

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Ricardo Gonçalves Penido

**OBTENÇÃO DE SOLVENTES PARA HIDROFORMILAÇÃO A
PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA BIORRENOVÁVEL**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ.1.441

D. 783

Ricardo Gonçalves Penido

**OBTENÇÃO DE SOLVENTES PARA HIDROFORMILAÇÃO A
PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA BIORRENOVÁVEL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

P411o Penido, Ricardo Gonçalves
2021 Obtenção de solventes para hidroformilação a partir de
D matéria-prima biorrenovável [manuscrito] / Ricardo
Gonçalves Penido. 2021.
[x], 65 f. : il.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Hidrogenação -
Teses. 3. Solventes - Teses. 4. Recursos naturais
renováveis - Teses. 5. Terpenios - Teses. 6. Compostos
aromáticos - Teses. 7. Catalisadores - Teses. I.
Santos, Eduardo Nicolau dos, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Obtenção de Solventes para Hidroformilação a Partir de Matéria-prima Biorrenovável "

Ricardo Gonçalves Penido

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Orientador
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Prof. Vinicius Caliman
UFMG

Belo Horizonte, 30 de abril de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Nicolau dos Santos, Professor do Magistério Superior**, em 30/04/2021, às 16:59, 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 **Willian Ricardo Rocha, Membro de comissão**, em 30/04/2021, às 18:45, 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 **Vinicius Caliman, Professor do Magistério Superior**, em 03/05/2021, às 16:38, 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, informando o código verificador **0687532** e o código CRC **FC54DE0E**.

À minha mãe, Helene, pela vida e por
toda a proteção.

AGRADECIMENTOS

A **Deus e meus mentores**, por toda a força, sabedoria e bênçãos que me foi dada desde sempre.

A mim, por toda a dedicação e superação.

Aos meus pais, **Helene e Reginaldo**, por toda a confiança, amor e por estarem sempre ao meu lado.

À minha avó **Jandira** e minha tia **Helenice** por todo o cuidado e amor.

A todos meus tios e primos que estiveram comigo durante os momentos de diversão e também de dificuldade.

Às minhas amigas **Bruna e Eva** pela amizade e irmandade incondicional, e suas respectivas famílias que sempre me acolheram com muito carinho.

À **Mônica** por ser o cheirin de amor da minha vida e minha primeira amizade no mestrado, pelos dias no cabral, as noites estudando e almocinhos delícia.

À **Michelle**, por ser uma grande amiga, pela companhia, sempre aparecendo no lab pra conversar, minha parceira de CEU e natação, pelas idas ao cinema e todas as festinhas.

À **Vivian**, pelo apoio, confiança, amizade e por todos os conselhos que me acalmaram e me permitiram chegar ao fim dessa jornada.

Ao **Vinícius, Misael, Diogo e Bryan** pela companhia, apoio, conselhos e todos os momentos compartilhados.

Ao **Mateus** por ter sido presente, por todo o carinho, compreensão, paciência e momentos juntos que me trouxeram calma e tranquilidade.

Ao **Rodiny Jr.** que me deu forças e incentivo para encarar o mestrado e foi um porto seguro mesmo antes desse desafio.

Aos meus **amigos de BH e Ouro Preto**, que me acompanharam e, mesmo com a distância, nunca deixaram de torcer por mim.

Ao **Prof. Eduardo Nicolau**, pela confiança desde o início e pela orientação e compreensão.

À **Kelley** e ao **Leonildo**, por estarem comigo neste projeto, acreditarem no meu trabalho, e me apoiarem até o final.

Aos meus **colegas do laboratório de catálise**: Adelson, Alix, Amanda, Artur, Carla, Cássia, Eriko, Fábio, Gabri, Gabriel, Jesus, Josiane, Lucas, Luíza, Malu, Maíra, Mileny, Nayara, Núbia, Rafael, Rafaela, Rayssa e Tamires. Por me acolherem, tornarem as rotinas do laboratório mais agradáveis e por toda a diversão durante esses 2 anos.

Às professoras **Dayse, Isolda e Lucienir**, pelas conversas, pelo carinho e conselhos.

Aos colegas dos labs 277 e 281 (Porfirinas) por todas as conversas e desabafos durante essa jornada.

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

Ao **CNPq** e **Capes** pela bolsa e investimentos.

“O fardo é proporcional às forças,
como a recompensa será proporcional à resignação e à coragem”

(Allan Kardec. Trecho de “O Evangelho segundo o espiritismo”)

RESUMO

O dipenteno e o óleo de terebintina são coprodutos da indústria de celulose utilizados como solventes em processos industriais. A presença de alcenos na composição desses óleos os tornam inadequados como solventes para várias reações, incluindo a hidroformilação. A desidroaromatização/hidrogenação do dipenteno levam à formação de *p*-cimeno/*p*-mentano e a hidrogenação do óleo de terebintina leva ao pinano. Os alcenos são convertidos em compostos aromáticos ou alcanos, o que aumenta seu escopo de aplicações como solventes em processos químicos. Neste trabalho foram estudadas metodologias para conversão do dipenteno e do óleo de terebintina, bem como a aplicação dos produtos como solventes na hidroformilação do estragol. A desidroaromatização/hidrogenação do dipenteno foi feita utilizando catalisador 5% Pd/C na ausência de solventes e foram avaliados parâmetros como pressão de hidrogênio, temperatura e tipo de reator (fechado de aço, ou de vidro, 1 atm). Os melhores resultados foram obtidos sob refluxo a 170 °C, em atmosfera de argônio. Para a hidrogenação do óleo de terebintina foi utilizado catalisador 5%Pd/C em uma proporção de 5% (m/m) com relação ao pinano, sob 30 bar de hidrogênio, a 25 °C na ausência de solventes. Em 90 minutos a conversão foi acima de 99% e o catalisador pode ser reutilizado sem perda de atividade. A hidroformilação do estragol foi empregada como reação modelo utilizando um precursor de ródio e os ligantes ancilares trifenilfosfina, tris(2,4-di-^tbutilfenil)fosfito e 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno como catalisador. Os solventes produzidos (mistura *p*-cimeno/*p*-mentano e pinano) foram comparados aos solventes comerciais: tolueno, *p*-cimeno, anisol e carbonato de propileno. Os solventes produzidos mostraram desempenho igual ou superior aos solventes comerciais sendo, portanto, alternativas renováveis e promissoras para a reação de hidroformilação.

Palavras-chave: Solventes verdes, insumos renováveis, hidroformilação, terpenos

ABSTRACT

Dipentene and turpentine oil are co-products of the cellulose industry used as solvents in industrial processes. The presence of alkenes in the components of these oils makes them unsuitable as solvents for various reactions, including hydroformylation. The dehydroaromatization/hydrogenation of dipentene leads to the formation of *p*-cymene/*p*-menthane and the hydrogenation of turpentine oil leads to pinane. Alkenes are transformed into aromatics compounds or alkanes, which increases their scope of application as solvents in chemical processes. In this work, methodologies for converting dipentene and turpentine oil were studied, as well as the application of the products as solvents in the hydroformylation of estragole. The dehydroaromatization/hydrogenation of dipentene was performed using a 5% Pd/C catalyst in the absence of solvents and parameters such as hydrogen pressure, temperature and reactor type (steel closed or glass opened) were evaluated. The best results were obtained in the glass reactor at 170 °C, under argon atmosphere. For the hydrogenation of turpentine oil, a 5% Pd/C catalyst was used in a proportion of 5% (w / w) with respect to pinane, under 30 bar of hydrogen, at 25 °C in the absence of solvents. In 90 minutes the conversion was over 99% and the catalyst can be reused without loss of activity. Hydroformylation of estragole was used as a model reaction using a rhodium precursor and the ancillary triphenylphosphine, tris(2,4-di-*t*butylphenyl)phosphite and 4,5-bis(diphenylphosphine)-9,9-dimethylxanthene as catalyst. The solvents produced (*p*-cymene/*p*-menthane mixture or pinane) were compared to commercial solvents: toluene, *p*-cymene, anisole and propylene carbonate. The solvents produced showed a performance equal or greater than the commercial solvents being, therefore, renewable and promising alternatives for the hydroformylation reaction.

Keyword: Green solvents, renewable feedstock, hydroformylation, terpenes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado do ciclo catalítico	1
Figura 2 - Hidrogenação catalítica de um alceno	3
Figura 3 - Proposta de mecanismo da hidrogenação utilizando catálise heterogênea.....	3
Figura 4 - Reação de hidroformilação	5
Figura 5 - Ligantes de fósforo. (a) PPh ₃ ; (b) TBPP; (c) Xantphos.....	6
Figura 6 - Princípios da química verde.....	8
Figura 7 - Molécula de isopreno e sua unidade.....	11
Figura 8 - Isômeros ópticos do limoneno	12
Figura 9 - Isômeros ópticos do α- e β-pineno.....	13
Figura 10 - Esquema da desidroaromatização e hidrogenação do limoneno. Adaptado de CUI et al., 2016; MAKAROUNI et al., 2018b	15
Figura 11 - Hidrogenação catalítica do α- e β-pineno.....	17
Figura 12 - Montagem do sistema de refluxo para desidroaromatização do limoneno.	25
Figura 13 - Cromatograma do dipenteno	27
Figura 14 - Estequiometria da desidroaromatização do limoneno.....	29
Figura 15 - Curvas cinéticas da desidroaromatização do limoneno sob refluxo e atmosfera inerte	30
Figura 16 - Curvas cinéticas da desidroaromatização do dipenteno sob refluxo e atmosfera inerte	31
Figura 17 - Cromatograma do óleo de terebintina.....	32
Figura 18 - Curva de consumo de H ₂ na hidrogenação do óleo de terebintina utilizando 1% m/m de 5% Pd/C.....	33
Figura 19 - Aproximação do α-pineno e sítio ativo do catalisador 1) pelo lado mais impedido estericamente 2) pelo lado menos impedido estericamente	34
Figura 20 - Curva de consumo de H ₂ na hidrogenação do óleo de terebintina utilizando 5% m/m de 5% Pd/C.....	35
Figura 21 - Curvas de consumo de hidrogênio no reciclo do catalisador 5% Pd/C em reações de hidrogenação do óleo de terebintina.....	36
Figura 22 - Reações do estragol em condições de hidroformilação	37
Figura 23 - Trifenilfosfina (PPh ₃)	39
Figura 24 - Esquema de inserção de hidreto para formação dos aldeídos.....	41
Figura 25 – Curvas cinéticas da hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh ₃	41
Figura 26 - Tris(2,4-di- ^t butilfenil)fosfito (TBPP).....	43
Figura 27 – Curvas cinéticas da hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP.....	44

Figura 28 - Efeito do fosfito para formação da espécie catalítica	45
Figura 29 - Curvas cinéticas de reprodutibilidade da hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP	46
Figura 30 - 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos)	46
Figura 31 – Curvas cinéticas da hidroformilação do estragol em sistema Rh/Xantphos	48
Figura 32 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh ₃	49
Figura 33 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP	50
Figura 34 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/Xantphos.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa de catalisadores de Pd pesados para a desidroaromatização do limoneno em reator de aço inox	24
Tabela 2 - Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno em reator fechado ^a ...	28
Tabela 3 - Hidrogenação do óleo de terebintina utilizando catalisador 5% Pd/C.....	33
Tabela 4 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh ₃ : efeito do pré-catalisador	38
Tabela 5 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh ₃ : efeito do solvente ^a ...	40
Tabela 6 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP: efeito do solvente ^a ..	43
Tabela 7 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/Xantphos: efeito do solvente ^a	47

LISTA DE ABREVIATURAS

1,5-cod	1,5-ciclooctadieno
Cat	Catalisador
CG	Cromatografia à gás
Exp	Experimento
h	Horas
Isôm	Isômeros
min	Minutos
°C	Graus Celsius
PPh ₃	Trifenilfosfina
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo
T	Temperatura
TBPP	tris(2,4-di- ^t butilfenil)fosfito
Xantphos	4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno
μ	Momento de dipolo
θ	Ângulo de cone

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Catálise	1
1.2	Hidrogenação	2
1.3	Desidroaromatização	4
1.4	Hidroformilação	4
1.5	Química verde e o uso de solventes	8
1.6	Monoterpenos como matéria prima biorrenovável	11
1.7	Obtenção de compostos aromáticos e hidrocarbonetos saturados por meio de reações catalíticas	14
1.7.1	Obtenção de <i>p</i> -cimeno por meio da desidroaromatização/hidrogenação do limoneno	14
1.7.2	Obtenção de pinano por meio da hidrogenação do óleo de terebintina	16
2	OBJETIVOS	18
3	METODOLOGIA	19
3.1	Reagentes e solventes comerciais.....	19
3.1.1	Substratos	19
3.1.2	Solventes	19
3.1.3	Catalisadores	20
3.1.4	Ligantes de fósforo.....	20
3.1.5	Padrões.....	20
3.1.6	Gases.....	21
3.2	Reagentes e solventes sintetizados	21
3.2.1	Síntese do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(1,5\text{-cod})]_2$	21
3.2.2	Síntese do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})]_2$	22
3.3	Instrumentação	22
3.4	Equipamentos	23
3.5	Testes catalíticos	23
3.5.1	Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno	23
3.5.2	Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte.....	24
3.5.3	Hidrogenação do óleo de terebintina	25
3.5.4	Hidroformilação do estragol	26

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno.....	27
4.1.1	Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno em reator fechado.....	28
4.1.2	Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte.....	30
4.2	Hidrogenação do óleo de terebintina	32
4.2.1	Testes de reciclo	35
4.3	Hidroformilação do estragol	36
4.3.1	Efeito do pré-catalisador	38
4.3.2	Efeito do solvente: sistema Rh/PPh ₃	39
4.3.3	Efeito do solvente: sistema Rh/TBPP	42
4.3.4	Efeito do solvente: sistema Rh/Xantphos.....	46
4.3.5	Efeito do solvente: estudo comparativo	49
5	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS	54
	ANEXO A – CROMATOGRAMAS	61
	Desidroaromatização/hidrogenação do limoneno	61
	Hidrogenação da terebintina	63
	Hidroformilação do estragol.....	64
	ANEXO B – ESPECTROS DE MASSAS	65
	Hidrogenação do óleo de terebintina.....	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 Catálise

A indústria química contribui significativamente para a poluição de uma forma geral, seja das águas ou do ar. Atualmente, buscam-se formas de amenizar esses impactos por meio do desenvolvimento de processos mais seletivos e sustentáveis utilizando catalisadores. A catálise é um fenômeno cinético aplicado em reações químicas e biológicas. Industrialmente, é utilizada em aproximadamente 85% dos processos e, além dos benefícios ambientais, promove processos mais eficientes (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2007; DUPONT, 2002).

O fenômeno catalítico ocorre na presença de substâncias utilizadas em pequenas quantidades, conhecidas como catalisadores, as quais conduzem a reação por rotas alternativas com menor energia livre de Gibbs comparadas às rotas na ausência do catalisador, sem alterar a energia de Gibbs da reação global. O catalisador faz com que a reação atinja o equilíbrio químico mais rapidamente, sendo regenerado ao fim de cada ciclo, como mostrado na Figura 1. Ademais, eles podem alterar a seletividade de uma reação, sendo possível obter diferentes produtos de um mesmo conjunto de reagentes dependendo das condições aplicadas. A seletividade é um parâmetro visado pela indústria, o aumento da seletividade de um determinado produto reduz o custo com etapas de separação e purificação, além de reduzir a formação de subprodutos e resíduos.

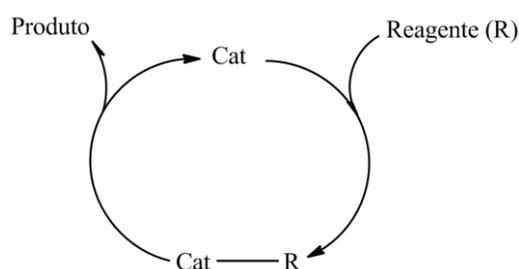


Figura 1 - Esquema simplificado do ciclo catalítico

As reações catalíticas podem ser utilizadas como uma forma de beneficiamento de matérias primas para produção de commodities ou produtos de química fina e, ao longo do tempo, a utilização de recursos renováveis tem se tornado mais visível nos meios acadêmicos e industriais, desenvolvendo novos estudos para implementação de rotas sintéticas mais sustentáveis. Podem ser citadas diferentes reações catalíticas amplamente estudadas, dentre elas são incluídas oxidação, acoplamento, hidroformilação, hidrogenação/desidrogenação, isomerização etc.

1.2 Hidrogenação

A hidrogenação catalítica é uma reação consideravelmente importante na indústria, incluindo a alimentícia, de perfumaria, de química fina, farmacêutica etc, sendo utilizada para obtenção de diferentes produtos, pois várias funções orgânicas podem ser submetidas à hidrogenação, por exemplo cetonas, aldeídos e hidrocarbonetos insaturados, com alta conversão e seletividade (CHEN; CHEN; LI, 2017). A hidrogenação de ligações duplas por meio de complexos de metais de transição contendo ligantes homoquirais é uma das mais impactantes, pois leva a compostos enantiomericamente enriquecidos relevantes para a produção de fármacos e agroquímicos, visto que cada par de enantiômeros costuma atuar de maneiras distintas em receptores biológicos animais e vegetais, respectivamente (CHIRIK, 2015). No geral, a hidrogenação é uma reação muito versátil, podendo ser realizada com uma gama de metais de transição utilizando catálise homogênea ou heterogênea, por exemplo catalisadores de Pd ou Pt suportados ou complexos de Rh contendo hidreto em sua esfera de coordenação.

A hidrogenação pode ser resumida na adição de uma molécula de H_2 a um sistema insaturado de um composto orgânico, sendo necessária a presença de um catalisador, obtendo um sistema saturado na hidrogenação total, como na Figura 2, ou, na hidrogenação parcial de uma ligação tripla, obtêm-se uma ligação dupla.

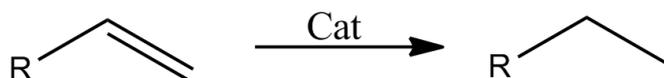


Figura 2 - Hidrogenação catalítica de um alceno

A hidrogenação por meio da catálise heterogênea é predominante industrialmente, pois os catalisadores podem ser recuperados por um sistema simples de filtração em sistemas de batelada ou, em reatores de leito fixo onde permanecem empacotados em tubos ao passo que os substratos passam por eles, são convertidos e o fluxo de produtos vai diretamente para a etapa seguinte do processo. Os metais de transição são geralmente suportados em materiais baratos e que possuem elevadas área superficial e porosidade, como carvão ativado, alumina e zeólitas, assim haverá mais sítios ativos do catalisador disponíveis.

Foi proposto em 1934 um mecanismo de hidrogenação por meio da catálise heterogênea, como exposto na Figura 3 (ERTL et al., 2008). Na etapa 1, ocorre a ativação do hidrogênio, a ligação sigma do hidrogênio molecular sofre uma homólise, gerando duas espécies de hidreto adsorvidas na superfície metálica. Em seguida o alceno também se adsorve na superfície do metal, possibilitando a inserção de um dos hidretos em uns dos carbonos presentes em sua estrutura, indicada pela etapa 2. Por fim, a segunda espécie de hidreto é inserida na cadeia carbônica gerando o produto hidrogenado e o liberando para o sistema.

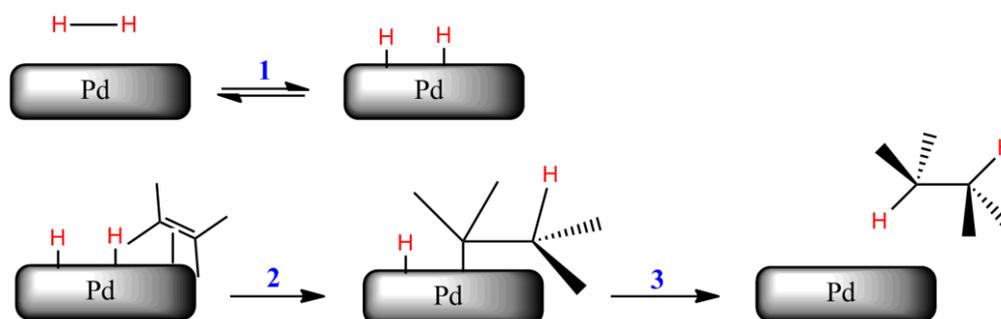


Figura 3 - Proposta de mecanismo da hidrogenação utilizando catálise heterogênea

1.3 Desidroaromatização

A reação de hidrogenação de alcenos é altamente exotérmica, o que favorece o equilíbrio na direção do produto hidrogenado (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). A desidrogenação de alcanos, reação oposta, é utilizada para formar alcenos, realizada em temperaturas mais elevadas e utilizada em vários processos industriais. Por exemplo, na desidrogenação de parafinas derivadas do craqueamento do petróleo, conhecido como processo PACOL (paraffins conversion to olefins). A produção do propeno a partir do propano é um processo endotérmico altamente seletivo com altos rendimentos quando utilizada temperaturas altas e baixa pressão (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000).

Quando a desidrogenação pode formar produtos com aromaticidade, torna-se mais favorável devido à estabilidade termodinâmica do produto formado. A desidroaromatização do metano é estudada para produção de benzeno e H_2 , na literatura autores descreveram alguns metais com atividade catalítica para essa reação, como o Mo e W, que apresentam conversões de 16,7 e 13,3%, respectivamente e seletividade acima de 60% para o benzeno (MA et al., 2013). Para que esses metais possuam estabilidade e se tornem mais ativos os mesmos são suportados em zeólitas e a reação é controlada para que o mínimo possível de carbono seja depositado no material (MA et al., 2013).

1.4 Hidroformilação

A reação de hidroformilação, também conhecida como processo oxo, consiste na síntese de aldeídos a partir de olefinas. Essa reação ocorre na presença da olefina, catalisadores de Co, Rh ou Ru, sendo o ródio o metal mais ativo dentre os demais, e também do gás de síntese, composto por CO e H_2 (FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012). Para olefinas terminais, os aldeídos formados podem ser lineares ou ramificados, como mostra a Figura 4.

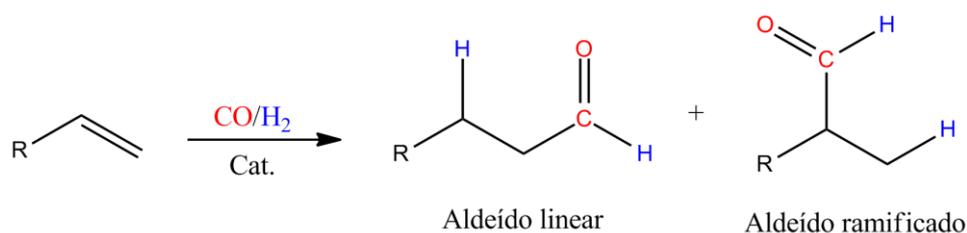


Figura 4 - Reação de hidroformilação

Em 1938, o Dr. Otto Roelen, químico e, na época, diretor da Ruhrchemie, observou a formação de propanal na tentativa de reciclar o etileno produzido na síntese de Fischer-Tropsch. Em estudos posteriores, a produção de propanal foi atribuída por ele à uma reação do etileno na presença de sais de cobalto, acreditando que a espécie ativa seria um hidreto de carbonil cobalto, sendo fundamental a presença de gás de síntese para a formação do mesmo (FREY, 2014).

A hidroformilação é uma das reações mais importantes para a formação de ligações C-C e com maiores rendimentos para a formação de aldeídos. Dados estatísticos reforçam o interesse mundial nos produtos de hidroformilação, até 2014 11 milhões de toneladas por ano eram produzidas e consumidas mundialmente e havia uma expectativa de crescimento desse valor de 4% ao ano (SHARMA; JASRA, 2015). O uso desses produtos é muito amplo, tornando necessária a síntese de aldeídos com alta seletividade. Dessa forma, um parâmetro relevante dessa reação é a regioseletividade, aldeídos lineares podem ser utilizados como solventes, detergentes e compostos intermediários na produção de *commodities*, por exemplo, o butiraldeído é material de partida para a produção de ftalatos. Por outro lado, os aldeídos ramificados são utilizados pela indústria de química fina e farmacêutica pela possibilidade de possuir um centro quiral (POSPECH et al., 2013; SHARMA; JASRA, 2015). A regioseletividade, para essa reação, pode ser modulada pelo uso de ligantes de fósforo, os quais se ligam fortemente ao centro metálico e, por meio de efeitos espaciais e eletrônicos, aumentam a seletividade, beneficiando a formação de um dos regioisômeros, assim como modificam a atividade do catalisador (GUAL et al., 2010). Na Figura 5 estão apresentados alguns desses ligantes fosforados.

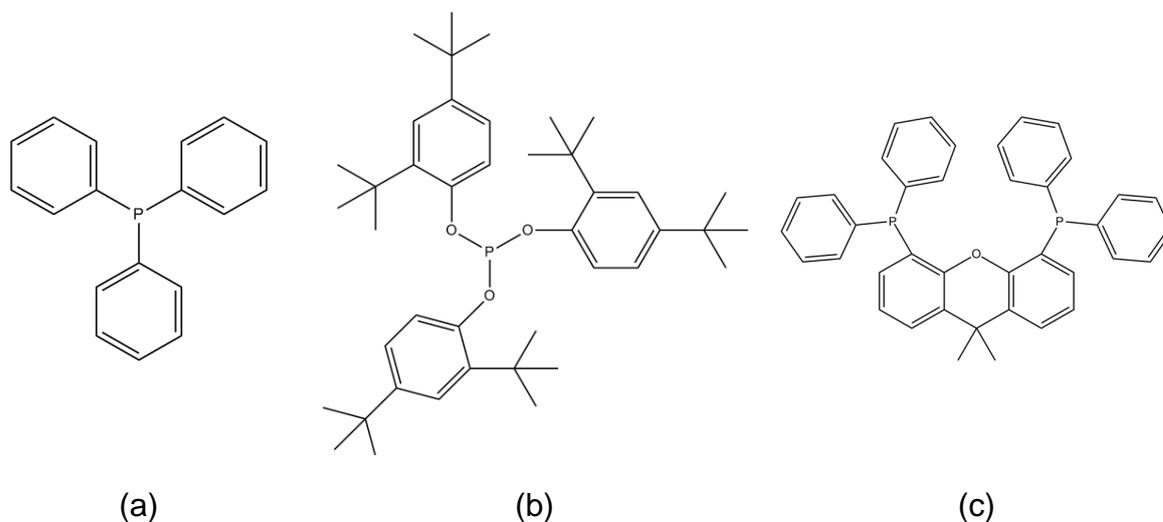


Figura 5 - Ligantes de fósforo. (a) PPh₃; (b) TBPP; (c) Xantphos

A utilização de ligantes de fósforo em reações de hidroformilação é comum e são muito utilizadas em plantas industriais de hidroformilação especialmente fosfinas do tipo PR₃ (R = *n*-C₄H₉, C₆H₅ etc.) (CORNILS; HERRMANN, 2002). A trifenilfosfina (Figura 5. (a)) é um ligante clássico utilizado para promover reações de hidroformilação. De modo geral, as fosfinas apresentam estabilidade ao ar atmosférico e baixo custo e, na presença de um precursor de Rh e gás de síntese, geram complexos contendo ligantes hidreto, carbonil e até três ligantes de fósforo. Os complexos com dois ou menos ligantes ancilares coordenados são espécies ativas cataliticamente (BÖRNER; FRANKE, 2016).

Certos fosfitos volumosos são utilizados como ligantes auxiliares de P(III) no lugar de fosfinas. Fosfitos são mais estáveis frente à oxidantes e o desempenho da reação em termos de atividade em sistemas Rh/fosfitos volumosos geralmente é melhor se comparado à sistemas Rh/fosfinas devido a efeitos espaciais e eletrônicos. O TBPP (Figura 5. (b)) é um fosfito volumoso e relativamente barato porque é utilizado em larga escala como antioxidante, sendo um excelente ligante auxiliar para a hidroformilação, resultando em sistemas cuja atividade supera os sistemas de ródio não promovidos por ligantes de fósforo.

É possível também a aplicação de difosfinas em reações catalisadas por metais de transição, elas costumam promover um maior controle da região e da

estéreoletividade quando comparadas às monofosfinas equivalentes (DIERKES; VAN LEEUWEN, 1999). Elas se diferenciam por se ligarem por meio de dois átomos da mesma estrutura, mas também pela estrutura molecular que atua como uma âncora, mantendo os átomos de fósforo à uma distância específica (DIERKES; VAN LEEUWEN, 1999). Assim como o ângulo de cone (θ) para as monofosfinas, as difosfinas contam com o ângulo de quelatação (β), que avalia o ângulo formado entre as ligação fósforo-metal-fósforo (P-M-P). A utilização da Xantphos ($\beta = 111,4^\circ$) (Figura 5. (c)) favorece a formação do aldeído linear por favorecer o intermediário alquilródio que apresenta menor impedimento espacial (FREIXA; VAN LEEUWEN, 2003).

O solvente também influencia na atividade do catalisador. Geralmente, a polaridade do solvente é o fator determinante para essa variação. Usualmente são utilizados solventes orgânicos apolares, tais como benzeno e tolueno, contudo a substituição desses por etanol ou metanol pode aumentar em até 10 vezes a velocidade da reação (CORNILS; HERRMANN, 2002).

O solvente possui outras importâncias na hidroformilação: a escolha do solvente é fundamental na recuperação do catalisador e na separação do produto. Sistemas bifásicos água-fase orgânica tem um papel de destaque. Nesse tipo de sistema, o catalisador modificado com ligantes hidrofílicos permanecia solúvel na fase aquosa e o substrato na fase orgânica, a reação ocorre na interface e os produtos formados se solubilizam na fase orgânica. Assim a fase aquosa contendo o catalisador pode ser reciclada para o processo, enquanto a fase orgânica é levada para a separação dos produtos (GADGE; BHANAGE, 2016). O CO₂ supercrítico é um solvente que tem despertado interesse, pois o gás de síntese possui maior solubilidade nesse fluido, o produto é facilmente separado dos demais componentes sem a utilização de outros solventes e o produto é obtido sem resíduos de solvente, um ponto interessante para a indústria farmacêutica, além de ser bem visto considerando os princípios da química verde (GADGE; BHANAGE, 2016).

1.5 Química verde e o uso de solventes

A química verde é uma tendência recente da química. Seu principal objetivo é o desenvolvimento de processos visando a redução ou extinção do uso de substâncias danosas para a vida humana e ambiental, e é norteada por 12 princípios para auxiliar os químicos ou profissionais de áreas afins na realização de sua meta (ANASTAS; EGHBALI, 2010).



Figura 6 - Princípios da química verde

Dentre todos os princípios apresentados na Figura 6, aquele relacionado ao uso de solventes representa um dos maiores desafios para a química ambiental. Por definição, os solventes são substâncias ou misturas que compõe a maior parte da solução, com capacidade de dissolver outros compostos. Estão presentes no ambiente doméstico em produtos de limpeza e também na academia e indústria, onde são empregados como meios reacionais. Solventes têm como função primordial promover o contato entre os componentes da mistura facilitando suas interações e permitindo que a reação ocorra (GANI; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ; CONSTABLE, 2005). Além disso, podem auxiliar na transferência de calor, estabilização de espécies iônicas, espécies intermediárias em catálise e estados de transição, bem como a

separação de substância por diferença de fases (GANI; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ; CONSTABLE, 2005).

Apesar dos seus benefícios o uso de solventes é uma preocupação ambiental e o torna fundamental para a classificação da sustentabilidade de um processo, uma vez que industrialmente é utilizado em grandes quantidades. Seu uso aumenta em importância principalmente na indústria farmacêutica e de química fina, nas quais 85 a 90% em massa dos componentes do processo é solvente. Por exemplo no início da produção de sertralina, um antidepressivo, eram necessários 250.000 litros de solvente para produção de 1 tonelada do fármaco (FREY, 2014; SHARMA; JASRA, 2015). A maior parte do solvente utilizado nestes processos não vem do meio reacional, mas sim das etapas de separação e purificação, o que justifica a quantidade utilizada pelas indústrias farmacêuticas, as quais necessitam do *ingrediente farmacêutico ativo* – IFA com elevada pureza e altos rendimentos (FREY, 2014; SHARMA; JASRA, 2015). Outros problemas são a toxicidade e inflamabilidade de alguns solventes orgânicos (POLIAKOFF; LICENCE, 2007), como tolueno ou hexano, os quais colocam em risco a saúde e a vida humana, além do potencial de poluição do ar devido à volatilidade da maioria dos solventes ou seu descarte inadequado em corpos d'água.

De acordo com um dos princípios da química verde, a não utilização de solventes sempre que possível seria uma solução para os malefícios causados pelo uso dos mesmos, contudo essa medida traz consigo novos problemas, como a transferência de calor ineficiente ou não homogênea, provocando, por exemplo, um superaquecimento no reator (FREY, 2014; POSPECH et al., 2013). Visto isso, uma alternativa é a busca por solventes de baixo impacto ambiental que mantenham os parâmetros reacionais inalterados ou melhores comparativamente (ANASTAS; EGHBALI, 2010).

Diante dessa situação, empresas como GSK (GlaxoSmithKline) e Pfizer desenvolvem guias nos quais propõem uma metodologia de classificação dos solventes de acordo com seus impactos ambientais e de sustentabilidade (ALDER et al., 2016). A partir da análise é possível buscar a substituição de solventes tóxicos e potencialmente perigosos por outros de menor impacto negativo. Para isso levam em

consideração alguns fatores ligados à saúde humana como exposição àquela substância e o risco ao qual ela está associada, como também o seu impacto ambiental e a forma na qual ele é decomposto na natureza. A partir desses resultados é possível definir classificações que apontam se aquele solvente é “vermelho”, “âmbar” ou “verde”, sendo vermelho o menos sustentável, âmbar intermediário e verde o solvente mais ambientalmente adequado (CORNILS; HERRMANN, 2002; GUAL et al., 2010). A partir desses materiais é possível então comparar e avaliar para um determinado processo o impacto causado pelo solvente comumente utilizado. A título de exemplo, em reações de hidroformilação benzeno e tolueno são utilizados como solventes por apresentarem boa solubilidade para os componentes da reação, além de influenciar na atividade do catalisador, contudo dentro do guia de sustentabilidade da GSK eles são classificados como solventes não recomendado e “problemático”, respectivamente, logo é necessário repensar sobre o uso dessas substâncias (ALDER et al., 2016).

Existem rotas possíveis para troca de solventes nocivos, uma delas é a escolha de solventes comerciais que estejam classificados como “verdes”, dentre eles temos compostos orgânicos, como carbonato de dietila, anisol ou metil isobutil cetona, fluidos supercríticos, líquidos iônicos e, até mesmo, água (POLIAKOFF; LICENCE, 2007). Naturalmente, para a substituição ser viável é necessária a avaliação de parâmetros químicos como solubilidade dos demais constituintes da reação, do impacto no desempenho da reação e, também, avaliações financeiras e técnicas da aplicação do substituto proposto.

Um aspecto importante a ser levado em conta na sustentabilidade de um solvente é a sua origem e seu processo de produção. Neste sentido, a obtenção de solventes a partir de matéria prima biorrenovável por meio de processos ambientalmente amigáveis é altamente desejável.

1.6 Monoterpenos como matéria prima biorrenovável

Na natureza, plantas e animais são capazes de produzir uma grande quantidade de substâncias por meio da biossíntese, as quais são chamadas de metabólitos. Dentre eles existem os metabólitos secundários, conhecidos também como produtos naturais, que correspondem a terpenos, alcalóides, policetídeos ou chiquimatos. Esses produtos naturais podem ser encontrados em diferentes concentrações e composições de acordo com o meio no qual a espécie está inserida (SELL, 2003). Os terpenos correspondem a maior e mais ampla classe dos metabólitos secundários, são encontrados em plantas, animais, insetos, microorganismos e até organismos marinhos. Nas espécies animais e vegetais os terpenos têm como função afastar espécies predadoras ou atrair espécies polinizadoras e alguns deles apresentam propriedades farmacológicas e têm sido utilizados como agentes anti-inflamatórios, antitumorais etc (ALDER et al., 2016; ALFONSI et al., 2008).

Formalmente, os terpenos ou terpenóides são moléculas compostas por unidades de isopreno, como exposto na Figura 7, e são divididas em classes de acordo com o número de unidades, por exemplo 1 unidade (hemiterpenos), 2 unidades (monoterpenos) e 3 unidades (sesquiterpenos), entre outros. (IUPAC, 2009).

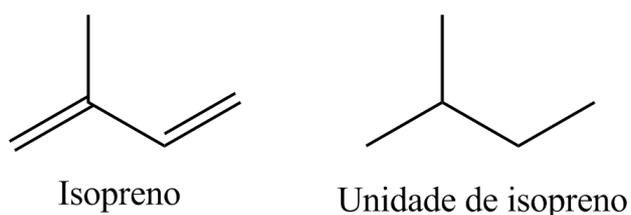


Figura 7 - Molécula de isopreno e sua unidade

Como possuem propriedades olfativas, se tornam atrativos do ponto de vista industrial, sendo utilizado em grande escala nas indústrias de cosméticos e de alimentos provendo aromas e sabores para os produtos. Há descrito também a utilização de α -pineno e limoneno como solventes verdes em extrações de óleos em microalgas (TANZI et al., 2012).

Dentre os óleos essenciais, existem dois deles que são coprodutos da indústria de celulose e podem ser utilizados como matéria prima biorrenovável. O óleo de terebintina, rico em α -/ β -pineno, apresentando diferentes composições de acordo com a espécie da qual foi obtido. E o dipenteno, obtido em uma das frações da destilação do óleo de terebintina, com altas concentrações de limoneno. (GADGE; BHANAGE, 2016).

O limoneno, mostrado na Figura 8, é um monoterpene presente em diferentes espécies e pode ser encontrado na natureza ambos os isômeros R e S, mais conhecidos como d- e l-limoneno, respectivamente. O (R)-limoneno é encontrado em maiores concentrações em óleos essenciais da casca de *Citrus* spp., por outro lado o isômero (S) é encontrado nos óleos de *Pinus* e *Mentha* spp. (ERASTO; VILJOEN, 2008).

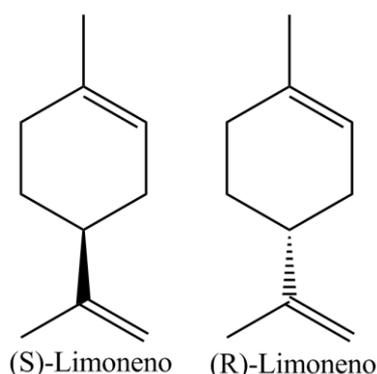


Figura 8 - Isômeros ópticos do limoneno

A primeira extração do óleo de laranja é datada por volta de 1930 por imigrantes que espremiam a casca da fruta em uma esponja para absorver o óleo, que era coletado em baldes, a quantidade de óleo obtida por esse método correspondia a 80% do total contido na casca (AZAMBUJA, 2011). Após a segunda guerra mundial, as indústrias produtoras de óleo de laranja no Brasil começaram a crescer devido à demanda vinda dos Estados Unidos e, por volta de 1960, com o aumento no número de indústrias de sucos a exportação do óleo se tornou ainda maior, o d-limoneno então se tornou um coproduto da indústria de cítricos (AZAMBUJA, 2011). Para aplicações nas quais a isomeria óptica é irrelevante, pode ser utilizado o dipenteno, uma alternativa com menor custo, a composição deste óleo possui ambos

os isômeros ópticos, além dos isômeros do limoneno, por exemplo, α -terpineno, γ -terpineno, terpinoleno e α -felandreno. (COPPEN; HONE, 1995).

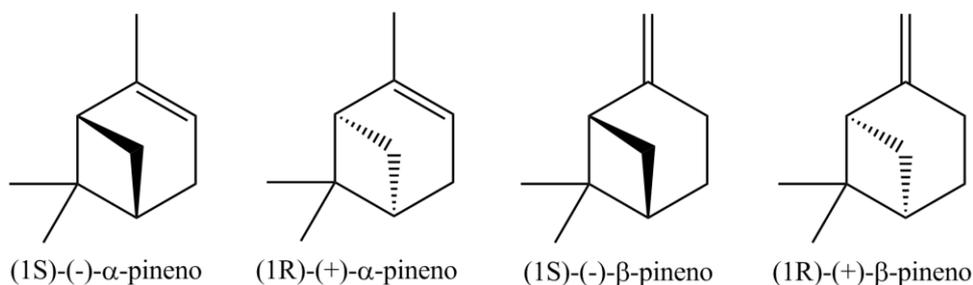


Figura 9 - Isômeros ópticos do α - e β -pineno

Os pinenos, mostrados na Figura 9, são monoterpênicos bicíclicos com atividade ótica, obtidos a partir da destilação fracionada de óleos de pinheiros, conhecido também como óleo de terebintina. O α -pineno é o terpeno mais abundante na natureza. Seu isômero (+)- α -pineno é encontrado nos óleos essenciais de *Pinus palustris* em concentrações acima de 65%, já o (-)- α -pineno é encontrado entre 70 e 80% em *Pinus caribaea* (SURBURG; PANTEN, 2016). Assim como o α -pineno, o β -pineno é obtido pela destilação do óleo de terebintina, porém em concentrações menores que seu isômero. Ambos são utilizados como aromatizantes em produtos de limpeza ou industriais e síntese de outros terpenos (SURBURG; PANTEN, 2016).

Apesar das vantagens financeiras e abundância do dipenteno e do óleo de terebintina, o uso dos terpenos contido neles como solventes em processos químicos, por exemplo, na hidroformilação, é limitado devido a presença de insaturações na cadeia carbônica, o que os tornam reativos no meio reacional, inviabilizando sua utilização nesse contexto. Para que seja possível a aplicação desses óleos como solventes para este tipo de processo são necessárias modificações na estrutura molecular dos compostos terpênicos, por exemplo, por hidrogenação, desidrogenação ou isomerização.

1.7 Obtenção de compostos aromáticos e hidrocarbonetos saturados por meio de reações catalíticas

1.7.1 Obtenção de *p*-cimeno por meio da desidroaromatização/hidrogenação do limoneno

O *p*-cimeno é um hidrocarboneto aromático produzido em grande escala industrial, sua aplicação se dá em áreas diversas como intermediário na indústria de química fina para produção de aromas, fungicidas e pesticidas (MARTÍN-LUENGO et al., 2008), solvente para tintas e vernizes (LYCOURGHOTIS et al., 2018), além da sua utilização para produção de outros compostos normalmente obtidos por matéria prima fóssil (YILMAZOĞLU; AKGÜN, 2018). Contudo, sua obtenção é dada pela reação de alquilação de Friedel-Crafts utilizando benzeno, substância altamente tóxica, com uso de catalisadores ácidos, como $AlCl_3$, que promovem a corrosão de reatores, além de afetar a segurança de operadores (ANASTAS; EGHBALI, 2010; CORNILS; HERRMANN, 2002; GANI; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ; CONSTABLE, 2005; POLIAKOFF; LICENCE, 2007). Com isso, novas alternativas eficientes e mais salubres precisam ser estudadas.

Uma forma de obtenção alternativa pode ser por meio da utilização do limoneno, obtido a partir do óleo essencial de *Citrus* spp., que é um co-produto desta agroindústria. Este composto apresenta baixa toxicidade, altos rendimentos em sua obtenção, baixo custo e, o mais atrativo, pode ser obtido a partir de uma matéria prima biorrenovável (ALDER et al., 2016; CONSTABLE; JIMENEZ-GONZALEZ; HENDERSON, 2007; POLIAKOFF; LICENCE, 2007; SELL, 2003). Além destes fatos, possui uma estrutura molecular semelhante à do *p*-cimeno, o que do ponto de vista químico é uma vantagem (MARTÍN-LUENGO et al., 2008). Em síntese, a reação envolvida no processo de produção de *p*-cimeno a partir de limoneno é chamada de desidroaromatização, que para o limoneno ocorre por sucessivas isomerizações e, em seguida, a desidroaromatização, como exposto na Figura 10. Desta reação é gerado H_2 *in situ*, o qual se encontra na forma de hidreto adsorvido na superfície metálica do catalisador, o que pode levar à hidrogenação do limoneno e dos

respectivos isômeros e monoenos formados levando a formação do *p*-mentano (DE LAS HERAS; HORTELANO, 2009; ERASTO; VILJOEN, 2008; IUPAC, 2009; PINTO-ZEVALLOS et al., 2013; TANZI et al., 2012). Essa reação é promovida por suportes levemente ácidos, exemplos sílica, alumina ou carvão ativado com metais de transição dispersos em sua superfície (ALDER et al., 2016; ALFONSI et al., 2008; CONSTABLE; JIMENEZ-GONZALEZ; HENDERSON, 2007; POLIAKOFF; LICENCE, 2007).

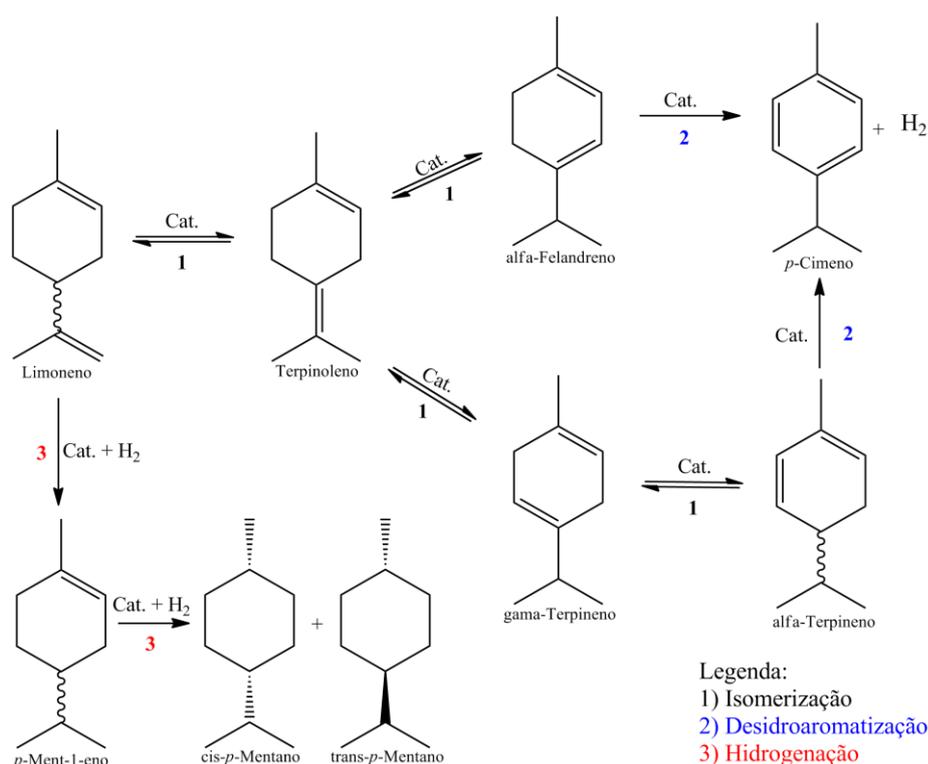


Figura 10 - Esquema da desidroaromatização e hidrogenação do limoneno.

Adaptado de CUI et al., 2016; MAKAROUNI et al., 2018b

São encontrados na literatura trabalhos envolvendo a reação de desidroaromatização do limoneno com diversos catalisadores. Em um artigo publicado em 2018 o grupo utilizou catalisadores de Pt, Ni e Pd suportados em alumina em reator de fluxo contínuo, tendo o Pd/Al₂O₃ como o mais eficiente obtendo uma conversão completa do limoneno e um rendimento de 80% de *p*-cimeno, porém em condições altas de temperatura (240-350°C), em etanol supercrítico e com pressão igual a 6,5 MPa (~64 atm) (YILMAZOĞLU; AKGÜN, 2018). Em 2008, um outro grupo atingiu 93% de conversão e seletividade para *p*-cimeno de 82% com 150°C, 2 bar de gás hidrogênio em água utilizando nanocluster de Pd estabilizados por polímero, sendo

necessário regular o pH da água (ZHAO et al., 2008). É descrita também a desidroaromatização do dipenteno, composto por limoneno e seus isômeros, utilizando catalisadores de Al e Zn suportados em peneiras moleculares mesoporosas em reatores de leito fixo e fluxo contínuo em temperaturas entre 100 e 300 °C. Neste trabalho os catalisadores de Al promoviam reações de craqueamento catalítico, produzindo tolueno como produto majoritário, enquanto os catalisadores de Zn promoviam a desidrogenação dos monoterpenos produzindo, em maior quantidade, *p*-cimeno (DU et al., 2005).

1.7.2 Obtenção de pinano por meio da hidrogenação do óleo de terebintina

O pinano é um hidrocarboneto bicíclico obtido a partir da hidrogenação do α - e β -pineno, monoterpenos presentes no óleo de terebintina, como mostrado na Figura 11. É obtido industrialmente utilizando-se catalisadores de níquel e paládio para a produção de *cis*-pinano, o qual é um intermediário na produção do linalol, que posteriormente é utilizado para a síntese da vitamina E (SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007). Pode ser utilizado também o *cis*- e *trans*-pinano na produção de diidromirceno (β -citroneleno) por meio da reação de isomerização térmica (STOLLE et al., 2008).

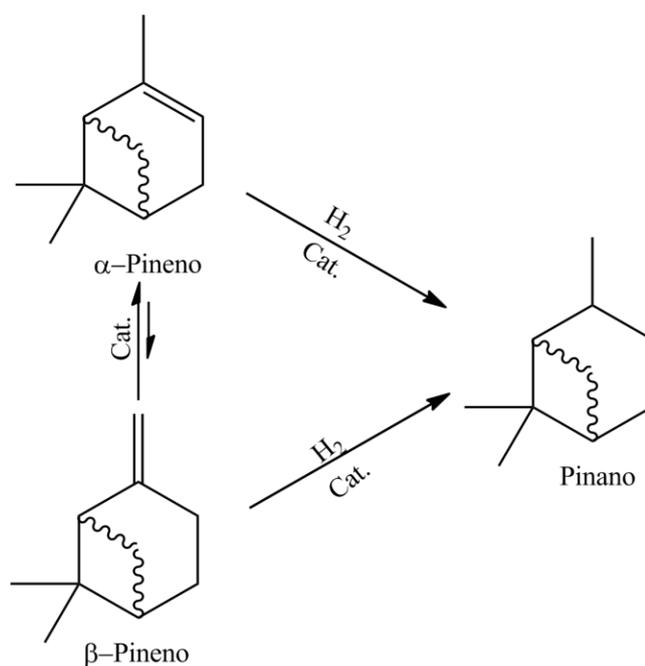


Figura 11 - Hidrogenação catalítica do α - e β -pineno

Recentemente, na literatura, foram descritas diferentes metodologias para a hidrogenação do α - e β -pineno. Em 2019, Hu e colaboradores publicaram dados apresentando 100% de conversão para α -pineno com 97,1% de seletividade para *cis*-pinano utilizando catalisador de Ru/TiO₂. Para esse sistema, a performance do catalisador era maior com a utilização de ácidos fortes como HF (HU et al., 2019). No ano seguinte, Hou e seus colaboradores hidrogenaram α -pineno em condições brandas utilizando Pt@Cu-MOC apresentando conversão e seletividade de 99% para o substrato e *cis*-pinano, respectivamente (HOU et al., 2020). Nesse mesmo ano, Touaibia e seu grupo realizaram a hidrogenação do α - e β -pineno na ausência de solventes em temperatura ambiente utilizando Pd/C, e o grupo atingiu uma proporção de 70/30 de *cis/trans*-pinano e 100% de conversão do substrato (TOUAIBIA et al., 2020).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir solventes provenientes de matéria prima biorrenovável e avaliar sua eficiência em reações de hidroformilação.

Mais especificamente, pretende-se:

- Produzir uma mistura *p*-cimeno/*p*-mentano pela desidroaromatização do dipenteno
- Produzir o pinano pela hidrogenação do óleo de terebintina
- Testar a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano ou pinano como solventes para a hidroformilação do estragol em vários sistemas catalíticos baseados em precursores Rh(I) na presença de ancilares de P(III)
- Comparar o desempenho desses solventes com solventes tradicionais e outros considerados ambientalmente amigáveis

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e solventes comerciais

3.1.1 Substratos

Os substratos a seguir foram utilizados sem tratamento prévio:

- Limoneno ((R)-(+)-limoneno, 97%), Sigma-Aldrich.
- Dipenteno, Sigma-Aldrich.

O estragol (4-alilanol, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) foi destilado à vácuo utilizando um destilador kugelrohr Aldrich e temperatura de aproximadamente 50 °C para remoção de peróxidos e oxigênio, coletado e armazenado em vidraria do tipo Schlenk sob atmosfera inerte.

O óleo de terebintina foi obtido da Sulfal Química Ltda. e destilado à vácuo utilizando um destilador kugelrohr Aldrich e temperatura de aproximadamente 30 °C para remoção de compostos sulfurados e resinas.

3.1.2 Solventes

O tolueno (anidro, 99,8%, Sigma-Aldrich) foi purificado em equipamento MB-SPS (MBraun, Inc.) para remoção de oxigênio e umidade e armazenado em vidraria adequada e sob atmosfera inerte.

O *p*-cimeno (99%, Sigma-Aldrich) e carbonato de dietila (99%, Sigma-Aldrich) foram destilados à vácuo utilizando um destilador kugelrohr Aldrich e temperatura de aproximadamente 50 °C para remoção de oxigênio, coletados em vidraria do tipo Schlenk sob atmosfera inerte e armazenados em uma caixa de luvas (MBraun, Inc.).

O anisol (anidro, 99,7%, Sigma-Aldrich) foi armazenado em uma caixa de luvas (MBraun, Inc.) e utilizado sem tratamento prévio.

3.1.3 Catalisadores

Os catalisadores utilizados foram:

- 5% Pd/ C (E 101 R/W, 5% Pd, Degussa-Huls divisão química).
- $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ((acetilacetonato)dicarbonilródio (I), 99%, Alfa Aesar).

3.1.4 Ligantes de fósforo

Os ligantes de fósforo listados a seguir foram utilizados sem tratamento prévio:

- PPh_3 (Trifenilfosfina, 99%), Sigma-Aldrich.
- TBBT (tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, 98%), Sigma-Aldrich.
- Xantphos (4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno, 97%), Sigma-Aldrich.

3.1.5 Padrões

O padrão listado a seguir foi utilizado sem tratamento prévio:

- *p*-Xileno (1,4-dimetilbenzeno para HPLC, $\geq 99\%$), Sigma-Aldrich.

3.1.6 Gases

Os gases utilizados nas reações foram:

- Gás hidrogênio (Hidrogênio comprimido 5.0, Air Products).
- Mistura H₂/CO (Mistura tóxica sob pressão, White Martins Praxair Inc.).

3.2 Reagentes e solventes sintetizados

3.2.1 Síntese do complexo [Rh(μ -Cl)(1,5-cod)]₂

A síntese do complexo foi feita a partir da descrição de Giordano com algumas alterações. Pesaram-se 2,0 g de RhCl₃.3H₂O sob atmosfera inerte, que foram armazenados em um Schlenk de 100 mL. Na mesma vidraria foram adicionados 20 mL de solução etanol-água (5:1) previamente desaerada, 3 mL de 1,5-ciclo-octadieno, uma barra magnética. A esse Schlenk foi conectado um condensador de refluxo ligado a uma linha de argônio, e o Schlenk submergido em banho de óleo previamente aquecido à 80 °C e mantido sob refluxo por 18 horas. Após o tempo determinado, o Schlenk foi resfriado em banho de gelo até a formação de um sólido amarelado, o qual foi filtrado. No funil, o sólido foi lavado com 10 mL de pentano e 5 mL de solução metanol-água 1:5. Ao final de cada lavagem com a solução foi feito teste com nitrato de prata para detecção do íon cloreto, no momento em que não houve formação de AgCl no filtrado a lavagem foi interrompida (GIORDANO et al., 1990).

3.2.2 Síntese do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})]_2$

A síntese do complexo foi feita a partir da descrição Uson com algumas alterações. Foi preparada uma solução com 15 mL de metanol e 40 mg de hidróxido de potássio, a qual foi armazenada. Em um Schlenk adicionou-se a barra magnética e 175 mg de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(1,5\text{-cod})]_2$. Em seguida foi adicionado 15 mL de diclorometano e a mistura foi agitada até total dissolução do complexo. Em seguida adicionou-se a solução de metóxido de potássio. Com o Schlenk fechado a mistura permaneceu sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente. Com o auxílio de um evaporador rotativo foi removido todo o solvente. Ao sólido foi adicionado 10 mL de metanol resfriado e 15 mL de água. Na sequência filtrado e lavado com 10 frações de água fria. O sólido foi colocado no dessecador até estar completamente seco (USON et al., 1985).

3.3 Instrumentação

Para as análises cromatográficas das reações de desidroaromatização do limoneno e hidrogenação da terebintina foi utilizado um cromatógrafo a gás *Shimadzu*, modelo GC-2010 Plus, equipado com coluna capilar polar SH-Rtx[®]-Wax e detector de chamas (FID). O programa utilizado nas análises foi:

- Temperatura inicial da coluna: 40 °C
- Patamar de temperatura: 3 minutos
- Rampa de aquecimento: 5 °C por minuto (até 100 °C)
- Rampa de aquecimento: 30 °C por minuto (até 230 °C)
- Patamar de temperatura: 3 minutos
- Temperatura do injetor: 230 °C
- Temperatura do detector: 230 °C
- Gás de arraste: H₂
- Split: 50

Para as análises cromatográficas das reações de hidroformilação foi utilizado um cromatógrafo a gás *Shimadzu*, modelo GC-2010, equipado com coluna capilar apolar Rtx[®]-5MS e detector de chamas (FID). O programa utilizado as análises foi:

Estragol:

- Temperatura inicial da coluna: 50 °C
- Patamar de temperatura: 3 minutos
- Rampa de aquecimento: 20 °C por minuto (até 310 °C)
- Patamar de temperatura: 5 minutos
- Temperatura do injetor: 320 °C
- Temperatura do detector: 320 °C
- Gás de arraste: H₂
- Split: 50

3.4 Equipamentos

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

3.5 Testes catalíticos

3.5.1 Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno

Utilizou-se um volume de 10 mL de limoneno ou dipenteno e massas de catalisadores de paládio indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Massa de catalisadores de Pd pesados para a desidroaromatização do limoneno em reator de aço inox

Catalisador	Massa/g
5% Pd/C	0,0420
	0,0210

O substrato, juntamente ao catalisador e barra magnética, foram transferidos para o reator, o qual foi fechado em seguida. Em determinados sistemas o reator foi pressurizado com gás hidrogênio em pressões de 1 a 7 bar. Foram feitas reações em temperaturas iguais a 150 e 180 °C. Na sequência, a reação foi mantida sob agitação magnética e aquecimento constante durante 4 h. Ao final da reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado, quando necessário, em capela. Retirou-se uma amostra em cada reação após a despressurização e abertura do reator, a qual foi filtrada para separação do catalisador e a fase líquida. Para as análises, feitas por meio de CG, foram diluídos 10 µL da amostra em 1000 µL de etanol P.A.

3.5.2 Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte

Para os testes de desidroaromatização do limoneno e dipenteno, sob refluxo em atmosfera inerte, foi utilizado como reator um balão de vidro tritubulado, com capacidade de 250 mL.

Utilizou-se um volume de 10 mL de limoneno ou dipenteno e 0,0420 g do catalisador 5% Pd/C. O substrato, juntamente ao catalisador e barra magnética, foram transferidos para um balão de três vias, a via central foi conectada à um condensador enquanto as demais foram vedadas com septos de borracha, esse sistema foi conectado à uma linha de argônio por meio do topo do condensador utilizando uma rolha de borracha com um conector em “T”, onde um lado da conexão estava conectado à linha de argônio e o outro a um borbulhador, como mostrado na Figura 12. O balão foi imerso em óleo de silicone pré-aquecido à 170 °C e mantido sob

agitação magnética durante 3 h. Alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 1, 2 e 3 h para avaliar o progresso da reação. As alíquotas foram filtradas utilizando uma camada de celite e outra de algodão para a separação do catalisador e a fase líquida. Para as análises, feitas por meio de CG, foram diluídos 10 μL da amostra em 1000 μL de etanol P.A.

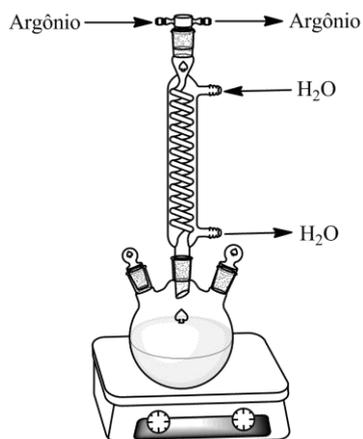


Figura 12 - Montagem do sistema de refluxo para desidroaromatização do limoneno.

3.5.3 Hidrogenação do óleo de terebintina

Em um reator de aço inox de fabricação própria com capacidade de 100 mL foram adicionados 5 mL do óleo de terebintina tratado previamente, barra de agitação magnética e catalisador 5% Pd/C (0,0429 ou 0,2145 g). O reator foi fechado e pressurizado com gás hidrogênio até 30 bar. Em seguida, a reação foi mantida sob agitação magnética e temperatura constante de 25 °C. O consumo de hidrogênio foi monitorado por sistema eletrônico de monitoramento de pressão acoplado ao reator. Para as análises qualitativas, feitas por meio de CG, foram diluídos 10 μL da amostra em 1000 μL de etanol P.A.

3.5.3.1 Testes de reciclo

Após a reação de hidrogenação do óleo de terebintina, os produtos e o catalisador foram colocados em tubos falcon e centrifugados durante 15 minutos e

6000 rpm para separação da fase líquida e o catalisador. Após a centrifugação, transferiu-se a fase líquida para outro recipiente e coletou-se o catalisador. O catalisador foi lavado com etanol 96° GL em um funil de Büchner e, em seguida, seco em estufa a 150 °C por 24 h. A massa recuperada do catalisador foi de 0,2100 g e o reciclo foi feito com um volume ajustado de óleo de terebintina (4,89 mL).

3.5.4 Hidroformilação do estragol

Devido à sensibilidade do sistema ao ar atmosférico todas as reações de hidroformilação do estragol foram realizadas sob atmosfera de argônio estabelecida por linha dupla de vácuo/argônio ou por meio de uma caixa de luvas. Para manter o sistema inerte durante a montagem foram utilizadas vidrarias do tipo Schlenk.

Foi preparada uma solução de 8 mmol de estragol (1,25 mL; 8,0 mmol), 4 mmol de padrão interno (p-xileno) e 20 mL de solvente em um Schlenk. Essa solução foi transferida para o reator de aço inox contendo 5 μ mol de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})]_2$, proporção de ligante de fósforo mantendo a razão P/Rh igual à 10 e barra magnética. A reação de hidroformilação foi feita em temperaturas iguais a 60 e 80 °C. As condições reacionais foram baseadas em trabalhos prévios do grupo de catálise – UFMG.

Na sequência, o reator foi pressurizado com mistura de H₂ e CO em proporção igual a 1:1 em pressão igual a 40 atm. A reação ocorreu sob agitação magnética e aquecimento constante. Para análises, feitas por meio de CG, foram retiradas alíquotas nos tempos 0, 30, 60, 90 e 120 min para avaliar o progresso da reação, foram diluídos 250 μ L da alíquota em 750 μ L de etanol P.A.

Ao final da reação o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado em capela. Os processos citados seguem as normas padrões de segurança do laboratório.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno

O dipenteno utilizado para as reações deste trabalho consiste em uma mistura de limoneno com alguns de seus isômeros, como α -terpineno, γ -terpineno, terpinoleno e α -felandreno, como mostrado na Figura 13. Dessa forma, será possível avaliar o comportamento do dipenteno comparado ao limoneno na reação de desidroaromatização.

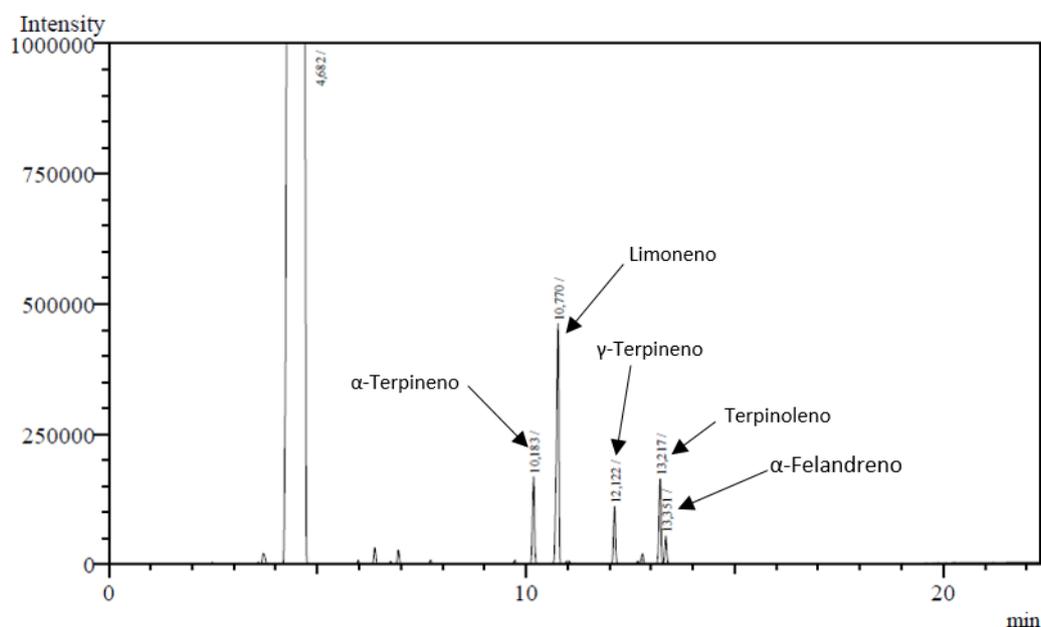


Figura 13 - Cromatograma do dipenteno

No presente trabalho é descrita a obtenção de *p*-cimeno e *p*-mentano a partir do dipenteno e do limoneno sem a utilização de solventes, em diferentes tipos de reator, condições de pressão, temperatura e catalisadores na intenção de obter a maior conversão, seletividade e rendimento para o *p*-cimeno e tendo em vista uma maior simplicidade para o processo.

4.1.1 Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno em reator fechado

Para todos os estudos de hidrogenação/desidroaromatização do limoneno e dipenteno discutidos nesse tópico foi utilizado volume total de 10 mL e tempo de reação de 4h em reator inox fechado.

Tabela 2 - Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno em reator fechado^a

Exp.	Pressão de hidrogênio (bar)	Distribuição de produtos (%)	
		<i>p</i> -Cimeno	<i>p</i> -Mentano
1	-	68	32
2	1	66	34
3	5	54	46
4	7	48	52
5 ^b	-	71	29
6 ^{b,c}	-	70	30

Condições reacionais: ^alimoneno, $V_{\text{total}} = 10$ mL, 150 °C, 4 h, 5% Pd/C (42,0 mg). $C_{\text{limoneno}} > 99\%$.

^b 180 °C

^c Dipenteno

Em todos os experimentos de hidrogenação/desidroaromatização do limoneno e dipenteno foram obtidas conversões acima de 99%.

Os experimentos entre 1 e 4 tiveram o intuito de avaliar a influência da pressão de hidrogênio na distribuição de produtos. Claramente, com o aumento da quantidade de hidrogênio houve maior formação de *p*-mentano, o produto de hidrogenação total do limoneno. Contudo, o *p*-cimeno é um solvente que demonstrou em trabalhos anteriores um bom desempenho para a reação de hidroformilação, logo almejou-se uma mistura com a maior proporção possível de *p*-cimeno. Sendo assim, as reações feitas na ausência de hidrogênio são mais interessantes.

Na ausência de hidrogênio (**Exp. 1, Tabela 2**) a proporção de produto é aproximadamente 2:1 de *p*-cimeno e *p*-mentano, respectivamente, sugerindo um consumo completo do hidrogênio formado na desidroaromatização.

A estequiometria da reação, mostrada na Figura 14, indica que para 1 mol de limoneno ser totalmente hidrogenado são necessários que 2 mol do mesmo sejam desidrogenados, gerando assim 2 mol de H₂ no meio, ou mais provavelmente, formando 4 mol de hidreto na superfície do catalisador que seriam transferidas para o limoneno sem a liberação de hidrogênio.

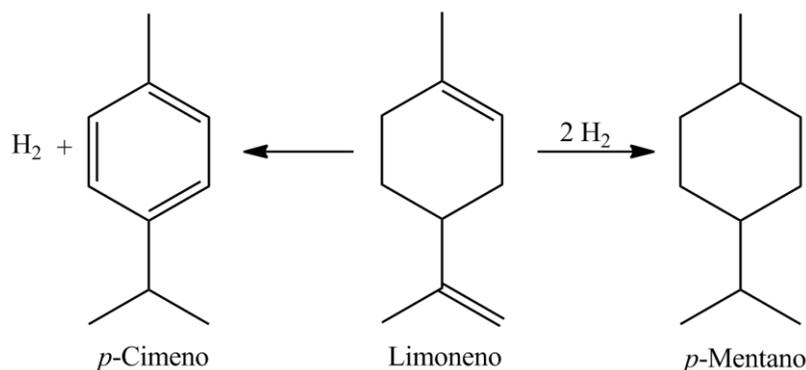
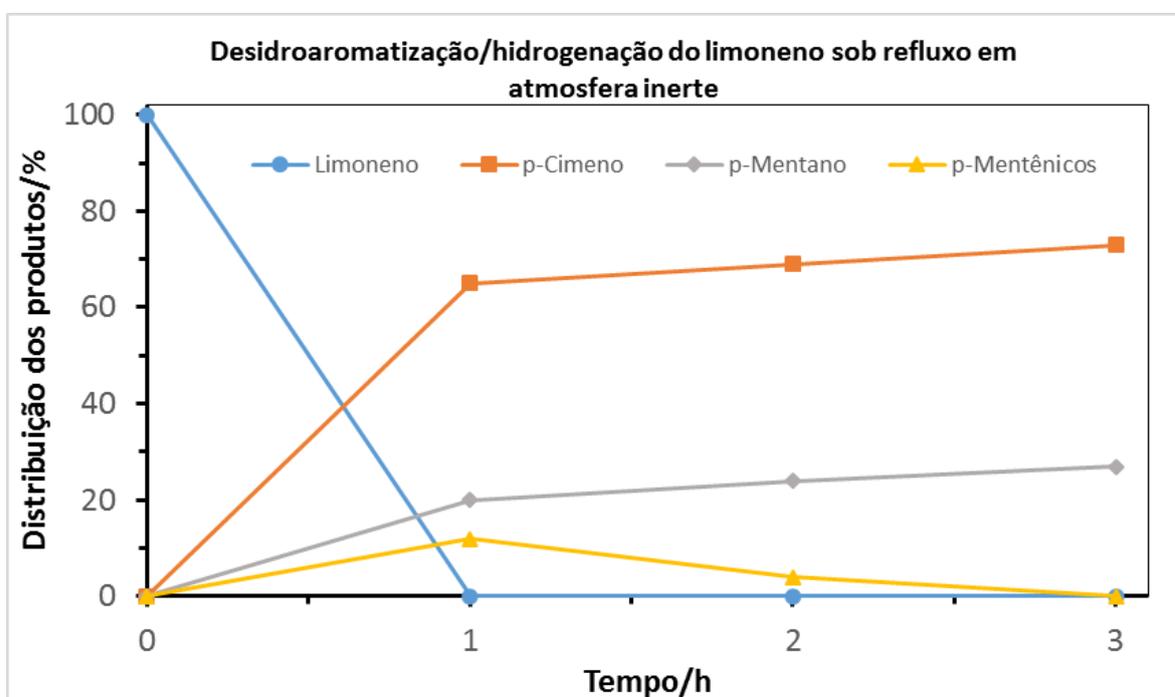


Figura 14 - Estequiometria da desidroaromatização do limoneno

Utilizando 1 bar de hidrogênio (**Exp. 2, Tabela 2**) houve uma variação de apenas 2% na quantidade de *p*-mentano, já em 5 bar (**Exp. 3, Tabela 2**) a variação em relação ao exp. 1 foi de 12%. Por fim, utilizando 7 bar de hidrogênio (**Exp. 4, Tabela 2**) foi possível alcançar uma proporção de aproximadamente 1:1 de *p*-cimeno/*p*-mentano. Como a diferença entre as proporções dos produtos não foi discrepante, sendo a maior diferença entre os **Experimentos 1 e 4** com 20% a mais de *p*-mentano, é mais vantajoso trabalhar na ausência de hidrogênio, no caso, o **Experimento 1**. Outro parâmetro que influencia na distribuição de produtos é a temperatura, uma vez que a hidrogenação é uma reação exotérmica, dessa forma é esperado que com o aumento da temperatura menor será a porcentagem de *p*-mentano formado (SOLOMONS; FRYHLE, 2001). Na reação feita em 180 °C (**Exp. 5, Tabela 2**) obteve-se 3% a menos de *p*-mentano, se comparada a reação em 150 °C (**Exp. 1, Tabela 2**), contudo essa porcentagem está na faixa de erro aceitável pelo CG (5%). A reação feita utilizando o dipenteno (**Exp. 6, Tabela 2**) como substrato apresentou distribuição de produtos igual à reação utilizando o limoneno nas mesmas condições (180 °C), com 70% *p*-cimeno/30% *p*-mentano, provando que o dipenteno pode ser um substituinte para o uso do limoneno puro.

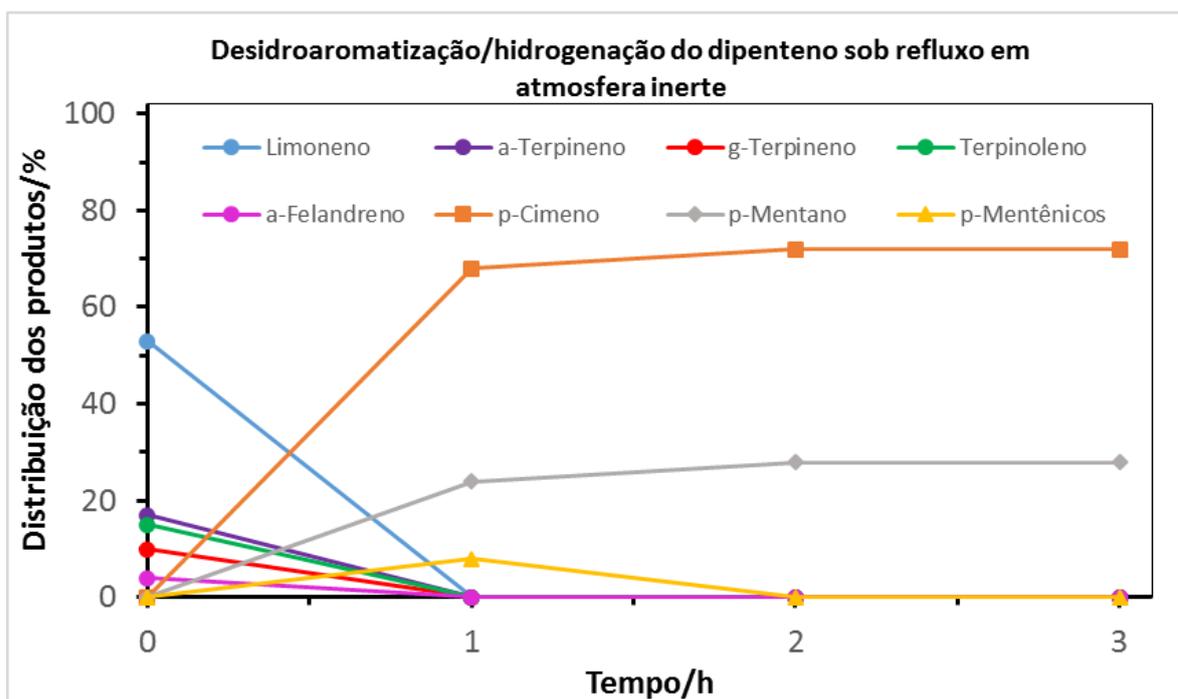
4.1.2 Hidrogenação/Desidroaromatização do limoneno e dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte

O estudo de hidrogenação/desidroaromatização do limoneno neste tópico foi realizado sob refluxo em atmosfera inerte com volume total de 10 mL de limoneno e dipenteno. Diferentemente das reações feitas no reator fechado, para reação realizada sob refluxo foi utilizada uma temperatura de 170 °C, ligeiramente inferior à temperatura de ebulição (177 °C/1atm). Foi utilizado o fluxo de argônio nessa reação para evitar a formação de produtos de oxidação do limoneno.



Condições reacionais: Limoneno – 5 mL, 170 °C, 5% Pd/C (42,0 mg), fluxo de argônio.

Figura 15 - Curvas cinéticas da desidroaromatização do limoneno sob refluxo e atmosfera inerte



Condições reacionais: Dipenteno – 5 mL, 170 °C, 5% Pd/C (42,0 mg), fluxo de argônio.

Figura 16 - Curvas cinéticas da desidroaromatização do dipenteno sob refluxo e atmosfera inerte

Por meio das curvas cinéticas da Figura 15 é possível observar que, em 1 h, mais de 99% do limoneno foi convertido, produzindo aproximadamente 70% de *p*-cimeno e 20% de *p*-mentano. Além disso, é possível perceber a formação dos *p*-mentenos formados a partir do limoneno, os quais confirmam a proposta de reações expostas na Figura 11. Após 2 h de reação, a quantidade de *p*-mentenos diminui consideravelmente e, conseqüentemente, a quantidade de *p*-mentano sofre um ligeiro aumento. Já em 3 h não é possível detectar a presença dos *p*-mentenos no meio reacional, finalizando a reação com 71% de *p*-cimeno e 29% de *p*-mentano.

Observando as curvas cinéticas da Figura 16, percebe-se que o dipenteno contém limoneno, α -terpineno, γ -terpineno, terpinoleno e α -felandreno, todos são consumidos na primeira hora de reação gerando aproximadamente 70 % de *p*-cimeno, 25% de *p*-mentano e *p*-mentenos. Em 2 h de reação, já não se detecta mais os compostos *p*-mentênicos e observa-se um aumento na quantidade de *p*-mentano. Ao fim das 3 h de reação, a quantidade de *p*-cimeno e *p*-mentano é 71% e 29%, respectivamente. A formação e o consumo dos compostos *p*-mentênicos podem ser observadas nos cromatogramas apresentados no Anexo A.

4.2 Hidrogenação do óleo de terebintina

Neste tópico é descrita a hidrogenação catalítica do óleo de terebintina para obtenção de pinano sem utilização de solventes e em condições brandas de temperatura e pressão. Para as reações de hidrogenação do óleo de terebintina foi utilizado um volume total de 5 mL, temperatura de 25 °C e pressão igual a 30 bar.

O óleo de terebintina utilizado nas reações de hidrogenação é um produto de grau técnico, por este motivo é composto por 97% de α - e β -pineno e 3% de *p*-cimeno, sendo que o último não interferiu na reação e manteve sua concentração ao término da mesma. O cromatograma do óleo de terebintina utilizado está exposto na Figura 17.

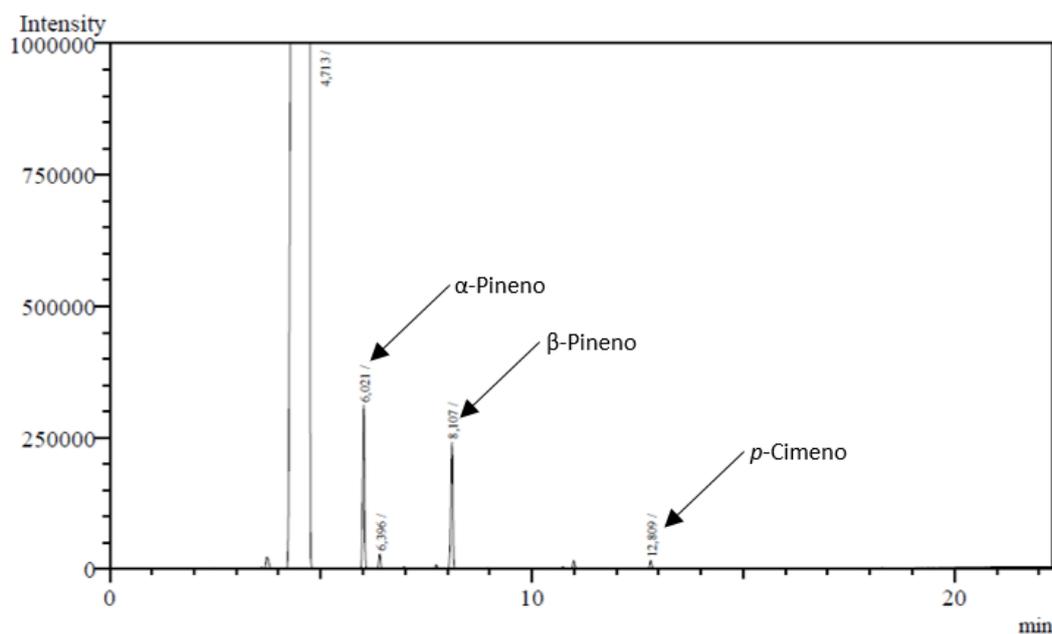
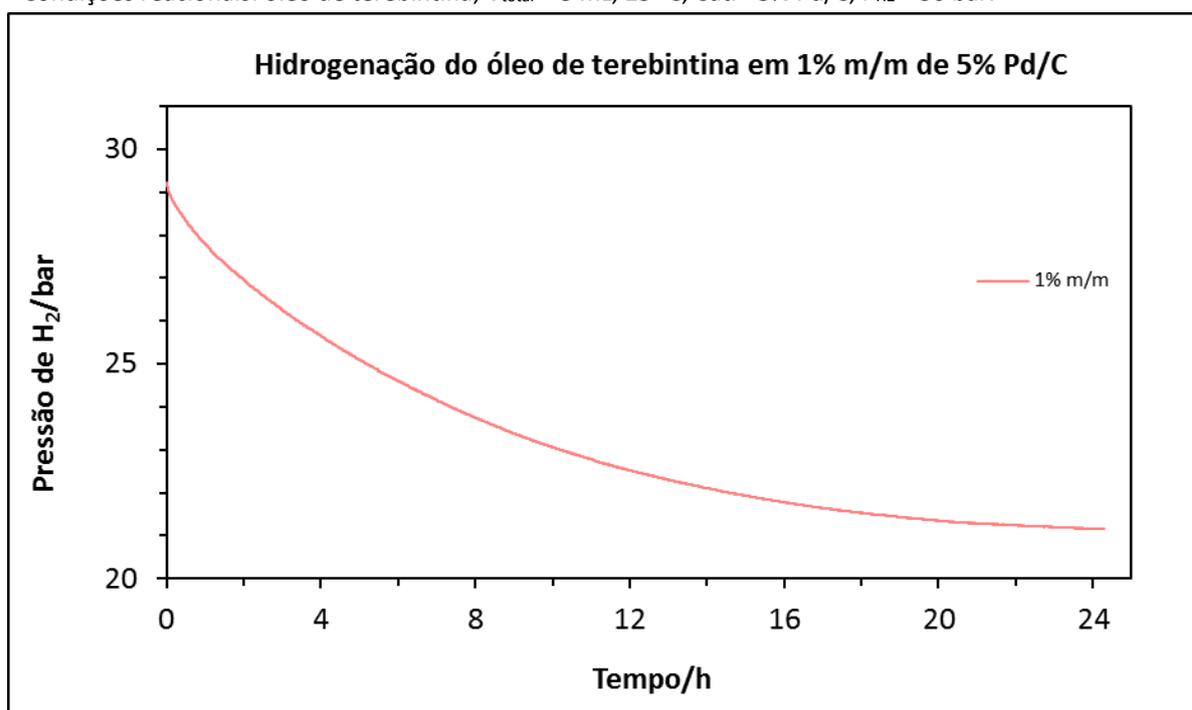


Figura 17 - Cromatograma do óleo de terebintina

Tabela 3 - Hidrogenação do óleo de terebintina utilizando catalisador 5% Pd/C

Experimento	Massa de cat. (mg)	Tempo (h)	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%)		
				<i>cis</i> -Pinano	<i>trans</i> -Pinano	<i>p</i> -Cimeno
1	42,9	24	98	84	13	3
2	214,5	2	>99	89	8	3

Condições reacionais: óleo de terebintina, $V_{\text{total}} = 5 \text{ mL}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Cat. - 5% Pd/C, $P_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$.



Condições reacionais: óleo de terebintina, $V_{\text{total}} = 5 \text{ mL}$, 24 h, 5% Pd/C (42,9 mg), $P_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$, temperatura ambiente. $C_{\text{pineno}} = 98\%$.

Figura 18 - Curva de consumo de H₂ na hidrogenação do óleo de terebintina utilizando 1% m/m de 5% Pd/C.

A primeira reação foi feita utilizando 42,9 mg de catalisador, essa massa representa 1% m/m em relação ao substrato (**Exp. 1, Tabela 3**), foi obtida 98% de conversão em um tempo de 24 h.

Por meio da distribuição de produtos, percebe-se que a quantidade de *cis*-pinano é 71% maior que a de *trans*-pinano, isso ocorre porque a aproximação do pineno e do sítio ativo pode ocorrer de duas formas: pela face mais impedida espacialmente, dessa forma, no momento em que o hidreto é inserido na molécula o grupo metila assume a posição oposta ao carbono dissubstituído, o qual é o grupo de

maior prioridade, configurando o cicloalcano como *trans* (Figura 19, Esquema 1). Por outro lado, quando o cicloalcano se aproxima pelo lado menos impedido espacialmente, o hidreto se insere de forma que o grupo metila se posiciona paralelamente ao carbono dissustituído, configurando o pinano como *cis* (Figura 19, Esquema 2). As metilas presentes em um dos biciclos dificultam a aproximação do pineno ao sítio ativo do catalisador, por esse motivo a formação do *cis*-pinano é mais favorecida. Além do efeito espacial, a aproximação do pineno pela face menos impedida possui uma estabilidade termodinâmica maior (SILVA et al., 2007).

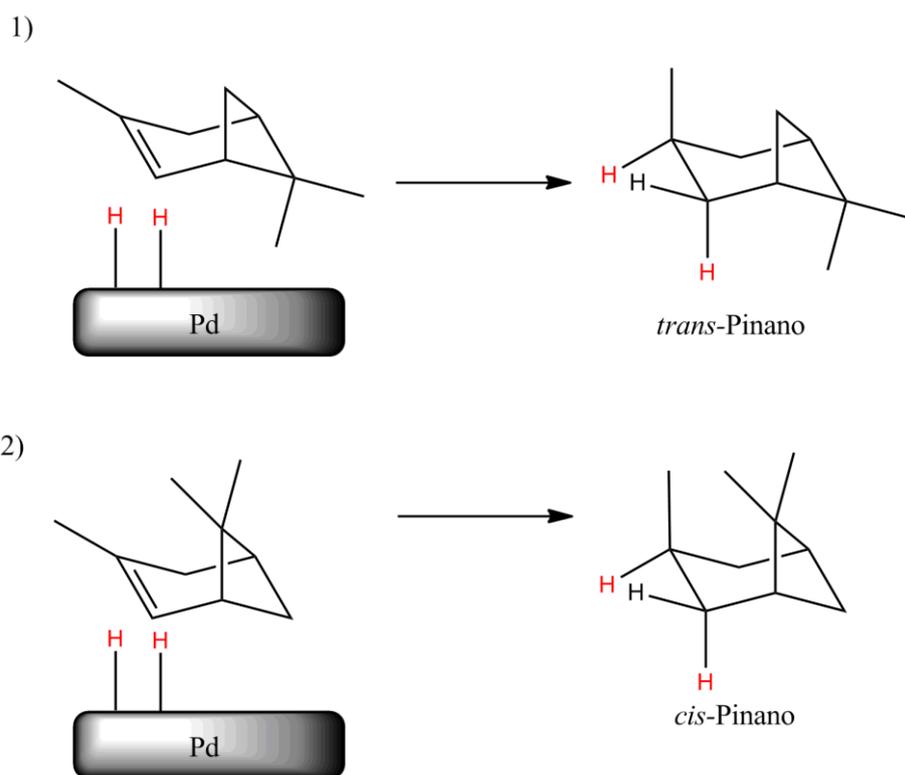
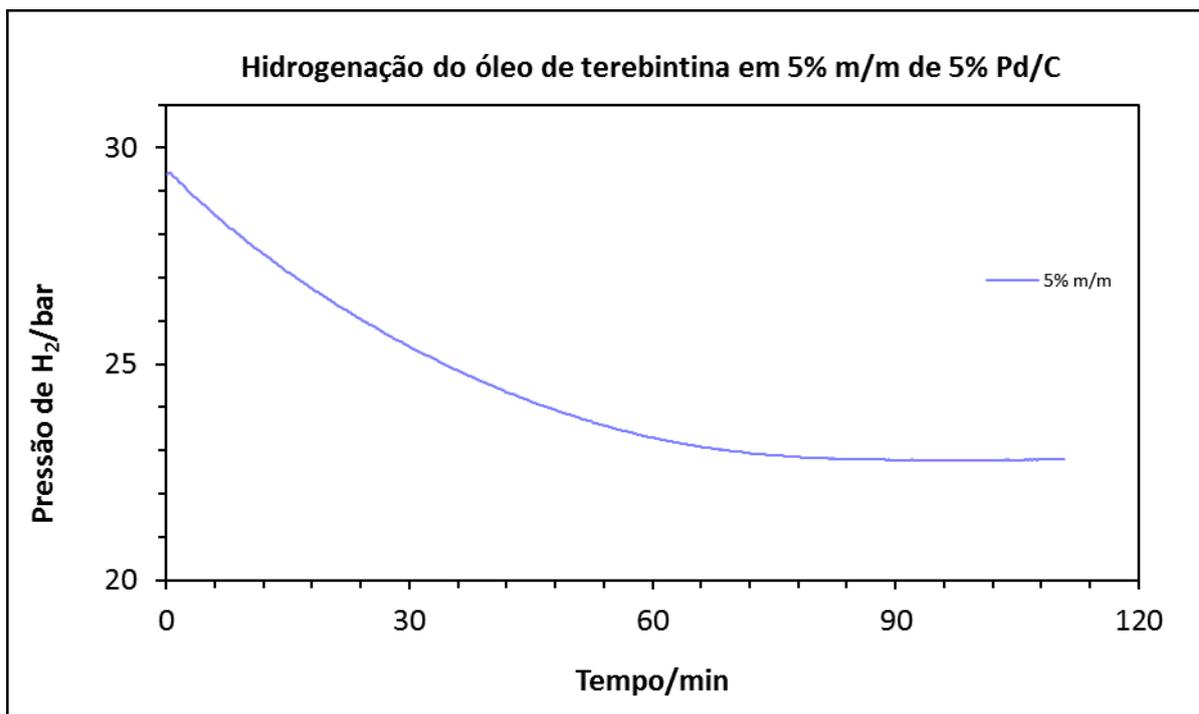


Figura 19 - Aproximação do α -pineno e sítio ativo do catalisador 1) pelo lado mais impedido estericamente 2) pelo lado menos impedido estericamente



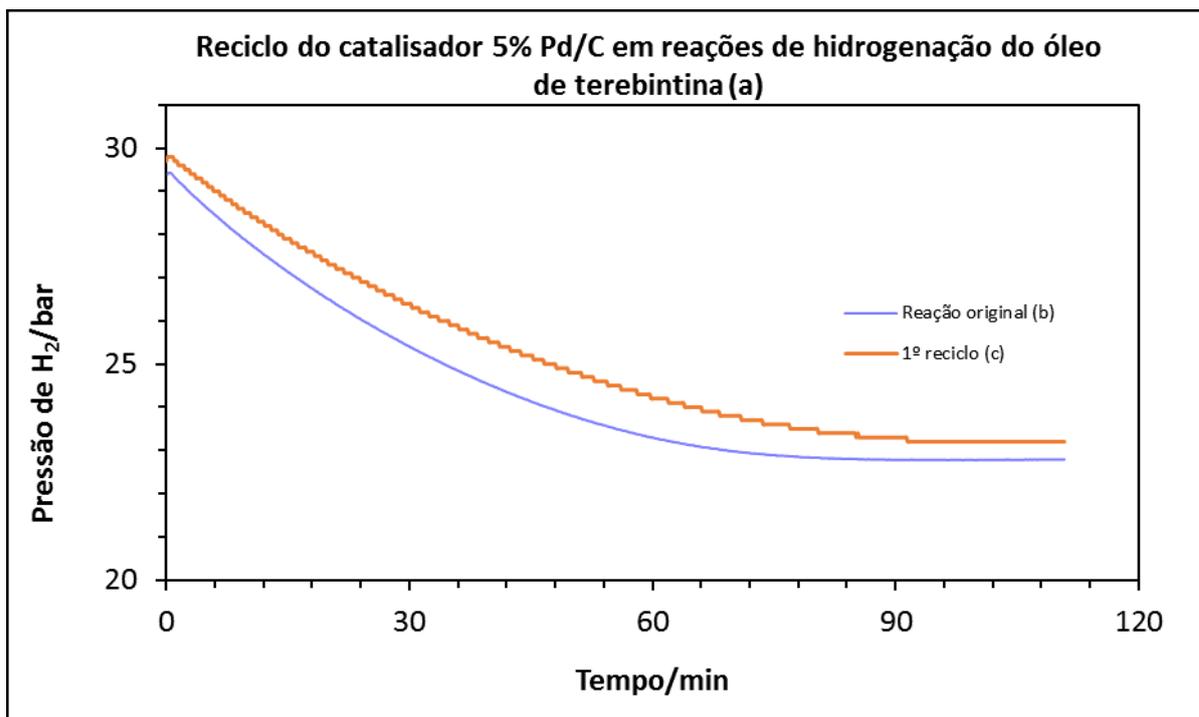
Condições reacionais: óleo de terebintina, $V_{\text{total}} = 5$ mL, 2 h, 5% Pd/C (214,5 mg), $P_{\text{H}_2} = 30$ bar, temperatura ambiente. $C_{\text{pineno}} = > 99\%$.

Figura 20 - Curva de consumo de H₂ na hidrogenação do óleo de terebintina utilizando 5% m/m de 5% Pd/C.

Na segunda reação obteve-se conversão acima de 99% dos pinenos presentes no óleo de terebintina, aproximadamente 2% a mais que no experimento 1, em 2 h (**Exp. 2, Tabela 3**). Swift publicou em seu trabalho que o aumento de massa de catalisador no sistema e, conseqüentemente, o número de sítios ativos faz com que a taxa de reação seja mais alta, geralmente proporcional à massa de catalisador utilizada, esse efeito pode ser analisado se comparadas as Figuras 18 e 20. (SWIFT, 2004).

4.2.1 Testes de reciclo

Devido à grande quantidade de catalisador utilizada para a hidrogenação do óleo de terebintina foram feitos testes de reciclo para avaliar se há perda na atividade do mesmo e a possibilidade de ser reutilizado.



Condições reacionais: ^(a) óleo de terebintina, 2 h, 5% Pd/C, P_{H₂} – 30 bar. C_{pineno} – >99%. ^(b) m_{cat} – 214,5 mg; Volume – 5 mL. ^(c) m_{cat} – 210,0 mg; Volume – 4,89 mL.

Figura 21 - Curvas de consumo de hidrogênio no reciclo do catalisador 5% Pd/C em reações de hidrogenação do óleo de terebintina

Em ambas as curvas, apresentadas na Figura 21, foram utilizadas as mesmas condições de temperatura e pressão e as reações apresentaram acima de 99% de conversão. Uma vez que não foi possível recuperar 100% do catalisador ao final da reação original, o volume de óleo de terebintina utilizado para o reciclo foi reduzido proporcionalmente. Apesar disso, concluiu-se, a partir das curvas cinéticas, que o catalisador pode ser reciclado sem perda significativa de atividade já que não houve diferença na taxa da reação, assim como na variação de pressão.

4.3 Hidroformilação do estragol

O estragol é um propenilbenzeno obtido de fontes naturais, especialmente, como um subproduto da indústria de celulose ou, em menor quantidade, do óleo de estragão (BOOTH, 1994). Ele é utilizado em formulações farmacêuticas, na produção

de bebidas alcólicas e como aromatizante (PONTE et al., 2012). Pode ser utilizado como substrato em reações de hidroformilação devido à presença de uma insaturação em sua estrutura levando à formação do aldeído linear ou ramificado. Algumas reações paralelas podem ocorrer com o estragol sob condições de hidroformilação, como isomerização a anetol e posterior hidroformilação do último, possibilitando a formação um aldeído ramificado no carbono α ao anel aromático. E hidrogenação do estragol ou anetol gerando propilanisol, como representado na Figura 22. Os produtos de hidroformilação são facilmente separados em cromatografia gasosa, o que o torna um conveniente substrato-modelo para avaliar sistemas catalíticos de hidroformilação, é possível ver a separação dos aldeídos no cromatograma apresentado no Anexo A – Hidroformilação do estragol.

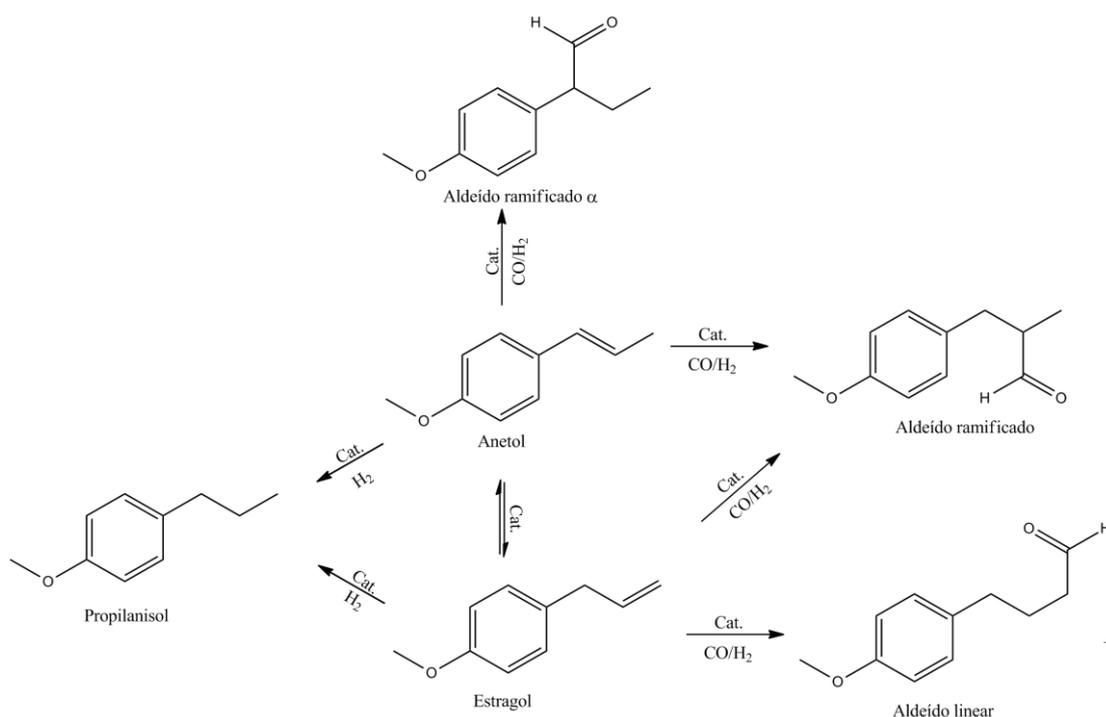


Figura 22 - Reações do estragol em condições de hidroformilação

Na literatura há descrita a hidroformilação do estragol em diferentes sistemas catalíticos. Para sistemas utilizando $[Rh(\mu\text{-OMe})(cod)]_2$, como precursor catalítico, e PPh_3 , como ligante, foram testados alguns solventes, como tolueno e anisol. Para o sistema utilizando tolueno obteve-se conversão de 99% e seletividade de 70%/30% para aldeídos linear e ramificado, respectivamente, em 1,5 horas. De

forma semelhante para o anisol, no qual obteve-se 100% do substrato convertido e a seletividade igual ao do sistema PPh_3 /tolueno. Em ambos os sistemas o catalisador apresentou atividades semelhantes (DELOLO; DOS SANTOS; GUSEVSKAYA, 2019).

Para este tópico, foram utilizados dois solventes ainda não testados para hidroformilação: pinano e a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1. Ambos foram obtidos por meio de fontes biorrenováveis utilizando reações de hidrogenação e desidroaromatização discutidas nos tópicos anteriores neste trabalho, visando obter conversões e seletividades iguais ou melhores que os solventes previamente estudados pelo grupo de catálise – UFMG.

Foram utilizados como solventes de referência o tolueno, *p*-cimeno e anisol, sendo o último uma alternativa mais sustentável. O carbonato de propileno foi utilizado por ter sido classificado como o solvente mais recomendado, de acordo com a metodologia aplicada pela GSK.

4.3.1 Efeito do pré-catalisador

Tabela 4 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/ PPh_3 : efeito do pré-catalisador

Exp.	Pré-catalisador	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%)		
			Ramificado	Linear	Outros
1	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$	89	34	64	2
2	$[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})]_2$	95	32	67	1

Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), Rh – 50 mM (10 μmol), ligante – PPh_3 (P/Rh = 10), 40 atm (CO/H_2 = 1/1), 80 °C, 90 min, tolueno – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseada na conversão do substrato em relação ao padrão interno (*p*-xileno - 4 μmol);

As reações descritas na tabela 4 foram feitas no intuito de avaliar o comportamento do sistema partindo de diferentes precursores catalíticos. A partir da conversão é possível inferir que o sistema catalítico partindo do $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (**Exp. 1, Tabela 4**) possui um maior período de indução, ou seja, a formação da espécie catalítica é mais lenta em relação ao $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})]_2$ (**Exp. 2, Tabela 4**). A espécie cataliticamente ativa é gerada *in situ* na presença do precursor catalítico, ligante de P(III) e do gás de síntese. Há também uma ligeira variação na seletividade,

a utilização do $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ produz uma maior quantidade de produtos hidrogenados, além de aumentar a formação do aldeído ramificado, reduzindo a razão entre os aldeídos, se comparado ao outro sistema (Linear/Ramificado - Exp 1: 1,88; Exp 2: 2,09).

Uma vez que o precursor $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})_2]$ apresentou melhores resultados o mesmo será utilizado para os estudos de efeito dos solventes na hidroformilação do estragol.

4.3.2 Efeito do solvente: sistema Rh/ PPh_3

Para este estudo foram feitas reações utilizando a trifenilfosfina, mostrada na Figura 23, como ligante ancilar.

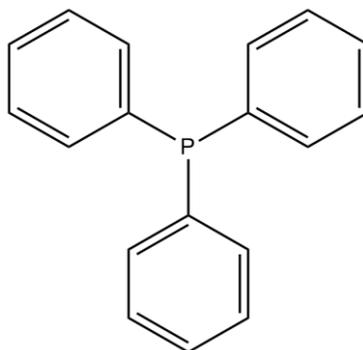


Figura 23 - Trifenilfosfina (PPh_3)

Tabela 5 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh₃: efeito do solvente^a

Experimento	Solvente	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%) ^b	
			Ramificado	Linear
1	Tolueno	99	32	67
2	<i>p</i> -Cimeno	98	32	68
3	<i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -mentano 2:1	98	32	68
4	Pinano ^c	97	32	68
5	Anisol	99	32	67
6	Carbonato de propileno	99	32	68

^a Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), [Rh(μ-OMe)(1,5-cod)]₂ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – PPh₃ (P/Rh = 10), 40 atm (CO/H₂ = 1/1), 80 °C, 2 h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseada na conversão do substrato em relação ao padrão interno (*p*-xileno - 4 μmol);

^b Porcentagem de isômeros e substâncias hidrogenadas ≤ 1%.

^c Composição: pinano 97%, *p*-cimeno 3%.

A tabela 5 acima mostra que os solventes utilizados não alteraram a distribuição de produtos, todos os experimentos apresentam aproximadamente 68% para aldeído linear e 32% para aldeído ramificado. Fosfinas como ligantes auxiliares modulam o catalisador promovendo a formação do aldeído linear. Como mostrado na Figura 24, o ligante alquil na espécie A₁ ocupa menos espaço na esfera de coordenação do metal se comparada à espécie B₁, dessa forma quanto maior o ângulo de cone mais favorecida será a formação da espécie A₁ e, conseqüentemente, do aldeído linear. Para a espécies contendo 2 ligantes trifenilfosfina ($\theta = 145^\circ$) o aldeído linear terá maior concentração.

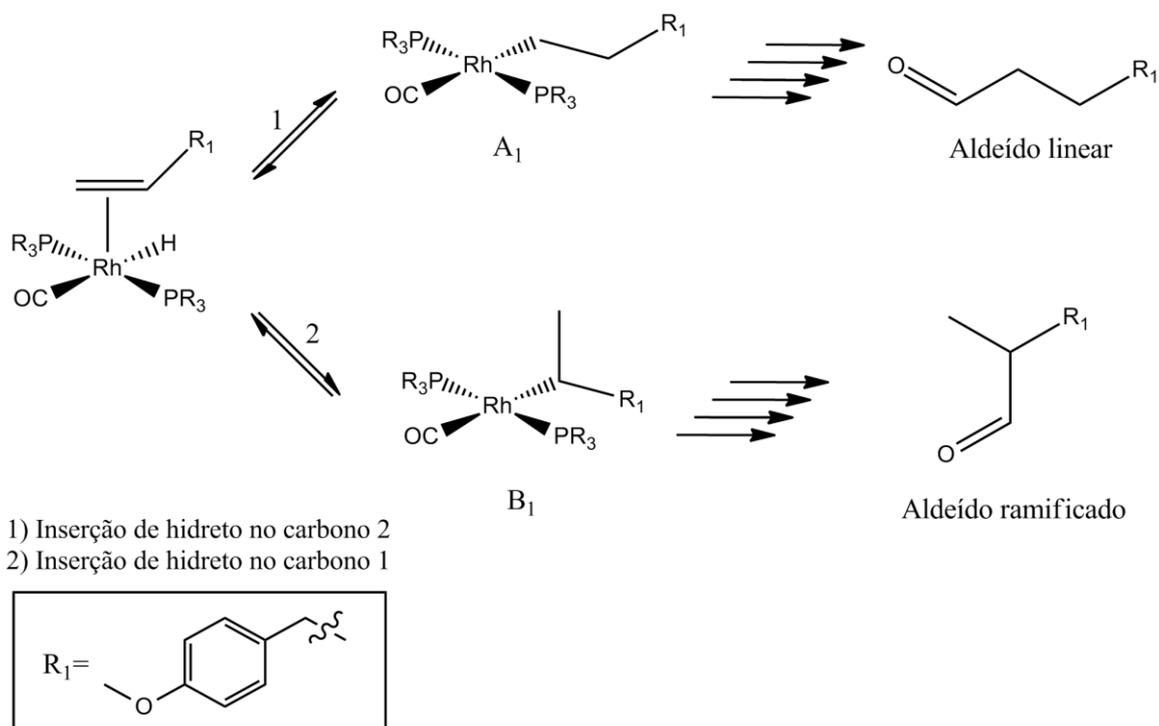
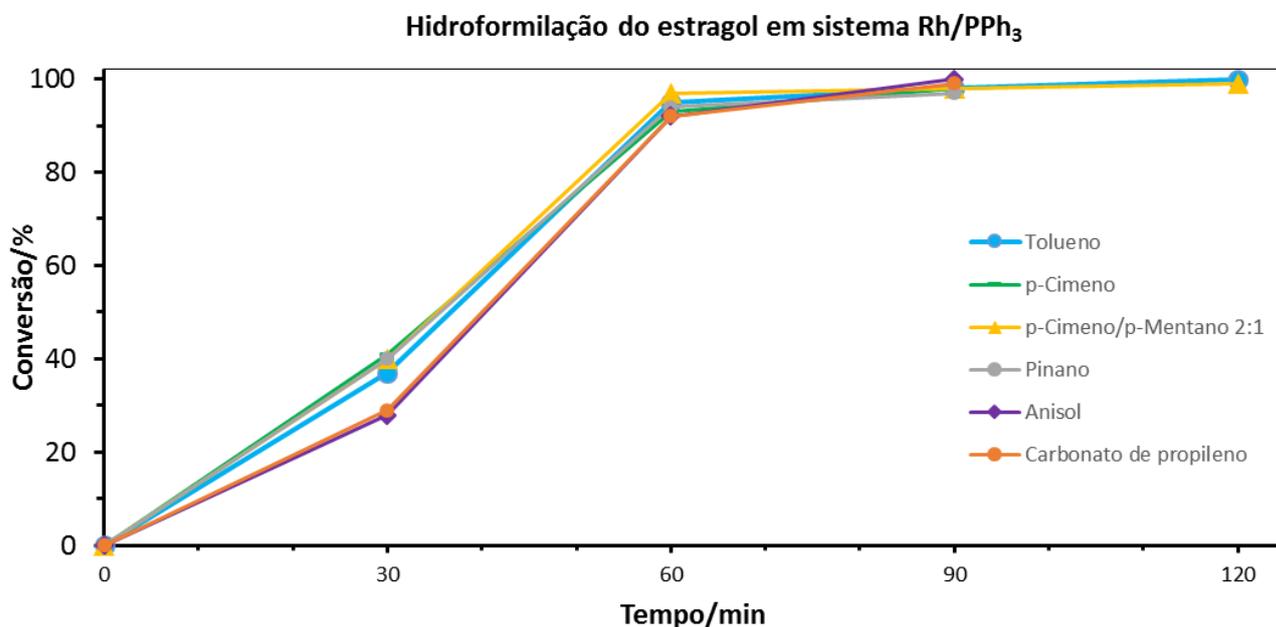


Figura 24 - Esquema de inserção de hidreto para formação dos aldeídos



Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), $[Rh(\mu-OMe)(1,5-cod)]_2$ – 0,25 mM (5 μ mol), ligante – PPh₃ (P/Rh = 10), 40 atm (CO/H₂ = 1/1), 80 °C, solvente – 20 mL.

Figura 25 – Curvas cinéticas da hidroformilação do estragol em sistema Rh/PPh₃

A partir da análise das curvas cinéticas apresentadas na Figura 25, percebe-se que para o sistema Rh/PPh₃ não houve variação significativa na conversão ao final da

reação em diferentes solventes, obtendo-se quase 100% do substrato convertido. Até 30 minutos de reação, de forma geral, tem-se uma menor taxa de reação devido ao período de indução, após esse tempo os sistema têm um aumento na cinética. Tomando-se o tolueno (**Exp. 1, Tabela 5**) como referência tem-se que o *p*-cimeno (**Exp. 2, Tabela 5**) teve uma atividade semelhante, efeito já observado por Delolo e colaboradores (DELOLO; DOS SANTOS; GUSEVSKAYA, 2019). O pinano (**Exp. 4, Tabela 5**) teve um comportamento muito próximo ao *p*-cimeno (**Exp. 2, Tabela 5**) durante todo tempo de reação, é possível observar pela sobreposição das duas curvas cinéticas, assim como o *p*-cimeno/*p*-mentano (**Exp. 3, Tabela 5**). Tanto o pinano quanto a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano tiveram um desempenho semelhante ao tolueno (**Exp. 1, Tabela 5**), comumente utilizado para reações de hidroformilação e de origem petroquímica. Quando utilizado o anisol (**Exp. 5, Tabela 5**) e o carbonato de propileno (**Exp. 6, Tabela 5**) como solventes a reação teve uma taxa de reação menor até 30 min de reação, mas após cerca de 30% de conversão, a taxa de reação foi muito próxima dos demais. Ambos os solventes tem átomos de oxigênio que podem se coordenar ao centro metálico e alterar a atividade do catalisador. Os solventes, quando coordenantes, podem competir com substrato em alguma parte do ciclo catalítico, podendo causar ativação ou desativação do catalisador e até mesmo influenciar na seletividade ou estabilidade (DYSON; JESSOP, 2016; VARGHESE; MUSHRIF, 2019).

4.3.3 Efeito do solvente: sistema Rh/TBPP

As reações utilizando TBPP, mostrado na Figura 26, foram realizadas em temperaturas de 60 °C, diferente das reações com PPh₃ (80 °C), pois a 80 °C a reação fica muito rápida (97% de conversão em 30 minutos em tolueno), tornando difícil a comparação dos solventes. Para que fosse possível realizar um melhor acompanhamento cinético optou-se então pela redução da temperatura.

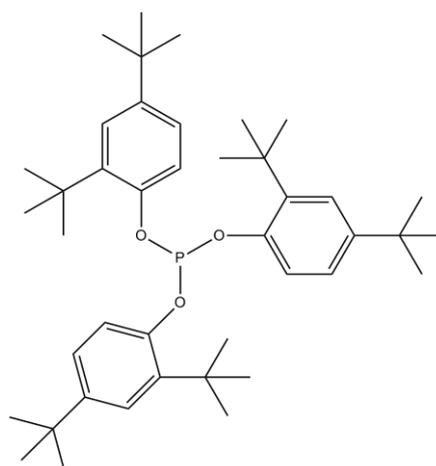


Figura 26 - Tris(2,4-di-^tbutilfenil)fosfito (TBPP)

Tabela 6 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP: efeito do solvente^a

Experimento	Solvente	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%) ^b	
			Ramificado	Linear
1	Tolueno	98	46	54
2	<i>p</i> -Cimeno	99	41	59
3	<i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -mentano 2:1	91	41	59
4	Pinano ^c	97	41	59
5	Anisol	99	44	56
6	Carbonato de propileno	95	40	60

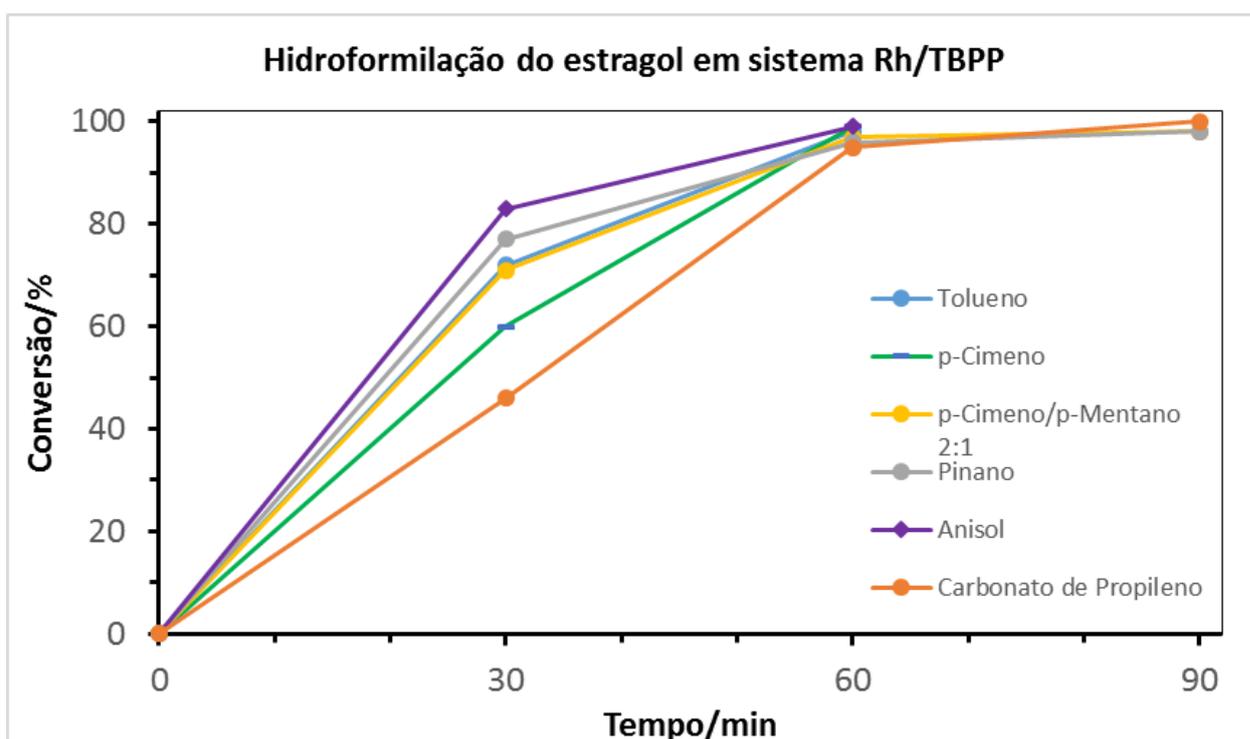
^a Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), [Rh(μ-OMe)(1,5-cod)]₂ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – tris(2,4-di-^tbutilfenil)fosfito (P/Rh = 10), 40 atm (CO/H₂ = 1/1), 60 °C, 2 h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseada na conversão do substrato em relação ao padrão interno (*p*-xileno - 4 μmol);

^b Porcentagem de isômeros e substâncias hidrogenadas ≤ 1%.

^c Composição: pinano 97%, *p*-cimeno 3%.

Diferentemente das reações com Rh/PPh₃, os experimentos realizados com TBPP apresentaram ligeiras variações na conversão e distribuição de produtos em diferentes solventes. Utilizando tolueno (**Exp. 1, Tabela 6**) obteve-se conversão de 98% e formação de 46% de aldeído ramificado e 54% para aldeído linear. Para o *p*-cimeno (**Exp. 2, Tabela 6**) houve uma conversão próxima ao tolueno (99%), mas houve uma diminuição na quantidade de aldeído ramificado que passou para 41%, e aumento para aldeído linear (59%). Em sequência, a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano (**Exp. 3, Tabela 6**) obteve a menor conversão dentre os demais com 91%, apesar disso a distribuição de produtos foi idêntica à reação com *p*-cimeno. Quando o pinano foi utilizado como solvente (**Exp. 4, Tabela 6**) obteve conversão próxima à obtida em

tolueno e, assim como o experimento anterior, a distribuição de produtos foi igual à reação em *p*-cimeno. Para o anisol (**Exp. 5, Tabela 6**) observou-se conversão igual a 99% e a distribuição de produtos foi bem próxima ao tolueno, sendo 44% para aldeído ramificado e 56% para aldeído linear. Por fim, na reação utilizando carbonato de propileno (**Exp. 6, Tabela 6**) obteve-se 95% de conversão e como distribuição de produtos 40% para aldeído ramificado e 60% para aldeído linear.



Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), $[Rh(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})_2]$ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito (P/Rh = 10), 40 atm ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), 60 °C, solvente – 20 mL.

Figura 27 – Curvas cinéticas da hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP

Verifica-se uma maior atividade utilizando o TBPP ($\theta = 175^\circ$) quando comparada à reações utilizando PPh_3 ($\theta = 145^\circ$), que é justificada devido ao seu maior ângulo de cone, permitindo que apenas um ligante se coordene ao centro metálico, além disso, fosfitos são ligantes com boa capacidade π -aceptora, enfraquecendo a ligação C-Rh fazendo com que o ligante CO se dissocie do complexo $[RhH(\text{CO})_3\text{L}]$ tornando a coordenação da olefina mais favorável, como mostrado na Figura 28 (CROUS et al., 2005; FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012).

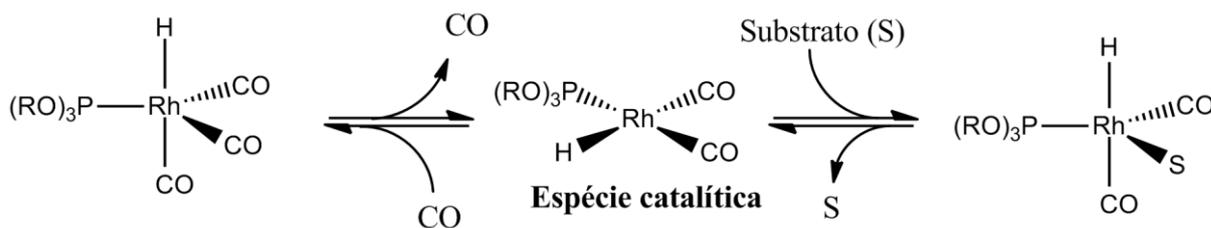
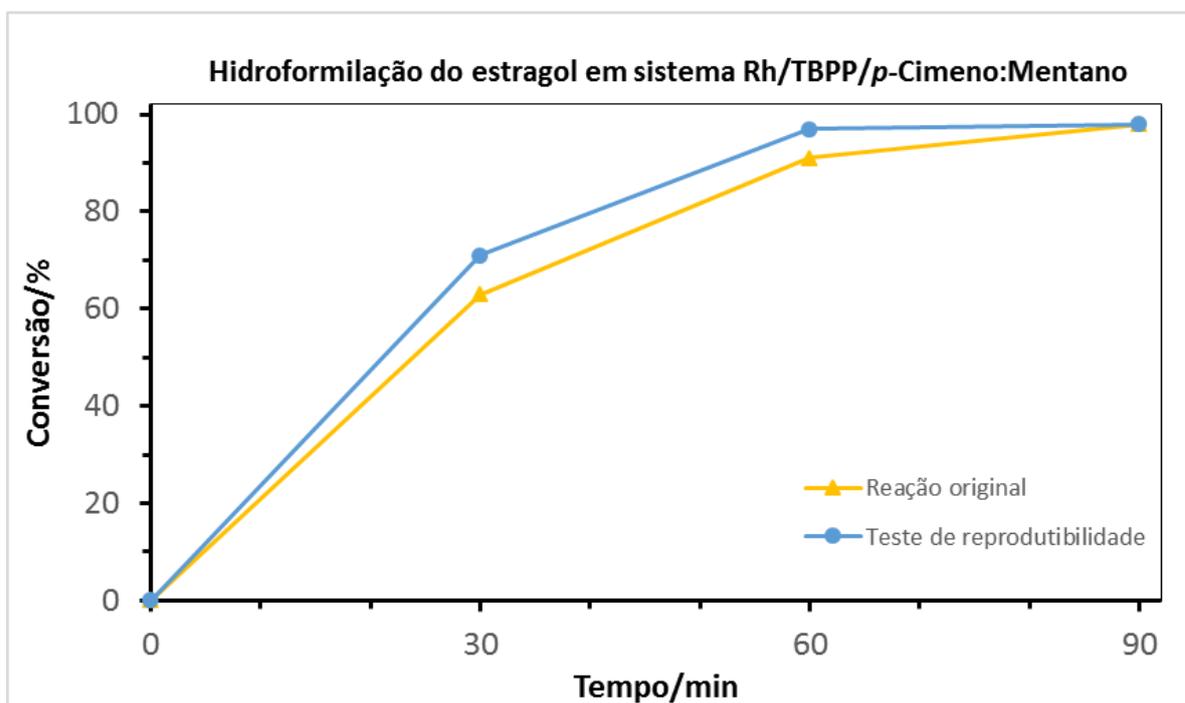


Figura 28 - Efeito do fosfito para formação da espécie catalítica

O elevado ângulo de cone também evita reações de isomerização, uma vez que a limitação de espaço causada pelo fosfito suprime a β -eliminação do hidrogênio, etapa envolvida na formação de isômeros de alcenos.

Por meio das curvas cinéticas apresentadas na Figura 27 e utilizando o mesmo raciocínio aplicado para a discussão do sistema Rh/ PPh_3 , o tolueno (**Exp. 1, Tabela 6**) será utilizado como referência. Diferentemente do sistema Rh/ PPh_3 , a reação com o *p*-cimeno (**Exp. 2, Tabela 6**) teve uma atividade consideravelmente menor. O pinano e *p*-cimeno/*p*-mentano (**Exp. 3 e 4, Tabela 6**) tiveram um desempenho paralelo aos sistemas contendo PPh_3 : as atividades foram próximas ao tolueno, sendo que com pinano a atividade foi ligeiramente maior. O anisol (**Exp. 5, Tabela 6**) teve um comportamento distinto, apresentando a maior atividade dentre todos os solventes. Finalmente, o carbonato de propileno (**Exp. 6, Tabela 6**) se manteve como o solvente no qual o catalisador chegou à menor atividade. A variação do desempenho dos solventes para sistemas catalíticos distintos não é surpreendente levando-se em conta a variedade de influências que o solvente exerce (DYSON; JESSOP, 2016). Para se ter certeza que as diferenças observadas não foram devidas a variações incontroladas, foi feito um experimento de reprodutibilidade e os resultados se encontram na Figura 29. Pode-se notar que os experimentos foram reprodutíveis dentro de uma faixa de 5%.



Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), $[Rh(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})_2]$ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – tris(2,4-di-^tbutilfenil)fosfito (P/Rh = 10), 40 atm ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), 60 °C, solvente: *p*-Cimeno;*p*-Mentano – 20 mL.

Figura 29 - Curvas cinéticas de reprodutibilidade da hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP

4.3.4 Efeito do solvente: sistema Rh/Xantphos

Para as reações a seguir, foi utilizado como ligante ancilar a Xantphos, uma difosfina, mostrada na Figura 30.

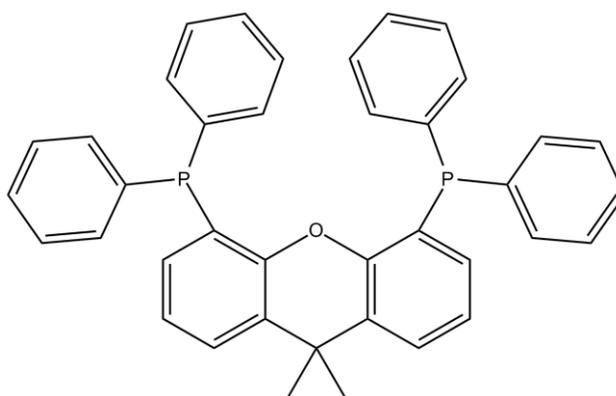


Figura 30 - 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos)

Tabela 7 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/Xantphos: efeito do solvente^a

Experimento	Solvente	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%) ^b	
			Ramificado	Linear
1	Tolueno	88	4	96
2	<i>p</i> -cimeno	85	3	97
3	<i>p</i> -Cimeno/ <i>p</i> -mentano 2:1	92	4	96
4	Pinano ^c	93	5	95
5	Anisol	76	7	93
6	Carbonato de propileno	90	4	96

^a Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), [Rh(μ-OMe)(1,5-cod)]₂ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – Xantphos (P/Rh = 10), 40 atm (CO/H₂ = 1/1), 80 °C, 24 h, solvente – 20 mL. Conversão e rendimento foram calculados baseada na conversão do substrato em relação ao padrão interno (*p*-xileno - 4 μmol);

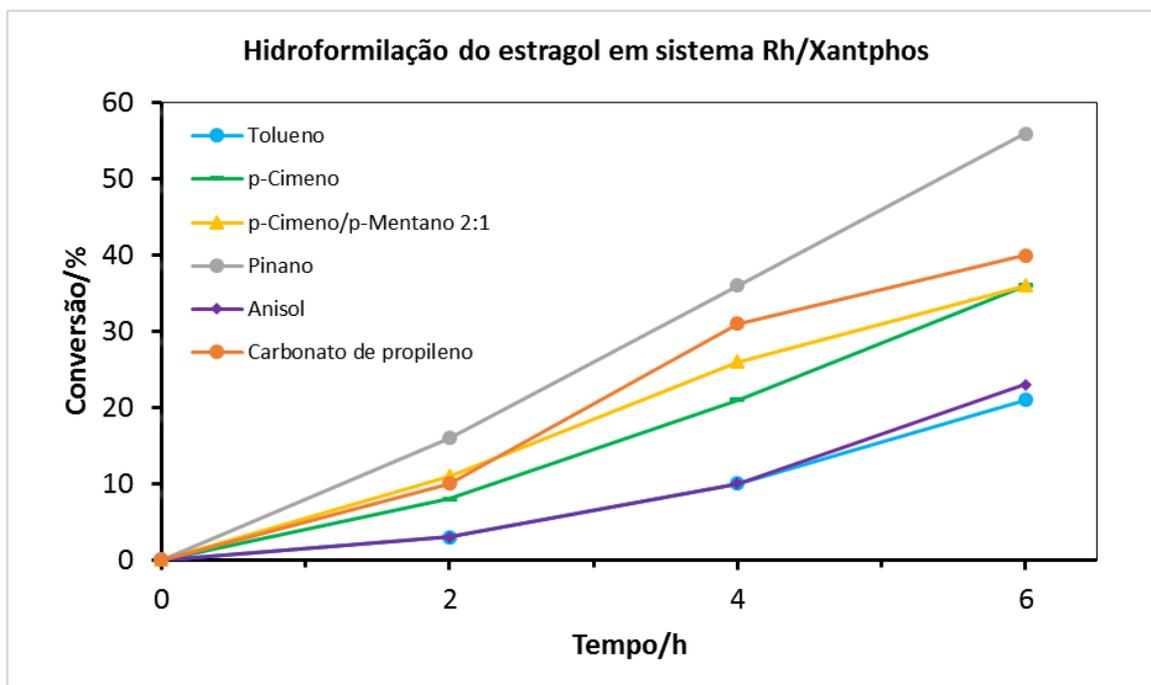
^b Porcentagem de isômeros e substâncias hidrogenadas ≤ 1%;

^c Composição: Pinano 97%,*p*-cimeno 3%

De uma forma geral, a distribuição de produtos não foi alterada significativamente com a variação dos solventes. A maior diferença foi observada para o anisol (**Exp. 5, Tabela 7**), no qual o aldeído linear apresentou a menor porcentagem com 93%.

Na reação feita utilizando tolueno (**Exp. 1, Tabela 7**) obteve-se conversão de 88% e em *p*-cimeno (**Exp. 2, Tabela 7**) de 85%, apresentando conversões bem próximas entre eles, possivelmente por sua semelhança estrutural. Com a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano e o pinano (**Exp. 3 e 4, Tabela 7**) como solventes, conversões de 92% e 93%, respectivamente em 24 h de reação. No teste do anisol (**Exp. 5, Tabela 7**) a conversão em 24h foi consideravelmente inferior aos outros solventes, efeito não observado nos sistemas discutidos anteriormente. A presença de peróxidos pode ter oxidado o ligante e afetado a conversão e distribuição dos produtos para este solvente. Os peróxidos são provenientes da oxidação do estragol promovida pelo ar atmosférico ao longo do tempo. O carbonato de propileno (**Exp. 5, Tabela 7**) proporcionou conversão próxima aos solventes mais apolares, apesar de ser um ligante com capacidade coordenante a sua interação com o centro metálico pode ter sido limitada pelo volume do Xantphos, uma vez que este estava em alta concentração. Diferentemente das reações utilizando a PPh₃ e TBPP as reações com Xantphos não apresentaram conversões quantitativas mesmo em 24h de reação. A espécie catalítica é gerada *in situ*, o Xantphos possui maior afinidade pelo centro metálico, se

comparado ao substrato, devido ao efeito quelato e à retrodoação. Em conversões mais altas, a concentração do substrato é menor e a probabilidade de se coordenar reduz ainda mais, justificando menores conversões quando comparado aos dois outros sistemas de ligantes.



Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), $[Rh(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})]_2$ – 0,25 mM (5 μ mol), ligante – Xantphos (P/Rh = 10), 40 atm (CO/H₂ = 1/1), 80 °C, solvente – 20 mL.

Figura 31 – Curvas cinéticas da hidroformilação do estragol em sistema Rh/Xantphos

Na Figura 31, podem ser observadas as curvas cinéticas e comparado o desempenho dos solventes em baixas conversões. Para maior clareza, o tempo de 24 h foi omitido da Figura, cujos resultados estão, entretanto, apresentados na Tabela 7.

O tolueno (**Exp. 1, Tabela 7**) teve um longo período de indução e ligeiras variações das inclinações da curva entre as alíquotas. O *p*-cimeno (**Exp. 2, Tabela 7**), apesar da conversão próxima ao tolueno, resultou em uma maior atividade para esse sistema catalítico. A mistura *p*-cimeno/*p*-mentano (**Exp. 3, Tabela 7**) resultou em uma atividade melhor se comparada ao *p*-cimeno puro, destacando que a presença do *p*-mentano na mistura favorece esse sistema. O pinano (**Exp. 4, Tabela 7**) apresentou a melhor atividade dentre todos os solventes, observando que a presença de compostos apolares neste sistema podem favorecer a atividade do catalisador.

Para o anisol (**Exp. 5, Tabela 7**) a atividade do sistema foi idêntica ao tolueno até 6 h. Por fim, o carbonato de propileno (**Exp. 6, Tabela 7**), surpreendentemente devido à sua polaridade e alta constante dielétrica, apresentou uma atividade relativamente alta, como já discutido nesse tópico é provável que o conflito entre ele e o Xantphos pela coordenação no metal pode ter limitado à modulação da atividade da espécie ativa.

4.3.5 Efeito do solvente: estudo comparativo

O presente estudo foi feito para evidenciar a performance dos solventes pinano e *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1 em relação ao tolueno nos sistemas catalíticos utilizando $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})_2]$ como precursor catalítico e, como ligantes ancilares de P(III), PPh_3 , TBPP e Xantphos. E também, o efeito dos ligantes na velocidade de reação.

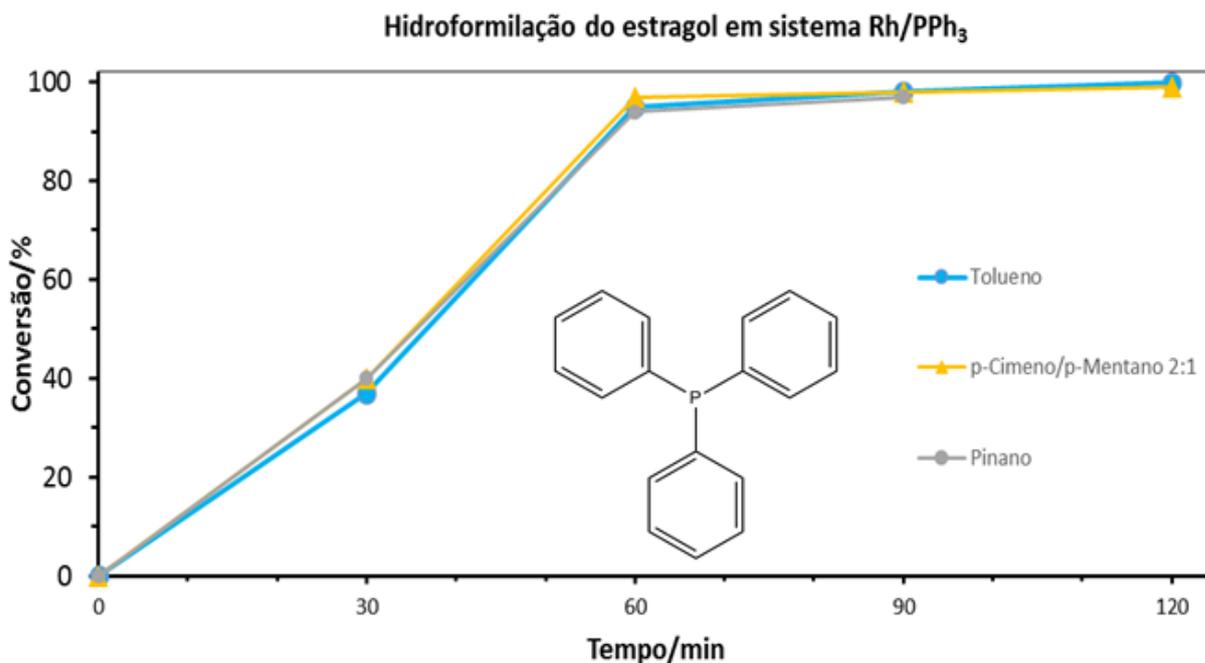
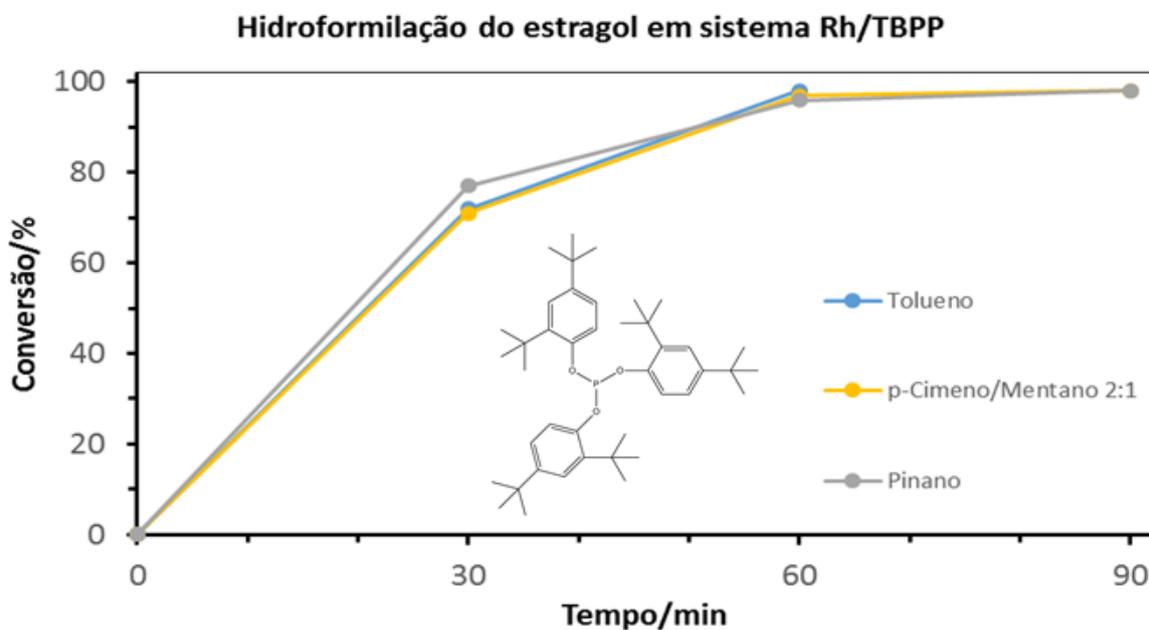
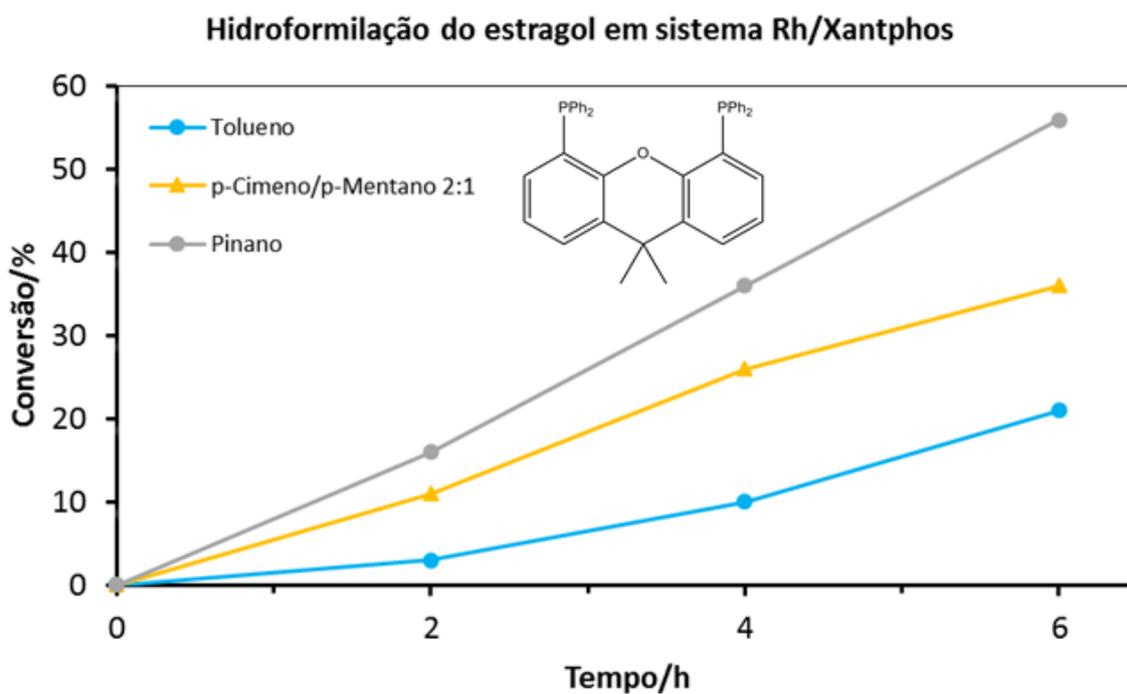


Figura 32 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/ PPh_3



Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), $[Rh(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})_2]$ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfita (P/Rh = 10), 40 atm ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), 60 °C, solvente – 20 mL.

Figura 33 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/TBPP



Condições reacionais: estragol – 0,40 M (8 mmol), $[Rh(\mu\text{-OMe})(1,5\text{-cod})_2]$ – 0,25 mM (5 μmol), ligante – Xantphos (P/Rh = 10), 40 atm ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$), 80 °C, solvente – 20 mL.

Figura 34 - Hidroformilação do estragol em sistema Rh/Xantphos

Percebe-se pela análise das curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34 a variação na velocidade da reação nos sistemas contendo diferentes ligantes. O sistema Rh/TBPP apresentou, em 30 minutos de reação, conversões acima de 70%, ao passo que o sistema contendo PPh_3 no mesmo tempo de reação obteve conversões iguais ou menores que 40%. O maior ângulo de cone (θ) do fosfito e sua melhor capacidade π -aceptora torna o sistema consideravelmente mais ativo, atingindo conversões maiores, se comparado à reação contendo a fosfina, até mesmo em uma temperatura de reação 20 °C menor.

Por outro lado, a reação feita utilizando Xantphos como ligante não obteve conversões acima de 40% até 4 h de reação. Por ser uma difosfina e possuir um ângulo de quelatação maior, a aproximação do substrato da espécie cataliticamente ativa é menos favorável, demandando um maior tempo de reação para atingir conversões maiores.

Observou-se também que, o sistema contendo pinano e a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1 apresentaram um desempenho semelhante ao do sistema contendo tolueno, solvente comumente utilizado para hidroformilação, quando utilizados PPh_3 e TBPP. Porém, quando utilizado Xantphos os dois solventes tornaram o sistema catalítico mais ativo quando comparado ao tolueno. Reforçando a vantagem de utilização do pinano e a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1.

5 CONCLUSÕES

O dipenteno e o óleo de terebintina são coprodutos da indústria de celulose produzidos em escala significativa, sendo utilizados como solventes em vários processos industriais. Entretanto, sua utilização como solventes em processos químicos é limitada por sua reatividade. A hidrogenação/desidroaromatização do dipenteno leva a uma mistura *p*-cimeno/*p*-mentano que não sofre do problema de reatividade dos alcenos por serem da classe dos hidrocarbonetos aromáticos e alcanos, respectivamente. O óleo de terebintina (mistura de alcenos) foi hidrogenado a pinano. Neste trabalho foram desenvolvidas metodologias simples para a conversão desses alcenos nos alcanos ou aromáticos correspondentes e a aplicação dos produtos como solventes na hidroformilação de olefinas foi estudada. Os resultados foram comparados com solventes comumente usados para esta reação.

No estudo da reação de desidroaromatização do limoneno e do dipenteno catalisadas por 5% Pd/C, na ausência de solventes foram avaliados parâmetros como pressão de hidrogênio, temperatura e tipo de reator: fechado de aço, sob pressão ou de vidro, aberto, sob atmosfera de argônio. As condições reacionais que apresentaram os melhores resultados foram 180°C na ausência de gás hidrogênio apresentando 71% de *p*-cimeno e 29% de *p*-mentano em reator fechado e 170°C para sistema aberto, observando-se a mesma distribuição de produtos. O último sistema é mais simples e apresenta vantagens técnicas. O dipenteno se mostrou uma boa alternativa ao limoneno puro, já que é um material mais barato e resulta em uma mistura muito semelhante à obtida na desidroaromatização do limoneno.

A hidrogenação do óleo de terebintina de grau técnico foi catalisada por 5% Pd/C em reator fechado foi estudada em condições brandas de temperatura (25°C) e pressão de 30 bar na ausência de solventes variando-se a massa de catalisador. Foi possível obter conversão completa do substrato em 2 h, resultando em uma mistura composta de 89% de *cis*-pinano, 8% de *trans*-pinano e 3% de *p*-cimeno. Nessas condições o catalisador pode ser reciclado sem perda significativa de atividade.

As reações de hidroformilação do estragol, propenilbenzeno obtido de fontes naturais, foram feitas utilizando [Rh(1,5-cod)(μ -OMe)]₂ como precursor catalítico e três

compostos representativos das classes de ligantes ancilares mais utilizados na hidroformilação com ródio, a saber: PPh₃, TBPP e Xantphos. Os solventes utilizados foram tolueno, *p*-cimeno e anisol utilizados como referência, carbonato de propileno, como opção sustentável comercial. Já a mistura *p*-cimeno/*p*-mentano 2:1 e pinano, provenientes das melhores condições das reações de desidroaromatização do dipenteno e hidrogenação do óleo de terebintina.

O desempenho comparativos dos solventes variou com os diferentes sistemas catalíticos estudados, o que não é surpreendente tendo em vista os múltiplos efeitos que o solvente desempenha. Apesar de não ter sido possível traçar uma correlação coerente entre o desempenho dos solventes, ficou claro que os novos sistemas de solventes aqui propostos, a saber mistura *p*-cimeno/*p*-mentano e pinano, mostraram desempenho superior ou comparável com solventes usualmente utilizados. Portanto esses novos solventes são alternativas renováveis, muito promissoras para a reação de hidroformilação que é de extremo interesse para a indústria química.

REFERÊNCIAS

ALDER, Catherine M.; HAYLER, John D.; HENDERSON, Richard K.; REDMAN, Anikó M.; SHUKLA, Lena; SHUSTER, Leanna E.; SNEDDON, Helen F. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. **Green Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3879–3890, 2016. DOI: 10.1039/c6gc00611f.

ALFONSI, Kim et al. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 31–36, 2008. DOI: 10.1039/b711717e.

ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010. DOI: 10.1039/b918763b.

AZAMBUJA, Wagner. **Óleos essenciais: O início de sua história no Brasil**. 2011. Disponível em: <https://www.oleosessenciais.org/oleos-essenciais-o-inicio-de-sua-historia-no-brasil/>. Acesso em: 26 nov. 2020.

BOOTH, Albert B. **Method of obtaining essentially pure estragole** 1994.

BÖRNER, Arminand; FRANKE, Robert (ORG.). **Hydroformylation: fundamentals, processes, and applications in organic synthesis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. DOI: 10.1002/9783527677931. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527677931>.

CHEN, Zhijie; CHEN, Junying; LI, Yingwei. Metal-organic-framework-based catalysts for hydrogenation reactions. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 7, p. 1108–1126, 2017. DOI: 10.1016/S1872-2067(17)62852-3. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62852-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62852-3).

CHIRIK, Paul J. Iron- and cobalt-catalyzed alkene hydrogenation: catalysis with both redox-active and strong field ligands. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 6, p. 1687–1695, 2015. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00134.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of Modern**

Catalysis and Kinetics. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

CONSTABLE, David J. C.; JIMENEZ-GONZALEZ, Conchita; HENDERSON, Richard K. Perspective on solvent use in the pharmaceutical industry. **Organic Process Research and Development**, v. 11, n. 1, p. 133–137, 2007. DOI: 10.1021/op060170h.

COPPEN, ..J.W.; HONE, G. A. **Gum naval stores: turpentine and rosin from pine pine resin.**

CORNILS, Boy; HERRMANN, Wolfgang A. **Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds.** v. 153 DOI: 10.1016/s0926-860x(97)80116-0.

CROUS, Renier; DATT, Michael; FOSTER, Douglas; BENNIE, Linette; STEENKAMP, Casper; HUYSER, Johan; KIRSTENCURRENT ADDRESS: DEPT CHEMIS, Leo; STEYL, Gideon; ROODT, Andreas. Rhodium hydride formation in the presence of a bulky monophosphite ligand: a spectroscopic and solid-state investigation. **Dalton Transactions**, v. 8, n. 6, p. 1108, 2005. DOI: 10.1039/b416917d. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b416917d>.

DE LAS HERAS, B.; HORTELANO, Sonsoles. Molecular basis of the anti-inflammatory effects of terpenoids. **Inflammation and Allergy - Drug Targets**, v. 8, n. 1, p. 28–39, 2009. DOI: 10.2174/187152809787582534.

DELOLO, Fábio G.; DOS SANTOS, Eduardo N.; GUSEVSKAYA, Elena V. Anisole: A further step to sustainable hydroformylation. **Green Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 1091–1098, 2019. DOI: 10.1039/c8gc03750g.

DIERKES, Peter; VAN LEEUWEN, Piet W. N. M. The bite angle makes the difference: a practical ligand parameter for diphosphine ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 10, p. 1519–1530, 1999. DOI: 10.1039/a807799a. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a807799a>.

DU, Junming; XU, Hualong; SHEN, Jiang; HUANG, Jingjing; SHEN, Wei; ZHAO, Dongyuan. Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over

M/SBA-15 (M = Al, Zn) catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 2, p. 186–193, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.08.030.

DUPONT, Jairton. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, p. 12–13, 2002. DOI: 10.1590/S0100-40422002000800003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000800003&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

DYSON, Paul J.; JESSOP, Philip G. Solvent effects in catalysis: Rational improvements of catalysts: Via manipulation of solvent interactions. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 10, p. 3302–3316, 2016. DOI: 10.1039/c5cy02197a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CY02197A>.

ERASTO, Paul; VILJOEN, Alvaro M. Limonene - A Review: Biosynthetic, Ecological and Pharmacological Relevance. v. 3, n. 7, p. 1193–1202, 2008.

ERTL, Gerhard; KNÖZINGER, Helmut; SCHÜTH, Ferdi; WEITKAMP, Jens. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. v. 2 DOI: 10.1002/9783527610044. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527610044>.

FRANKE, Robert; SELENT, Detlef; BÖRNER, Armin. Applied Hydroformylation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5675–5732, 2012. DOI: 10.1021/cr3001803. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr3001803>.

FREIXA, Zoraida; VAN LEEUWEN, Piet W. N. M. Bite angle effects in diphosphine metal catalysts: steric or electronic? **Dalton Trans.** n. 10, p. 1890–1901, 2003. DOI: 10.1039/B300322C. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B300322C>.

FREY, Guido D. 75 Years of oxo synthesis - The success story of a discovery at the OXEA Site Ruhrchemie. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 754, p. 5–7, 2014. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.12.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.023>.

GADGE, S. T.; BHANAGE, B. M. **Selection of Reaction Media**. Elsevier

Inc., 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-801457-8.00006-9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00006-9>.

GANI, Rafiqul; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, Concepción; CONSTABLE, David J. C. Method for selection of solvents for promotion of organic reactions. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, n. 7, p. 1661–1676, 2005. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2005.02.021.

GIORDANO, G.; CRABTREE, R. H.; HEINTZ, R. M.; FORSTER, D.; MORRIS, D. E. Di- μ -Chloro-Bis(η 4 -1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium(I). *In: Inorganic Syntheses*. v. 28p. 88–90. DOI: 10.1002/9780470132593.ch22. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470132593.ch22>.

GUAL, Aitor; GODARD, Cyril; CASTILLÓN, Sergio; CLAVER, Carmen. Highlights of the Rh-catalysed asymmetric hydroformylation of alkenes using phosphorus donor ligands. **Tetrahedron Asymmetry**, v. 21, n. 9–10, p. 1135–1146, 2010. DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.05.037. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.05.037>.

IUPAC. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009. DOI: 10.1351/goldbook. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org>.

LYCOURGHOTIS, Sotiris; MAKAROUNI, Dimitra; KORDOULI, Eleana; BOURIKAS, Kyriakos; KORDULIS, Christos; DOURTOGLOU, Vassilis. Activation of natural mordenite by various acids: Characterization and evaluation in the transformation of limonene into p-cymene. **Molecular Catalysis**, v. 450, n. December 2017, p. 95–103, 2018. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.03.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.013>.

MA, Shuqi; GUO, Xiaoguang; ZHAO, Lingxiao; SCOTT, Susannah; BAO, Xinhe. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 1–20, 2013. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60001-7](http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60001-7).

MARTÍN-LUENGO, M. A.; YATES, M.; MARTÍNEZ DOMINGO, M. J.; CASAL, B.; IGLESIAS, M.; ESTEBAN, M.; RUIZ-HITZKY, E. Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, n. 3–4, p. 218–224, 2008. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.12.003.

PINTO-ZEVALLOS, Delia M.; MARTINS, Camila B. C.; PELLEGRINO, Ana C.; ZARBIN, Paulo H. G. Compostos orgânicos voláteis na defesa induzida das plantas contra insetos herbívoros. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1395–1405, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013000900021.

POLIAKOFF, Martyn; LICENCE, Pete. Sustainable technology: Green chemistry. **Nature**, v. 450, n. 7171, p. 810–812, 2007. DOI: 10.1038/450810a.

PONTE, Edson L.; SOUSA, Paloma L.; ROCHA, Maria V. A. P.; SOARES, Pedro M. G.; COELHO-DE-SOUZA, Andreлина N.; LEAL-CARDOSO, José H.; ASSREUY, Ana M. S. Comparative study of the anti-edematogenic effects of anethole and estragole. **Pharmacological Reports**, v. 64, n. 4, p. 984–990, 2012. DOI: 10.1016/S1734-1140(12)70895-2.

POSPECH, Jola; FLEISCHER, Ivana; FRANKE, Robert; BUCHHOLZ, Stefan; BELLER, Matthias. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 10, p. 2852–2872, 2013. DOI: 10.1002/anie.201208330.

SELL, Charles S. **A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry**. The Royal Society of Chemistry, 2003. DOI: 10.1039/9781847550019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/9781847550019>.

SHARMA, Sumeet K.; JASRA, Raksh V. Aqueous phase catalytic hydroformylation reactions of alkenes. **Catalysis Today**, v. 247, p. 70–81, 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.059. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.059>.

SILVA, Valber D.; DOS SANTOS, E. N.; GUSEVSKAYA, Elena V.; ROCHA, Willian R. On the origin of diastereofacial selectivity in the interaction of β -pinene with rhodium carbonyl: A density functional study. **Journal of Molecular Structure:**

THEOCHEM, v. 816, n. 1–3, p. 109–117, 2007. DOI: 10.1016/j.theochem.2007.04.005.

SOLOMONS, T. W. Graham.; FRYHLE, Craig B. **Organic Chemistry**. v. 1

SURBURG, Horst; PANTEN, Johannes. **Individual Fragrance and Flavor Materials**. Nova York: VCH publisher, 2016. DOI: 10.1002/9783527693153.ch2.

SWIFT, Karl A. D. Catalytic transformations of the major terpene feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1–4, p. 143–155, 2004. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000013549.60930.da.

TANZI, Celine Dejoye; VIAN, Maryline Abert; GINIES, Christian; ELMAATAOUI, Mohamed; CHEMAT, Farid. Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. **Molecules**, v. 17, n. 7, p. 8196–8205, 2012. DOI: 10.3390/molecules17078196.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000. DOI: 10.1002/14356007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/14356007>.

USON, R.; ORO, L. A.; CABEZA, J. A.; BRYNDZA, H. E.; STEPPO, M. P. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). **Inorganic Syntheses**, v. 23, p. 126–130, 1985. DOI: 10.1002/9780470132548.ch25. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470132548.ch25>.

VARGHESE, Jithin John; MUSHRIF, Samir H. Origins of complex solvent effects on chemical reactivity and computational tools to investigate them: A review. **Reaction Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 2, p. 165–206, 2019. DOI: 10.1039/c8re00226f.

YILMAZOĞLU, Emre; AKGÜN, Mesut. p-Cymene production from orange peel oil using some metal catalyst in supercritical alcohols. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 131, n. 127, p. 37–46, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.08.015.

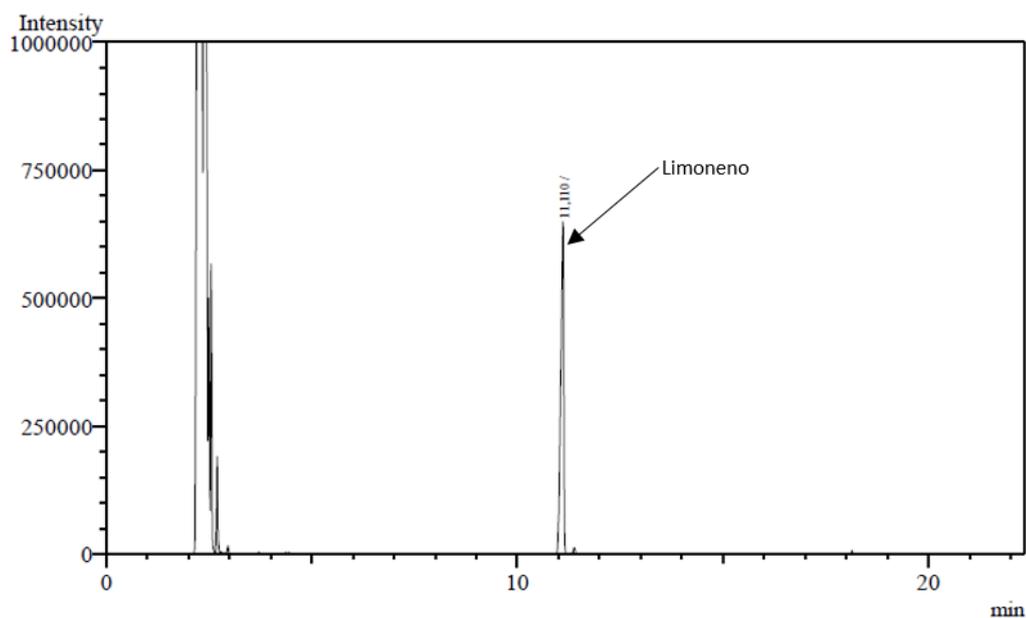
ZHAO, Chen; GAN, Weijia; FAN, Xiaobing; CAI, Zhipeng; DYSON, Paul J.; KOU, Yuan. Aqueous-phase biphasic dehydroaromatization of bio-derived limonene

into p-cymene by soluble Pd nanocluster catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 244–250, 2008. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.01.003.

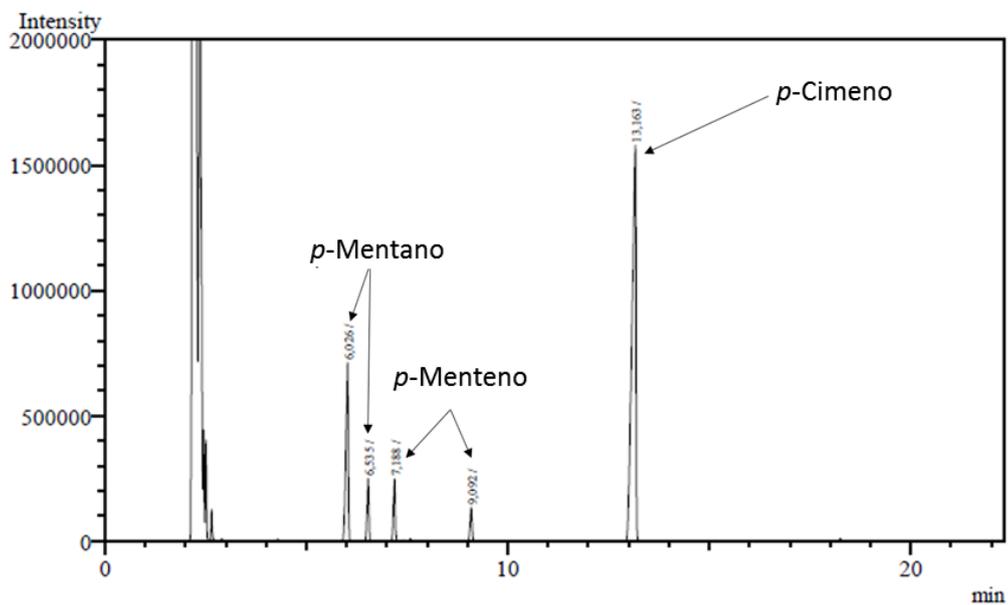
ANEXO A – CROMATOGRAMAS

Desidroaromatização/hidrogenação do limoneno

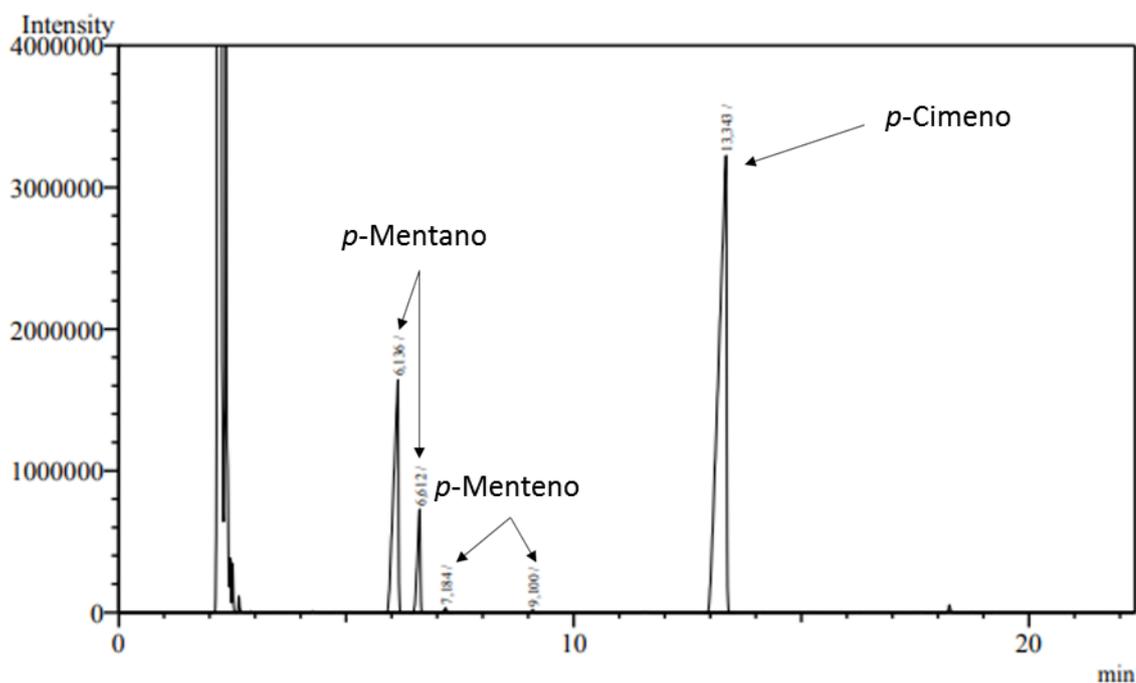
1. R-(+)-Limoneno



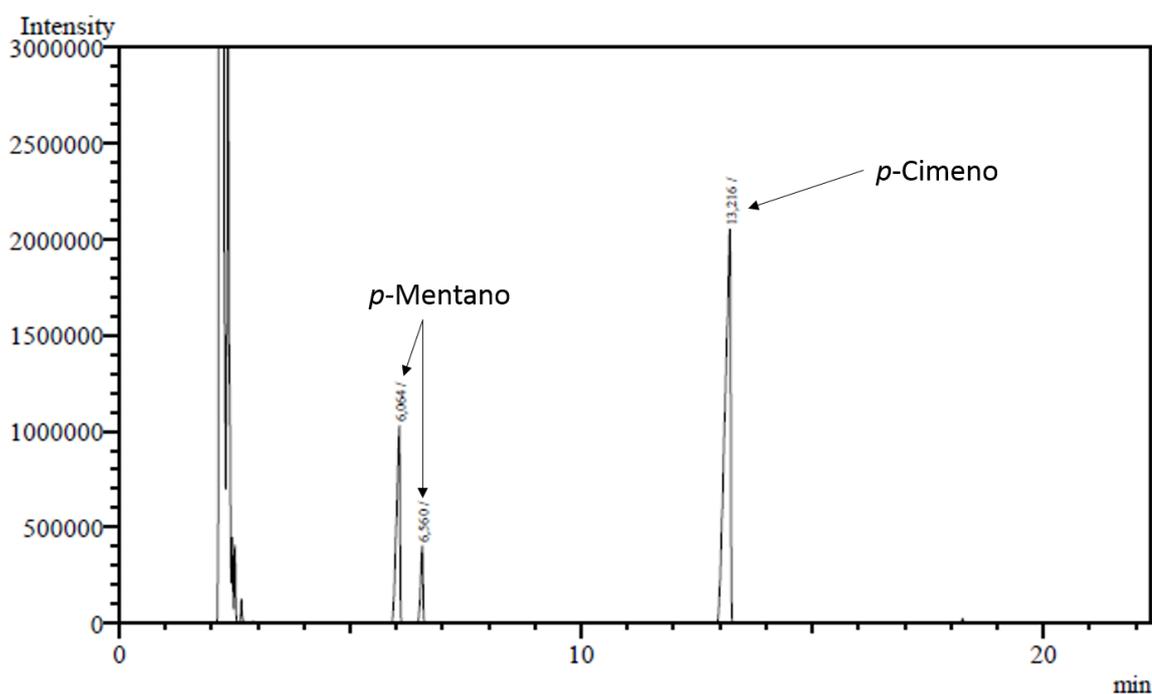
2. Alíquota no tempo 1 h da hidrogenação/desidroaromatização do dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte:



3. Alíquota no tempo 2 h da hidrogenação/desidroaromatização do dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte:

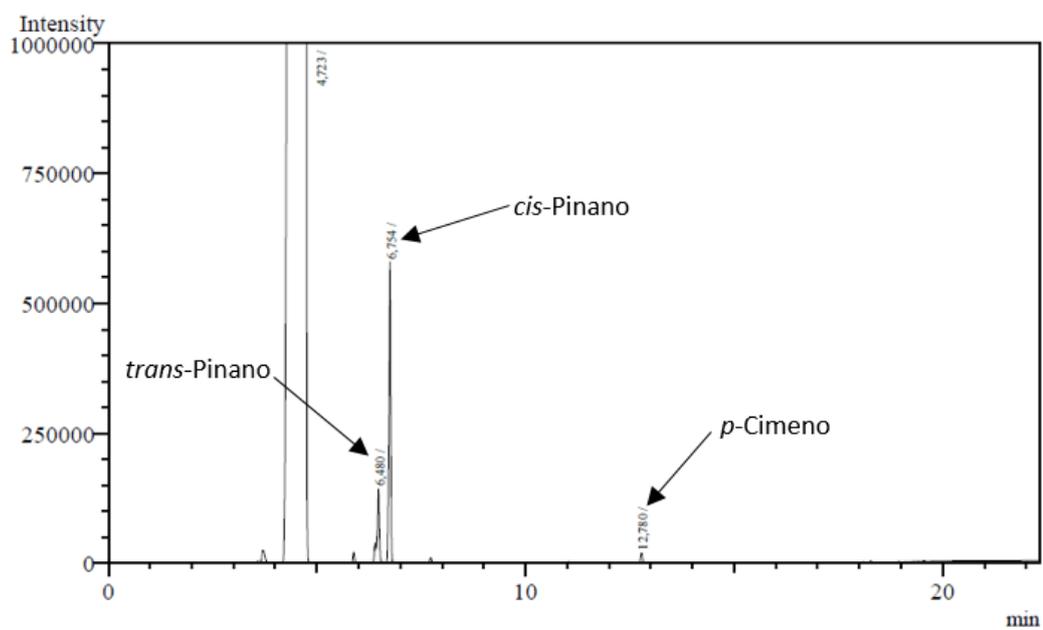


4. Alíquota no tempo 3 h da hidrogenação/desidroaromatização do dipenteno sob refluxo em atmosfera inerte:



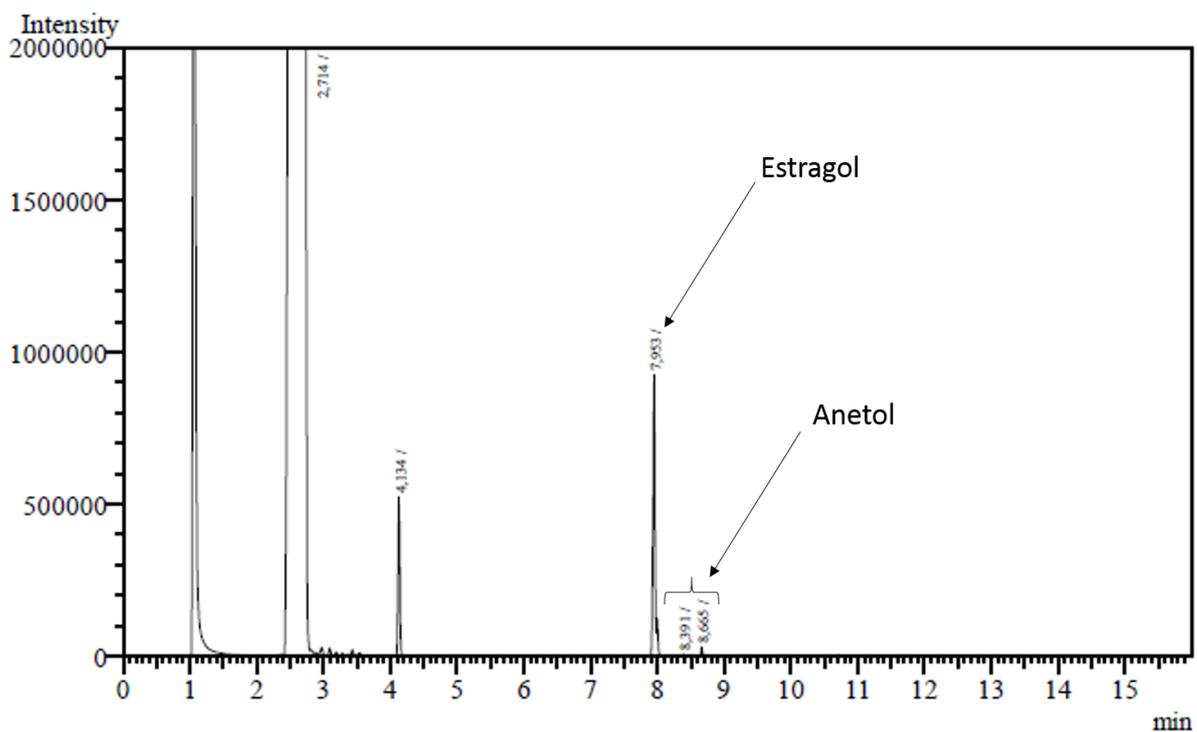
Hidrogenação da terebintina

1. Óleo de terebintina hidrogenado

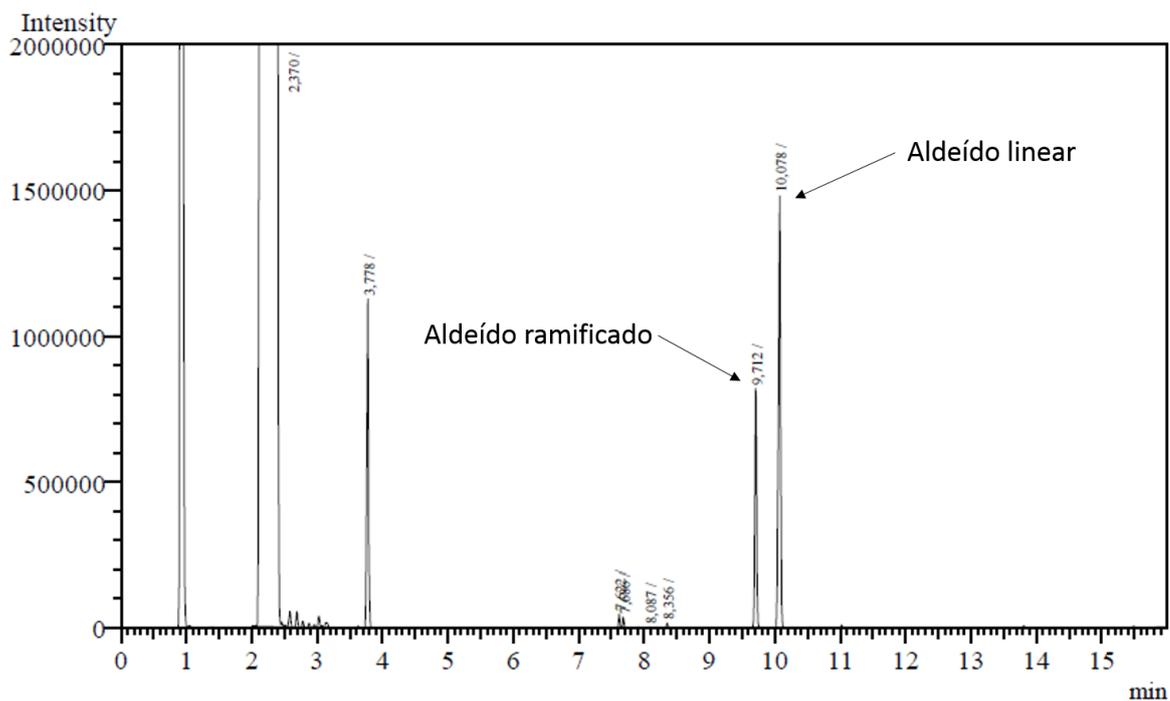


Hidroformilação do estragol

1. Alíquota no tempo 0 h da hidroformilação do estragol:



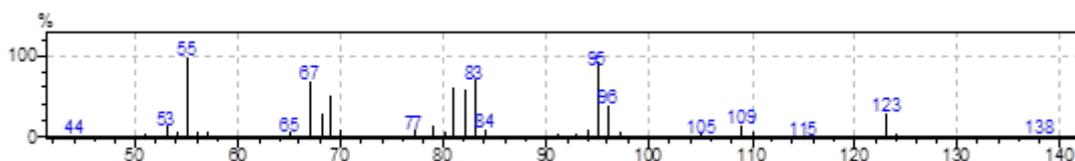
2. Alíquota no tempo 2 h da hidroformilação do estragol:



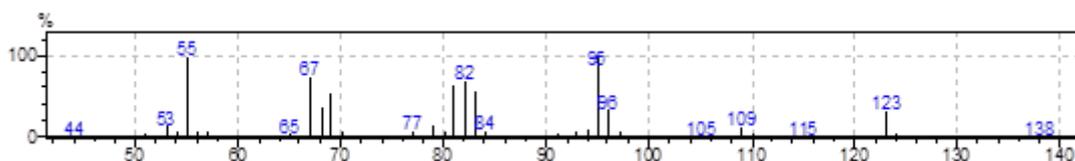
ANEXO B – ESPECTROS DE MASSAS

Hidrogenação do óleo de terebintina

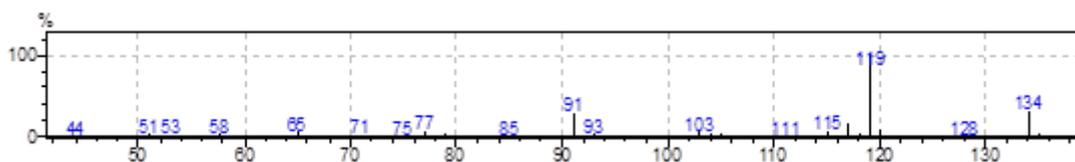
1. Óleo de terebintina hidrogenado



trans-pinano: EM (70 eV, IE): m/z (Intensidade relativa - %) 138 (1,5) [M⁺], 123 (31) [M⁺-CH₃], 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 (Intensidade relativa - %) 138 (0,8) [M⁺], 123 (32) [M⁺-CH₃], 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: EM (70 eV, IE): m/z (Intensidade relativa - %) 134 (32) [M⁺], 120 (10), 119 (100) [M⁺-CH₃], 117 (17), 91 (31) [M⁺-iProp]