidroformilação

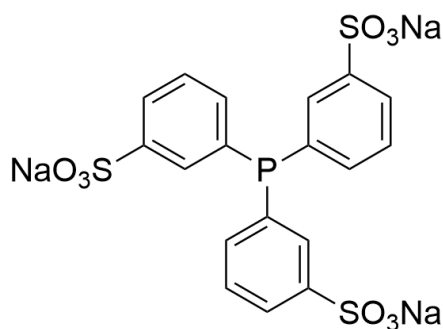
Como descrito anteriormente nesta seção, os catalisadores de Rh e Co são aplicados industrialmente nessas transformações. Os catalisadores de Rh são geralmente aplicados para a hidroformilação de olefinas de cadeia curta (até 4 carbonos), apresentando atividade catalítica elevada, boa seletividade para os aldeídos lineares e condições operacionais brandas (40-130 °C, 1-4 MPa). Devido ao elevado preço do Rh, a eficiência da reciclagem dos catalisadores neste caso deve ser elevada.<sup>72</sup> Os catalisadores de Co são utilizados na hidroformilação de olefinas a partir de 5 carbonos, neste processo são utilizadas condições operacionais mais drásticas de temperatura e pressão (150-180 °C, 20-35 MPa), essas condições auxiliam na estabilidade do catalisador.<sup>71</sup> A reciclagem de catalisadores de Co são mais custosas, com maior gasto energético devido ao número de operações unitárias necessárias e à utilização de ácidos e bases.<sup>71</sup>

Os processos de primeira geração eram operados utilizando catalisadores de cobalto não modificados (ausência de ligantes) e condições brandas para a hidroformilação de olefinas de cadeia longa, contudo a produção anual não

ultrapassava 10 kton/ano.<sup>67</sup> Foi desenvolvida então a segunda geração, também com catalisadores de Co não modificados, e novos métodos para a recuperação do Co. Eram utilizados processos redox ou a conversão de  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  (espécie ativa) em sais solúveis em água, os quais eram extraídos da mistura. Nesse processo o propeno era o principal substrato utilizado e a produção de aldeídos era de até 300 kton/ano.<sup>67</sup> A baixa razão linear/ramificado é um problema nesse sistema catalítico e para contornar essa situação foram utilizados ligantes de fósforo monodentados (fosfinas). A adição de alquilfosfinas diminui a atividade e a seletividade (aumento na formação de álcoois), mas permite reduzir a pressão de operação do sistema quando comparado ao catalisador de cobalto não promovido. Este processo ainda é utilizado por empresas como a BASF, Exxon, Sasol e Shell. Atualmente, são produzidos aldeídos e álcoois derivados de olefinas de cadeia longa e ramificadas pelo processo com sistema catalítico Co/fosfina.<sup>67</sup>

O processo oxo de baixa pressão (low pressure oxo process - LPO, sigla em inglês) foi desenvolvido nos anos 70 e, atualmente, é o processo à base de Rh modificados com ligantes de fósforo amplamente utilizado por empresas como a BASF, Dow Chemical e Mitsubishi. As condições operacionais da terceira geração se baseiam em baixas pressões (1,8-6,0 MPa) e temperaturas brandas (85-130 °C) e na hidroformilação de olefinas de cadeia curta e não funcionalizadas. Estima-se que a conversão de eteno, propeno e butenos (70% da capacidade total da hidroformilação) são feitas pelo processo LPO.<sup>67</sup>

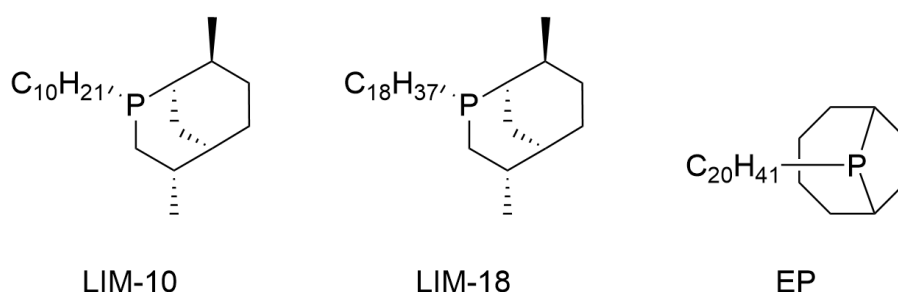
A quarta geração foi desenvolvida nos anos 80 pela Ruhrchemie AG e consiste na hidroformilação bifásica, sendo a água umas das fases. Para essa operação é utilizada a trifenilfosfina trissulfonada (TPPTS), um ligante solúvel em água (Figura 25). Ao se coordenar ao Rh o metal é solubilizado em água. Essa propriedade permite que o catalisador permaneça na fase aquosa, a qual é extraída do meio reacional, enquanto o produto, presente na fase orgânica, seja destilado na ausência do catalisador evitando o estresse térmico e, conseqüentemente, a desativação do catalisador.<sup>67</sup>



**Figura 25.** Trifenilfosfina trissulfonada (TPPTS)

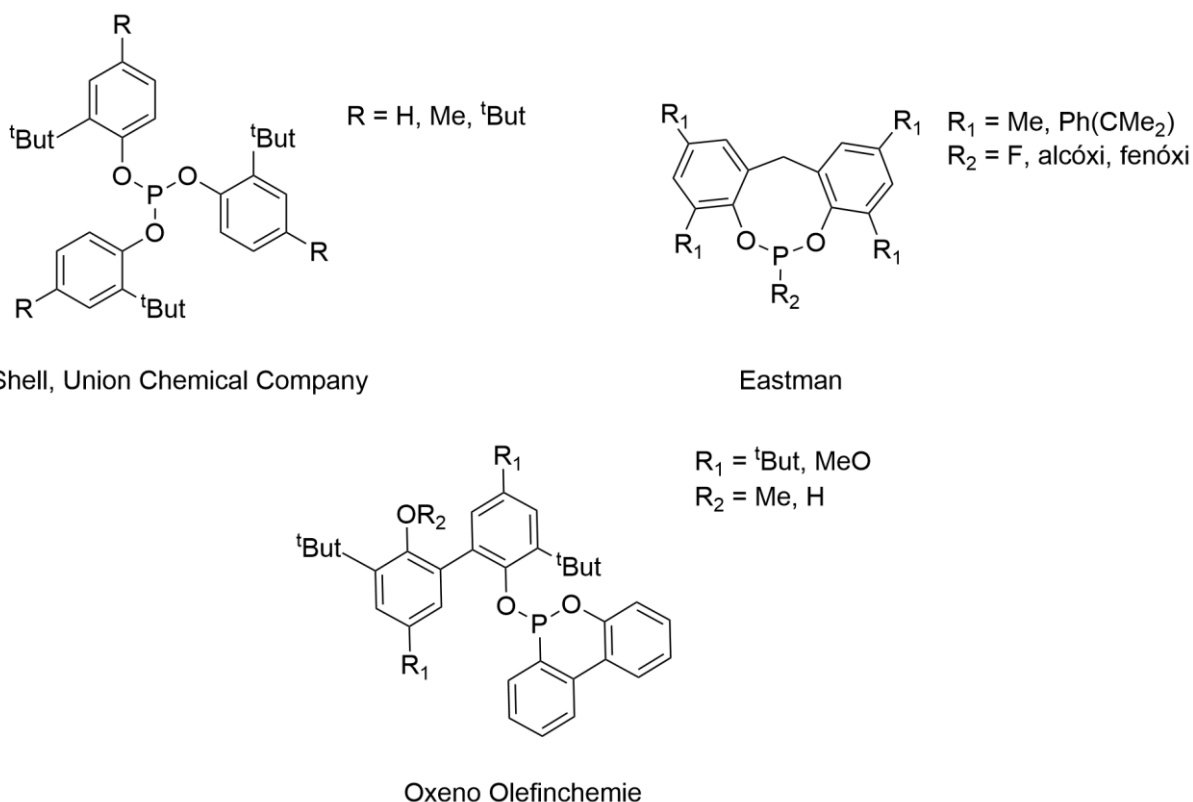
Para aplicações industriais, são empregados unicamente ligantes de fósforo (III), outros compostos análogos descritos anteriormente nessa seção (tópico 3.3 Ligantes) conferem ao sistema baixa atividade catalítica e baixa quimiosseletividade. A relação entre a estrutura química do ligante e a atividade e seletividade é alvo de estudos industriais e acadêmicos inúmeros compostos são sintetizados e testados para aprimorar esses parâmetros. Industrialmente o custo e a estabilidade dos ligantes são parâmetros essenciais para a determinação da viabilidade de um processo.<sup>67</sup>

A trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) é um representante das fosfinas monodentadas sendo produzida na escala de aproximadamente 5 mil toneladas por empresas como a BASF, Atochem e a Hoko. A  $\text{PPh}_3$  foi utilizada majoritariamente nos primeiros processos com Co e Rh modificados. As trialquilfosfinas também podem ser empregadas nesses processos, a Shell a primeira indústria a utilizá-las em processos com Co, algumas delas são a LIM-18 e LIM-10, sintetizados a partir do limoneno, e a 9-eicosil-9-fosfabiciclo-[3.3.1]-nonano (EP) (Figura 26).<sup>67</sup>



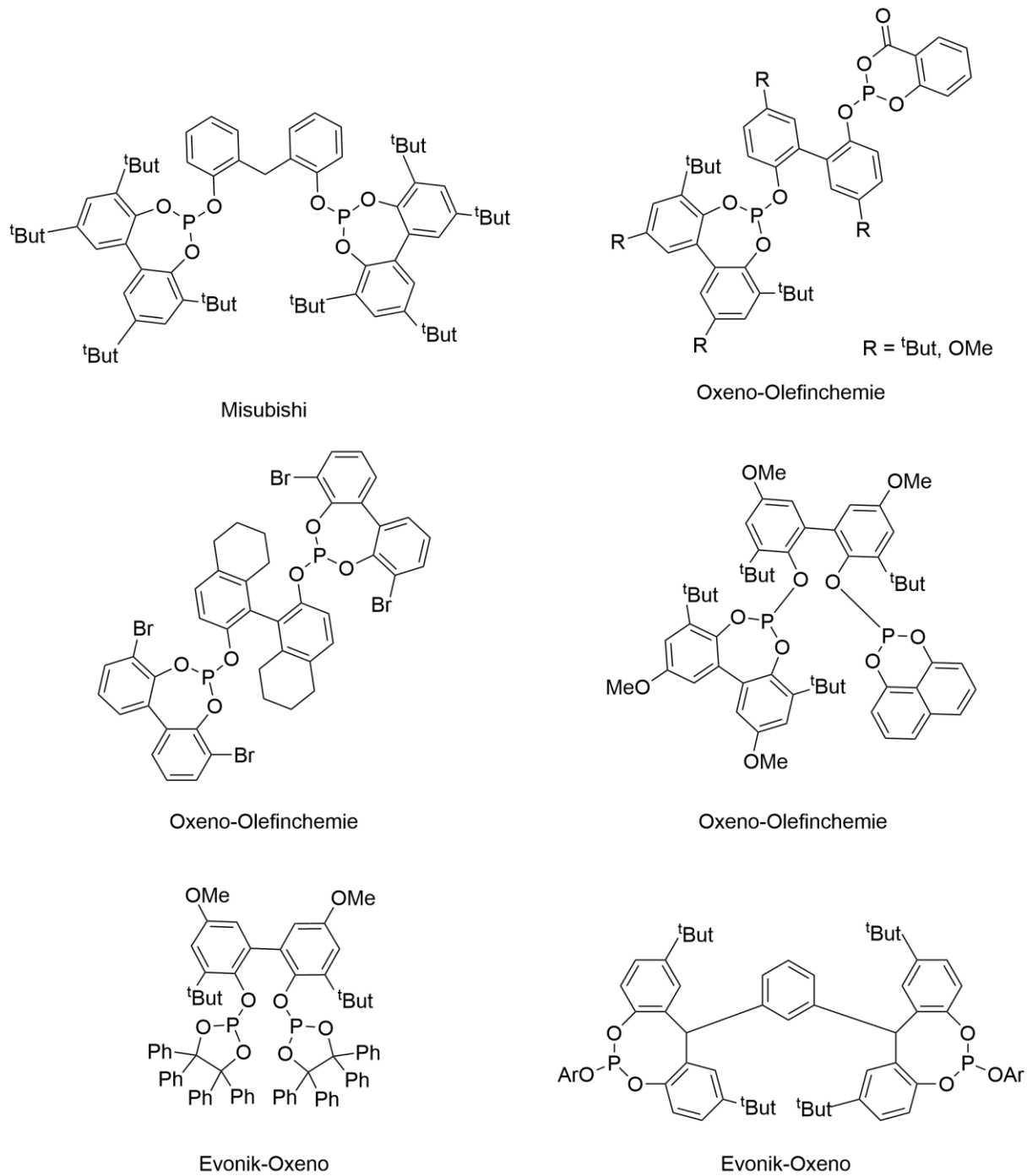
**Figura 26.** Monofosfinas empregadas na hidroformilação industrial com Co modificado

Os fosfitos monodentados ( $P(OR)_3$ ) são ligantes que conferem mais atividade catalítica em sistemas de hidroformilação catalisados por Rh, a ligação P-O os torna fortes  $\pi$ -aceptores e fracos  $\sigma$ -doadores comparado às fosfinas, fazendo com que o CO se dissocie mais facilmente do centro metálico durante o ciclo catalítico. A presença de substituintes volumosos (ex.: *t*butilfenil) na posição orto ao grupo O-P podem direcionar a quimiosseletividade para aldeídos lineares (Figura 27). Os fosfitos monodentados são utilizados em plantas industriais de hidroformilação pela Shell e pela Dow Chemical.<sup>67</sup>



**Figura 27.** Fosfitos industrialmente relevantes

Os ligantes bidentados podem ser empregados na hidroformilação industrial, especialmente quando sua estrutura molecular é volumosa, nesses casos a quimiosseletividade para aldeídos lineares é superior aos ramificados. A síntese de difosfitos é barata e relativamente simples levando algumas empresas como a Mitsubishi, Oxeno, Evonik a sintetiza-los (Figura 28).<sup>67</sup>



**Figura 28.** Ligantes de fósforo bidentados industriais

## **II - HIDROFORMILAÇÃO EM SOLVENTES BIORRENOVÁVEIS**

---

## 4.1. INTRODUÇÃO

Aumento da preocupação com os impactos ambientais vem crescendo e novas metodologias estão sendo desenvolvidas para mitigar ou eliminar os danos causados por processos ambientais. Para reações químicas, como a hidroformilação, a reação sem solvente seria a situação ideal do ponto de vista da química verde.<sup>22</sup> Contudo a perda da eficiência de reação em sistemas sem solvente, especialmente em nível industrial, é um ponto crítico e limita a utilização desse sistema.

Considerando a importância industrial e econômica da reação de hidroformilação e diminuição dos impactos ambientais, é necessária a alteração de parâmetros, como a substituição do solvente por um alternativo mais sustentável. Diversos trabalhos estão descritos na literatura utilizando solventes sustentáveis em hidroformilação e estão descritos abaixo.

Solventes sustentáveis parametrizados e classificados quanto a sustentabilidade foram descritos em reações de hidroformilação, dentre eles o anisol,<sup>57</sup> os carbonatos de dimetila e dietila,<sup>55</sup> carbonato de propileno<sup>53</sup> e etanol.<sup>57</sup> O anisol se destacou sendo considerado mais sustentável, de maior estabilidade frente à umidade quando comparada aos carbonatos orgânicos, e apresentando desempenho superior aos demais. O etanol também é um solvente que se destaca devido à baixa toxicidade, baixo custo e alta disponibilidade, especialmente no Brasil.<sup>2</sup> A taxa das reações de hidroformilação geralmente é mais alta neste álcool comparando com tolueno. Porém, a seletividade para aldeídos fica comprometida, pois o solvente pode reagir com os aldeídos formando acetais, sendo essa reação de acetalização catalisada pelo mesmo sistema catalítico usado na hidroformilação.<sup>73</sup>

A hidroformilação do estireno,  $\alpha$ -metilestireno, dimetilacetonato e limoneno já foi realizada em  $\gamma$ -valerolactona (GVL) em sistema catalítico de Rh e ligantes bidentados e comparada ao sistema em tolueno. A atividade catalítica em GVL foi inferior, porém houve um ganho em quimio e regioseletividade, além da vantagem ambiental de se utilizar um solvente derivado da biomassa.<sup>74</sup>

O carbonato de etileno já foi utilizado em sistemas termomórficos na hidroformilação do 1-octeno, sendo que o sistema atingiu 80% de rendimento para aldeídos e com alta linearidade (97%). Os autores utilizaram o solvente para desenvolver um método para reciclagem do catalisador. O carbonato de etileno possui ponto de fusão de 36 °C. Ao final da reação o sistema era resfriado, o solvente se solidificava e o produto se separava em uma fase diferente, permitindo a recuperação do produto e a adição de mais substrato ao sistema de forma mais simples. Esse sistema permitiu até 12 ciclos catalíticos.<sup>75</sup>

Sistemas alternativos e de menor impacto ambiental, como sistemas bifásicos, também já foram utilizados. Foi descrita a hidroformilação do 1-deceno em solventes eutéticos profundos (DES – Deep eutetic solvents, em inglês). Os DES são misturas de substâncias com o ponto de fusão (p.f.) mais baixo do o p.f. das substâncias puras. Neste trabalho, cinco sistemas de solventes do tipo DES derivados do cloreto de colina foram utilizados como a fase polar, visando principalmente a recuperação do catalisador, em sistemas catalíticos de Rh e diferentes ligantes de fósforo. Os autores conseguiram rendimentos de até 41% e regioselectividade de 97% para o aldeído linear. Além disso foi possível realizar até 5 ciclos sem perda significativa de atividade catalítica.<sup>76</sup>

Estudos teóricos também já foram desenvolvidos visando a substituição de solventes ambientalmente problemáticos, como a dimetilformamida (DMF). Foi proposta uma metodologia para fazer uma varredura de solventes com propriedades termodinâmicas e ambientais adequadas para realizar reações de hidroformilação e facilitar a recuperação do catalisador. Utilizando diferentes teorias, parâmetros termodinâmicos e ambientais e sistemas computacionais os autores chegaram à conclusão de que o dietilsulfóxido é um solvente altamente promissor para o objetivo estipulado.<sup>77</sup>

Certamente novos solventes e sistemas catalíticos mais sustentáveis vêm sendo estudados. Os solventes aplicados nesse trabalho não foram reportados na literatura em reações de hidroformilação, sendo 4 deles (cyrene™, DMI, triacetina e CPME) classificados como sustentáveis pelos guias de sustentabilidades e os demais (pinano, *p*-cimeno/*p*-mentano, solquetal, diidroeugenol, *p*-propilanol) são

derivados da biomassa com potencial para serem classificados como sustentáveis. O ponto de ebulição da triacetina (258 °C) permite que ela seja um possível solvente para a reciclagem eficiente do catalisador. Sendo assim, este trabalho visa à aplicação destes novos solventes sustentáveis derivados da biomassa em reações de hidroformilação de substratos petroquímicos e renováveis e posterior avaliação da reciclagem do catalisador e aplicação de métricas de sustentabilidade no processo desenvolvido.

## 4.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de solventes de menor impacto ambiental em reações de hidroformilação catalisadas por Rh e sistema de reciclagem do catalisador e aplicar métricas de sustentabilidade no sistema desenvolvido.

Mais especificamente, pretende-se:

- testar os solventes sustentáveis e biorrenováveis em sistemas de hidroformilação de substratos petroquímicos e biorrenováveis baseados no precursor  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  na presença de ligantes de fósforo ( $\text{PPh}_3$  e TBPP) (Tabelas 5 e 6);
- comparar os sistemas contendo solventes sustentáveis e biorrenováveis com os sistemas com os solventes industriais de origem petroquímica comumente utilizados, tolueno e texanol<sup>TM</sup> e com os solventes sustentáveis, anisol e carbonato de propileno;
- realizar a reciclagem do catalisador em solvente sustentável e avaliar a estabilidade do solvente e;
- aplicar métricas de sustentabilidade, como o PMI e Fator E, para determinar a sustentabilidade do sistema desenvolvido.

**Tabela 5.** Substratos estudados nas reações de hidroformilação

| Substratos petroquímicos | Substratos biorrenováveis |                  |
|--------------------------|---------------------------|------------------|
| 1-Octeno                 | Estireno                  | Estragol         |
| 1-Hexeno                 | Limoneno                  | Álcool perílico  |
| Diisobutileno            | Mirtenol                  | $\alpha$ -Pineno |

**Tabela 6.** Solventes aceitos como sustentáveis e solventes derivados da biomassa potencialmente sustentáveis

| Solventes sustentáveis              | Solventes derivados da biomassa         |
|-------------------------------------|---|
| Anisol                              | Pinano                                  |
| Carbonato de propileno              | <i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -Mentano 2:1 |
| Cyrene™                             | Solquetal                               |
| Isosorbato de dimetila (DMI)        | Diidroeugenol                           |
| Triacetato de glicerol (Triacetina) | <i>p</i> -Propilanol                    |
| Metóxiciclopentano (CPME)           |   |

## 4.3. METODOLOGIA

### 4.3.1 Reagentes e solventes comerciais

#### 4.3.1.1 Substratos

Os compostos a seguir foram obtidos da Sigma-Aldrich nas purezas especificadas, destilados a vácuo utilizando um destilador Kugelrohr (Sigma-Aldrich), coletados e armazenados em vidraria do tipo Schlenk sob atmosfera inerte:

- Glicerol,  $\geq 99\%$ .
- 1-Octeno, 98%.
- Estireno,  $>99\%$ .
- Diisobutileno,  $>90\%$ .
- Estragol,  $>98\%$ .
- (S)-(-)-Álcool perfílico,  $>95\%$ .
- (R)-(+)-Limoneno, 97%.
- (1S)-(-)- $\alpha$ -Pineno, 98%.
- (1R)-(-)-Mirtenol,  $>95\%$ .
- 1-Hexeno, 98%.

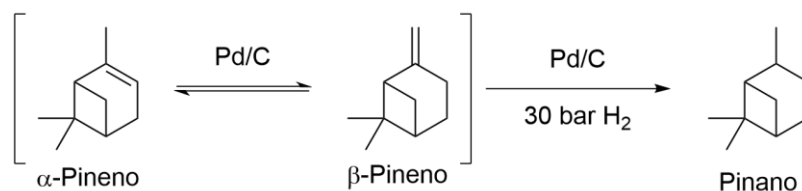
#### 4.3.1.2 Solventes

O tolueno (anidro, 99,8%, Sigma-Aldrich) e o metoxiciclopentano (anidro, Sigma-Aldrich) foram armazenados em uma caixa seca (MBraun, Inc.) e utilizados sem tratamento prévio.

O cyrene™, o triacetato de glicerol, o isosorbato de dimetila, o *p*-propilanol e o diidroeugenol foram obtidos da Sigma-Aldrich e destilados a vácuo utilizando um destilador Kugelrohr (Sigma-Aldrich), coletados e armazenados em uma caixa seca (MBraun, Inc.).

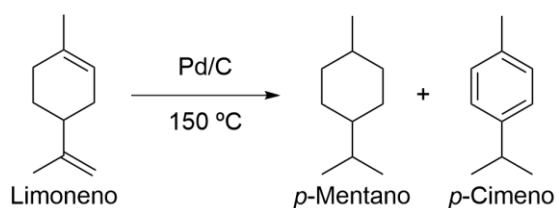
O pinano foi produzido pela hidrogenação do óleo de terebintina de grau técnico (Sulfal Química Ltda.) (Figura 29). O óleo de terebintina foi destilado a vácuo utilizando um destilador Kugelrohr (Sigma-Aldrich) para remoção de compostos sulfurados e

resinas e, posteriormente, hidrogenado em um reator de aço inox utilizando-se 5% m/m de catalisador Pd/C e pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar. A mistura foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente por 2 h. Posteriormente, após despressurização, o reator foi aberto e a mistura foi centrifugada para remoção do catalisador. O pinano obtido foi destilado a vácuo, coletado e armazenado em uma caixa seca (MBraun, Inc.). A pureza do produto obtido foi determinada por CG no método descrito no item 4.3.2. A caracterização do pinano foi feita por CG-MS e os espectros de massa encontram-se no “Apêndice III – Seção 4.5.3”. Esta metodologia foi desenvolvida na dissertação de mestrado do autor da presente tese.



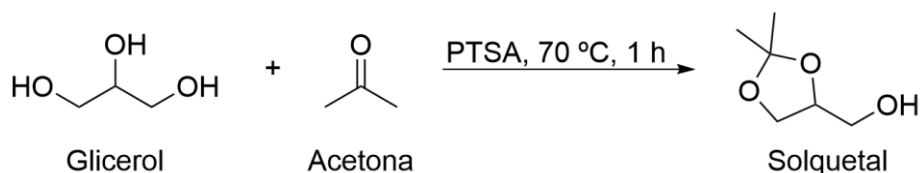
**Figura 29.** Hidrogenação do óleo de terebintina

A mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1 foi produzida por meio da desidroaromatização/hidrogenação do dipenteno (mistura do limoneno e seus isômeros) (Sigma-Aldrich) (Figura 30). A proporção *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1 é intrínseca à reação de desidroaromatização/hidrogenação, uma vez que é necessária a desidroaromatização de 2 mol do dipenteno para a hidrogenação completa de 1 mol do mesmo. Ao reator inox foi adicionado o dipenteno e 1% m/m de catalisador Pd/C. A mistura foi mantida sob aquecimento constante a uma temperatura igual a 150 °C e agitação magnética por 4 h. Posteriormente, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e, em seguida, aberto. A mistura *p*-cimeno/*p*-mentano foi centrifugada para remoção do catalisador e, em seguida, destilada a vácuo, coletada e armazenada em uma caixa seca (MBraun, Inc.). A proporção entre as duas substâncias foi determinada por CG no método descrito no item 4.3.2. A caracterização das duas substâncias foi feita por CG-MS e os espectros de massa encontram-se no “Apêndice III – Seção 4.5.4”. Esta metodologia foi desenvolvida na dissertação de mestrado do autor da presente tese.



**Figura 30.** Desidroaromatização do limoneno

O solquetal foi produzido por meio da acetalização entre o glicerol e a acetona (Figura 31). Em um balão de 250 mL foi adicionado 120 mL de acetona (99,5%, Synth), 15 g de glicerol e 1 g de ácido *p*-toluenosulfônico monohidratado (catalisador). A mistura foi mantida sob aquecimento constante a uma temperatura igual a 70 °C e agitação magnética por 1 h. Ao final, a solução foi neutralizada utilizando-se bicarbonato de sódio, filtrada e o excesso de acetona foi removido em um evaporador rotativo a 45 °C e pressão igual a 400 mbar. O solquetal foi destilado a vácuo, coletado e armazenado em uma caixa seca (MBraun, Inc.). A pureza do produto obtido foi determinada por CG no método descrito no item 4.3.2. A caracterização foi feita por meio do RMN e os espectros encontram-se no “Apêndice II – Seção 4.5.1”. Esta metodologia foi desenvolvida em projeto paralelo à esta tese.



**Figura 31.** Acetalização do glicerol

#### 4.3.1.3 Catalisador

Os precursores catalíticos [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] - (acetilacetato)dicarbonilródio (I) (99%, Sigma-Aldrich), ácido *p*-toluenosulfônico monohidratado (Sigma-Aldrich) e 5% Pd/C (Sigma-Aldrich) foram utilizados como recebidos.

#### 4.3.1.4 Ligantes de fósforo

Os ligantes de fósforo utilizados foram:

- PPh<sub>3</sub> (Trifenilfosfina, 99%, Sigma-Aldrich).

- TBPP (tris(2,4-di<sup>t</sup>butilfenil)fosfito, 98%, Sigma-Aldrich).

#### 4.3.1.5 Padrão interno

- *p*-Xileno (1,4-dimetilbenzeno para HPLC, ≥ 99%), Sigma-Aldrich, utilizado sem tratamento prévio.

#### 4.3.1.6 Gases

Os gases utilizados nas reações foram:

- Hidrogênio (5.0 - 99,999%- Air Products).
- Monóxido de carbono (2.0 - 99% -, Praxair Inc.).

#### 4.3.2 Instrumentação

Para as análises cromatográficas das reações de hidroformilação foi utilizado um cromatógrafo a gás *Shimadzu*, modelo GC-2010, equipado com coluna capilar apolar Rtx<sup>®</sup>-5MS e detector de ionização em chama (FID) na programação adequada (Tabela 7). A programação utilizada foi otimizada a partir da programação de trabalhos prévios do grupo de catálise - UFMG.

**Tabela 7.** Programação para análise em CG

| Taxa de aquecimento (°C/min)     | Temperatura (°C) | Tempo de espera (min)             |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| -                                | 50               | 3                                 |
| 20                               | 310              | 10                                |
| Temperatura do injetor (°C): 320 |                  | Temperatura do detector (°C): 320 |
| Gás de arraste: H <sub>2</sub>   |                  | Split: 50                         |

#### 4.3.3 Reatores

Foi utilizado um reator de aço inox de fabricação própria com capacidade de 100 mL, que possui um orifício equipado com manômetro, uma válvula do tipo esfera para inserção de líquidos, um amostrador com válvula do tipo agulha, e uma conexão equipada com válvula do tipo agulha para inserção de gases.

#### 4.3.4 Testes catalíticos

Os reagentes sensíveis ao ar atmosférico foram manipulados sob atmosfera inerte de argônio utilizando-se técnicas de Schlenk (linha dupla de vácuo/argônio), ou em uma caixa seca.

Em um Schlenk, foi preparada uma solução contendo o substrato (8-20 mmol), o padrão interno *p*-xileno (4 mmol; 490  $\mu\text{L}$ ) e o solvente (20 mL). Em uma balança analítica foram pesados o  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  (10  $\mu\text{mol}$ ; 2,58 mg) e os ligantes:  $\text{PPh}_3$  (100  $\mu\text{mol}$ ; 26,23 mg ou 200  $\mu\text{mol}$ : 52,46 mg ou 300  $\mu\text{mol}$ : 78,69 mg) ou TBPP (100  $\mu\text{mol}$ : 64,69 mg). Em seguida, os sólidos foram transferidos para o reator contendo a barra magnética. O reator foi fechado e submetido a três ciclos de vácuo e argônio. Com o auxílio de uma seringa, a solução foi transferida do Schlenk para o reator utilizando-se técnicas de Schlenk.

Na sequência, o reator foi pressurizado com o gás de síntese ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) em proporção igual a 1:1 (20-40 atm). A solução foi mantida sob agitação magnética (600 rpm) e aquecimento constante (60-80  $^\circ\text{C}$ ). Para o acompanhamento da reação, foram retiradas alíquotas periódicas. Foram diluídos 100  $\mu\text{L}$  da alíquota em 900  $\mu\text{L}$  de isopropanol e a amostra analisada em CG no método analítico apresentado no item 4.3.2. Ao término do tempo, o reator foi resfriado e despressurizado em capela. Os processos citados seguiram as normas padrões de segurança do grupo.

**CUIDADO:** O monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) é extremamente inflamável e tóxico e a exposição a concentrações mais altas pode levar rapidamente ao coma ou até à morte. Todo o procedimento deve ser realizado apenas por pessoal treinado. A manipulação deve ser realizada exclusivamente em capela de exaustão com o indivíduo equipado com detector de  $\text{CO}$ . Em caso de detecção de  $\text{CO}$ , evacue imediatamente a sala e feche o cilindro.

#### 4.3.5 Reciclagem do catalisador

O primeiro uso do catalisador foi realizado conforme descrito anteriormente, em solução de triacetina (20 mL) contendo 1-hexeno (8 mmol, 1 mL),  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  (10  $\mu\text{mol}$ , 2,58 mg) e  $\text{PPh}_3$  (300  $\mu\text{mol}$ , 78,69 mg), a 20 atm de  $\text{CO}/\text{H}_2$  ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1$ ) e 80  $^\circ\text{C}$ .

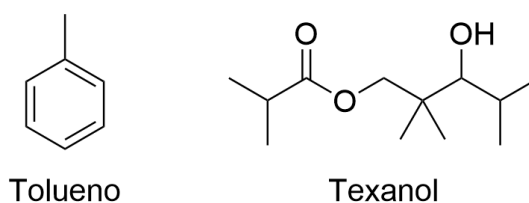
Após o tempo determinado (1h30), o reator foi resfriado e despressurizado em uma capela de exaustão. Os produtos voláteis foram destilados ( $2 \times 10^{-1}$  mbar, 95 °C) diretamente do reator. Para usos subsequentes do catalisador (reciclos), foi adicionado, sob atmosfera inerte, ao reator o 1-hexeno (1 mL) (substrato). Em seguida, o reator foi novamente pressurizado e aquecido (20 atm de CO/H<sub>2</sub> (CO:H<sub>2</sub> = 1), 80 °C) e mantido sob agitação magnética por 1h. O processo de resfriamento, despressurização e destilação foi feito como descrito acima.

#### 4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as reações de hidroformilação o sistema catalítico se baseou no  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  como precursor catalítico e nos ligantes auxiliares  $\text{PPh}_3$  ou TBPP.

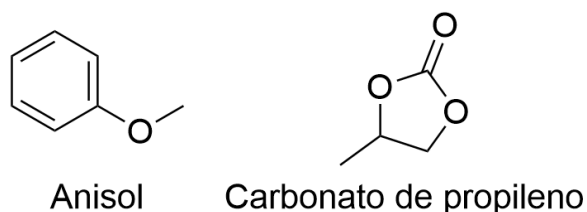
Como solvente, o tolueno é comumente utilizado em grande parte dos trabalhos científicos, e será utilizado como referência neste trabalho. Apesar de apresentar alta eficiência e baixo custo, ele é classificado como um solvente aceitável com restrições, segundo o guia da GSK (Figura 32).<sup>23</sup> Desta forma, é interessante e necessária a busca por solventes que apresentem um menor impacto ambiental.

O texanol™, derivado da hidroformilação do propeno, também foi utilizado como solvente de referência. Ele é utilizado industrialmente para a hidroformilação de olefinas de maior ponto de ebulição (Figura 32).<sup>78,79</sup>



**Figura 32.** Tolueno e texanol™

Foram testados, para fins de comparação, o anisol e o carbonato de propileno, dois solventes sustentáveis descritos na literatura e que apresentaram resultados satisfatórios na hidroformilação (Figura 33).<sup>57</sup>

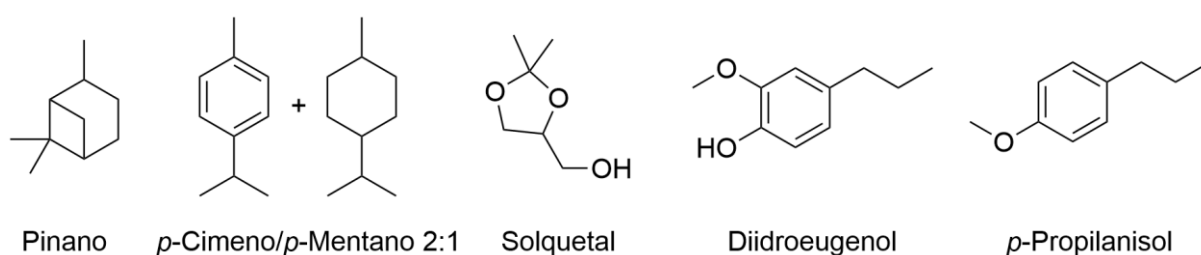


**Figura 33.** Anisol e carbonato de propileno

Como objetos de estudo deste trabalho, foram utilizados quatro solventes comerciais sustentáveis: o cyrene™, o DMI, o CPME e o triacetato de glicerina. Os detalhes sobre esses solventes foram apresentados na seção “Solventes

biorrenewáveis”. Outros 5 solventes derivados da biomassa testados estão listados a seguir (Figura 34). O diidroeugenol e o *p*-propilanisol foram adquiridos comercialmente.

1. Pinano, obtido pela hidrogenação do óleo de terebintina. O óleo de terebintina é composto majoritariamente pelos isômeros  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno.
2. Mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1, obtidos por meio da reação de desidroaromatização do dipenteno. O dipenteno é um óleo composto por limoneno e seus isômeros.
3. Solquetal, obtido pela acetalização entre o glicerol e acetona.



**Figura 34.** Estrutura dos solventes derivados da biomassa

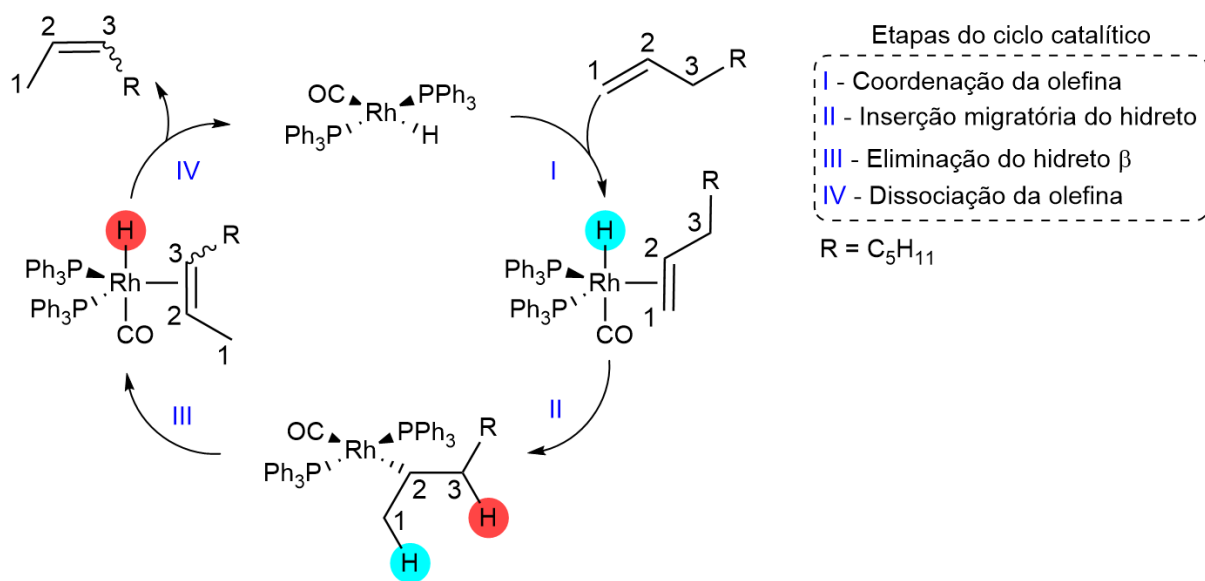
Vale ressaltar que o pinano, a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano, o solquetal, o diidroeugenol e o *p*-propilanisol, apesar de derivados da biomassa, não possuem classificação de sustentabilidade, principalmente devido à falta de dados utilizados em métricas como o LCA. Entretanto, são alternativas biorrenováveis com potencial para substituir solventes petroquímicos.

Feitas as considerações, este estudo visou realizar reações de hidroformilação em solventes alternativos para alcançar conversões, seletividades e taxas de reação iguais ou superiores aos solventes de referência.

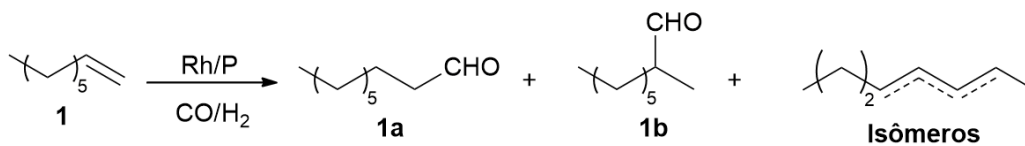
#### 4.3.6 Hidroformilação do 1-octeno

O 1-octeno (**1**) foi selecionado como substrato modelo para esta reação por ter uma estrutura molecular menos complexa (hidrocarboneto linear). Em condições de hidroformilação, diferentes reações podem ocorrer além da hidroformilação, por exemplo, isomerização C=C, hidrogenação da olefina ou dos aldeídos. Os resultados contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.1”.

Os produtos **1a** e **1b** (aldeídos linear e ramificado, respectivamente) são produtos de interesse da reação de hidroformilação, enquanto os **isômeros** (2-, 3- e 4-octeno) são considerados indesejáveis neste trabalho (Tabela 8). Produtos de hidrogenação do octeno não foram observados nas condições empregadas. A isomerização da olefina é uma reação reversível e compete com a hidroformilação pelo mecanismo mostrado na Figura 35. Após a coordenação do 1-octeno, ocorre a migração do hidreto para o carbono 1, ficando o carbono 2 ligado ao ródio (Figura 35). As etapas deste ciclo catalítico são reversíveis, entretanto, para simplificar a apresentação, as setas duplas foram omitidas. Na espécie formada após a etapa II há dois hidrogênios que podem sofrer beta-eliminação de hidrogênio. Caso ocorra a eliminação do hidrogênio representado em azul, será formado novamente o 1-octeno. Caso o hidrogênio em vermelho seja eliminado, forma-se então o 2-octeno, nessa etapa podem ser formados os isômeros E ou Z. Por fim, a olefina interna se dissociará do centro metálico. A formação do 3-octeno e 4-octeno segue o mesmo mecanismo.

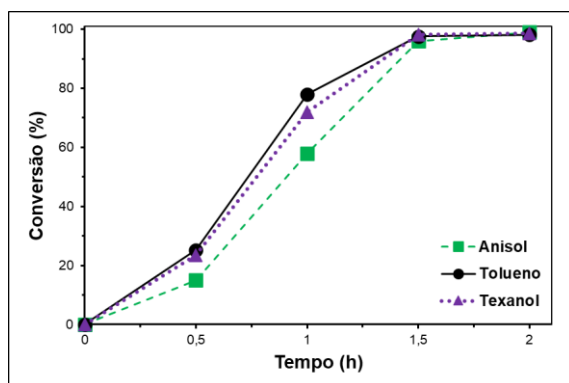


**Figura 35.** Mecanismo de isomerização do 1-octeno

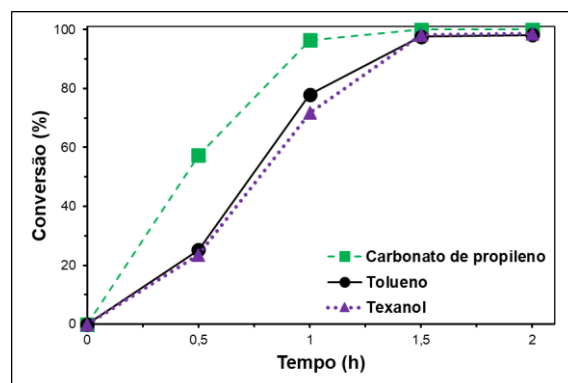
**Tabela 8.** Hidroformilação do 1-octeno em sistema Rh/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>

| Exp. | Solvente                                  | TOF (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |          |
|------|---|------------------------|-------|------------------------------|----|----------|
|      |   |                        |       | 1a                           | 1b | Isômeros |
| 1    | Tolueno                                   | 555                    | 98    | 64                           | 25 | 11       |
| 2    | Texanol™                                  | 533                    | 99    | 64                           | 24 | 12       |
| 3    | Anisol                                    | 560                    | 97    | 74                           | 26 | 0        |
| 4    | Carbonato de propileno                    | 912                    | 99    | 74                           | 26 | 0        |
| 5    | Metóxiciclopentano (CPME)                 | 464                    | 97    | 73                           | 26 | 1        |
| 6    | Isosorbato de dimetila (DMI) <sup>c</sup> | 421                    | 98    | 30                           | 13 | 34       |
| 7    | Cyrene™                                   | 597                    | 99    | 70                           | 27 | 3        |
| 8    | Triacetato de glicerina (Triacetina)      | 560                    | 98    | 68                           | 24 | 8        |
| 9    | Pinano <sup>c</sup>                       | 550                    | 99    | 46                           | 18 | 28       |
| 10   | <i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -Mentano 2:1   | 556                    | 98    | 68                           | 25 | 7        |
| 11   | Solquetal                                 | 960                    | 85    | 70                           | 25 | 5        |
| 12   | Diidroeuugenol                            | 800                    | 98    | 73                           | 26 | 1        |
| 13   | <i>p</i> -Propilanisol                    | 640                    | 98    | 71                           | 26 | 3        |

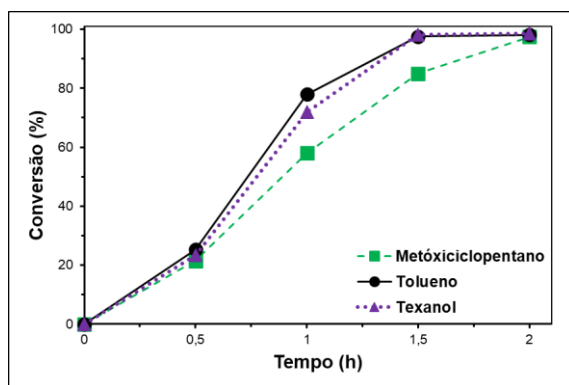
<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-octeno (1) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, solvente – 20 mL. Conversão (C) foi calculada baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética. <sup>c</sup> Variação no balanço de massa atribuída à formação de produtos não detectáveis em CG.



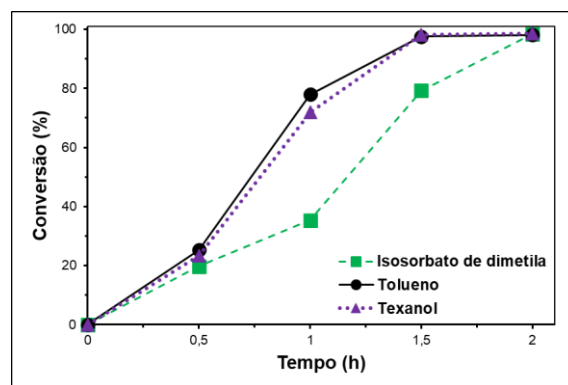
(a) Anisol



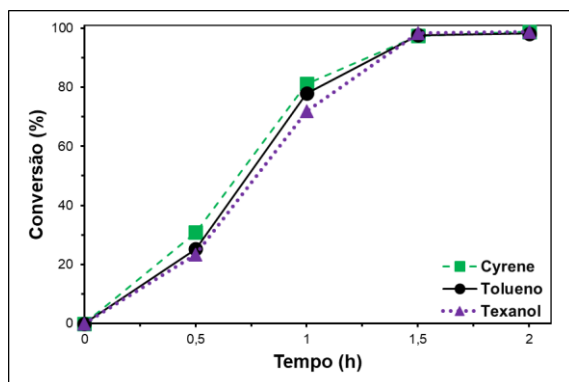
(b) Carbonato de propileno



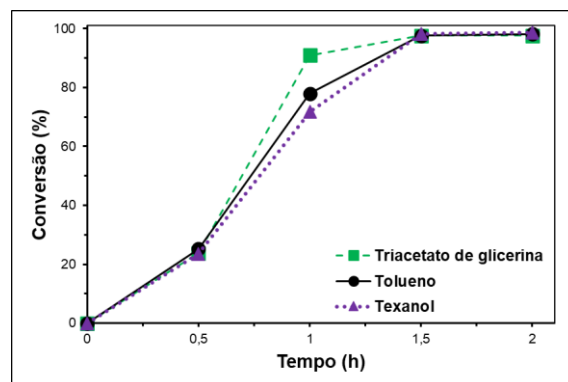
(c) Metoxiciclopentano (CPME)

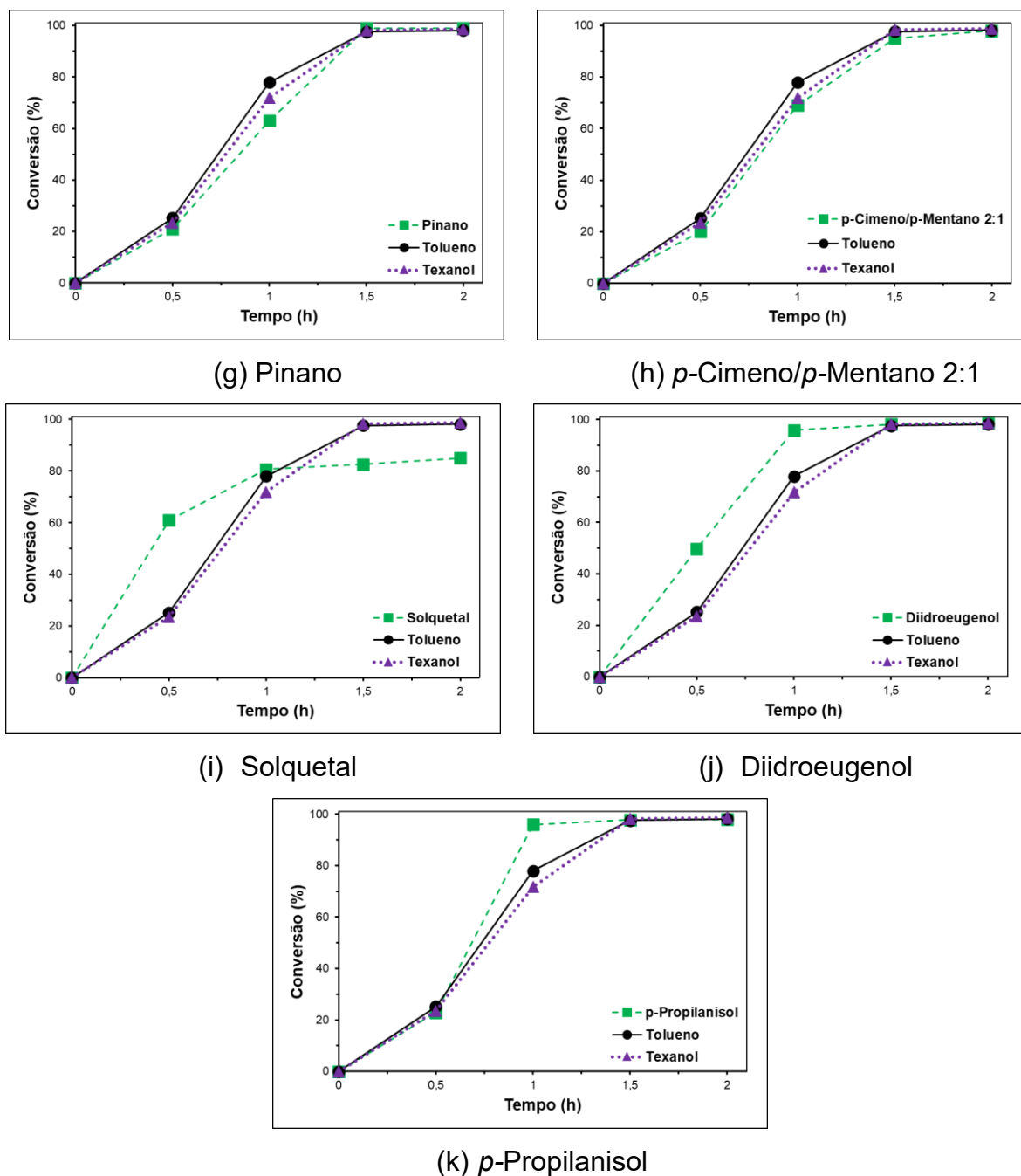


(d) Isosorbato de dimetila (DMI)



(e) Cyrene™

(f) Triacetato de glicerina  
(Triacetina)



Condições reacionais: 1-octeno – 0,40 M (8 mmol),  $[Rh(acac)(CO)_2]$  – 0,5 mM (10  $\mu$ mol), ligante –  $PPh_3$  (P/Rh = 10), 20 bar ( $CO/H_2 = 1/1$ ), 80 °C, 2h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

**Figura 36.** Curvas cinéticas da hidroformilação do 1-octeno

A hidroformilação do 1-octeno foi realizada a 80 °C e 20 bar de  $CO/H_2$  na proporção de 1:1 por 2 horas (Tabela 8). Em tolueno a seletividade para os aldeídos **1a** e **1b** foi de 64 e 25%, respectivamente e foi observada a formação de isômeros (11%) (Tabela 8, Exp. 1). Esses isômeros são olefinas internas e são menos

susceptíveis a reação de hidroformilação nas condições aplicadas devido ao maior impedimento espacial. Ao longo da reação, houve uma queda na concentração de isômeros devido ao equilíbrio existente entre eles, sendo que apenas o 1-octeno sofreu hidroformilação. À medida que o 1-octeno é consumido, o equilíbrio é deslocado para a sua formação.<sup>80</sup>

O texanol™ se comportou de forma semelhante ao tolueno, resultando em conversão e seletividade semelhantes (**1a/1b/isômeros**: 64%/24%/12%) (Tabela 8, Exp. 2).

Em anisol e carbonato de propileno a seletividade para aldeídos foi de 100% (1a/1b: 74%/26%). Em termos de taxa de reação, o sistema em anisol apresentou comportamento semelhante ao tolueno (TOF = 560 h<sup>-1</sup> contra 555 h<sup>-1</sup>), porém com um período de indução mais longo (Tabela 8, Exp. 3). O TOF foi calculado na parte linear da curva cinética. A reação em carbonato de propileno foi consideravelmente mais rápida (TOF = 912 h<sup>-1</sup> contra 555 h<sup>-1</sup>) (Tabela 8, Exp. 4). Para o último já foi reportado um aumento das taxa de reação em reações de isomerização devido à interação dos oxigênios do carbonato e intermediários de Rh.<sup>81</sup> Considerando-se que a hidroformilação e a isomerização compartilham os mesmos intermediários, essa hipótese pode ser estendida para esse caso.

Em relação ao tolueno e texanol™, o CPME conferiu ao sistema uma melhor seletividade para aldeídos (99% contra 89%) (Tabela 8, Exp. 5). Foram formados isômeros, mas até 2h eles foram convertidos em 1-octeno, o qual foi, posteriormente, hidroformilado.

Em DMI foi observada uma queda na seletividade para os aldeídos (43%), favorecendo a formação de isômeros (34%) (Tabela 8, Exp. 6). Entre 80% e 98% de conversão houve um consumo destes isômeros, levando à hipótese que em um tempo de reação maior toda a olefina seria convertida nos aldeídos de interesse (Apêndice III, Seção 4.5.1). A somatória dos produtos detectados por CG foi menor que 100%, não permitindo fechar o balanço de massa, o que sugere a formação de produtos de massa molecular elevada os quais não são detectáveis no CG.

O sistema em DMI se assemelha ao sistema não promovido de Rh (ausência de ligante de fósforo). Neste sistema há uma formação considerável de isômeros. O DMI é um solvente que possui a capacidade de se coordenar ao centro metálico da espécie catalítica por meio dos átomos de oxigênio em sua estrutura, formando um quelato. A hipótese de coordenação do DMI ao metal já foi reportada na literatura.<sup>82</sup> Essa propriedade pode levar à uma competição entre o solvente e a PPh<sub>3</sub> pela coordenação ao ródio, comprometendo a seletividade do sistema.

Em solução de cyrene™, a seletividade para aldeídos foi superior ao tolueno e texanol™ (97% contra 89%) (Tabela 8, Exp. 7). Em triacetina o comportamento foi semelhante à referência em termos de seletividade (92% contra 89%) (Tabela 8, Exp. 8). A taxa de reação para ambos os solventes foi comparável ao tolueno (597 h<sup>-1</sup> e 560 h<sup>-1</sup> contra 555 h<sup>-1</sup>).

A reação em pinano apresentou uma perda na seletividade para os aldeídos (64%) devido a formação de isômeros (28%) (Tabela 8, Exp. 9). A solubilidade dos gases depende da polaridade do solvente e as concentrações relativas dos gases na fase líquida pode afetar a seletividade do processo.<sup>7</sup> A quantidade de H<sub>2</sub> e CO dissolvidos em pinano e sua proporção (comparando com tolueno) pode ter favorecido a reação de isomerização em relação à hidroformilação. A somatória dos produtos detectados em CG não fechou em 100%, indicando a formação de produtos pesados.

Utilizando a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano na proporção de 2:1 como solvente resultou em uma seletividade semelhante ao tolueno (**1a/1b/isômeros**: 68%/25%7%) (Tabela 8, Exp. 10). O tolueno e o *p*-cimeno possuem constante dielétricas semelhantes (Tolueno: 2,38 contra *p*-cimeno: 2,23) o que justifica o comportamento semelhante.

Em solquetal, a conversão divergiu dos demais sistemas, não atingindo conversão completa (85%). Em concentrações mais baixas de substrato (conversões > 80%), o solvente pode ter se coordenado ao ródio, dificultando a coordenação do substrato e levando à desativação do catalisador. Apesar disso, a reação apresentou seletividade para aldeídos superior a em tolueno (95% contra 89%) (Tabela 8, Exp. 11).

Por fim, o diidroeuugenol e o *p*-propilanisol se comportaram de forma semelhante entre si e superior ao tolueno, com seletividade de aproximadamente 99% para aldeídos (Tabela 8, Exp. 12 e 13). Ambos possuem estrutura molecular homólogas ao anisol, apresentando resultados semelhantes.

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas cinéticas obtidas em cada experimento. Entre o tolueno e o texanol™ não há diferenças consideráveis entre as taxas iniciais de reação, uma vez que as curvas estão praticamente sobrepostas (Figura 36). Sendo assim, para a hidroformilação do 1-octeno a avaliação das curvas cinéticas dos solventes alternativos será feita em relação ao tolueno, sendo válida a mesma discussão para o texanol™.

Em anisol observou-se um tempo de indução superior ao tolueno. Porém, após esse tempo, a inclinação da curva foi semelhante, indicando taxa de reação próxima ao tolueno (Figura 36 (a)). O carbonato de propileno se destacou e apresentou uma taxa de reação muito superior. Esse efeito já foi observado em reações tandem isomerização-hidroformilação de isômeros internos do octeno.<sup>81</sup>

De forma geral, as reações em todos os solventes atingiram conversões acima de 97% em 2h, com exceção do solquetal. A taxa inicial da reação em CPME foi semelhante ao tolueno, mas após esse tempo a reação ficou mais lenta (Figura 36 (c)). Em 1,5h a conversão era de 85%, enquanto em tolueno a reação já havia acabado. Para o DMI a diminuição da taxa de reação foi ainda mais brusca, tendo em 1h uma diferença próxima de 50% na conversão do substrato (Figura 36 (d)). Entre 1h e 1,5h houve um aumento na taxa de reação. Porém, nesse intervalo o substrato foi convertido em sua maioria para isômeros.

O cyrene™ e o triacetato de glicerina tiveram comportamento ligeiramente superior quando comparados aos solventes de referência, em termos de taxa de reação inicial (Figura 36 (e) e (f)). O pinano e a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano apresentaram o mesmo comportamento cinético que o tolueno (Figura 36 (g); (h)). O solquetal apresentou uma taxa de reação superior ao tolueno na primeira 0,5 h, mas após isso apresentou uma queda na taxa seguida da desativação do catalisador (Figura 36 (i)). O diidroeuugenol conferiu ao sistema um considerável aumento na taxa

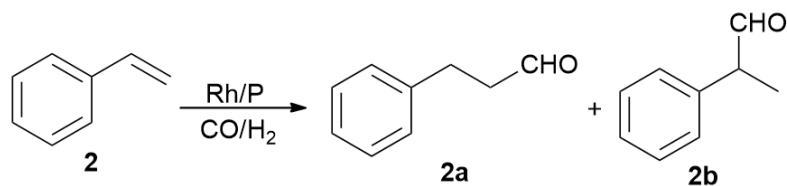
de reação comparado ao tolueno, atingindo 100% de conversão em 1h (Figura 36 (j)). O sistema em solução de *p*-propilanol teve um período de indução semelhante ao tolueno, mas após esse tempo a taxa de reação foi ligeiramente maior (Figura 36 (k)).

A maioria dos solventes apresentaram resultados semelhantes ao tolueno e ao texanol™ em termos de seletividade. Os desvios foram observados em DMI, pinano e solquetal que foram justificados por efeitos como coordenação do solvente ao catalisador ou solubilidade de gases. A princípio, poderia ser dito que solventes que possuem constante dielétrica próxima ou superior ao tolueno favorecem a hidroformilação do 1-octeno (Anexo I – Propriedades físico-químicas dos solventes). No Anexo I estão os valores das constantes dielétricas para a maior parte dos solventes utilizados.

A hidroformilação do 1-octeno já foi relatada na literatura, incluindo em sistemas sem solvente adicional, feitos em octeno puro, o que é desejável do ponto de vista de sustentabilidade. A síntese de aldeídos derivados do 1-octeno em sistema Rh/PPh<sub>3</sub> sem solventes (80 °C; 10 bar H<sub>2</sub>/CO 1:1) apresentou alta conversão (96%) e seletividade para aldeídos (88%). Todavia, foram observados produtos indesejáveis (alcano, isômeros e ácido). O sistema em tolueno apresentou resultados semelhantes.<sup>83</sup> Por outro lado, já foi demonstrado que a concentração do substrato influencia diretamente na taxa de reação. O aumento na concentração do substrato reduz consideravelmente a taxa de reação e a hidroformilação de olefinas lineares pode ser até 6 vezes mais rápida quando solventes são utilizados.<sup>84</sup> A interação excessiva entre a olefina e o catalisador em sistemas sem solvente pode reduzir a atividade do catalisador, diminuindo a taxa de reação. A difusão dos componentes de reação e a solubilidade do gás de síntese (CO/H<sub>2</sub>) também são comprometidas. Portanto, o processo realizado sem utilização do solvente apresenta inconvenientes e a busca por solventes eficientes e de menor impacto ambiental se justifica. Os solventes sustentáveis aplicados nessa seção reduziram os problemas citados acima em sistemas livres de solventes, a variação na concentração do substrato promovida pelo solvente promove a melhora na taxa de reação e, além disso, minimizam o impacto ambiental causado por solventes petroquímicos como o tolueno.

### 4.3.7 Hidroformilação do estireno

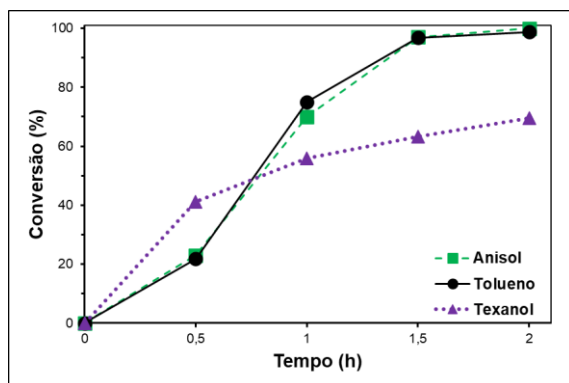
O estireno foi escolhido com um representante da classe dos vinilarenos. Sua estrutura molecular não permite reações de isomerização, e seus produtos de hidroformilação são os aldeídos linear (**2a**) e ramificado (**2b**) (Tabela 9). A hidroformilação do estireno apresenta alta regioseletividade para o aldeído ramificado devido à estabilidade do intermediário  $\eta^3$  formado quando a inserção migratória do H acontece no  $C_\beta$  terminal e resultante da conjugação da ligação Rh- $C_\alpha$  com o anel aromático. Normalmente, a seletividade para os aldeídos é da ordem de 90% para o aldeído ramificado (**2b**) e 10% para o aldeído linear (**2a**).<sup>85</sup> O estireno possui a tendência a se polimerizar, especialmente em temperaturas mais altas, e por esse motivo o mesmo é geralmente comercializado com estabilizantes e deve ser armazenado em baixas temperaturas. Logo, é possível que sejam formados produtos de maior massa molecular nas reações, os quais são apresentados como **outros** na presente discussão.<sup>86</sup> Os resultados contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.2”.

**Tabela 9.** Hidroformilação do estireno em sistema Rh/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>

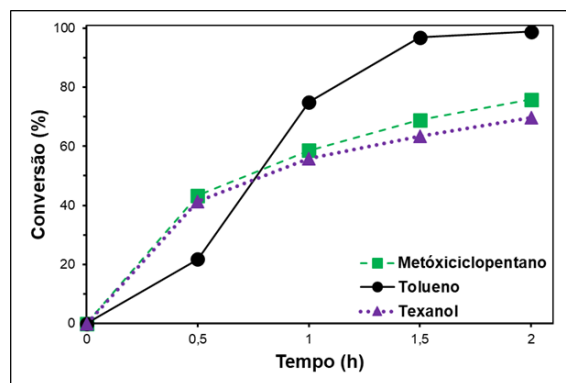
| Exp. | Solvente                                    | TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |        |
|------|---|-------------------------------------|-------|------------------------------|----|--------|
|      |   |                                     |       | 2a                           | 2b | Outros |
| 1    | Tolueno                                     | 523                                 | 99    | 8                            | 92 | 0      |
| 2    | Texanol™                                    | 400                                 | 70    | 26                           | 74 | 0      |
| 3    | Anisol                                      | 501                                 | 97    | 8                            | 64 | 28     |
| 4    | Metóxiciclopentano<br>(CPME)                | 176                                 | 76    | 29                           | 70 | 1      |
| 5    | Isosorbato de<br>dimetila (DMI)             | 736                                 | >99   | 8                            | 78 | 14     |
| 6    | Cyrene™                                     | 1312                                | >99   | 6                            | 56 | 38     |
| 7    | Triacetato de<br>glicerina<br>(Triacetina)  | 752                                 | 97    | 13                           | 87 | 0      |
| 8    | Pinano                                      | 533                                 | 94    | 19                           | 81 | 0      |
| 9    | <i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -<br>Mentano 2:1 | 640                                 | 99    | 8                            | 92 | 0      |
| 10   | Solquetal                                   | 693                                 | 99    | 9                            | 77 | 14     |
| 11   | Diidroeuogenol                              | 848                                 | 99    | 10                           | 78 | 12     |
| 12   | <i>p</i> -Propilanisol                      | 480                                 | 71    | 14                           | 76 | 10     |

<sup>a</sup> Condições reacionais: estireno (**2**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, solvente – 20 mL. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

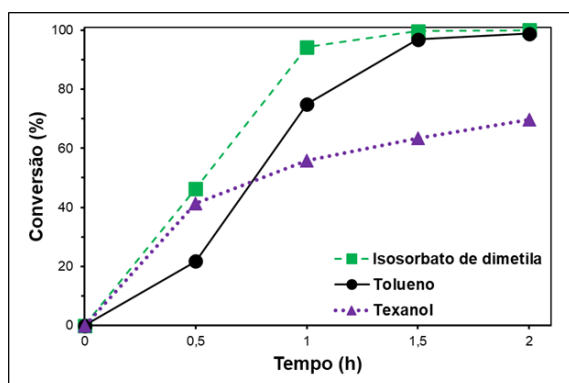
<sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética.



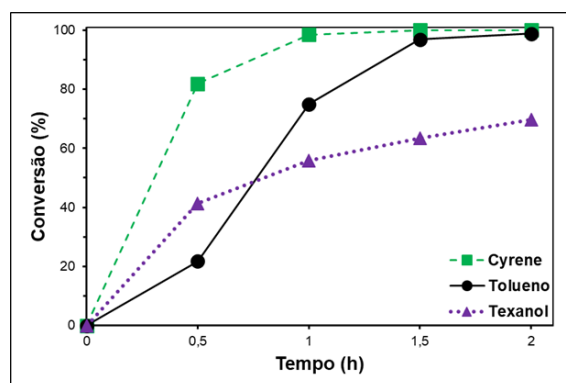
(a) Anisol



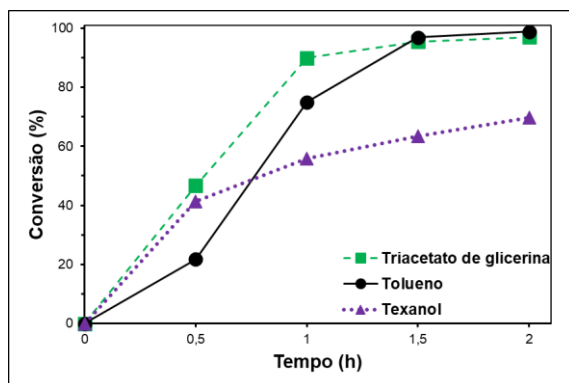
(b) Metóxiciclopentano



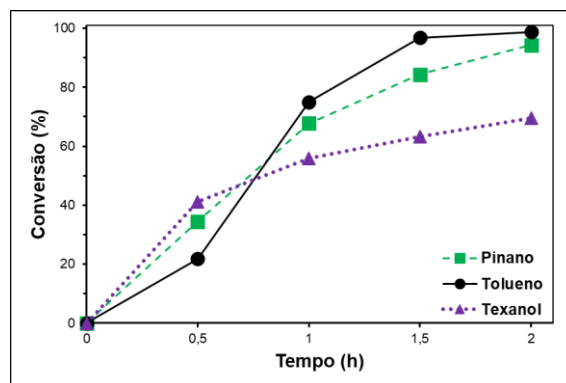
(c) Isosorbato de dimetila



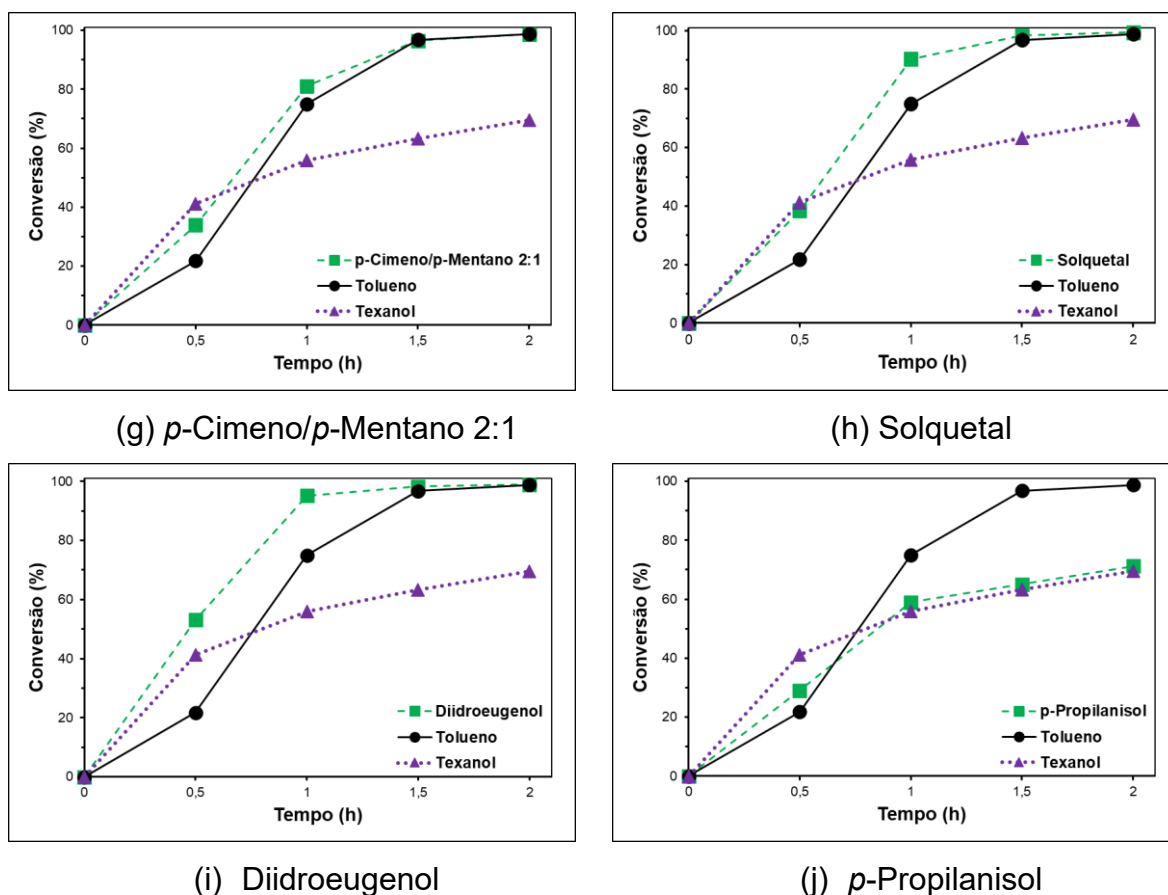
(d) Cyrene™



(e) Triacetato de glicerina



(f) Pinano



Condições reacionais: estireno – 0,40 M (8 mmol),  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  – 0,5 mM (10  $\mu\text{mol}$ ), ligante –  $\text{PPh}_3$  (P/Rh = 10), 20 bar ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ), 80 °C, 2h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

**Figura 37.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do estireno

A hidroformilação do estireno foi feita a 80 °C e 20 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$  na proporção de 1:1 (Tabela 9). Em tolueno a regioseletividade para o **2b** foi superior em relação ao **2a** (92%/8%) (Tabela 9, Exp. 1). Em texanol™ uma variação na regioseletividade e na conversão foi observada. Houve uma queda de 15% na seletividade de **2b** e de 18% na conversão (Tabela 9, Exp. 2).

Em solução de anisol houve uma queda na quimiosseletividade para os aldeídos em relação ao tolueno (72% contra 100%). Apesar disso, a regioseletividade se manteve próxima, assim como a conversão. (Tabela 9, Exp. 4)

Em CPME a regioseletividade (**2a/2b** = 29%/70%) e a conversão (76%) foram semelhantes às obtidas em texanol™ (Tabela 9, Exp. 4). Em DMI, obteve-se a conversão completa do substrato em 2h. Contudo, houve uma queda na

quimiosseletividade para aldeídos e um aumento de 14% para produtos não detectáveis pelo CG (Tabela 9, Exp. 5).

Quando feita em cyrene™, a reação atinge alta conversão (82%) nos primeiros minutos da reação, contudo, ao final das 2 h, a quantidade de produtos não detectáveis chega a 38%, reduzindo drasticamente a quimiosseletividade para os aldeídos (62%) (Tabela 9, Exp. 6). Na literatura, o cyrene™ provou ser um solvente adequado para a polimerização radicalar de derivados do metacrilato, e os autores sugerem que sua polaridade é ideal para reações de polimerização.<sup>87</sup> Considerando os resultados obtidos, podemos estender essa hipótese para este estudo.

A reação em triacetina apresentou alta quimiosseletividade (100%) para aldeídos e a regioseletividade foi a mesma obtida em tolueno. (Tabela 9, Exp. 7).

A reação em pinano apresentou uma queda na regioseletividade para o aldeído **2b** em relação aos resultados em tolueno (81% contra 92%) (Tabela 9, Exp. 8). Já em *p*-cimeno/*p*-mentano obtiveram-se resultados idênticos à reação em tolueno (Tabela 9, Exp. 9).

Em solquetal e diidroeugenol a reação se comportou de forma bem semelhante, com uma queda na quimiosseletividade para aldeídos em relação ao tolueno (86% e 88% contra 100%), formando aproximadamente 14% de outros produtos. (Tabela 9, Exp. 10 e 11). Finalmente, o *p*-propilanol apresentou resultados semelhantes ao texanol™ em termos de conversão (71%) e um declínio na quimio e regioseletividade para os aldeídos. (Tabela 9, Exp. 12).

Observando as curvas cinéticas percebe-se que há uma discrepância entre o tolueno e o texanol™, sendo que a reação em texanol™ é mais lenta a ponto de não haver conversão acima de 70% em 2 h. A reação nas mesmas condições em tolueno, apesar de apresentar o período de indução de 0,5 h, resultou na conversão de praticamente todo o substrato em 1,5 h (Figura 37).

Em se tratando dos solventes sustentáveis, a reação em anisol se comportou de forma semelhante à reação em tolueno (Figura 37 (a)). As reações em CPME e *p*-propilanol apresentaram comportamento bem semelhante ao texanol™, resultando

em uma taxa de reação inicial de reação consideravelmente menor do que em tolueno (Figura 37 (b) e (j)). Por outro lado, as reações em DMI, cyrene™ e triacetato de glicerina foram mais rápidas do que em ambos os solventes de referências (Figura 37 (c), (d) e (e)). No caso do DMI e do cyrene™, houve queda na quimiosseletividade, mas em triacetina o aumento na taxa de reação foi acompanhado por seletividade para os aldeídos comparável ao sistema com tolueno, o que chamou atenção para o uso desse solvente.

Na reação em pinano observou-se um período de indução mais curto em relação ao tolueno e, após esse tempo, a reação foi mais lenta, atingindo conversão próxima a 100% apenas em 2h, enquanto em tolueno a reação atinge esse ponto em 1,5h (Figura 37 (f)). Em *p*-cimeno/*p*-mentano o tempo de indução também foi menor em comparação ao tolueno, sendo que as conversões com o uso do solvente alternativo ao longo da reação foram sempre ligeiramente superiores (Figura 37 (g)). O solquetal e o diidroeugenol apresentaram taxas de reação muito superiores ao tolueno e ao texanol™, apesar da queda na quimiosseletividade (Figura 37, (h) e (i)).

O DMI e – principalmente – o cyrene™ não se mostraram como bons candidatos para serem usados como solventes na hidroformilação do estireno, favorecendo reações paralelas, o que comprometeu a quimiosseletividade para produtos desejados. Por outro lado, a triacetina e a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1 se comportaram de forma semelhante ao tolueno, permitindo obter aldeídos **2a** e **2b** com alta quimiosseletividade (100%) e alta regiosseletividade (**2a:2b** ≈ 10:90). Além disso, em triacetina a hidroformilação do estireno foi mais rápida do que em tolueno. Os dois solventes se destacaram em relação ao texanol™.

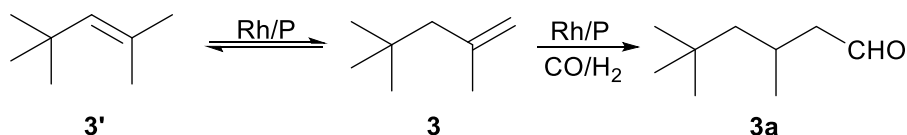
O efeito do pinano, *p*-propilanol e o CPME na reação fez com que a regiosseletividade para o aldeído ramificado fosse menor do que as referências. Possivelmente esses solventes estabilizam melhor o intermediário para a formação do aldeído **2a**. Em CPME, a hidroformilação do estireno é mais lenta do que em tolueno a ponto de não atingir conversão próxima a 100%, apresentando um comportamento alinhado ao do texanol™.

### 4.3.8 Hidroformilação do diisobutileno

Dentre os solventes empregados, a triacetina se destaca como um solvente promissor para hidroformilação não somente por seu desempenho nas reações do 1-octeno e estireno, mas também por sua alta classificação de sustentabilidade.<sup>23</sup> A triacetina é líquida em uma ampla faixa de temperatura (-78 a 258 °C); é fabricada a partir de glicerol, um coproduto da cadeia produtiva do biodiesel e; apresenta baixa inflamabilidade, baixa emissão de COV e baixa toxicidade humana. Sendo um triglicerídeo de cadeia curta, é facilmente biodegradável e não prejudicial ao meio ambiente. Portanto, a triacetina atende aos requisitos de um solvente verde.<sup>29</sup>

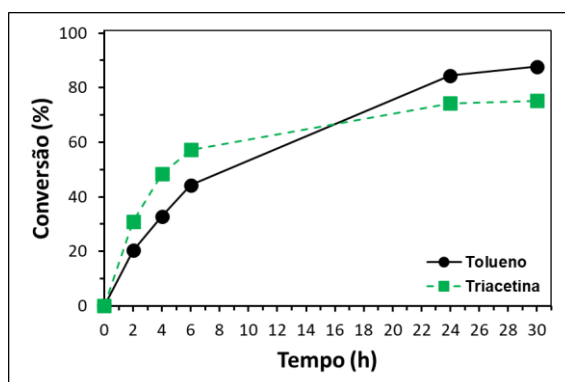
Encorajados pelos resultados obtidos para 1-octeno e estireno e os parâmetros citados acima, foi testado o desempenho da triacetina na hidroformilação de substratos mais desafiadores. Os resultados contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.3”.

**Tabela 10.** Hidroformilação do diisobutileno em sistema Rh/TBPP<sup>a</sup>



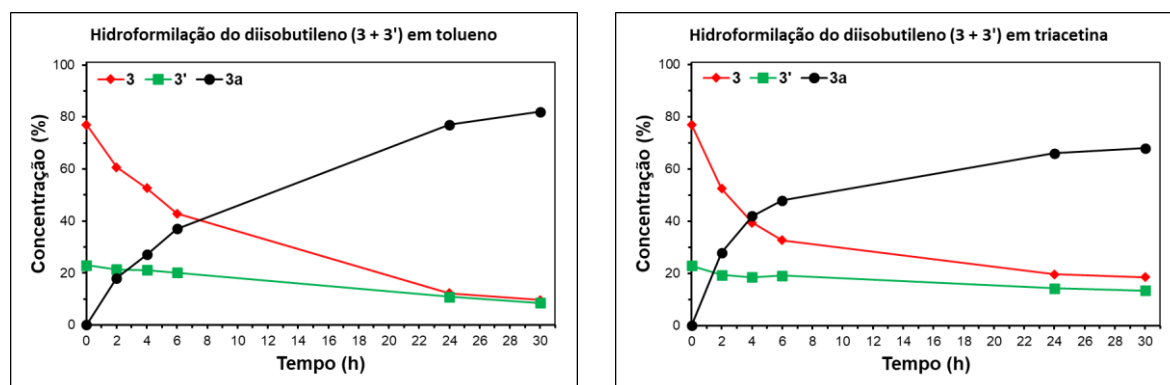
| Exp.           | Solvente   | TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | TOF <sub>HF</sub> <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |  |
|----------------|------------|-------------------------------------|---|-------|------------------------------|--|
|                |            |                                     |   |       | 3a                           |  |
| 1              | Tolueno    | 54                                  | 45  | 82    | 100                          |  |
| 2              | Triacetina | 84                                  | 75  | 68    | 100                          |  |
| 3 <sup>d</sup> | Triacetina | 4                                   | -   | 15    | 100                          |  |

<sup>a</sup> Condições: Diisobutileno (**3** + **3'**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 30 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato (**3** + **3'**) convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF – Frequência de rotações (mol do substrato (**3** + **3'**) convertido por mol de Rh por hora). <sup>c</sup> TOF<sub>HF</sub> – Frequência de rotações da hidroformilação (mol do isômero **3** convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética (Figura 40). <sup>d</sup> PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10).



Condições: Diisobutileno (**3** + **3'**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 30 h.

**Figura 38.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do diisobutileno



(a)

(b)

Condições: Diisobutileno (**3** + **3'**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 30 h.

**Figura 39.** Curvas cinéticas das reações isomerização/hidroformilação do diisobutileno

Foram comparados a triacetina e o tolueno como solventes para a hidroformilação do diisobutileno (uma mistura 77%:23% de  $\alpha$ -trimetilpenteno (**3**) e  $\beta$ -trimetilpenteno (**3'**)) (Tabela 10). [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] foi usado como um precursor de catalisador com um promotor de fósforo diferente, tris(2,4-di(<sup>t</sup>butilfenil)fosfito (TBPP), em uma razão molar P/Rh de 10, 80 °C e 40 atm de gás de síntese (CO/H<sub>2</sub> = 1:1). A reação usando trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) como um ligante auxiliar (40 atm, 80 °C, Rh/P = 10) apresentou conversão igual a 15% em 30 h (Tabela 10, Exp. 3). Os fosfitos representam uma classe importante de ligantes auxiliares para hidroformilação. TBPP é um composto de baixo custo, disponível comercialmente e conhecido como um promotor eficiente para a hidroformilação catalisada por Rh de olefinas com impedimento estéreo. Sob as condições empregadas para a hidroformilação de

diisobutileno, o composto **3a** foi o único aldeído formado em ambos os solventes, refletindo a baixa reatividade da ligação C=C trissubstituída interna em **3'** em relação à hidroformilação e também da posição interna da dupla terminal de **3**.

A taxa inicial de conversão do substrato (considerando **3** e **3'**) na triacetina foi mais de 50% maior do que em tolueno (TOF = 84 e 54 h<sup>-1</sup>, respectivamente). A diferença entre as taxas iniciais de hidroformilação (considerando apenas a conversão do isômero terminal **3**) foi ainda mais significativa (TOF = 75 e 45 h<sup>-1</sup>, respectivamente). Por outro lado, após 30 h, a conversão do substrato e a concentração do aldeído **3a** foram maiores em tolueno. (Tabela 10, Exp. 1 e 2).

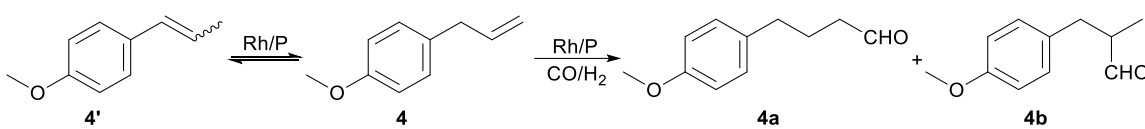
Examinando as curvas cinéticas (Figuras 38 e 39), torna-se evidente que, embora o isômero **3** tenha sido consumido mais rapidamente na triacetina, a isomerização de **3'** para **3** foi mais eficiente no tolueno, o que permitiu a formação de quantidades adicionais de aldeído **3a**. Esses resultados sugerem que a triacetina favorece a hidroformilação, mas desfavorece a isomerização C=C em comparação ao tolueno. Considerando que a solubilidade do monóxido de carbono e do hidrogênio é maior no acetato de etila do que no tolueno, pode-se inferir que o mesmo ocorre na triacetina (triacetato de glicerol).<sup>7</sup> Uma maior concentração desses reagentes na fase líquida favorecerá a hidroformilação em comparação à isomerização, que não envolve esses reagentes.

A associação de hidroformilação com a isomerização C=C é desejável em alguns casos, como na conversão dos alcenos internos obtidos no "Processo SHOP - Shell Higher Olefin Process" em aldeídos terminais e álcoois por meio de sua isomerização prévia para isômeros terminais mais reativos. No entanto, a isomerização C=C simultânea é geralmente indesejada, especialmente na produção de produtos da química fina. Por este motivo, foi feita a comparação da triacetina e tolueno como solventes para a hidroformilação de substratos naturais, para os quais a isomerização simultânea deve ser evitada.

### 4.3.9 Hidroformilação do estragol

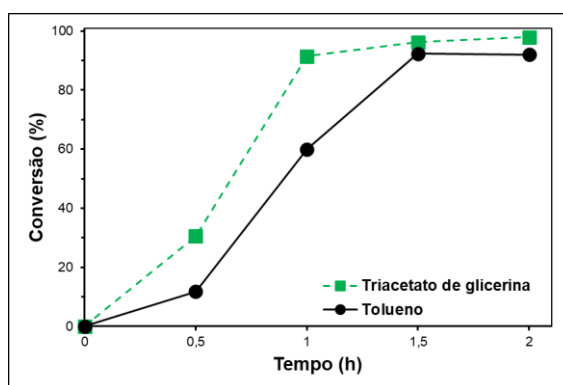
Estragol (**4**), foi selecionado como um substrato representante dos propenilbenzenos, uma classe de compostos naturais (Tabela 11). Este substrato é conveniente para verificar a regio e quimiosseletividade do sistema catalítico na hidroformilação. Na literatura os resultados obtidos mostram que em sistemas Rh/PPh<sub>3</sub> a regioseletividade é igual a 75% e 25% para os aldeídos **4a** e **4b**, respectivamente.<sup>57</sup> Os resultados contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.4”.

**Tabela 11.** Hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>



| Exp. | Solvente   | TOF (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |    |
|------|------------|------------------------|-------|------------------------------|----|----|
|      |            |                        |       | 4'                           | 4a | 4b |
| 1    | Tolueno    | 640                    | 92    | 12                           | 54 | 33 |
| 2    | Triacetina | 960                    | 96    | 2                            | 65 | 33 |

<sup>a</sup> Condições: estragol (**4**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 20 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 1,5 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética.



Condições: estragol (**4**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 20 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 1,5 h.

**Figura 40.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do estragol

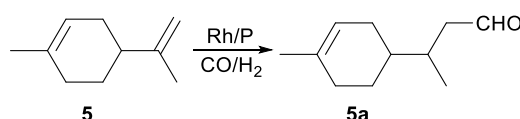
A taxa de reação em solução de triacetina foi muito maior do que em tolueno (TOF = 960 e 640 h<sup>-1</sup>, respectivamente) (Figura 40). A quimiosseletividade da hidroformilação foi também maior em soluções de triacetina (98% contra 87%), bem

como a regioseletividade para o aldeído linear **4a** (**4a:4b** = 97:3 contra 80:20). (Tabela 11, Exp. 1 e 2). Considerando que não foi observado o 2-(4-metoxifenil)butanal (o principal produto da hidroformilação de **4'**), é possível inferir que **4'** não é reativo para hidroformilação nas condições empregadas (Tabela 11).

#### 4.3.10 Hidroformilação do limoneno

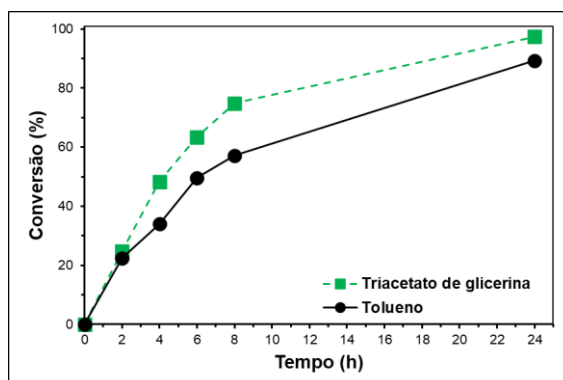
Limoneno (**5**) é um dos monoterpenos mais abundantes e pode ser encontrado, por exemplo, em óleos cítricos (Tabela 12). Ele contém uma ligação C=C endocíclica e uma terminal em sua estrutura, sendo a última muito mais reativa em relação à hidroformilação. Os resultados contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.5”.

**Tabela 12.** Hidroformilação do limoneno em sistema Rh/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>



| Exp. | Solvente   | TOF (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |
|------|------------|------------------------|-------|------------------------------|
|      |            |                        |       | 5a                           |
| 1    | Tolueno    | 68                     | 89    | 100                          |
| 2    | Triacetina | 96                     | 97    | 100                          |

<sup>a</sup> Condições: limoneno (**5**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 20 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 24 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética.



Condições: limoneno (**5**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 20 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 24 h.

**Figura 41.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do limoneno

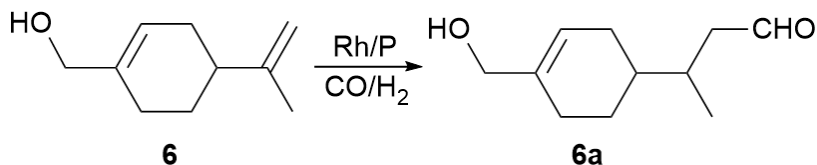
De fato, sob as condições reacionais empregadas, apenas a ligação dupla terminal foi envolvida na hidroformilação, o que resultou exclusivamente no aldeído **5a**. A hidroformilação de **5** ocorreu em uma taxa muito menor em comparação ao estragol, como esperado para uma ligação C=C 1,1-dissubstituída. Ligações duplas mais substituídas possuem um maior impedimento espacial, dificultando a aproximação entre o substrato e o catalisador. A reação foi consideravelmente mais rápida na triacetina do que no tolueno (TOF = 96 e 68 h<sup>-1</sup>, respectivamente) e não houve variação na quimiosseletividade entre os sistemas (Tabela 12, Exp. 1 e 2, Figura 41).

#### 4.3.11 Hidroformilação do álcool perílico

As hidroxiolefinas - como o álcool perílico (**6**) - estão presentes em vários óleos essenciais, por exemplo, os de lavanda e hortelã (Tabela 13).<sup>88</sup> Substratos funcionalizados, como as hidroxiolefinas, são um desafio na hidroformilação, uma vez que o grupo funcional pode ser reativo e promover reações indesejáveis como a acetalização.<sup>57,89,90</sup>

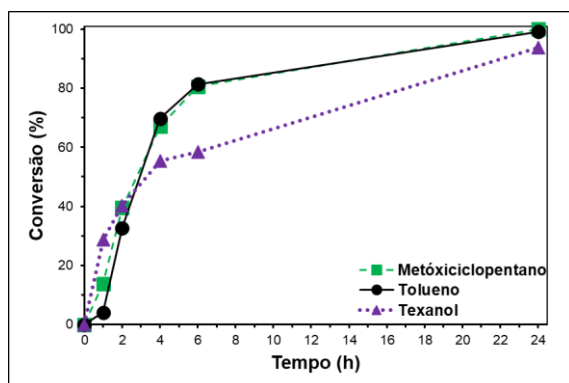
Em trabalhos prévios envolvendo a hidroformilação do álcool perílico já foram observados efeitos indesejáveis e formas de contorná-los. A acilação da hidroxila pode minimizar interações entre esse grupo funcional e outros componentes da reação, como o catalisador ou até mesmo o aldeído formado.<sup>91</sup> O solvente pode promover um efeito positivo para hidroformilação como observado para o anisol em trabalho prévio do grupo.<sup>57</sup>

O álcool perílico foi estudado cronologicamente após o 1-octeno e estireno, por esse motivo nesta discussão estão apresentados mais solventes além do tolueno e triacetina.

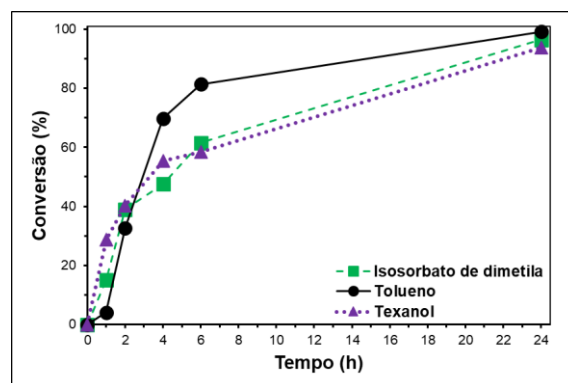
Tabela 13. Hidroformilação do álcool perílico em sistema Rh/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>

| Exp. | Solvente                                   | Tempo<br>(h) | TOF (h <sup>-1</sup> ) | Conversão<br>(%) | Seletividade |        |
|------|--|--------------|------------------------|------------------|--------------|--------|
|      |  |              |                        |                  | 6a           | Outros |
| 1    | Tolueno                                    | 6            | 190                    | 81               | 65           | 35     |
|      |  | 24           |                        | 99               | 40           | 60     |
| 2    | Texanol™                                   | 6            | 160                    | 58               | 94           | 6      |
|      |  | 24           |                        | 94               | 86           | 14     |
| 3    | Metóxiciclopentano<br>(CPME)               | 6            | 160                    | 81               | 55           | 45     |
|      |  | 24           |                        | >99              | 36           | 64     |
| 4    | Isosorbato de dimetila<br>(DMI)            | 6            | 156                    | 61               | 71           | 29     |
|      |  | 24           |                        | 96               | 69           | 31     |
| 5    | Cyrene™                                    | 6            | 136                    | 56               | 100          | 0      |
|      |  | 12           |                        | 83               | 90           | 10     |
| 6    | Triacetato de glicerina<br>(Triacetina)    | 6            | 100                    | 47               | 100          | 0      |
|      |  | 24           |                        | 87               | 90           | 10     |
| 7    | Pinano                                     | 6            | 63                     | 48               | 88           | 12     |
|      |  | 24           |                        | 79               | 50           | 50     |
| 8    | <i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -Mentano<br>2:1 | 6            | 48                     | 36               | 96           | 4      |
|      |  | 24           |                        | 84               | 95           | 5      |

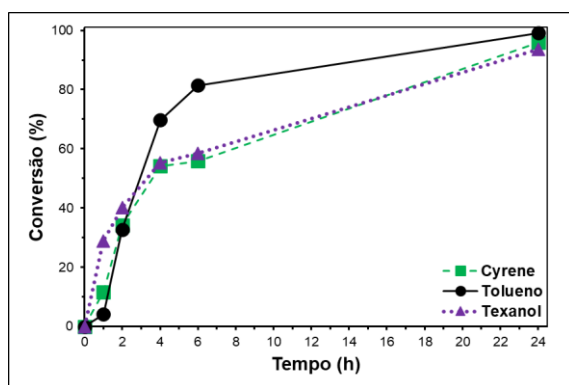
<sup>a</sup> Condições reacionais: álcool perílico (**6**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 24h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética.



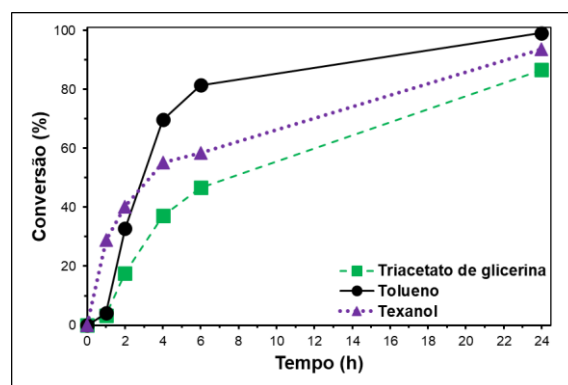
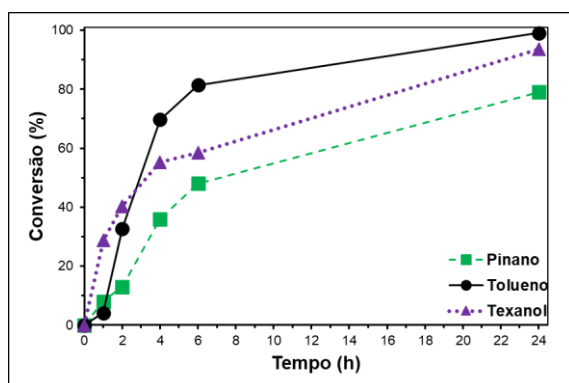
(a) Metoxiciclopentano (CPME)



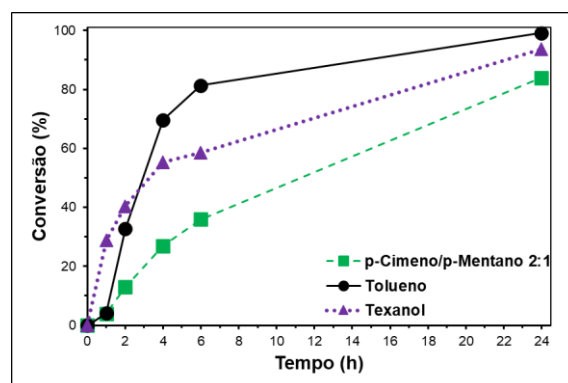
(b) Isosorbato de dimetila (DMI)



(c) Cyrene™

(d) Triacetato de glicerina  
(Triacetina)

(e) Pinano

(f) *p*-Cimeno/*p*-Mentano 2:1

Condições reacionais: álcool perílico (**6**) – 0,40 M (8 mmol),  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  – 0,5 mM (10  $\mu\text{mol}$ ), ligante –  $\text{PPh}_3$  ( $\text{P/Rh} = 10$ ), 40 bar ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ), 80 °C, 24h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

**Figura 42.** Curvas cinéticas da reação de hidrogenação do álcool perílico

Assim como o limoneno, somente a dupla exocíclica reage nas condições de trabalho aplicada (20 bar; 80 °C; PPh<sub>3</sub>) sendo produzido apenas o aldeído **6a**. Na Tabela 13, na coluna da distribuição de produtos, os “outros” representam a soma da quantidade de produtos secundários quantificados por CG e – em maior proporção – produtos não observados por CG por serem de alto ponto de ebulição. Esses últimos são quantificados indiretamente pela diferença no balanço de massas entre os produtos visíveis por CG e os não observados por esta técnica e serão aqui tratados como produtos pesados (de alto ponto de ebulição) retidos na coluna.

Em 6h de reação em tolueno já é obtida uma alta conversão do substrato e é possível observar que ocorre a formação de produtos pesados de aproximadamente 35%, a qual em 24h aumenta para 60%, refletindo a drástica redução da seletividade para **6a** (Tabela 13, Exp. 1). No entanto, em texanol™, houve uma conversão menor em 6h de reação (58%), mas uma alta seletividade para o produto de interesse (Tabela 13, Exp. 2). Essa seletividade diminuiu apenas 8% entre 6 e 24 h de reação, tempo no qual 94% do substrato havia sido convertido.

A reação feita em CPME, assim como em tolueno, atingiu alta conversão em 6 h de reação. Todavia, a quimiosseletividade foi ainda pior do que em tolueno, obtendo-se apenas 55% de seletividade para o aldeído e, ao término do tempo da reação, somente 36% dos produtos eram o aldeído **6a** (Tabela 13, Exp. 3). Em DMI, de 61% do álcool perílico convertido foram obtidos 71% de aldeídos e em 24 h não houve uma variação considerável da quimiosseletividade em 96% de conversão (Tabela 13, Exp. 4). O cyrene™ apresentou resultados mais satisfatórios, sendo que em 56% de conversão a quimiosseletividade foi 100% para **6a** (Tabela 13, Exp. 5). Porém, em 24 h, houve uma perda de massa de 58%. Na reação em cyrene™ foi retirada uma alíquota intermediária em 12 h, uma vez que entre os tempos de 6 e 24 h houve uma perda de massa significativa. Foi detectada que em 12 h a conversão foi acima de 80% com uma perda de massa de apenas 10%. O triacetato de glicerina, assim como o cyrene™, apresentou um efeito positivo tornando a reação altamente quimiosseletiva em 6 h e mesmo em 24 h (na conversão de 87%), a quantidade de produtos não detectáveis em CG era apenas 10% (Tabela 13, Exp. 6).

A reação em pinano em 6 h foi mais quimiosseletiva do que em tolueno, com 88% de seletividade para o aldeído linear, mas assim como a maioria dos solventes, apresentou uma formação de produtos pesados expressiva ao término das 24 h, resultando em uma proporção de 50:50 entre o aldeído e outros produtos (Tabela 13, Exp. 7). Já o uso do *p*-cimeno/*p*-mentano como solvente apresentou resultados surpreendentes, mantendo intacta a quimiosseletividade do sistema entre os tempos de 6 e 24 h até uma conversão de 84% com alta seletividade para o aldeído (95%) (Tabela 13, Exp. 8).

Comparando-se os dois solventes de referência, o tolueno apresenta uma taxa de reação consideravelmente maior que o texanol™ até 6 h de reação, visto que, em texanol™, a taxa de reação sofre uma queda expressiva entre 2 e 6 h (Figura 42). Em CPME, a reação apresenta uma taxa muito semelhante ao tolueno. Contudo, esse perfil não compensa o prejuízo na seletividade observado neste solvente (Figura 42 (a)). Já em DMI o perfil da curva se assemelha ao texanol™, mas apresentando quimiosseletividade inferior (Figura 42 (b)). Para o cyrene™, da mesma forma, a cinética se assemelha ao texanol™. A triacetina fez com que a reação ficasse mais lenta, provavelmente pela sua elevada viscosidade, em relação aos dois solventes de referência. Mas, em 24 h, a quimiosseletividade foi superior, o que não foi observado nos solventes de referências e nos demais solventes sustentáveis (Figura 42 (d)).

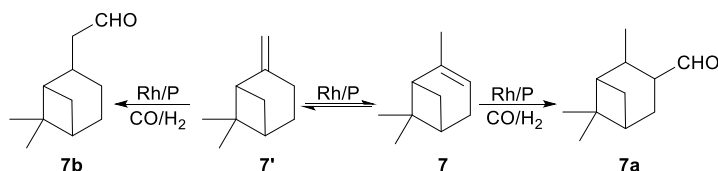
Dentre todos, o pinano foi o solvente menos adequado para a hidroformilação do álcool perfílico. Além de contribuir para a redução da taxa de reação, ainda beneficia a formação de produtos pesados (Figura 42 (e)). Por fim, a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano, assim como a triacetina, diminui a taxa da reação à proporção que auxilia no aumento da quimiosseletividade (Figura 42 (f)).

Portanto, pode se concluir que para a hidroformilação do álcool perfílico, o cyrene™, a triacetina e o *p*-cimeno/*p*-mentano são solventes interessantes para serem aplicados, mesmo que taxa da reação seja igual ou mais baixa do que em texanol™ e tolueno. O aumento na seletividade para o aldeído em detrimento dos outros produtos compensa o efeito negativo. Já os demais solventes, mesmo aqueles que possibilitam uma alta taxa de reação, possuem efeitos que prejudicam a formação do produto de interesse, tornando-os inadequados.

### 4.3.12 Hidroformilação do $\alpha$ -pineno

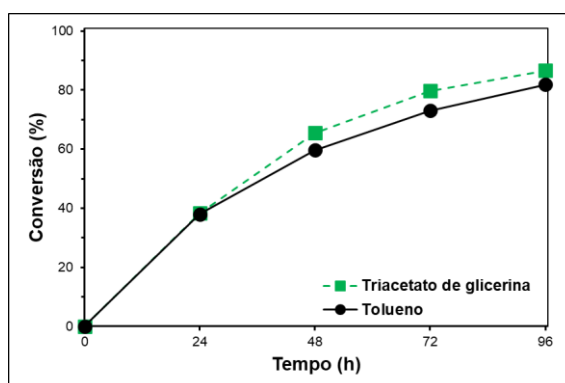
Ligações duplas carbono-carbono trissubstituídas são muito menos reativas do que as di ou monossubstituídas e requerem condições de reação mais severas ou ligantes especiais para produzir hidroformilação.<sup>67</sup> O  $\alpha$ -Pineno (**7**), um monoterpreno abundante e o principal componente dos óleos de terebintina, é um substrato bastante desafiador para a hidroformilação, pois contém uma ligação C=C trissubstituída endocíclica e espacialmente impedida (Tabela 14). No entanto, em estudos anteriores, foi determinada condição adequada para esta reação.<sup>57</sup> Os resultados do presente trabalho contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.6”.

**Tabela 14.** Hidroformilação do  $\alpha$ -pineno em sistema Rh/TBPP<sup>a</sup>



| Exp. | Solvente   | TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |    |
|------|------------|-------------------------------------|-------|------------------------------|----|----|
|      |            |                                     |       | 7a                           | 7b | 7' |
| 1    | Tolueno    | 13                                  | 82    | 59                           | 37 | 4  |
| 2    | Triacetina | 13                                  | 87    | 68                           | 31 | 1  |

<sup>a</sup> Condições:  $\alpha$ -pineno (**7**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10  $\mu$ mol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 80 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 100 °C, 96 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética.



Condições:  $\alpha$ -pineno (**7**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10  $\mu$ mol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 80 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 100 °C, 96 h.

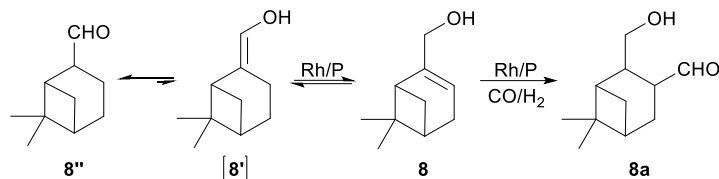
**Figura 43.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do  $\alpha$ -pineno

Para realizar a hidroformilação de  $\alpha$ -pineno, além de condições de reação mais severas (100 °C, 80 bar), foi utilizado como ligante auxiliar o tris(2,4-di(*t*-butilfenil)fosfito (TBPP), conhecido como um promotor eficiente para a hidroformilação de olefinas internas catalisada por complexos de Rh. Sob condições de hidroformilação,  $\alpha$ -pineno pode ser convertido no aldeído correspondente **7a**. No entanto, a isomerização da ligação C=C na molécula do  $\alpha$ -pineno resultando em  $\beta$ -pineno (**7'**) é uma possível reação secundária. O isômero **7'** com a ligação C=C terminal é mais reativo na hidroformilação a qual resulta no aldeído **7b** (detectado como um par de diastereoisômeros). Os solventes testados foram tolueno e triacetina.

As curvas cinéticas para as reações com  $\alpha$ -pineno foram semelhantes em ambos os solventes (Figura 43, TOF = 13 h<sup>-1</sup>). Altas conversões foram alcançadas somente após longos tempos de reação (96 h), atingindo 82% em tolueno e 87% em triacetina (Tabela 14, Exp. 1 e 2). É digno de nota que a quantidade do produto de hidroformilação derivado da isomerização primária C=C (aldeído **7b**) foi consideravelmente reduzida em triacetina, o que confirma que este solvente reduz a isomerização C=C concorrente também nos sistemas de ródio promovidos por fosfitos.

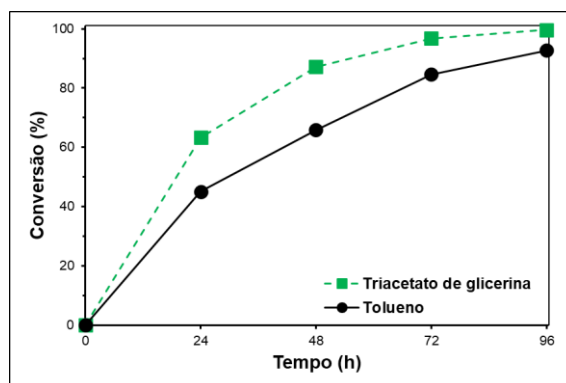
#### 4.3.13 Hidroformilação do mirtenol

O mirtenol (**8**) é um álcool alílico primário com uma estrutura molecular semelhante ao  $\alpha$ -pineno, mas com um grupo hidroxila ligado a um de seus carbonos. A hidroformilação do mirtenol leva ao aldeído **8a** (Tabela 15). No entanto, a isomerização C=C compete com a hidroformilação, levando a um intermediário enol (**8'**), que está em um equilíbrio aldo-enólico com o aldeído saturado correspondente (**8''**). Assim, o aldeído **8''** é o produto da isomerização do mirtenol ao invés da hidroformilação (Tabela 15). Os resultados do presente trabalho contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.6.7”.

**Tabela 15.** Hidroformilação do mirtenol em sistema Rh/TBPP<sup>a</sup>

| Exp. | Solvente   | TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |        |
|------|------------|-------------------------------------|-------|------------------------------|----|--------|
|      |            |                                     |       | 8''                          | 8a | Outros |
| 1    | Tolueno    | 15                                  | 85    | 66                           | 33 | 1      |
| 2    | Triacetina | 21                                  | 97    | 38                           | 54 | 8      |

<sup>a</sup> Condições: mirtenol (**8**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 80 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 100 °C, 72 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética.



Condições: mirtenol (**8**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 80 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 100 °C, 72 h.

**Figura 44.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do mirtenol

Foram aplicadas condições semelhantes à hidroformilação do  $\alpha$ -pineno (80 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1:1), 100 °C, TBPP) (P/Rh = 10). Os solventes testados foram tolueno e triacetina.

Embora ainda lenta, a reação foi consideravelmente mais rápida em triacetina do que em tolueno (TOF = 21 e 15 h<sup>-1</sup>, respectivamente) (Figura 44). Após 72 h, 85% de conversão foi alcançada em tolueno, com apenas 33% de seletividade para o produto de hidroformilação **8a** e 66% de seletividade para o produto de isomerização **8''**. A reação em triacetina forneceu melhores resultados, atingindo 97% de conversão em 72 h com 54% de seletividade para o produto de hidroformilação **8a**. A hidroformilação mais rápida em triacetina forneceu concentrações mais altas de **8a**, o

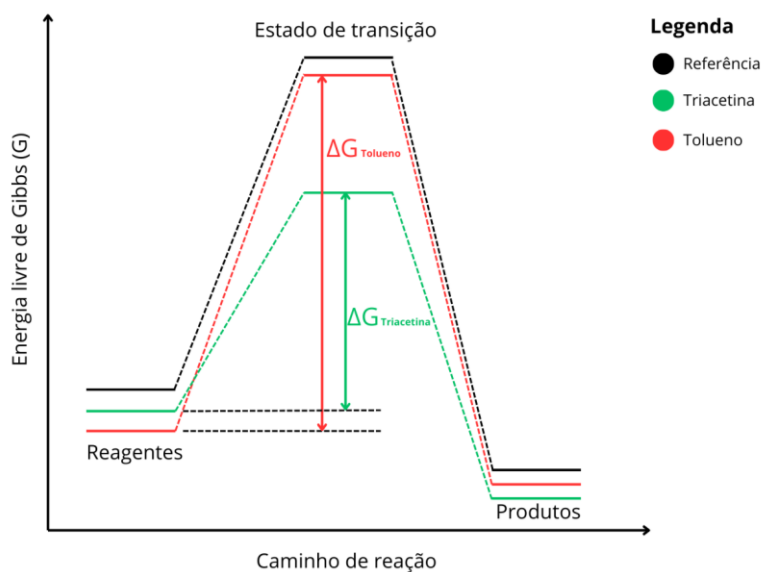
que poderia envolver acetalização intramolecular levando ao aparecimento de acetais de alto ponto de ebulição (“outros”) (Tabela 15, Exp. 1 e 2).

#### **4.3.14 Efeito da triacetina como solvente na hidroformilação**

A triacetina se destacou como solvente na hidroformilação de substratos modelos (1-octeno e estireno). Além disso, é um solvente com alta classificação de sustentabilidade e propriedades importantes já discutidas anteriormente. Portanto, foi escolhida dentre todos os solventes estudados para ser testada na hidroformilação de substratos petroquímicos e biorrenováveis mais desafiadores.

Dois efeitos importantes foram destacados em quase todas as reações apresentadas, sendo eles a supressão da reação de isomerização concorrente e o aumento da taxa de reação quando comparados ao tolueno. Ambos os efeitos podem ser justificados pelo efeito de solvatação na etapa determinante promovido pela triacetina (Figura 45). A solvatação estabiliza os reagentes, os produtos e o estado de transição. Caso o solvente estabilize o reagente em maior grau do que o estado de transição, a energia de ativação será superior em relação ao sistema de referência. Por outro lado, quando a estabilização promovida pelo solvente é mais significativa para o estado de transição em relação ao reagente, observa-se uma diminuição da energia de ativação.<sup>1</sup>

A etapa determinante varia de acordo com o sistema catalítico utilizado. Na hidroformilação do linalol<sup>92</sup> e do isopreno<sup>93</sup> empregando o sistema Rh/PPh<sub>3</sub>, a adição oxidativa do hidrogênio à espécie Rh-acila foi proposta como a etapa limitante.



**Figura 45.** Efeito do solvente na energia de ativação

Baseando-se na Equação de Arrhenius (Equação 8), quanto menor a energia de ativação, maior será a constante de taxa de reação. Logo, se a triacetina estabiliza o estado de transição da reação em maior proporção do que o tolueno, como mostrado na Figura 45, mais rápida será a reação.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

**Equação 8.** Equação de Arrhenius para temperatura constante

Estudos teóricos feitos por DFT mostraram que, para a hidroformilação do 1-deceno em sistema catalítico de Rh, a polaridade do solvente influencia diretamente na diminuição da energia de ativação. À medida que a polaridade do solvente aumentava, menor era a energia de ativação, promovendo um efeito positivo na cinética.<sup>94</sup>

Pelos valores de constante dielétrica, a triacetina é mais polar do que o tolueno ( $\epsilon = 7,11$  contra 2,38), esses valores encontram-se no “Anexo I – Propriedades físico-químicas dos solventes”. Por ser mais polar que o tolueno, surge a hipótese de que em triacetina há uma redução da energia de ativação, favorecendo a cinética da reação.

Sobre a minimização da reação de isomerização, deve-se utilizar o mesmo raciocínio. A reação de hidroformilação e a de isomerização apresentam constantes de velocidade e etapas limitantes distintas entre si. As quantidades relativas dos produtos destas reações (seletividades) são determinadas pela razão entre as velocidades das respectivas etapas limitantes. O efeito da triacetina nas velocidades da hidroformilação e da isomerização (ou seja, na energia de ativação das respectivas etapas limitantes) é diferente e parece ser mais benéfico na hidroformilação. Isso acaba se refletindo nas seletividades resultando em um ganho na quimiosseletividade para os aldeídos aos custos dos produtos da isomerização, cuja quantidade relativa (quimiosseletividade) diminui.

É importante ressaltar que essas hipóteses se baseiam em efeitos do solvente descritos na literatura e estudos teóricos de outros sistemas catalíticos. Para confirmar o real efeito da triacetina nas reações de hidroformilação realizadas neste trabalho, seriam necessários experimentos adicionais, como determinação da solubilidade do gás de síntese em triacetina, identificação das espécies intermediárias por meio estudos espectroscópicos de infravermelho e RMN *in situ* e, principalmente, estudos teóricos computacionais.

#### **4.3.15 Reciclagem do catalisador**

O catalisador é uma substância que acelera a reação sendo transformado ao longo do ciclo e regenerado ao final do mesmo. Seguindo esse raciocínio, ao consumir todo o substrato a espécie catalítica ainda possui atividade para iniciar um novo ciclo caso seja adicionado mais substrato ao sistema.

Na catálise homogênea, ao final da reação, nos casos em que o produto e o catalisador se encontram na mesma fase, faz-se necessária a separação entre os dois para que haja a reciclagem do catalisador. Na hidroformilação industrial catalisada por cobalto o metal é removido do meio reacional na forma de sais de cobalto, os quais são reciclados de volta para o processo.<sup>95</sup>

A separação pode ser feita utilizando-se uma membrana quando o catalisador está ligado à uma macromolécula, como o poliestireno (PE). Em reações de hidrogenação ou hidroformilação, o catalisador e a fosfina, quando ligados ao PE,

podem ser separados utilizando-se membranas de poliamida.<sup>95</sup> Os metais dissolvidos também podem ser separados por adsorção utilizando-se alumina, zeólitas, resinas etc. Esse processo é mais utilizado para purificação do produto, removendo traços metálicos, do que para a reciclagem do catalisador, mas ainda assim é uma alternativa.<sup>95</sup>

Por fim, a separação por processos térmicos, como a destilação ou a decomposição térmica do catalisador seguida de sua regeneração, pode ser aplicada. O processo CATIVA produz ácido acético por meio da carbonilação do metanol utilizando catalisadores de Ir e Ru. Neste caso, é feita uma destilação para a remoção do produtos e o catalisador e o solvente (necessariamente com maior ponto de ebulição do que os produtos) são reciclados.<sup>95</sup>

Na literatura, está descrita a utilização do carbonato de propileno como um solvente adequado para o processo de reciclagem do catalisador. O carbonato de propileno foi classificado como solvente sustentável pelos guias de sustentabilidade e possui um ponto de ebulição elevado (242 °C). Os autores utilizam 1-octeno e seus isômeros para a reação tandem de isomerização/hidroformilação em um sistema catalítico baseado em  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{BiPhePhos}$ . A BiPhePhos é um ligante bidentado de fósforo utilizado industrialmente. O aldeído n-nonanal é o produto de interesse e em um primeiro teste de reciclagem os autores reciclaram o catalisador por meio da destilação observando perda de seletividade (desativação do catalisador) no 7º ciclo. Então, os autores otimizaram o sistema adicionando a  $\text{PPh}_3$  como um ligante de sacrifício e purificaram a BiPhePhos por meio de recristalização. Com esse sistema otimizado, foi possível obter 10 ciclos sem observar perda de atividade do catalisador.<sup>53</sup>

O carbonato de propileno também já foi utilizado em sistemas bifásicos.<sup>96</sup> Os autores realizaram a hidroformilação do 1-dodeceno em dois sistemas: 1) carbonato de propileno/decano e  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PPh}_3$  e 2) carbonato de propileno/decano e  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{BiPhePhos}$ . Para o sistema contendo  $\text{PPh}_3$  foi obtido aproximadamente 85% de rendimento para os aldeídos (linear + ramificado) e, a partir do 3º ciclo, foi observada a perda de atividade do catalisador, possivelmente pela desativação do ligante. O sistema baseado em Rh/BiPhePhos apresentou alta

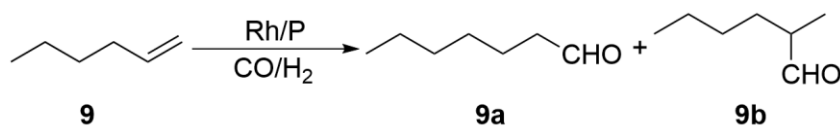
seletividade para o aldeído linear (~100%) e rendimento próximo de 70%. Neste caso, o 4º ciclo apresentou um aumento no rendimento total para aldeídos, mas queda na seletividade do aldeído linear.

Para o presente estudo de reciclagem do catalisador foi utilizada a destilação como método de separação entre o catalisador e produto. A triacetina apresenta um ponto de ebulição elevado (258 °C) que favorece energeticamente esse processo, pois apenas os produtos da reação serão destilados, enquanto o solvente, o catalisador e a fosfina permanecerão no reator. O gasto energético para a destilação do “solvente + produto” seria consideravelmente maior quando comparado à destilação apenas do produto.

Comparando a triacetina com o tolueno percebe-se uma grande diferença de pontos de ebulição (258 °C vs 110 °C). Logo, para a hidroformilação de olefinas mais simples (eteno e propeno) em tolueno os produtos de hidroformilação (propanal (p.e.= 48,8 °C) e butanal (p.e. = 74,8 °C), respectivamente, podem ser destilados sem que o solvente seja destilado também. Porém, para a hidroformilação de olefinas contendo mais carbonos (a partir do penteno) é necessário um solvente com maior ponto de ebulição, como a triacetina.

#### **4.3.15.1 Hidroformilação do 1-hexeno**

Foi escolhido como substrato o 1-hexeno (**9**), expandindo o escopo de substratos deste trabalho (Tabela 16). Os resultados do presente trabalho contendo o estudo cinético encontram-se no “Apêndice III - Seção 4.5.8”. Ao utilizar o 1-hexeno como substrato é possível observar os efeitos na conversão, seletividade entre os aldeídos derivados da hidroformilação e também possíveis reações paralelas como a isomerização C=C, a hidrogenação da olefina e a hidrogenação dos aldeídos, sendo essas indesejáveis para a hidroformilação do 1-hexeno. Além disso, o heptanal (**9a**) e o 2-metilhexanal (**9b**), produtos de hidroformilação do 1-hexeno, possuem pontos de ebulição  $\leq 152,8$  °C, possibilitando a utilização de temperaturas menores durante a destilação dos mesmos quando comparados ao nonanal, produto de hidroformilação do 1-octeno (p.e. = 195 °C). Ao utilizar temperaturas mais brandas (< 100°C) para a destilação é possível reduzir ou até evitar a decomposição térmica do catalisador.<sup>53</sup>

**Tabela 16.** Hidroformilação do 1-hexeno em sistema Rh/PPh<sub>3</sub><sup>a</sup>

| Exp.           | Razão P/Rh | TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> ) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |
|----------------|------------|-------------------------------------|-------|------------------------------|----|
|                |            |                                     |       | 9a                           | 9b |
| 1              | 10         | 784                                 | 100   | 75                           | 25 |
| 2 <sup>c</sup> | 10         | 88                                  | 33    | 75                           | 25 |
| 3 <sup>d</sup> | 10         | 1600                                | 100   | 75                           | 25 |
| 4              | 20         | 472                                 | 100   | 75                           | 25 |
| 5              | 30         | 480                                 | 95    | 76                           | 24 |

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-hexeno (**9**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub>, 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, triacetina – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> TOF - Frequência de rotações da hidroformilação (mol do substrato convertido por mol de Rh por hora) calculado com base na inclinação da curva da seção linear da curva cinética. <sup>c</sup> 60 °C. <sup>d</sup> 1,0 M (20 mmol).

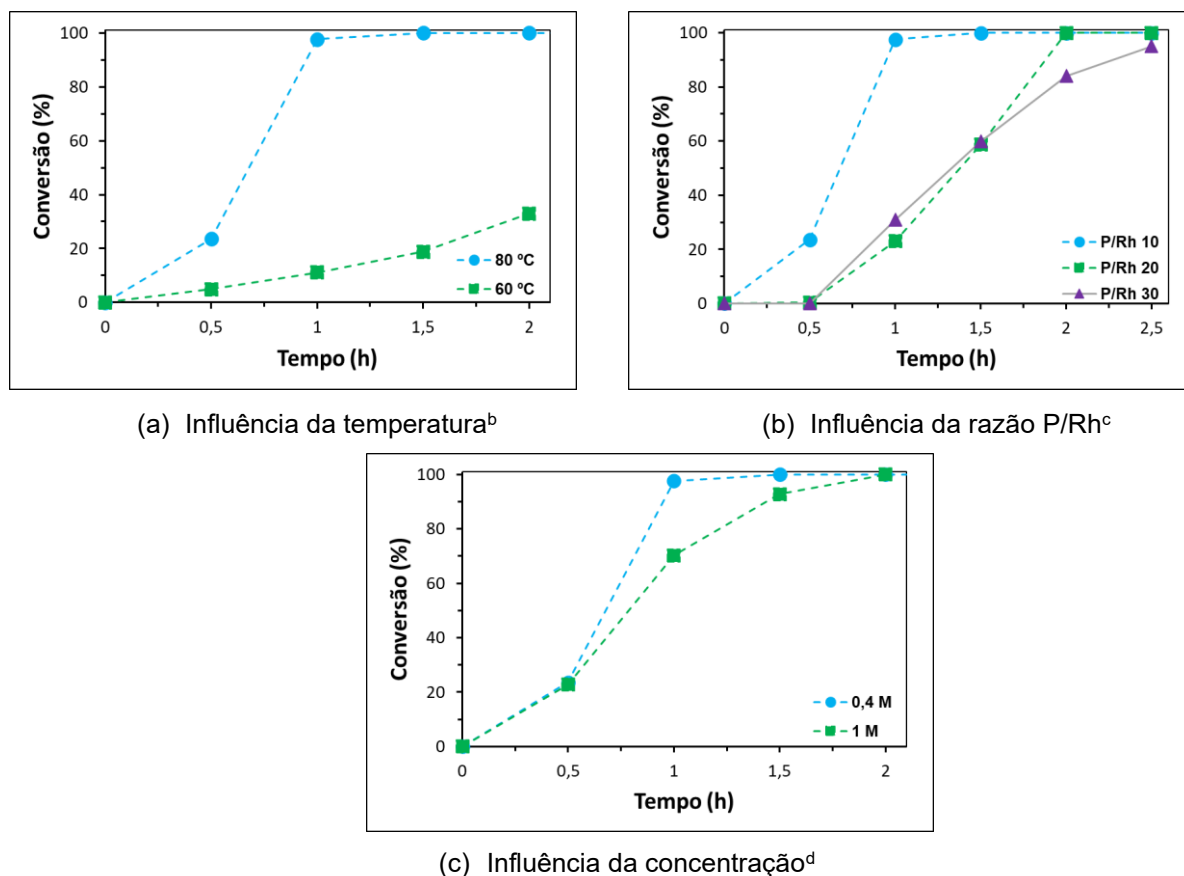
Na intenção de encontrar uma condição adequada para o estudo de reciclagem do catalisador foi feito um estudo cinético da hidroformilação do 1-hexeno variando a temperatura e a razão P/Rh (Tabela 16). Inicialmente foi feita a avaliação da influência da temperatura. Em 80 °C foi observado um período de indução de aproximadamente 30 min, com aproximadamente 25% de conversão neste tempo. Em 1h foi observada alta conversão do substrato (~98%) (Tabela 16, Exp. 1).

Para o estudo de reciclagem é desejável limitar a conversão entre 50-80%, sendo que, tipicamente, nesta faixa, as curvas cinéticas “conversão x tempo” tem um comportamento linear. Portanto, esses valores de conversão são apropriados para a avaliação da frequência de rotações (turnover frequency (TOF), em inglês).<sup>97</sup> Visando a redução da conversão em um mesmo tempo a reação foi feita em 60 °C. Contudo, em 2h foi obtido 33% de conversão, valor pouco representativo para o estudo de reciclagem (Tabela 16, Exp. 2).

Foi feito um experimento em concentração maior do substrato, aumentando de 0,4 mol L<sup>-1</sup> para 1 mol L<sup>-1</sup>. O objetivo desse experimento foi avaliar a capacidade de dissolução de diferentes quantidades de substrato em triacetina. Além disso, quando se usa maior quantidade de substrato, utiliza-se menos solvente. A reação em 1 mol L<sup>-1</sup> apresentou uma taxa de reação maior comparada à reação em 0,4 mol L<sup>-1</sup> (TOF =

1600 h<sup>-1</sup> contra 784 h<sup>-1</sup>) e não apresentou variação da conversão e regioselectividade em 2h (Tabela 16, Exp. 3, Figura 46 (c)).

Foi escolhida então a temperatura de 80 °C, uma vez que em 60 °C a reação se mostrou muito lenta (Tabela 16, Exps. 4 e 5, Figura 46, (a)). Com uso de ligante em razão P/Rh = 10, houve um período de indução próximo de 0,5 h e, após esse tempo, a reação progrediu consideravelmente, chegando próximo à conversão completa em 1h. Em razões P/Rh = 20 e 30, o período de indução foi mais longo, fazendo com que em 0,5 h não houvesse nenhuma conversão do 1-hexeno. Até 1 h de reação, ambas progrediram de forma semelhante. Em 1,5h a reação com P/Rh = 20 atingiu conversão completa e em P/Rh = 30 observou-se um decaimento na taxa de reação, atingindo 95% de conversão em 2h (Tabela 16, Exps. 4 e 5, Figura 46, (b)). A variação da razão P/Rh se comportou como esperado, e a cinética da reação foi inferior em maiores quantidades de ligantes de fósforo. Não houve variação na distribuição de produtos mesmo com a variação da temperatura e da razão P/Rh, obtendo-se ao final da reação uma proporção de 75:25 para **9a:9b**. Na hidroformilação industrial a razão P/Rh geralmente é elevada. Ao aumentar essa razão, a concentração de espécies de Rh mais coordenadas pelo ligante, como o [HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], aumenta. As espécies mais ativas cataliticamente possuem 1 ou 2 ligantes PPh<sub>3</sub> coordenados. Apesar da redução da atividade, ganha-se na estabilidade do sistema catalítico, assim, os experimentos foram conduzidos a uma razão molar P/Rh de 30.



<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-hexeno (**9**) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub>, 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, triacetina – 20 mL. <sup>b</sup> P/Rh = 10. <sup>c</sup> 80 °C. <sup>d</sup> 1,0 M (20 mmol).

**Figura 46.** Curvas cinéticas da reação de hidroformilação do 1-hexeno

Observando-se os resultados obtidos, foi escolhida como melhor condição para os estudos de reciclo a temperatura igual a 80 °C e P/Rh = 30. Nessas condições foi possível obter conversões ótimas (50% < C < 80%) para o reciclo em um tempo nos quais os reciclos pudessem ser feitos de forma prática com monitoramento das possíveis alterações na atividade catalítica.

Foi escolhido o tempo de 1,5 h na condição descrita acima no qual a conversão foi igual a 60%. Além disso, altas concentrações de fosfina promovem a estabilidade do catalisador.<sup>95</sup>

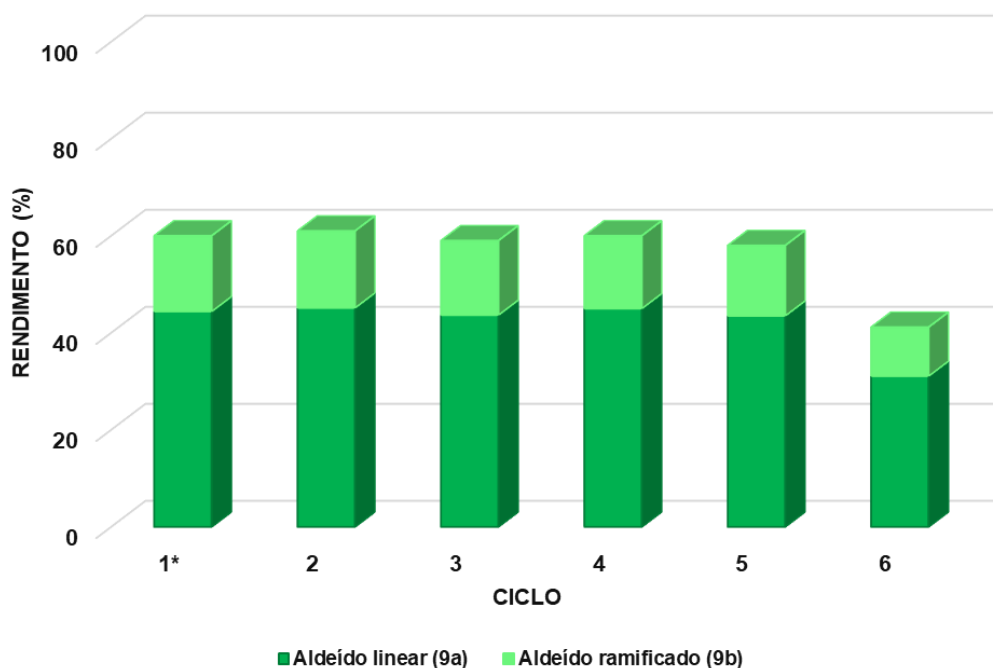
O primeiro ciclo, feito em 1,5 h, reproduziu a os resultados do Exp. 5, Tabela 16, resultando em 60% de conversão e 100% de seletividade para aldeídos (**9a/9b** =

75%/25%). Visando uma melhor visualização, os resultados foram expressos em rendimento (conversão x seletividade) (Figura 47).

Os ciclos subsequentes (ciclos 2-6) foram feitos em 1 h, para serem comparáveis, pois, a espécie catalítica já estava formada e o tempo para sua formação (período de indução) foi descontado. Para a hidroformilação do 1-hexeno nas condições aplicadas esse tempo foi de pelo menos 0,5 h (Figura 46, (b), P/Rh = 30).

Entre os ciclos 2 e 5 não foi observada uma variação significativa no rendimento e na distribuição de produtos, indicando a estabilidade do catalisador. No ciclo 6 uma queda de 20% no rendimento foi observada, demonstrando a desativação parcial do catalisador. Existem diferentes mecanismos de desativação do catalisador em sistemas de hidroformilação como a formação de *clusters* de Rh e mecanismos de orto-metalacão.<sup>53,67,98</sup> A degradação do ligante também desfavorece a atividade catalítica, reações de oxidação e/ou hidrólise dos ligantes de P(III) resultam em sistemas menos eficientes.<sup>67</sup> A oxidação da PPh<sub>3</sub> forma o óxido de trifenilfosfina (OPPh<sub>3</sub>), o óxido não confere ao catalisador as mesmas propriedades eletrônicas e espaciais como a fosfina, comprometendo o sistema catalítico. Para o sistema catalítico desenvolvido no presente trabalho a oxidação da fosfina e a formação de *clusters* devido ao estresse térmico são possíveis hipóteses para a queda no rendimento.

Industrialmente, a desativação do catalisador também é observada, como no processo oxo à baixa pressão (Low pressure oxo process – LPO, em inglês). Em plantas industriais o catalisador é regenerado, retornando ao processo e, além disso, é adicionada ao sistema uma quantidade de catalisador não utilizado mantendo estável os parâmetros do processo.<sup>78</sup> É importante ressaltar que foi feita uma análise do destilado para garantir que a triacetina não é destilada juntamente dos produtos (Apêndice I – Cromatogramas do estudo de reciclagem).



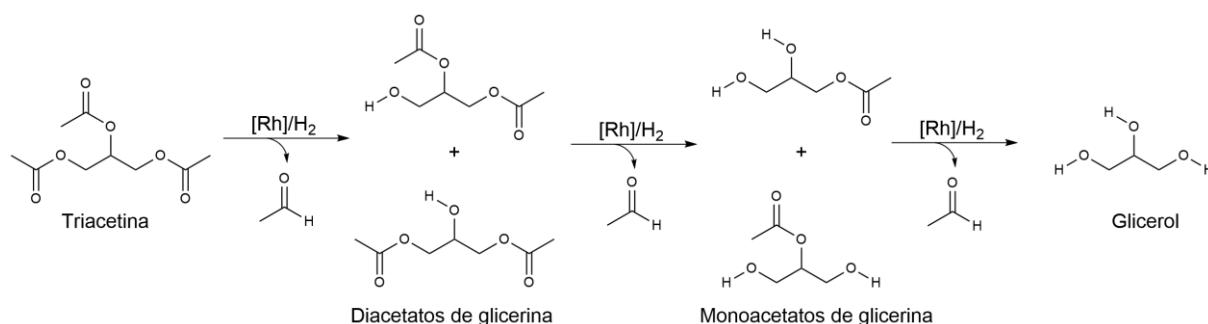
Condições: 1-hexeno (9) – 0,40 M (8 mmol),  $[Rh(acac)(CO)_2]$  – 0,5 mM (10  $\mu$ mol), ligante –  $PPh_3$ , 20 bar ( $CO/H_2 = 1/1$ ), 80 °C, 1h, triacetina – 20 mL. \* 1,5h

**Figura 47.** Reciclos do catalisador na hidroformilação do 1-hexeno

#### 4.3.16 Estabilidade do solvente

Foi feito um estudo adicional à reciclagem do catalisador para avaliar a estabilidade da triacetina frente às múltiplas reações e destilações realizadas. A decomposição do solvente pode gerar impurezas adicionando etapas de purificação do produto ao processo ou até mesmo promovendo a desativação do catalisador.

A triacetina nas condições aplicadas poderia sofrer hidrogenólise formando o etanal, os diacetatos e/ou os monoacetatos de glicerina ou, até mesmo, o glicerol (Figura 48).<sup>99</sup> Essas substâncias possuem grupos funcionais (-OH) em sua estrutura que poderiam interagir com o catalisador, alterando suas propriedades espaciais e eletrônicas afetando a atividade catalítica e a seletividade do sistema.



**Figura 48.** Hidrogenólise da triacetina

Para esse estudo foi coletada uma amostra do sistema catalítico no 5º ciclo (4º reciclo) após a destilação dos produtos. Foi feito o RMN da amostra e comparado com o RMN da triacetina comercial. Pelos espectros de  $^1H$  e  $^{13}C$  não foi observado nenhum sinal indicando produtos de decomposição do solvente (Apêndice II).

#### 4.3.17 Aplicação das métricas de sustentabilidade

A avaliação do Ciclo de Vida (LCA) é o método mais adequado para a determinação da sustentabilidade de um processo. Contudo, a sua elaboração é trabalhosa e extrapola o escopo desta tese. A Intensidade de Massa do Processo (PMI) e o Fator E são aceitos como métricas alternativas à LCA. Tanto o PMI quanto o Fator E são métricas baseadas em massa, associadas ao rendimento da reação e à economia atômica (EA), que são facilmente determinados. Os valores mais baixos de PMI e Fator E indicam menos resíduos gerados na reação e/ou processo, seguindo os princípios da química verde. Os valores ideais para o PMI e o Fator E são 1 e 0, respectivamente.

A hidroformilação do 1-octeno foi escolhida para comparar o PMI e o Fator E empregando tolueno e triacetina como solventes (Tabela 8, Exp. 1 e 6). Em ambos os casos, conversões de 98% foram obtidas, mas a seletividade para os aldeídos em cada solvente foi distinta (Tolueno: 86% contra Triacetina: 92%).

Na seção de reciclagem do catalisador foi comprovado que o sistema catalítico ( $Rh + PPh_3$ ) e a triacetina (solvente) podem ser reciclados. Industrialmente, o gás de síntese também é reciclado, como no processo Mitsubishi. Logo, será considerado

para este estudo que o gás de síntese é reciclado.<sup>70</sup> A EA para hidroformilação é 1 (Tabela 17). Os respectivos rendimentos, PMI e Fator E são apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Métricas de sustentabilidade aplicadas à hidroformilação do 1-octeno

| Métricas de sustentabilidade – Hidroformilação do 1-octeno |                      |            |          |
|--|----------------------|------------|----------|
|  |                      |            |          |
|  | <b>1</b><br>1-Octeno |            | Aldeídos |
| M.M. (g mol <sup>-1</sup> ):                               | 112,2                | 28,0       | 2,0      |
|  | 142,2                |            |          |
| <b>Solvente</b>  |                      | Triacetina | Tolueno  |
| <b>Conversão (C)</b>                                       |                      | 0,98       | 0,98     |
| <b>Seletividade para aldeídos (S)</b>                      |                      | 0,92       | 0,86     |
| <b>Economia atômica (AE)</b>                               |                      |            | 1        |
| <b>Rendimento (ε)</b>                                      |                      | 0,90       | 0,84     |
| <b>Eficiência de massa de reação (RME)</b>                 |                      | 0,90       | 0,84     |
| <b>Intensidade de massa de processo (PMI)</b>              |                      | 1,11       | 1,19     |
| <b>Fator E</b>   |                      | 0,11       | 0,19     |

O PMI e o Fator E favorecem a triacetina neste caso em particular. Considerando-se que os rendimentos também são melhores na triacetina para outros substratos, uma generalização desta observação parece ser razoável. Além disso, como demonstrado nos experimentos de reciclagem (Seção 4.4.10), o solvente (triacetina) contendo o catalisador pode ser reciclado diretamente, enquanto que no tolueno um consumo extra de energia seria necessário para destilar o solvente, o qual tem um ponto de ebulição menor do que os produtos. Taxas de reação mais rápidas na triacetina também levam ao menor consumo de energia no processo. Finalmente, a triacetina é obtida a partir de glicerina renovável (pelo menos 33% de carbono renovável), é atóxica para humanos, facilmente biodegradável, apresenta baixa inflamabilidade e baixa emissão de VOC, sendo uma candidata promissora para substituir o tolueno neste processo.

## 4.5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o desempenho de vários solventes sustentáveis e biorrenováveis pouco explorados na hidroformilação de substratos petroquímicos ou biorrenováveis, utilizando-se sistemas catalíticos de ródio promovidos pela trifenilfosfina ou tris(2,4-di-<sup>t</sup>butilfenil)fosfito.

As reações em soluções de tolueno e texanol™ foram utilizadas como referência. Para os substratos modelo, 1-octeno e estireno, as reações em triacetina e em mistura de *p*-cimeno/*p*-mentano se destacaram em termos de atividade catalítica e quimio e regioseletividade. As reações de hidroformilação foram mais rápidas comparado com as em solventes de referência e mais seletivas devido à supressão das reações concorrentes de isomerização de ligação C=C. A mistura de *p*-cimeno/*p*-mentano é derivada do limoneno, contudo não possui ainda uma classificação de sustentabilidade. Por outro lado, a triacetina é classificada como um solvente sustentável em guias de sustentabilidade relevantes na literatura, mas não há registros prévios de seu uso para reações de hidroformilação. Por este motivo, o estudo com substratos mais desafiadores e biorrenováveis seguiu apenas com a triacetina.

Como o desempenho dos solventes estudados mostrou-se dependente da natureza do substrato, foram comparados o tolueno e a triacetina como solventes na hidroformilação de vários monoterpenos de origem natural. Com a triacetina, a redução na isomerização C=C simultânea levou a um aumento considerável no rendimento e seletividade para os produtos alvo. Este solvente também reduziu a acetalização indesejada do aldeído na hidroformilação de hidroxiolefinas, como demonstrado para álcool perílico. A capacidade da triacetina para manter o catalisador em solução para reciclagem após a destilação do produto também foi demonstrada preliminarmente. Neste sistema foi possível realizar 5 ciclos sem perda significativa de atividade catalítica.

Como métricas de sustentabilidade, foram aplicados o PMI e fator E para um caso representativo comparando tolueno e triacetina, favorecendo a última.

O desenvolvimento deste estudo mostrou que os solventes sustentáveis e biorrenováveis avaliados representam alternativas promissoras aos solventes convencionais para serem aplicados no setor industrial nos processos de hidroformilação. A triacetina se destacou entre os demais e é um solvente altamente recomendado para hidroformilação, tanto em termos de desempenho do catalisador quanto de sustentabilidade. Considerando que este solvente tem 33% de carbono renovável (ou até 100% se o ácido acético utilizado na sua síntese for de origem renovável), seu uso diminui a dependência dos solventes de origem fóssil. A adoção da triacetina como solvente para a hidroformilação tornará esse processo não somente mais seguro em termos operacionais, à saúde humana e ao meio ambiente, mas também proporcionará um desempenho satisfatório do sistema catalítico.

## **REFERÊNCIAS**

---

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Garbelotto, P.; *Solventes industriais* Blucher: São Paulo, 2007.
- <sup>2</sup> Penido, R. G.; Nunes, R. C.; Dos Santos, E. N.; Sustainable Solvents for Chemical Processes. *Revista Virtual de Química* **2022**, *14*, 537. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220085>.
- <sup>3</sup> Gadge, S. T.; Bhanage, B. M.; *Em Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* Elsevier, 2016.
- <sup>4</sup> Kerton, F.; Marriott, R.; *Alternative Solvents for Green Chemistry* The Royal Society of Chemistry, 2013.
- <sup>5</sup> Hessel, V.; Tran, N. N.; Asrami, M. R.; Tran, Q. D.; Van Duc Long, N.; Escribà-Gelonch, M.; Tejada, J. O.; Linke, S.; Sundmacher, K.; Sustainability of green solvents – review and perspective. *Green Chemistry* **2022**, *24*, 410. <https://doi.org/10.1039/D1GC03662A>.
- <sup>6</sup> Clarke, C. J.; Tu, W. C.; Levers, O.; Bröhl, A.; Hallett, J. P.; Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 747. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29300087>.
- <sup>7</sup> Dyson, P. J.; Jessop, P. G.; Solvent effects in catalysis: Rational improvements of catalysts: Via manipulation of solvent interactions. *Catalysis Science and Technology* **2016**, *6*, 3302. <https://doi.org/10.1039/c5cy02197a>.
- <sup>8</sup> Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-Dialkylimidazolium Salts. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *34*, 2698. <https://doi.org/10.1002/anie.199526981>.
- <sup>9</sup> Sun, Y.; Landau, R. N.; Wang, J.; LeBlond, C.; Blackmond, D. G.; A Re-Examination of Pressure Effects on Enantioselectivity in Asymmetric Catalytic Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 1348. <https://doi.org/10.1021/ja952988g>.
- <sup>10</sup> Jessop, P. G.; Stanley, R. R.; Brown, R. A.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L.; Ngo, T. T.; Pollet, P.; Neoteric solvents for asymmetric hydrogenation: supercritical fluids, ionic liquids, and expanded ionic liquids. *Green Chemistry* **2003**, *5*, 123. <https://doi.org/10.1039/b211894g>.
- <sup>11</sup> Chatterjee, M.; Kawanami, H.; Sato, M.; Ishizaka, T.; Yokoyama, T.; Suzuki, T.; Hydrogenation of nitrile in supercritical carbon dioxide: a tunable approach to amine selectivity. *Green Chem.* **2010**, *12*, 87. <https://doi.org/10.1039/B913828E>.

- <sup>12</sup> Wittmann, K.; Wisniewski, W.; Mynott, R.; Leitner, W.; Kranemann, C. L.; Rische, T.; Eilbracht, P.; Kluwer, S.; Ernsting, J. M.; Elsevier, C. J.; Supercritical Carbon Dioxide as Solvent and Temporary Protecting Group for Rhodium-Catalyzed Hydroaminomethylation. *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 4584. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011105\)7:21<4584::AID-CHEM4584>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011105)7:21<4584::AID-CHEM4584>3.0.CO;2-P).
- <sup>13</sup> Xie, X.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A.; CO<sub>2</sub>-protected amine formation from nitrile and imine hydrogenation in gas-expanded liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 7907. <https://doi.org/10.1021/ie0498201>.
- <sup>14</sup> Schmitkamp, M.; Chen, D.; Leitner, W.; Klankermayer, J.; Franciò, G.; Enantioselective catalysis with tropos ligands in chiral ionic liquids. *Chemical Communications* **2007**, 4012. <https://doi.org/10.1039/b712068k>.
- <sup>15</sup> Winterton, N.; The green solvent: a critical perspective. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2021**, *23*, 2499. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02188-8>.
- <sup>16</sup> Solvents market by type (alcohols, ketones, esters, glycol esters, aromatic, aliphatic), application (paints & coatings, polymer manufacturing, printing inks), and region - Global forecast to 2025. **2023**, <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/solvent-market-1325.html>.
- <sup>17</sup> Gani, R.; Jiménez-González, C.; Constable, D. J. C.; Method for selection of solvents for promotion of organic reactions. *Computers and Chemical Engineering* **2005**, *29*, 1661. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2005.02.021>.
- <sup>18</sup> Byrne, F. P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T. H. M.; Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Hunt, A. J.; Robert McElroy, C.; Sherwood, J.; Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustainable Chemical Processes* **2016**, *4*, 1. <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0051-z>.
- <sup>19</sup> SEEG - Sistema de estimativa de emissão de gases; Emissão por setor - Processos industriais. [s.d.], <https://plataforma.seeg.eco.br/sectors/processos-industriais>.
- <sup>20</sup> Clark, J.; Farmer, T.; Hunt, A.; Sherwood, J.; Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition towards Renewable Resources. *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, *16*, 17101. <https://doi.org/10.3390/ijms160817101>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26225963>.
- <sup>21</sup> Anastas, P.; Eghbali, N.; Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 301. <https://doi.org/10.1039/b918763b>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20023854>.
- <sup>22</sup> Erythropel, H. C.; Zimmerman, J. B.; De Winter, T. M.; Petitjean, L.; Melnikov, F.; Lam, C. H.; Lounsbury, A. W.; Mellor, K. E.; Janković, N. Z.; Tu, Q.; Pincus, L. N.; Falinski, M. M.; Shi, W.; Coish, P.; Plata, D. L.; Anastas, P. T.; The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. *Green Chemistry*

**2018**, *20*, 1929. <https://doi.org/10.1039/c8gc00482j>.

<sup>23</sup> Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, L. E.; Sneddon, H. F.; Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 3879. <https://doi.org/10.1039/c6gc00611f>.

<sup>24</sup> Prat, D.; Pardigon, O.; Flemming, H.-W.; Letestu, S.; Ducandas, V.; Isnard, P.; Guntrum, E.; Senac, T.; Ruisseau, S.; Cruciani, P.; Hosek, P.; Sanofi's Solvent Selection Guide: A Step Toward More Sustainable Processes. *Organic Process Research & Development* **2013**, *17*, 1517. <https://doi.org/10.1021/op4002565>.

<sup>25</sup> Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehada, S.; Dunn, P. J.; CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry* **2015**, *18*, 288. <https://doi.org/10.1039/c5gc01008j>.

<sup>26</sup> Martínez, J.; Cortés, J. F.; Miranda, R.; Green Chemistry Metrics, A Review. *Processes* **2022**, *10*, <https://doi.org/10.3390/pr10071274>.

<sup>27</sup> Sheldon, R. A.; Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2018**, *6*, 32. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>.

<sup>28</sup> Gallezot, P.; Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538. <https://doi.org/10.1039/C1CS15147A>.

<sup>29</sup> Gu, Y.; Jérôme, F.; Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9550. <https://doi.org/10.1039/c3cs60241a>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24056753>.

<sup>30</sup> Ruan, C.; Yu, L.; Lu, X.; Towards drop-in sustainable aviation fuels in aero engine combustors: Fuel effects on combustion performance. *Progress in Aerospace Sciences* **2024**, <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2024.101054>.

<sup>31</sup> Sherwood, J.; De bruyn, M.; Constantinou, A.; Moity, L.; McElroy, C. R.; Farmer, T. J.; Duncan, T.; Raverty, W.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9650. <https://doi.org/10.1039/C4CC04133J>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25007289>.

<sup>32</sup> Aricò, F.; Tundo, P.; Isosorbide and dimethyl carbonate: a green match. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2016**, *12*, 2256. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.218>.

<sup>33</sup> Calvo-Flores, F. G.; Monteagudo-Arrebola, M. J.; Dobado, J. A.; Isac-García, J.; Green and Bio-Based Solvents. *Topics in Current Chemistry* **2018**, *376*, 18. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0191-6>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29691726>.

<sup>34</sup> Tundo, P.; Aricò, F.; Gauthier, G.; Rossi, L.; Rosamilia, A. E.; Bevinakatti, H. S.; Sievert, R. L.; Newman, C. P.; Green synthesis of dimethyl isosorbide.

*ChemSusChem* **2010**, *3*, 566. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000011>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20401898>.

<sup>35</sup> Lenardão, E. J.; Manke Barcellos, A.; Penteado, F.; Alves, D.; Perin, G.; Glycerol as a Solvent in Organic Synthesis. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 192.  
<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170015>.

<sup>36</sup> Wolfson, A.; Snezhko, A.; Meyouhas, T.; Tavor, D.; Glycerol derivatives as green reaction mediums. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2012**, *5*, 7.  
<https://doi.org/10.1080/17518253.2011.572298>.

<sup>37</sup> Rastegari, H.; Ghaziaskar, H. S.; Yalpani, M.; Valorization of Biodiesel Derived Glycerol to Acetins by Continuous Esterification in Acetic Acid: Focusing on High Selectivity to Diacetin and Triacetin with No Byproducts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 3279. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00234>.

<sup>38</sup> Mufrodi, Z.; Budiman, A.; Purwono, S.; Operation Conditions In Syntesize of Bioaditive From Glycerol as By-product Biodiesel : A Review. *Energy Procedia* **2018**, *145*, 434. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.04.071>.

<sup>39</sup> García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E.; Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1007.  
<https://doi.org/10.1039/C3GC41857J>.

<sup>40</sup> Wolfson, A.; Atyya, A.; Dlugy, C.; Tavor, D.; Glycerol triacetate as solvent and acyl donor in the production of isoamyl acetate with *Candida antarctica* lipase B. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2010**, *33*, 363.  
<https://doi.org/10.1007/s00449-009-0333-x>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19475425>.

<sup>41</sup> Wolfson, A.; Dlugy, C.; Karanet, A.; Tavor, D.; A sustainable one-pot synthesis of cinnamyl acetate in triacetin. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 4565.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.06.066>.

<sup>42</sup> Sell, C. S.; *A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry* Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2003.

<sup>43</sup> Schwab, W.; Fuchs, C.; Huang, F.; Transformation of terpenes into fine chemicals. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2013**, *115*, 3.  
<https://doi.org/10.1002/ejlt.201200157>.

<sup>44</sup> Boutekedjiret, C.; Vian, M. A.; Chemat, F.; Em 2014.

<sup>45</sup> Erasto, P.; Viljoen, A. M.; Limonene - A Review: Biosynthetic, Ecological and Pharmacological Relevance. **2008**, *3*, 1193.

<sup>46</sup> Tibbetts, J. D.; Bull, S. D.; p -Menthadienes as Biorenewable Feedstocks for a Monoterpene-Based Biorefinery. *Advanced Sustainable Systems* **2021**, *5*, 2000292.  
<https://doi.org/10.1002/adsu.202000292>.

- <sup>47</sup> Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; Sherwood, J.; A quantitative comparison between conventional and bio-derived solvents from citrus waste in esterification and amidation kinetic studies. *Green Chem.* **2012**, *14*, 90. <https://doi.org/10.1039/C1GC16299C>.
- <sup>48</sup> Mathers, R. T.; Damodaran, K.; Renewable chain transfer agents for metallocene polymerizations: The effects of chiral monoterpenes on the polyolefin molecular weight and isotacticity. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 3150. <https://doi.org/10.1002/pola.22111>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/269090300007>.
- <sup>49</sup> Mathers, R. T.; McMahon, K. C.; Damodaran, K.; Retarides, C. J.; Kelley, D. J.; Ring-opening metathesis polymerizations in D-limonene: A renewable polymerization solvent and chain transfer agent for the synthesis of alkene macromonomers. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8982. <https://doi.org/10.1021/ma061699h>.
- <sup>50</sup> de la Cruz-Martínez, F.; Martínez de Sarasa Buchaca, M.; Martínez, J.; Fernández-Baeza, J.; Sánchez-Barba, L. F.; Rodríguez-Diéguez, A.; Castro-Osma, J. A.; Lara-Sánchez, A.; Synthesis of Bio-Derived Cyclic Carbonates from Renewable Resources. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 20126. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06016>.
- <sup>51</sup> Tabanelli, T.; Bonincontro, D.; Albonetti, S.; Cavani, F.; *Conversion of CO<sub>2</sub> to Valuable Chemicals: Organic Carbonate as Green Candidates for the Replacement of Noxious Reactants*, 1a. ed, Elsevier B.V., 2019.
- <sup>52</sup> Vossen, J. T.; Hülsken, N.; Vorholt, A. J.; Leitner, W.; Recycling of a thermoresponsive “catalyst pill”: separation of a molecular catalyst in solid ethylene carbonate in various reactions. *Green Chemistry* **2023**, *25*, 2872. <https://doi.org/10.1039/D2GC04822A>.
- <sup>53</sup> Vossen, J. T.; Patzina, F.; Leitner, W.; Vorholt, A. J.; Studying the Recycling and Deactivation of Rh/Biphephos Complexes in the Isomerization–Hydroformylation Tandem Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2024**, *12*, 10665. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c03970>.
- <sup>54</sup> Parker, H. L.; Sherwood, J.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Cyclic Carbonates as Green Alternative Solvents for the Heck Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 1739. <https://doi.org/10.1021/sc5002287>.
- <sup>55</sup> de Camargo Faria, A.; Oliveira, K. C. B.; Monteiro, A. C.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; New scents using eco-friendly solvents: Oxo synthesis of aldehydes from caryophyllane sesquiterpenes. *Catalysis Today* **2020**, *344*, 24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.024>.
- <sup>56</sup> de Oliveira, M. P.; Delolo, F. G.; Villarreal, J. A. A.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Hydroformylation and one-pot hydroformylation/epoxy ring cleavage of limonene oxide: A sustainable access to biomass-based multi-functional fragrances. *Applied Catalysis A: General* **2021**, *616*, 118082. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118082>.

- <sup>57</sup> Delolo, F. G.; Dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Anisole: A further step to sustainable hydroformylation. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 1091. <https://doi.org/10.1039/c8gc03750g>.
- <sup>58</sup> Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y.; Cyclopentyl Methyl Ether as a New and Alternative Process Solvent. *Organic Process Research & Development* **2007**, *11*, 251. <https://doi.org/10.1021/op0680136>.
- <sup>59</sup> Sheldon, R. A.; Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 32. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32503382>.
- <sup>60</sup> Anastas, P. T.; *Handbook of Green Chemistry: Green Metrics* Wiley-VCH, 2018.
- <sup>61</sup> Andraos, J.; Sayed, M.; On the Use of "Green" Metrics in the Undergraduate Organic Chemistry Lecture and Lab To Assess the Mass Efficiency of Organic Reactions. *Journal of Chemical Education* **2007**, *84*, 1004. <https://doi.org/10.1021/ed084p1004>.
- <sup>62</sup> Nieto, S.; Bernal, J. M.; Villa, R.; Garcia-Verdugo, E.; Donaire, A.; Lozano, P.; Sustainable Setups for the Biocatalytic Production and Scale-Up of Panthenyl Monoacyl Esters under Solvent-Free Conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2023**, *11*, 5737. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00266>.
- <sup>63</sup> Jimenez-Gonzalez, C.; Life cycle considerations of solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2019**, *18*, 66. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.02.004>.
- <sup>64</sup> Frey, G. D.; 75 Years of oxo synthesis - The success story of a discovery at the OXEA Site Ruhrchemie. *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *754*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.023>.
- <sup>65</sup> Sharma, S. K.; Jasra, R. V.; Aqueous phase catalytic hydroformylation reactions of alkenes. *Catalysis Today* **2015**, *247*, 70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.059>.
- <sup>66</sup> Pospesch, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M.; Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52*, 2852. <https://doi.org/10.1002/anie.201208330>.
- <sup>67</sup> Franke, R.; Selent, D.; Börner, A.; Applied Hydroformylation. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5675. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>.
- <sup>68</sup> Whiteker, G. T.; Cogley, C. J.; *Em Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry* 2012.
- <sup>69</sup> Börner, A.; Franke, R.; *Hydroformylation* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016.
- <sup>70</sup> Cornils, B.; Herrmann, W. A.; *Applied homogeneous catalysis with organometallic*

compounds 2002.

- <sup>71</sup> Puckette, T. A.; Hydroformylation Catalysis at Eastman Chemical: Generations of Catalysts. *Topics in Catalysis* **2012**, *55*, 421. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9819-x>.
- <sup>72</sup> Xie, Z.; Subramaniam, B.; Development of a Greener Hydroformylation Process Guided by Quantitative Sustainability Assessments. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 2748. <https://doi.org/10.1021/sc500483f>.
- <sup>73</sup> Li, X.; Qin, T.; Li, L.; Wu, B.; Lin, T.; Zhong, L.; One-pot Synthesis of Acetals by Tandem Hydroformylation-acetalization of Olefins Using Heterogeneous Supported Catalysts. *Catalysis Letters* **2021**, *151*, 2638. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03504-5>.
- <sup>74</sup> Pongrácz, P.; Bartal, B.; Kollár, L.; Mika, L. T.; Rhodium-catalyzed hydroformylation in  $\gamma$ -valerolactone as a biomass-derived solvent. *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *847*, 140. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.04.029>.
- <sup>75</sup> Vossen, J. T.; Leitner, W.; Vorholt, A. J.; Exploring the Hurdles in Thermomorphic Multicomponent Systems in the Rhodium-Catalyzed Multiphase Hydroformylation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2023**, *11*, 10462. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01885>.
- <sup>76</sup> Esteban, J.; Warmeling, H.; Vorholt, A. J.; Utilization of deep eutectic solvents based on choline chloride in the biphasic hydroformylation of 1-decene with rhodium complexes. *Catalysis Communications* **2019**, *129*, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105721>.
- <sup>77</sup> Linke, S.; McBride, K.; Sundmacher, K.; Systematic Green Solvent Selection for the Hydroformylation of Long-Chain Alkenes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, acssuschemeng.0c02611. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02611>.
- <sup>78</sup> Tudor, R.; Shah, A.; Industrial Low Pressure Hydroformylation: Forty-Five Years of Progress for the LP Oxo SM Process. *Johnson Matthey Technology Review* **2017**, *61*, 246. <https://doi.org/10.1595/205651317X695875>.
- <sup>79</sup> Torres, G. M.; Frauenlob, R.; Franke, R.; Börner, A.; Production of alcohols via hydroformylation. *Catalysis Science and Technology* **2015**, *5*, 34. <https://doi.org/10.1039/c4cy01131g>.
- <sup>80</sup> Fogg, D. E.; dos Santos, E. N.; Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2365. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.012>.
- <sup>81</sup> Behr, A.; Obst, D.; Turkowski, B.; Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems: acceleration effect of propylene carbonate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *226*, 215.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.030>.

<sup>82</sup> Su, M.; Huang, X.; Lei, C.; Jin, J.; Nickel-Catalyzed Reductive Cross-Coupling of Aryl Bromides with Vinyl Acetate in Dimethyl Isosorbide as a Sustainable Solvent. *Organic Letters* **2022**, *24*, 354. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c04018>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/34962407>.

<sup>83</sup> Alsalahi, W.; Trzeciak, A. M.; Advantages of the solventless hydroformylation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *408*, 147.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.021>.

<sup>84</sup> Deshpande, R. M.; Divekar, S. S.; Bhanage, B. M.; Chaudhari, R. V.; Effect of solvent on the kinetics of hydroformylation of 1-hexene using HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, *77*, L13. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)80191-l](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)80191-l).

<sup>85</sup> Szuroczki, P.; Takátsy, A.; Csók, Z.; Kégl, T. R.; Kollár, L.; Unexpected selectivities in transition metal-catalyzed hydroformylation of vinyl-substituted cavitands. *Molecular Catalysis* **2023**, *535*, 112837. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112837>.

<sup>86</sup> Zhao, L.; Zhu, W.; Papadaki, M. I.; Mannan, M. S.; Akbulut, M.; Probing into Styrene Polymerization Runaway Hazards: Effects of the Monomer Mass Fraction. *ACS Omega* **2019**, *4*, 8136. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00004>.

<sup>87</sup> Ray, P.; Hughes, T.; Smith, C.; Hibbert, M.; Saito, K.; Simon, G. P.; Development of bio-acrylic polymers from Cyrene<sup>TM</sup>: transforming a green solvent to a green polymer. *Polymer Chemistry* **2019**, *10*, 3334. <https://doi.org/10.1039/C9PY00353C>.

<sup>88</sup> Chen, T. C.; da Fonseca, C. O.; Levin, D.; Schönthal, A. H.; The Monoterpenoid Perillyl Alcohol: Anticancer Agent and Medium to Overcome Biological Barriers. *Pharmaceutics* **2021**, *13*, 2167. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13122167>.

<sup>89</sup> Vieira, C. G.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Synthesis of fragrance compounds from acyclic monoterpenes: Rhodium catalyzed hydroformylation and tandem hydroformylation/acetalization of linalool and  $\beta$ -citronellene. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.037>.

<sup>90</sup> De Freitas, M. C.; De Oliveira, K. C. B.; De Camargo Faria, A.; Dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Rhodium catalyzed hydroformylation of nerolidol. *Catalysis Science and Technology* **2014**, *4*, 1954. <https://doi.org/10.1039/c3cy01104f>.

<sup>91</sup> Delolo, F. G.; Vieira, G. M.; Avendaño-Villarreal, J. A.; de Oliveira Dias, A.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Working together to avoid unwanted reactions: Hydroformylation/O-acylation of terpene-based hydroxyolefins. *Journal of Catalysis* **2023**, *421*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.03.003>.

<sup>92</sup> da Silva, J. G.; Barros, H. J. V.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Rhodium catalyzed hydroformylation of linalool. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *309*, 169. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.047>.

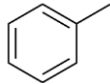
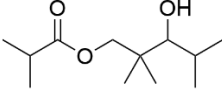
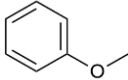
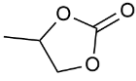
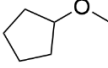
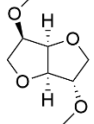
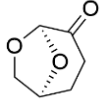
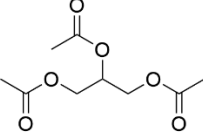
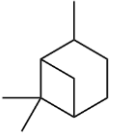
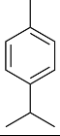
- <sup>93</sup> Barros, H. J. V.; Guimarães, C. C.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Isoprene: Unusual Accelerating Effects of Phosphorus Ligands and Gas Pressure. *Organometallics* **2007**, *26*, 2211. <https://doi.org/10.1021/om060994n>.
- <sup>94</sup> Jameel, F.; Stein, M.; Solvent effects in hydroformylation of long-chain olefins. *Molecular Catalysis* **2021**, *503*, 111429. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111429>.
- <sup>95</sup> Hagen, J.; *Industrial Catalysis* Wiley, 2015.
- <sup>96</sup> Zagajewski, M.; Dreimann, J.; Thönes, M.; Behr, A.; Rhodium catalyzed hydroformylation of 1-dodecene using an advanced solvent system: Towards highly efficient catalyst recycling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2016**, *99*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.06.014>.
- <sup>97</sup> Fassbach, T. A.; Ji, J. M.; Vorholt, A. J.; Leitner, W.; Recycling of Homogeneous Catalysts—Basic Principles, Industrial Practice, and Guidelines for Experiments and Evaluation. *ACS Catalysis* **2024**, *14*, 7289. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01006>.
- <sup>98</sup> Bara-Estaún, A.; Lyall, C. L.; Lowe, J. P.; Pringle, P. G.; Kamer, P. C. J.; Franke, R.; Hintermair, U.; Mapping catalyst activation, turnover speciation and deactivation in Rh/PPh<sub>3</sub>-catalysed olefin hydroformylation. *Catalysis Science and Technology* **2022**, *12*, 5501. <https://doi.org/10.1039/d2cy00312k>.
- <sup>99</sup> Yun, Y. S.; Berdugo-Díaz, C. E.; Luo, J.; Barton, D. G.; Chen, I.; Lee, J.; Flaherty, D. W.; The importance of Brønsted acid sites on C O bond rupture selectivities during hydrogenation and hydrogenolysis of esters. *Journal of Catalysis* **2022**, *411*, 212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.05.014>.

**ANEXO**

---

## ANEXO

## Anexo A – Propriedades físico-químicas dos solventes

| Solvente               | Estrutura   | Temp. de ebulição (°C) | Constante dielétrica ( $\epsilon$ ) | Viscosidade a 25 °C (cP) |
|------------------------|---|------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Tolueno                |    | 110                    | 2,38 (20 °C)                        | 0,560                    |
| Texanol™               |    | 255                    | -                                   | 12,9                     |
| Anisol                 |    | 154                    | 4,3 (20 C)                          | 1,056                    |
| Carbonato de propileno |    | 242                    | 66,14 (20 °C)                       | 2,76 <sup>a</sup>        |
| CPME                   |    | 106                    | 4,76 (25 °C)                        | 0,55                     |
| DMI                    |   | 236                    | 6 (25 °C)                           | 6,8                      |
| Cyrene™                |  | 227                    | 3,4 (25 °C)                         | 14,5                     |
| Triacetina             |  | 258                    | 7,11 (20 °C)                        | 17                       |
| Pinano                 |  | 168                    | 2,15 (20 °C)                        | -                        |
| <i>p</i> -Cimeno       |  | 177                    | 2,23 (25 °C)                        | -                        |

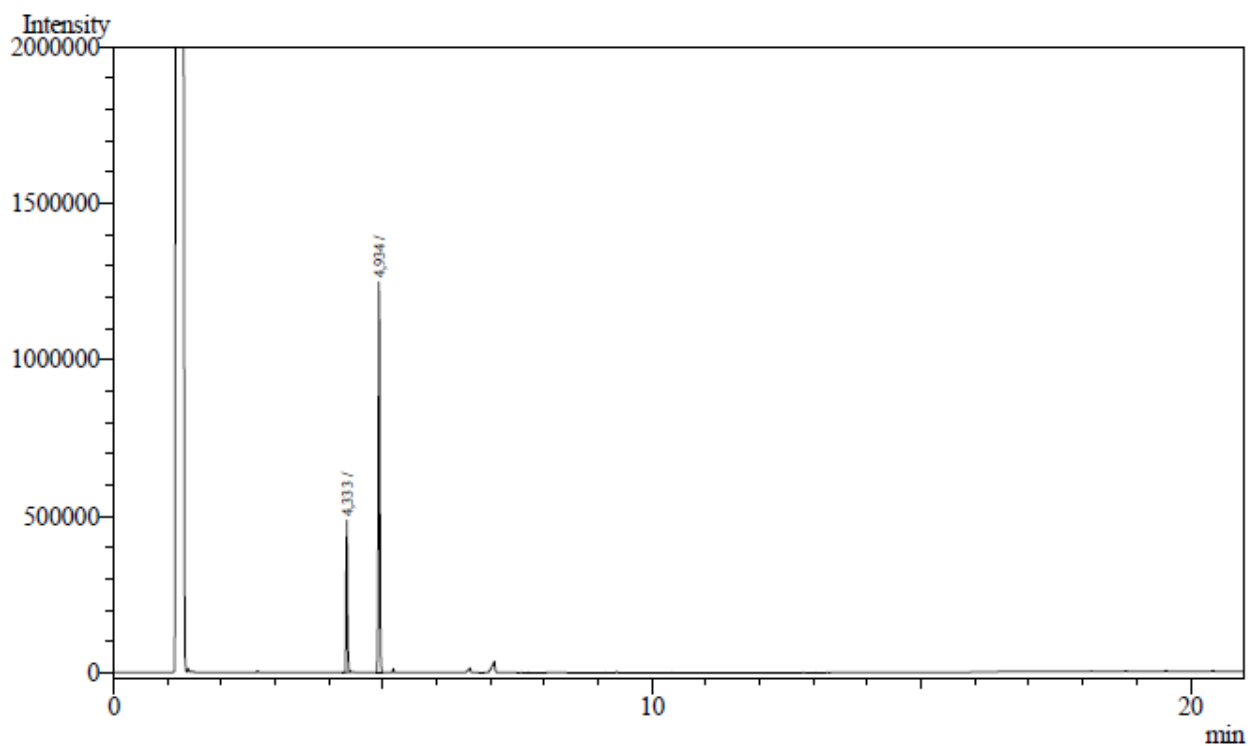
<sup>a</sup> 20 °C

## **APÊNDICES**

---

## APÊNDICES

## APÊNDICE A - Cromatogramas do estudo de reciclagem



**Figura 49.** Cromatograma do destilado após o reciclo

## APÊNDICE B – Espectros de ressonância magnética nuclear

### SOLQUETAL

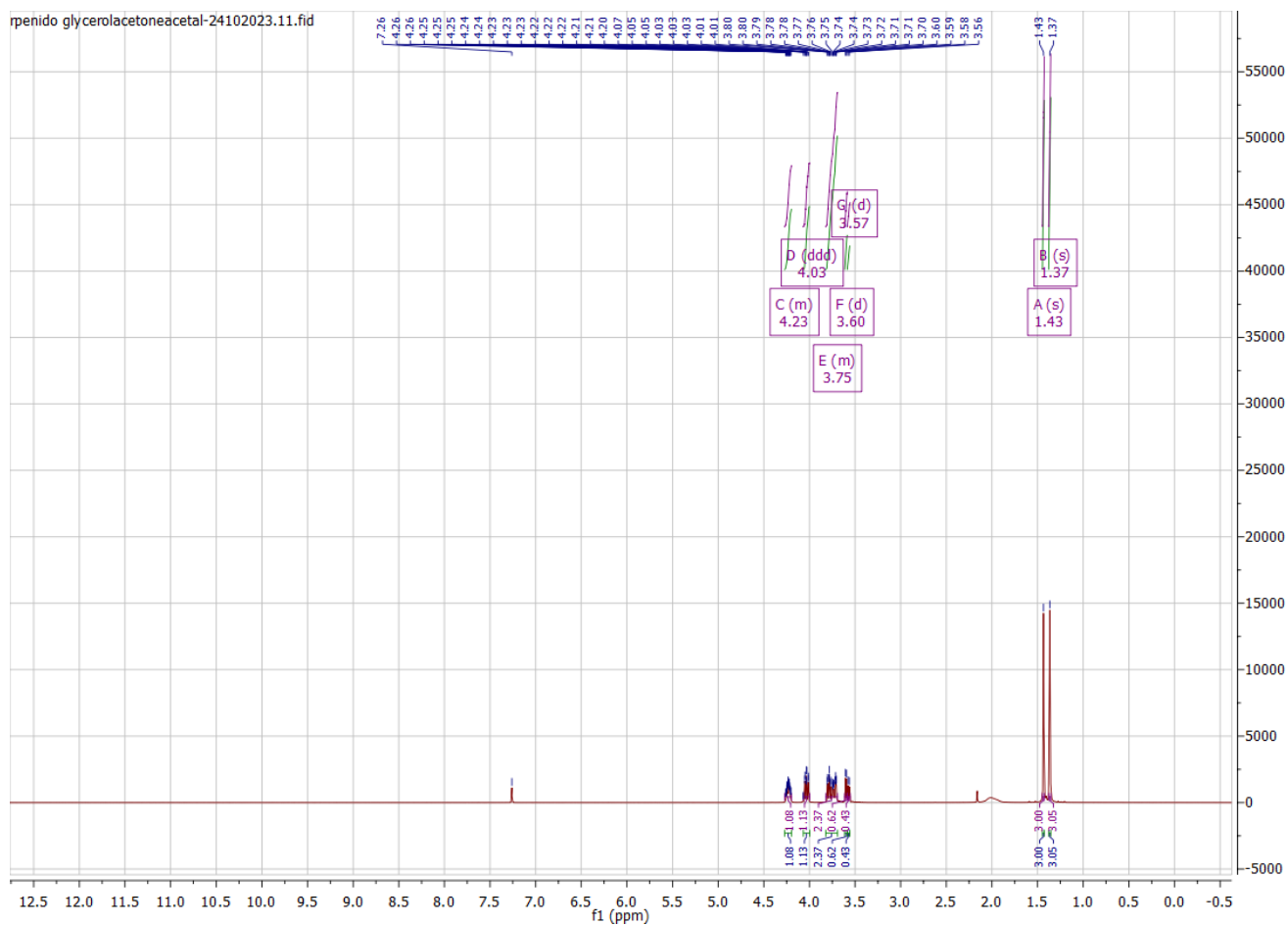


Figura 50. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do solquetal

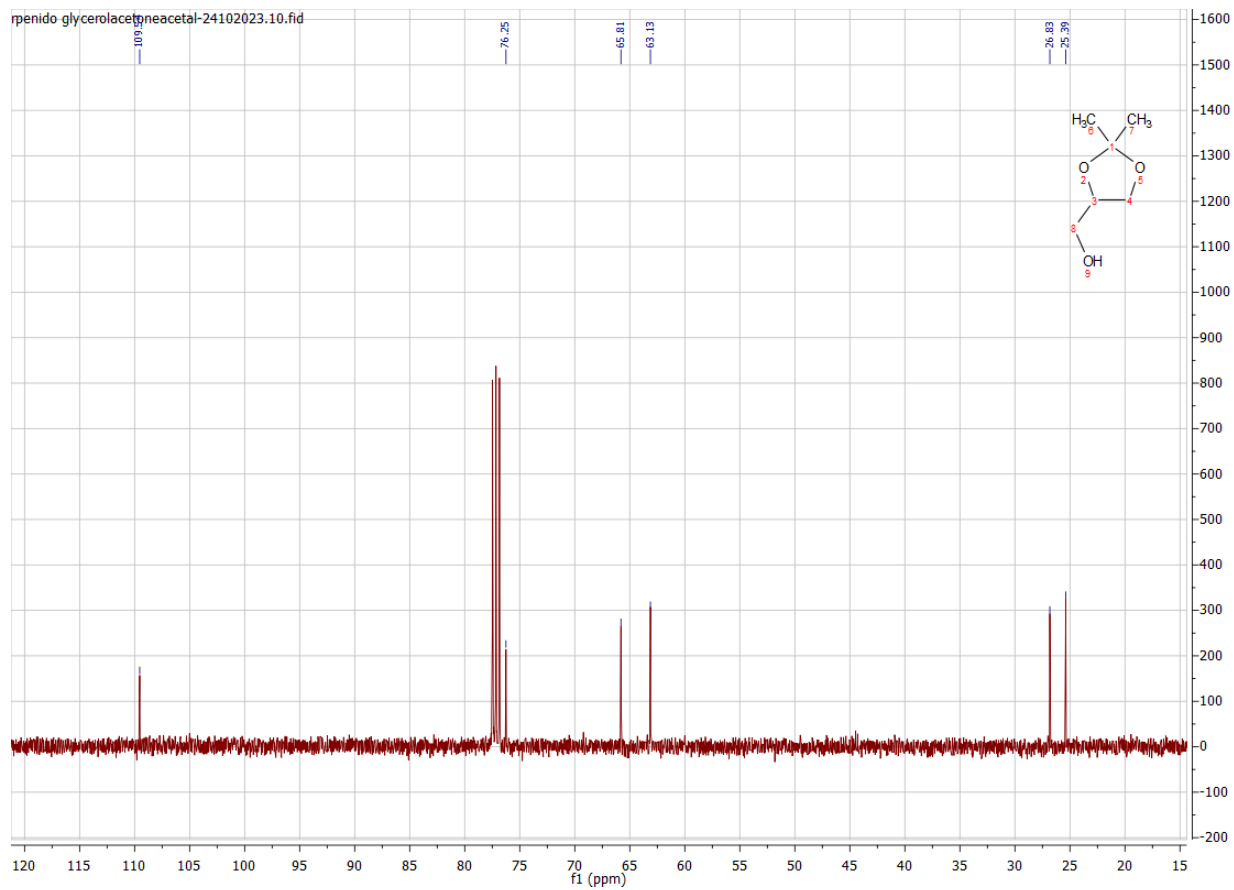
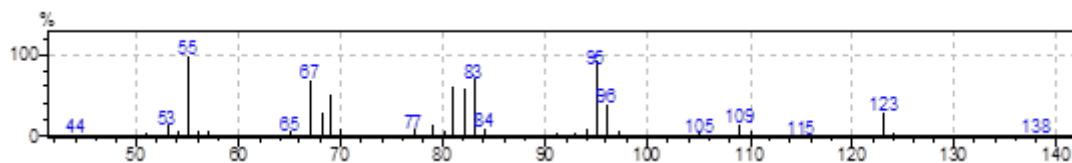


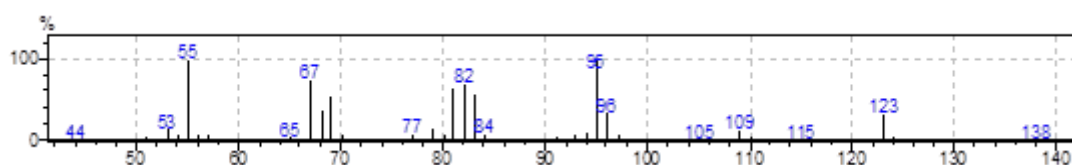
Figura 51. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do solquetal

## APÊNDICE C – Espectros de massa

### PINANO

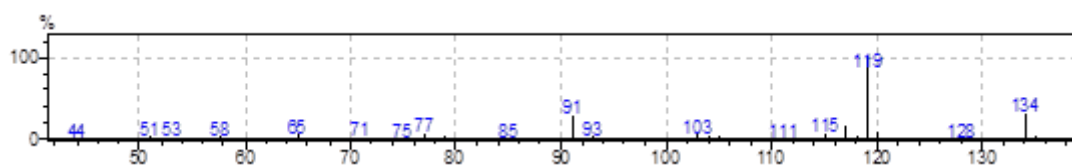


*trans*-pinano: EM (70 eV, IE): m/z (%) 138 (1,5) [M<sup>+</sup>], 123 (31) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 109 (14), 96 (39), 95 (90), 94 (.10), 83 (72), 82 (60), 81 (60), 79 (13), 69 (51), 68 (30), 67 (67), 55 (100), 53 (12).

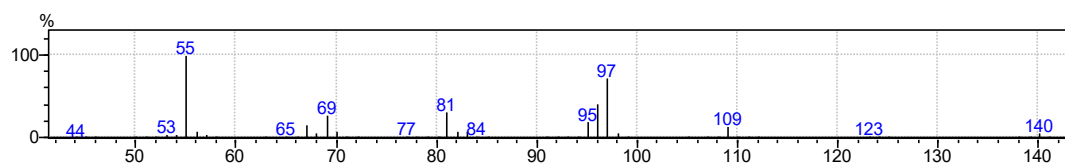


*cis*-Pinano: EM (70 eV, IE): m/z (%) 138 (0,8) [M<sup>+</sup>], 123 (32) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 109 (12), 96 (34), 95 (99), 94 (10), 83 (57), 82 (68), 81 (62), 79 (14), 69 (53), 68 (36), 67 (74), 55 (100), 53 (13).

### *p*-CIMENO/*p*-MENTANO



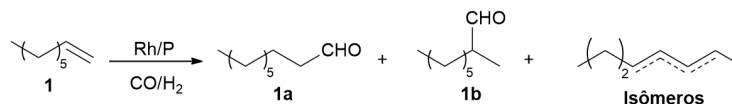
*p*-cimeno: EM (70 eV, IE): m/z (%) 134 (32) [M<sup>+</sup>], 120 (10), 119 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 117 (17), 91 (31) [M<sup>+</sup>-iProp].



*Trans p*-mentano: EM (70 eV, IE): m/z (%) 140 (6) [M<sup>+</sup>], 97 (73) [M<sup>+</sup>-iProp], 96 (41), 95 (19), 81 (31), 69 (27), 67 (15), 55 (100).

## APÊNDICE D – Estudo cinético

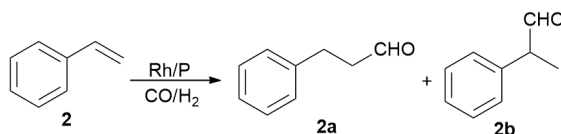
### Acompanhamento cinético da hidroformilação do 1-octeno (1)



| Exp.           | Solvente                                   | Tempo (h) | Conversão (%) | Seletividade (%) |    |          |
|----------------|--|-----------|---------------|------------------|----|----------|
|                |  |           |               | 1a               | 1b | Isômeros |
| 1              | Tolueno                                    | 0,5       | 25            | 74               | 26 | 0        |
|                |  | 1         | 78            | 73               | 26 | 1        |
|                |  | 1,5       | 98            | 63               | 23 | 14       |
|                |  | 2         | 98            | 64               | 25 | 11       |
| 2              | Texanol™                                   | 0,5       | 23            | 73               | 24 | 3        |
|                |  | 1         | 72            | 68               | 23 | 8        |
|                |  | 1,5       | 98            | 63               | 23 | 14       |
|                |  | 2         | 99            | 64               | 24 | 12       |
| 3              | Metóxiciclopentano<br>(CPME)               | 0,5       | 22            | 68               | 23 | 9        |
|                |  | 1         | 58            | 71               | 25 | 4        |
|                |  | 1,5       | 85            | 73               | 26 | 1        |
| 4 <sup>b</sup> | Isosorbato de dimetila<br>(DMI)            | 0,5       | 20            | 47               | 17 | 11       |
|                |  | 1         | 35            | 37               | 13 | 28       |
|                |  | 1,5       | 79            | 25               | 10 | 53       |
|                |  | 2         | 98            | 30               | 13 | 34       |
| 5              | Cyrene™                                    | 0,5       | 31            | 72               | 28 | 0        |
|                |  | 1         | 81            | 71               | 26 | 3        |
|                |  | 1,5       | 97            | 70               | 27 | 3        |
| 6              | Triacetato de glicerina<br>(Triacetina)    | 0,5       | 24            | 65               | 23 | 12       |
|                |  | 1         | 91            | 66               | 24 | 10       |
|                |  | 1,5       | 98            | 68               | 24 | 8        |
|                |  | 2         | 98            | 68               | 24 | 8        |
| 7 <sup>b</sup> | Pinano                                     | 0,5       | 21            | 76               | 24 | 0        |
|                |  | 1         | 62            | 63               | 21 | 16       |
|                |  | 1,5       | 98            | 45               | 16 | 29       |
| 8              | <i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -Mentano<br>2:1 | 0,5       | 19            | 64               | 23 | 12       |
|                |  | 1         | 68            | 68               | 24 | 8        |
|                |  | 1,5       | 95            | 68               | 24 | 8        |
|                |  | 2         | 98            | 68               | 25 | 7        |

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-octeno – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> Variação no balanço de massa atribuída à formação de produtos não detectáveis em CG.

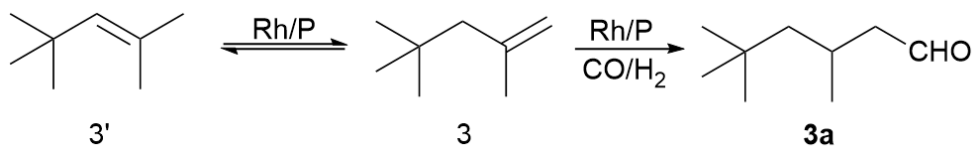
## Acompanhamento cinético da hidroformilação do estireno (2)



| Exp. | Solvente                                   | Tempo<br>(h) | Conversão<br>(%) | Seletividade (%) |    |        |
|------|--|--------------|------------------|------------------|----|--------|
|      |  |              |                  | 2a               | 2b | Outros |
| 1    | Tolueno                                    | 0,5          | 22               | 5                | 95 | 0      |
|      |  | 1            | 75               | 7                | 93 | 0      |
|      |  | 1,5          | 97               | 7                | 93 | 0      |
|      |  | 2            | 99               | 8                | 92 | 0      |
| 2    | Texanol™                                   | 0,5          | 41               | 15               | 85 | 0      |
|      |  | 1            | 56               | 20               | 80 | 0      |
|      |  | 1,5          | 63               | 23               | 77 | 0      |
|      |  | 2            | 70               | 26               | 74 | 0      |
| 3    | Metoxiciclopentano<br>(CPME)               | 0,5          | 43               | 16               | 83 | 1      |
|      |  | 1            | 59               | 22               | 76 | 1      |
|      |  | 1,5          | 69               | 27               | 72 | 2      |
|      |  | 2            | 76               | 29               | 70 | 1      |
| 4    | Isosorbato de dimetila<br>(DMI)            | 0,5          | 46               | 8                | 86 | 5      |
|      |  | 1            | 94               | 10               | 85 | 5      |
|      |  | 1,5          | >99              | 10               | 86 | 5      |
|      |  | 2            | >99              | 8                | 78 | 14     |
| 5    | Cyrene™                                    | 0,5          | 82               | 5                | 51 | 44     |
|      |  | 1            | 99               | 5                | 46 | 49     |
|      |  | 1,5          | >99              | 5                | 50 | 45     |
|      |  | 2            | >99              | 6                | 56 | 38     |
| 6    | Triacetato de glicerina<br>(Triacetina)    | 0,5          | 47               | 10               | 90 | 0      |
|      |  | 1            | 90               | 12               | 88 | 0      |
|      |  | 1,5          | 95               | 13               | 87 | 0      |
|      |  | 2            | 97               | 13               | 87 | 0      |
| 7    | Pinano                                     | 0,5          | 34               | 13               | 87 | 0      |
|      |  | 1            | 68               | 18               | 82 | 0      |
|      |  | 1,5          | 84               | 18               | 82 | 0      |
|      |  | 2            | 94               | 19               | 81 | 0      |
| 8    | <i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -Mentano<br>2:1 | 0,5          | 34               | 6                | 94 | 0      |
|      |  | 1            | 81               | 8                | 92 | 0      |
|      |  | 1,5          | 97               | 9                | 91 | 0      |
|      |  | 2            | 99               | 8                | 92 | 0      |

<sup>a</sup> Condições reacionais: estireno – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

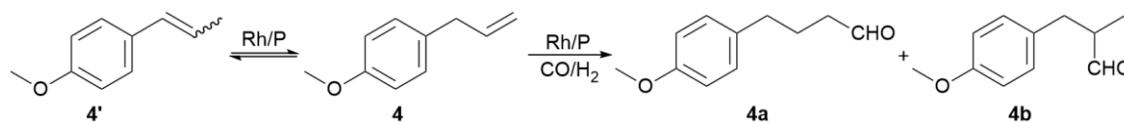
### Acompanhamento cinético da hidroformilação do diisobutileno (3)



| Exp.           | Solvente   | Tempo (h) | C (%) | Distribuição de substrato (%) |    | Distribuição de produto (%) |
|----------------|------------|-----------|-------|-------------------------------|----|-----------------------------|
|                |            |           |       | 3                             | 3' | 3a                          |
| 1              | Tolueno    | 0         | -     | 77                            | 23 | -                           |
|                |            | 2         | 18    | 74                            | 26 | 100                         |
|                |            | 4         | 27    | 72                            | 29 | 100                         |
|                |            | 6         | 37    | 68                            | 32 | 100                         |
|                |            | 24        | 77    | 53                            | 47 | 100                         |
|                |            | 30        | 82    | 53                            | 47 | 100                         |
| 2              | Triacetina | 0         | -     | 77                            | 23 | -                           |
|                |            | 2         | 28    | 73                            | 27 | 100                         |
|                |            | 4         | 42    | 68                            | 32 | 100                         |
|                |            | 6         | 48    | 63                            | 37 | 100                         |
|                |            | 24        | 66    | 58                            | 42 | 100                         |
|                |            | 30        | 68    | 58                            | 42 | 100                         |
| 3 <sup>b</sup> | Triacetina | 0         | 0     | 77                            | 23 | -                           |
|                |            | 2         | 7     | 76                            | 24 | 100                         |
|                |            | 4         | 8     | 76                            | 24 | 100                         |
|                |            | 6         | 10    | 76                            | 24 | 100                         |
|                |            | 24        | 12    | 75                            | 25 | 100                         |
|                |            | 30        | 15    | 75                            | 25 | 100                         |

<sup>a</sup> Condições: Diisobutileno (3 + 3') – 0.40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0.5 mM (10 μmol), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 40 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 30 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato (3 + 3') convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol). <sup>b</sup> PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10).

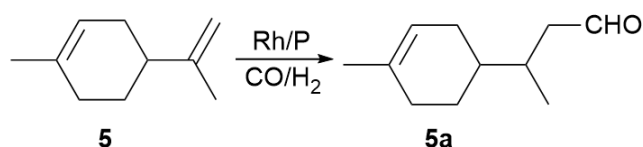
### Acompanhamento cinético da hidroformilação do estragol (4)



| Exp. | Solvente   | Tempo (h) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |        |
|------|------------|-----------|-------|------------------------------|----|--------|
|      |            |           |       | Aldeídos                     |    | Outros |
|      |            |           |       | 4a                           | 4b | 4'     |
| 1    | Tolueno    | 0.5       | 12    | 61                           | 34 | 5      |
|      |            | 1         | 60    | 57                           | 35 | 8      |
|      |            | 1.5       | 92    | 54                           | 33 | 13     |
|      |            | 2         | 91    | 53                           | 35 | 12     |
| 2    | Triacetina | 0.5       | 31    | 65                           | 33 | 2      |
|      |            | 1         | 91    | 66                           | 32 | 2      |
|      |            | 1.5       | 96    | 65                           | 33 | 2      |
|      |            | 2         | 98    | 67                           | 32 | 1      |

<sup>a</sup> Condições: estragol (4) – 0.40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0.5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 20 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 1.5 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

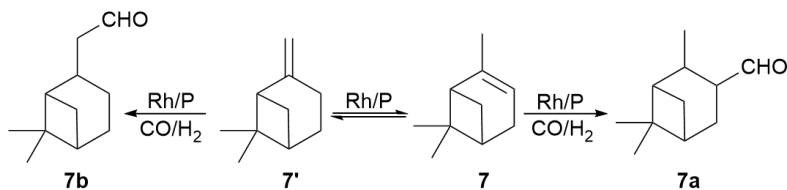
### Acompanhamento cinético da hidroformilação do limoneno (5)



| Exp. | Solvente   | Tempo (h) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |
|------|------------|-----------|-------|------------------------------|
|      |            |           |       | 3a                           |
| 1    | Tolueno    | 2         | 22    | 100                          |
|      |            | 4         | 34    | 100                          |
|      |            | 6         | 50    | 100                          |
|      |            | 8         | 57    | 100                          |
|      |            | 24        | 89    | 100                          |
| 2    | Triacetina | 2         | 25    | 100                          |
|      |            | 4         | 48    | 100                          |
|      |            | 6         | 63    | 100                          |
|      |            | 8         | 75    | 100                          |
|      |            | 24        | 97    | 100                          |

<sup>a</sup> Condições: limoneno (5) – 0.40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0.5 mM (10 μmol), PPh<sub>3</sub> (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 20 atm (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 24 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

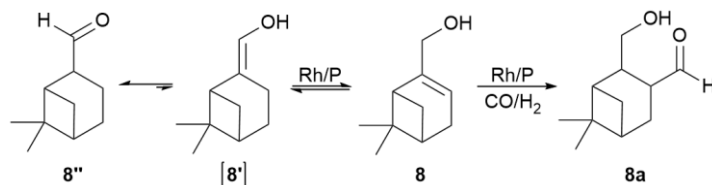
### Acompanhamento cinético da hidroformilação do $\alpha$ -pineno (7)



| Exp. | Solvente   | Tempo (h) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |        |
|------|------------|-----------|-------|------------------------------|----|--------|
|      |            |           |       | 7a                           | 7b | Outros |
| 1    | Tolueno    | 24        | 38    | 61                           | 32 | 7      |
|      |            | 48        | 60    | 60                           | 34 | 6      |
|      |            | 72        | 73    | 59                           | 36 | 5      |
|      |            | 96        | 82    | 59                           | 37 | 4      |
| 2    | Triacetina | 24        | 38    | 70                           | 27 | 3      |
|      |            | 48        | 65    | 70                           | 28 | 2      |
|      |            | 72        | 80    | 68                           | 30 | 2      |
|      |            | 96        | 87    | 68                           | 31 | 1      |

<sup>a</sup> Condições:  $\alpha$ -pineno (7) – 0,40 M (8 mmol),  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  – 0,5 mM (10  $\mu\text{mol}$ ), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ), 100 °C, 96 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

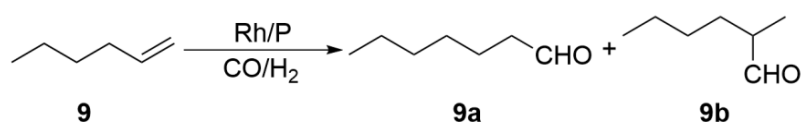
### Acompanhamento cinético da hidroformilação do mirtenol (8)



| Exp. | Solvente   | Tempo (h) | C (%) | Distribuição (%) |     |        |
|------|------------|-----------|-------|------------------|-----|--------|
|      |            |           |       | 8a               | 8'' | Outros |
| 1    | Tolueno    | 24        | 45    | 29               | 65  | 6      |
|      |            | 48        | 66    | 33               | 64  | 3      |
|      |            | 72        | 85    | 33               | 66  | 1      |
|      |            | 96        | 93    | 32               | 68  | 0      |
| 2    | Triacetina | 24        | 63    | 61               | 38  | 0      |
|      |            | 48        | 87    | 58               | 38  | 4      |
|      |            | 72        | 97    | 54               | 38  | 8      |
|      |            | 96        | 100   | 48               | 41  | 11     |

<sup>a</sup> Condições: mirtenol (8) – 0,40 M (8 mmol),  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  – 0,5 mM (10  $\mu\text{mol}$ ), TBPP (P/Rh = 10), solvente – 20 mL, 80 atm ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ), 100 °C, 72 h. Conversão (C) e distribuição de produtos foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

### Acompanhamento cinético da hidroformilação do 1-hexeno (9)



| Exp.           | Razão P/Rh | Tempo (h) | C (%) | Distribuição de produtos (%) |    |
|----------------|------------|-----------|-------|------------------------------|----|
|                |            |           |       | 9a                           | 9b |
| 1              | 10         | 0.5       | 24    | 75                           | 25 |
|                |            | 1         | 98    | 75                           | 25 |
|                |            | 1.5       | 100   | 75                           | 25 |
|                |            | 2         | 100   | 75                           | 25 |
| 2 <sup>c</sup> | 10         | 0.5       | 5     | 71                           | 29 |
|                |            | 1         | 11    | 71                           | 29 |
|                |            | 1.5       | 19    | 75                           | 25 |
|                |            | 2         | 33    | 75                           | 25 |
| 3              | 20         | 0.5       | 0     | 0                            | 0  |
|                |            | 1         | 23    | 72                           | 28 |
|                |            | 1.5       | 59    | 75                           | 25 |
|                |            | 2         | 100   | 75                           | 25 |
|                |            | 2.5       | 100   | 75                           | 25 |
| 4              | 30         | 0.5       | 0     | 0                            | 0  |
|                |            | 1         | 31    | 74                           | 26 |
|                |            | 1.5       | 60    | 76                           | 24 |
|                |            | 2         | 84    | 77                           | 23 |
|                |            | 2.5       | 95    | 76                           | 24 |

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-hexeno (9) – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh<sub>3</sub>, 20 bar (CO/H<sub>2</sub> = 1/1), 80 °C, 2h, triacetina – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseando-se na quantidade do substrato convertido utilizando padrão interno (*p*-xileno - 4 mmol).

## APÊNDICE E - Produção acadêmica

### Produções relacionadas ao escopo da tese

#### Artigos publicados

Penido, R. G.; Costa, R. B.; Delolo, F. G.; Gusevskaya, E. V; dos Santos, E. N.; **Triacetin as a Sustainable Solvent for Hydroformylation**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2025**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c08896>

G. PENIDO, RICARDO; C. NUNES, RENATA; N. DOS SANTOS, EDUARDO. **Sustainable Solvents For Chemical Processes**. *Revista virtual de química*, v. 14, p. 537-551, **2022**. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220085>

#### Participações em eventos

PENIDO, R. G.; COSTA, R. B.; DELOLO, F. G.; GUSEVSKAYA, E. V.; DOS SANTOS, E. N. **Solventes sustentáveis na reação de hidroformilação**. 22º CBCAT, **2023**, Brasil. Apresentação de trabalho na forma oral e pôster.

#### Premiações

**Pôster contemplado como destaque** - Solventes sustentáveis na reação de hidroformilação. 22º CBCAT e Royal Society of Chemistry, **2023**. Brasil

**Relevância acadêmica** - Solvente renovável obtido do glicerol para hidroformilação de olefinas. XXXII Semana de Iniciação Científica – UFMG, **2023**. Brasil. (Apresentado por Rebecca Bicalho Costa).

**Relevância acadêmica** - Solventes sustentáveis na reação de hidroformilação. XXXIII Semana de Iniciação Científica – UFMG, **2024**. Brasil. (Apresentado por Rebecca Bicalho Costa).

## Produções fora do escopo da tese

### Artigos publicados

DE C. SANTOS, D.; PENIDO, R. G.; ROSSI, L. M.; DOS SANTOS, E. N.; BRAGA, A. A. C.; GUSEVSKAYA, E. V.; VIEIRA, C. G.; **Novel fragrant aldehydes from (1R,5R)-sabinene: An experimental study supported by DFT calculations revealing an unusual hydroformylation mechanism.** *Catalysis today*, 444, 115018, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.115018>

COLAVIDA, J.; PENIDO, R. G.; COLLADO, A.; RICART, J. M.; GODARD, C.; CLAVER, C.; CARBÓ, J. J.; DOS SANTOS, E. N.; CASTILLON, S.; **Palladium-Catalyzed Telomerization of Isoprene with Amines: Ligands and Solvents Working Together to Improve the Selectivity.** *ChemCatChem*, xx, xx, 2025. <https://doi.org/10.1002/cctc.202500786>

### Patentes

VIEIRA, C. G.; SANTOS, E. N.; GUSEVSKAYA, E. V.; PENIDO, R. G.; ROCHA, K. A. S. **Aldeídos derivados da lactona da cis-jasmona via hidroformilação, processo e uso.** 2024, Brasil. Número do registro: BR1020240215478, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 17/10/2024.

### Artigos submetidos

MOTA, R. L. V.; FARIA, A. C.; PENIDO, R. G.; OLIVEIRA, K. C. B.; DOS SANTOS, E. N.; VIEIRA, C. G.; GUSEVSKAYA, E. V.; **Oxo synthesis of novel fragrant aldehydes from biomass-based cis-jasmone and cis-jasmone lactone in green solvents.**