Hidroformilação/acetalização do limoneno: uma rota para potenciais aditivos do óleo (bio)diesel

Rayssa L. V. Mota1, Fábio G. Delolo, Yasmin A. de Carvalho, Eduardo N. dos Santos, Elena V. Gusevskaya

1 Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

*E-mail: lrayssaloh@gmail.com*

Resumo/Abstract

RESUMO – Um dos grandes desafios diante do impacto ambiental e econômico é a substituição de derivados do petróleo por substâncias biorrenováveis. Atualmente, a indústria automobilística é altamente dependente dos produtos petroquímicos que apresentam um alto impacto ambiental. Neste trabalho foi estudado um processo tandem “one-pot” envolvendo as reações de hidroformilação e acetalização para a valorização do limoneno utilizando-se glicerol como reagente na etapa de acetalização do aldeído. Os produtos obtidos possuem potencial para aplicação como aditivos em diesel.

*Palavras-chave: ródio, glicerol, acetais, combustíveis.*

ABSTRACT - One of the major challenges in the face of environmental and economic impact is the replacement of petroleum derivatives with biorenewable substances. Currently, the automotive industry is highly dependent on petrochemical products that have a high environmental impact. In this work, a one-pot tandem process involving the reactions of hydroformylation and acetalization was studied for the valorization of limonene using glycerol as a reagent in the acetalization step. The products obtained have a potential for applications as additives in diesel.

*Keywords: rhodium, glycerol, acetals, fuel.*

## Introdução

A procura por alternativas biorrenováveis para a substituição dos produtos petroquímicos vem sendo palco de discussões tanto no âmbito acadêmico como no industrial. Setores, como por exemplo, automobilístico vem sendo incentivado a trocarem combustíveis derivados do petróleo por biocombustíveis. Além disso, para melhorar a qualidade dos combustíveis existentes, o uso principalmente de compostos biorrenováveis está sendo investigado para contornar o problema relacionado a poluição do ar (1). Visto que além do melhoramento da qualidade do combustível, estudos sugerem que acetais podem atuar como aditivo do óleo diesel, ajudando a reduzir a quantidade de fuligem e partículas emitidas durante o processo de combustão (2).

O processo tandem “one-pot” envolvendo as reações de hidroformilação e acetalização, catalisadas por complexos de ródio, pode ser utilizado na produção dos acetais de forma eficiente e sustentável. A reação de hidroformilação consiste na adição dos gases CO e H2 à um alqueno, formando respectivos aldeídos (3). Em seguida, ocorre a acetalização dos aldeídos na presença de um álcool (4).

Este trabalho tem como objetivo a valorização de substâncias de origem naturais, em particular o limoneno, para produção de potenciais aditivos do óleo (bio)diesel. Como álcool na etapa de acetalização será empregado o glicerol, um importante resíduo da produção do biodiesel.

## Experimental

Os testes catalíticos foram realizados em frascos de vidro com septo de borracha inseridos no interior de um reator de aço. Foi adicionada em um frasco de 4 mL uma solução contendo o catalisador Rh(acac)(CO)2, o ligante trifenilfosfina (PPh3), o glicerol (1 mmol), *p*-toluenossulfonato de piridina (PTTS 1-2 mol%), o limoneno (1 mmol), e o *p*-xileno (padrão interno, 1 mmol) sob atmosfera de argônio (volume totaal de aproximadamente 2 mL). O frasco foi fechado, sendo que no septo foi inserida uma agulha hipodérmica para permitir a troca de gases. A autoclave foi fechada e pressurizada com CO e H2, e colocada em um banho termostatizado, posteriormente foi ligada a agitação magnética. Ao final das 24 horas, o aquecimento foi desligado, a autoclave foi despressurizada, e a mistura foi analisada por cromatografia gasosa (CG) com uso de padrão interno. Os produtos da reação foram identificados por espectrometria de massas acoplada ao um cromatógrafo a gás (CG-MS).

## Resultados e Discussão

Nas reações de hidroformilação/acetalização do limoneno, observou-se a formação de dois acetais isoméricos **1** e **2**, resultantes de duas maneiras de interação do glicerol com aldeído: via hidroxilas terminais ou adjacentes (Figura 1). Além dos acetais, foi detectada a formação do álcool **3** (Figura 1)resultanteda ciclização intermolecular do aldeído proveniente da hidroformilação do limoneno descrita em trabalhos anteriores do grupo (5).

Avaliou-se a influência da temperatura e da quantidade de PPTS no desempenho do sistema catalítico com objetivo de maximizar a formação dos acetais. O PPTS foi utilizado como catalisador ácido para acelerar a etapa da acetalização do aldeído. Foi observado que aumentando a temperatura de 100 °C para 120 °C, a seletividade para a formação de acetais foi reduzida ligeiramente (de 64 para 58%; Tabela 1, exp. 4 *vs.* exp. 1). Por outro lado, a diminuição da temperatura de 100 até 80 oC favoreceu a formação do álcool **3** em detrimento dos acetais cuja seletividade diminuiu de 64 para 33% (Tabela 1, exp. 1 *vs.* exp. 2).



**Figura 1.** Hidroformilação/acetalização do limoneno usando glicerol.

A redução da quantidade de catalisador ácido PPTS a 100oC, não resultou numa mudança significativa na distribuição dos produtos (Tabela 1, exp. 1 *vs.* exp. 5). Entretanto, a diminuição na concentração do PPTS na reação a 120oC permitiu aumentar significativamente a seletividade para formação de acetais (Tabela 1, exp. 3 *vs.* exp. 4). A reação no exp. 4 resultou em 72% de acetais e apenas 28% de álcool **3**, enquanto no exp. 4, com a concentração do PPTS mais alta, as seletividades para acetais e álcool **3** foram 58 e 42%, respectivamente (Tabela 1). Assim, o uso de uma quantidade menor de catalisador ácido numa mesma temperatura contribui para prevenção da ciclização intermolecular do aldeído, viabilizando sua interação com glicerol para formar acetais.

**Tabela 1.** Hidroformilação/acetalização tandem do limonenoa

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Exp. | | PPTS | T | C |  | Seletividade (%) | |
|  | | (mol%) | (oC) | (%) |  | Acetais (**1**+**2**) | Álcool  **3** |
| 1 | | 2 | 100 | 97 |  | 64 | 36 |
| 2 | | 2 | 80 | 94 |  | 33 | 67 |
| 3 | | 1 | 120 | 99 |  | 72 | 28 |
| 4 | | 2 | 120 | 99 |  | 58 | 42 |
| 5 | | 1 | 100 | 98 |  | 65 | 35 |
|  | a Condições reacionais: limoneno (1 mmol), Rh(acac)(CO)2 (1 mol%), PPh3 (P/Rh =10), fase gasosa (CO/H2 = 1/1) 40 atm, PPTS (1-2 mol%), glicerol (1 mmol), tolueno (2 mL), tempo da reação 24 horas. | | | | | | | |

## Conclusões

O processo tandem “one-pot” de hidroformilação/acetalização do limoneno utilizando glicerol como reagente na etapa de acetalização foi desenvolvido. Os respectivos acetais **1** e **2**, obtidos com rendimento conjunto cerca de 70% nas condições optimizadas, são derivados de dois substratos bio-renováveis: limoneno e glicerol. A principal reação que concorre com acetalização do aldeído é a sua ciclização intermolecular também é catalisada PPTS. Esta reação está responsável pela formação do principal produto minoritário, o álcool **3**. Importante ressaltar, que tanto acetais **1** e **2** quanto o álcool **3** tem potencial de aplicação como aditivos em diesel melhorando suas características, portanto a mistura destes produtos pode ser utilizada diretamente sem a separação dos componentes individuais.

## Agradecimentos

Agradecimentos a ANP, CNPq, CAPES, FAPEMIG e INCT-Catálise.

## Referências

1. A. Behr, T. Seidensticker. *Chemistry of Renewables*, Springer, **2020**. P 35-43;
2. G. Centi, et al. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*. Wiley‐VCH Verlag GmbH & Co. Kga A. **2007**. p 19-255.
3. C. Claver, P.W. Leeuwen. *Klu. Acad. Pushiers*. **2000**. 147 – 187p.
4. A. Börner, et al. *Hydroformylation: Fundamentals, Processes and Application in Organic Synthesis*. Wiley‐VCH Verlag GmbH & Co. KgaA*,* ***2016****. p 290-305*
5. C.G. Vieira, M.C. De Freitas, E.N. Dos Santos, E. V. Gusevskaya. *ChemCatChem*, **2012**, 4: 795-801