Solventes sustentáveis na reação de hidroformilação

Ricardo G. Penido1, Rebecca B. Costa1\*, Fábio G. Delolo1, Elena V. Gusevskaya1, Eduardo N. dos Santos1

1Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, CEP: 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

\*Autor para correspondência: bicalhorebecca@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Reações de hidroformilação são realizadas no setor industrial para produzir aldeídos alifáticos utilizados na síntese de produtos de maior valor agregado. São preocupantes os impactos que os solventes convencionais utilizados nesses processos causam na saúde humana e no meio ambiente, motivando a pesquisa por formas alternativas de produção, seguindo os princípios da química verde e sustentável. Nesse trabalho foi investigada a influência que os solventes sustentáveis metóxiciclopentano, isosorbato de dimetila, CyreneTM e triacetina tem nas reações de hidroformilação do 1-octeno, estireno e álcool perílico catalisadas por um sistema baseado em Rh/PPh3. Foram analisadas as conversões, seletividades e velocidade das reações, tendo como referência os sistemas em tolueno e texanol. As reações do 1-octeno e estireno em triacetina apresentaram conversão acima de 97% e seletividade semelhante ao tolueno. Ainda no caso do 1-octeno e álcool perílico, o sistema em CyreneTM também apresentou resultados satisfatórios. O estudo sugere que os solventes verdes avaliados se mostraram como alternativas interessantes para a hidroformilação de 1-octeno, estireno e álcool perílico.

*Palavras-chave: solventes sustentáveis, terpenos, insumos renováveis.*

ABSTRACT – Hydroformylation is employed in the chemical industry to convert olefins into aliphatic aldehydes, which are used in commodity and fine chemicals sectors. Petrochemical solvents are widely used in this reaction and are known as an environmental concern and hazardous to human health, with reduction on their use being one of the aims of green and sustainable chemistry. Herein we studied the application of solvents considered more sustainable such as cyclopentyl methyl ether, dimethyl isosorbide, cyrene™, and triacetin in the hydroformylation of 1-octene, styrene, and perillyl alcohol in rhodium/PPh3 catalytic systems. Some parameters such as conversion, selectivities, and reaction rates were evaluated and compared with toluene and texanol reactions. The 1-octene and styrene reactions in triacetin results in conversions above 97% and selectivities similar to toluene reactions. In cyrene™, 1-octene and perillyl alcohol systems also results in satisfying. Therefore, the green solvents were proved to be an interesting alternative to be used in the hydroformylation of 1-octene, styrene, and perillyl alcohol.

*Keywords: sustainable solvents, terpenes; biorenewable feedstock.*

## Introdução

A hidroformilação de olefinas é uma das reações mais importantes para a produção de aldeídos alifáticos na indústria de *commodities* e química fina (1,2). Em 2014, mais de 10 milhões de toneladas métricas de aldeídos foram produzidos por meio desta transformação (1).

Estudos sugerem que apesar do elevado preço do ródio (Rh), ele é o metal mais ativo para catalisar a reação de hidroformilação (3). Nesse sentido, também já foi mostrado que os ligantes de fósforo apresentam maior sucesso no controle da regiosseletividade e influenciam na atividade do catalisador (4). Portanto, no setor industrial é comum o uso de precursores de Rh e fosfinas do tipo PR3 (R = *n*-C4H9, C6H5, etc.) (3,5).

O solvente exerce forte influência nas reações de hidroformilação. Ele pode afetar a quimiosseletividade, modificar a atividade do catalisador e interferir na recuperação do catalisador e na separação do produto (5,6). Além desses motivos, outros fatores também contribuem para que a escolha do solvente seja feita de forma cautelosa, como os riscos à saúde e a responsabilidade ambiental. Alguns solventes industriais utilizados em reações de hidroformilação apresentam riscos ambientais e toxicológicos associados a eles, como o benzeno e o tolueno, que são classificados no guia da GlaxoSmithKline® (GSK) como problemáticos (5,7). Esse guia leva em consideração a disposição de resíduos, os impactos ao meio ambiente, os impactos na saúde humana e a segurança relacionada ao seu uso (7).

Portanto, considerando que 28 milhões de toneladas de solventes são utilizados por ano em todo o mundo, é importante pensar em possíveis substituições (8). Para isso, podem ser aplicados os princípios da química verde e sustentável, pensando no uso de solventes que sejam inócuos e alterem minimamente os parâmetros reacionais ou, se possível, melhore-os combinando eficiência catalítica e sustentabilidade (9). Com base nisso, surgem alguns produtos já comerciais como possíveis alternativas de solventes. O metóxiciclopentano (CPME) é um éter derivado do petróleo, contudo, é considerado uma alternativa sustentável devido a baixa formação de peróxidos, que o torna interessante para substituir outros éteres utilizados em processos químicos (10). Ele pode ser produzido pela adição de metanol ao ciclopenteno ou pela metilação do ciclopentanol, utilizando sulfato de dimetila (10). Outra possível alternativa apontada pelos guias de solventes é o isosorbato de dimetila (DMI). Esse solvente é produzido pela reação entre o carbonato de dimetila, um produto que apresenta baixa toxicidade, e o D-sorbitol, fruto da hidrogenação da glicose (11,12). A diidrolevoglucosenona (cyreneTM) é um produto obtido a partir da celulose, seu processo de síntese não necessita de solvente e ocorre em temperatura ambiente possuindo uma baixa emissão gases do efeito estufa (13,14). O triacetato de glicerina (triacetina) é um éster derivado do glicerol fortemente recomendado pelos guias de sustentabilidade (7,15). Os acetatos de glicerina podem ser produzidos pela reação do glicerol com ácido acético ou anidrido acético ou pela transesterificação do acetato de metila (15).

Neste trabalho foi avaliada a influência dos solventes CPME, DMI, cyreneTM e triacetina nas reações de hidroformilação do 1-octeno, estireno e álcool perílico, em relação aos solventes modelos tolueno e texanol™. Foi realizada uma análise baseada nas conversões, seletividades e velocidades de reação, buscando obter resultados iguais ou superiores para os sistemas dos solventes sustentáveis em relação aos sistemas dos solventes convencionais.

## Experimental

*Observações gerais*

Em todos os sistemas foi utilizado o *p*-xileno (1,4-dimetilbenzeno para HPLC, ≥ 99%) como padrão interno sem tratamento prévio. [Rh(acac)(CO2)] ((acetilacetonato)dicarbonilródio (I), 99%) foi empregado como precursor catalítico. e PPh3 (trifenilfosfina, 99%), como ligante de fósforo. Com relação aos gases reagentes, foram utilizados o gás hidrogênio (hidrogênio comprimido 5.0, Air Products) e o monóxido de carbono (White Martins Praxair Inc.).

O 1-octeno (98%) e o estireno (99%) foram utilizados sem tratamento prévio. Já o álcool perílico (Sigma Aldrich) foi destilado a vácuo e armazenado sob atmosfera inerte. Todos os substratos foram obtidos da Sigma-Aldrich.

O tolueno (anidro, 99,8%) e o CPME (anidro, ≥99,9%) foram armazenados sob atmosfera inerte e utilizados sem tratamento prévio. O Texanol (mistura de isômeros, 99%), o cyreneTM, o DMI (≥99%) e a triacetina (99%) foram destilados a vácuo e armazenados sob atmosfera inerte. Todos os reagentes mencionados foram obtidos da Sigma-Aldrich.

*Testes catalíticos*

Os reagentes foram manipulados sob atmosfera inerte de argônio estabelecida por linha dupla de vácuo/argônio, por meio de uma caixa de luvas ou por vidrarias do tipo Schlenk. Assim, os componentes da reação armazenados na caixa de luvas eram os primeiros a serem transferidos para o Schlenk,. Em seguida, o Schlenk era retirado e colocado em linha dupla de vácuo/argônio e os demais reagentes líquidos que estavam fora da caixa de luvas eram adicionados.

Em um Schlenk, foi preparada uma solução contendo o substrato (8,0 mmol), o padrão interno: *p*-xileno (4 mmol; 490 µL) e o solvente (20 mL). Essa solução foi agitada a fim de que os reagentes solubilizassem. O precursor catalítico [Rh(acac)(CO2)] (10 µmol; 2,58 mg) e o ligante: PPh3 (100 µmol; 26,23 mg) foram transferidos para o reator contendo uma barra magnética, o qual foi fechado. O reator utilizado é uma autoclave de fabricação própria, feita de aço inox, com capacidade de 100 mL e contendo amostrador para coleta de alíquotas. Em seguida, esse reator foi colocado sob atmosfera inerte e, com o auxílio de uma seringa, a solução preparada no Schlenk foi transferida para o reator.

Na sequência, o reator foi pressurizado com o gás de síntese (H2/CO) em proporção igual a 1:1 (20-40 bar). A solução foi mantida sob agitação magnética (700 rpm) e aquecimento (80 ºC) constante. Para o acompanhamento da reação, foram retiradas alíquotas periódicas. Ao término do tempo, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e despressurizado dentro da capela. Devido às periculosidades associadas ao gás hidrogênio (H2) e ao monóxido de carbono (CO), os processos citados foram realizados seguindo o protocolo de segurança do grupo.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás (CG) *Shimadzu,* modelo GC-2010, equipado com coluna capilar apolar Rtx®-5MS e detector de chamas (FID).

## Resultados e Discussão

As reações de hidroformilação foram realizadas utilizando o [Rh(acac)(CO2)] como precursor catalítico e a PPh3 como ligante. O tolueno e o texanol™ foram utilizados como solventes de referência por apresentarem alta eficiência, baixo custo, e serem utilizados na indústria química (16). Os potenciais solventes comerciais sustentáveis que foram testados na hidroformilação de olefinas são: o CPME, o DMI, o cyreneTM, e o triacetato de glicerina (Figura 1).

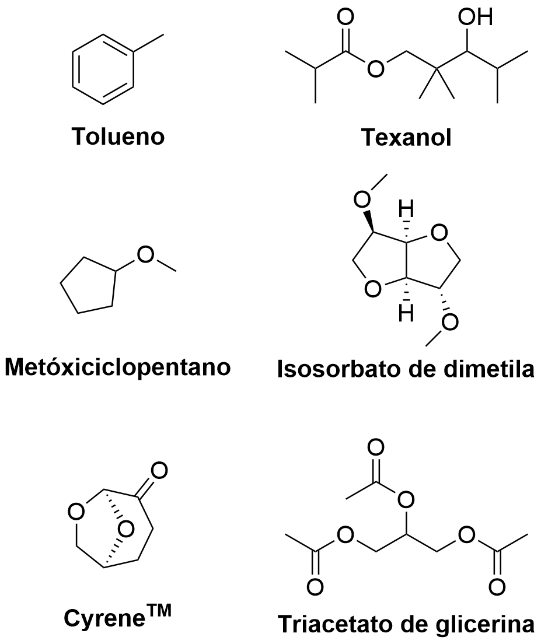


Figura . Estrutura dos solventes

*Hidroformilação do 1-octeno*

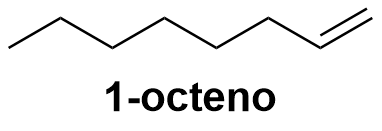
O 1-octeno (Figura 2) é comumente utilizado como substrato modelo para esta reação. Em condições de hidroformilação pode apresentar como produtos os aldeídos linear (AL) e ramificado (AR) e três isômeros do 1-octeno, provenientes do processo de isomerização da olefina, o qual é uma reação que compete com a hidroformilação.

Figura . 1-octeno.

Os resultados para a hidroformilação do 1-octeno são apresentados na Tabela 1.

O tolueno, bem como o texanol™ apresentaram maior seletividade para o AL em comparação ao AR, finalizando a reação em 64 e 25% de conversão, respectivamente. No decorrer da reação, foi observada a formação de isômeros do 1-octeno. Esses isômeros são olefinas internas e são menos susceptíveis a reação de hidroformilação. Por isso, ao longo do processo o equilíbrio da isomerização é deslocado para formação de isômero mais reativo, 1-octeno. Todos os sistemas utilizando os solventes sustentáveis apresentaram valores de conversão próximos aos dos solventes convencionais. Na reação em CPME, inicialmente, foram formados 9% de isômeros, porém eles logo foram convertidos em 1-octeno, apresentando no final uma melhor seletividade comparada às referências. Em DMI, a formação de isômeros foi altamente favorecida, contudo, em 2 h houve uma queda expressiva, sugerindo que, em um tempo maior de reação, todo substrato seria convertido nos aldeídos. O cyreneTM também conferiu uma melhor seletividade dos produtos ao comparar com as referências, formando apenas 3% de isômeros. Por fim, no sistema com triacetina, inicialmente, foram formados 12% de isômeros, os quais foram convertidos no substrato até restarem 8%, resultando em uma seletividade semelhante às referências.

Com relação aos solventes convencionais, não houve diferenças significativas entre as velocidades iniciais de reação do tolueno e do texanol™. Os sistemas com cyreneTM e triacetina foram ligeiramente superiores que os solventes de referência em termos de velocidade inicial. Em CPME, a partir de 0,5 h, a velocidade inicial foi inferior e, em 1,5 h, a conversão ainda era de 85%, enquanto a reação dos solventes convencionais já havia acabado. Já no sistema com DMI, a partir de 0,5 h, houve uma queda expressiva na velocidade da reação e, apesar de aumentar entre 1 h a 1,5 h, a maioria dos produtos formados nesse intervalo foram isômeros.

Tabela . Hidroformilação do 1-octeno.

| **Exp.** | **Solvente** | **C (%)** | **Seletividade (%)** | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **AR** | **AL** | **Isômeros** |
| 1 | Tolueno | 98 | 25 | 64 | 11 |
| 2 | Texanol | 99 | 24 | 64 | 12 |
| 3 | CPME | 97 | 26 | 73 | 1 |
| 4 | DMI | 98 | 13 | 30 | 34 |
| 5 | Cyrene | 99 | 27 | 70 | 3 |
| 6 | Triacetina | 98 | 24 | 68 | 8 |
| Condições reacionais: 1-octeno – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)2] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh3 (P/Rh = 10), 20 bar (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 mmol). AR – aldeído ramificado; AL – aldeído linear. | | | | | |

*Hidroformilação do estireno*

O estireno, mostrado na Figura 3, foi selecionado como um substrato representativo da classe dos vinilarenos. Como produto da hidroformilação são formados apenas os aldeídos linear e ramificado, pois sua estrutura química não possibilita a formação de isômeros. Geralmente, a seletividade para os aldeídos é na ordem de 90% para o AR e 10% para o AL, sendo que essa alta regiosseletividade para o AR ocorre devido à estabilidade do intermediário ƞ3 conferida pela conjugação da olefina com o anel aromático (17). O estireno possui tendência a se polimerizar, principalmente em altas temperaturas, por isso, é possível que sejam formados produtos de maior peso molecular.

Figura . Estireno.

Os resultados para a hidroformilação do estireno são apresentados na Tabela 2.

Conforme descrito pela literatura, o sistema com tolueno apresentou regiosseletividade superior para o AR em relação ao AL, obtendo 92 e 8%, respectivamente. Já no sistema com texanol™, até 41% de conversão, a seletividade estava dentro do esperado, contudo, no fim da reação, a conversão máxima foi de 70% e a seletividade para o AR caiu, enquanto a do AL aumentou proporcionalmente. A reação em CPME se comportou de forma semelhante à reação em texanol™, porém, no final, apresentou 1% de produtos que não são detectados pelo CG. Em DMI, o substrato foi totalmente convertido em 2 h e, até 46% de conversão, a seletividade era próxima à obtida em tolueno, contudo, à medida que a reação progrediu, houve uma redução na seletividade para os aldeídos, decorrente do aumento de produtos não detectáveis pelo CG. O sistema em cyreneTM obteve 82% de conversão nos primeiros minutos de reação, contudo, ao final da reação, foram formados 38% de produtos de maior peso molecular, havendo uma queda drástica na quimiosseletividade para os aldeídos. Os resultados para o sistema com triacetina foram positivos, havendo 97% de conversão em 2 h e seletividade de 87% para o AR e 13% para o AL, valores muito semelhantes ao do sistema com tolueno.

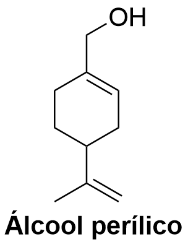
Com relação as curvas cinéticas, a reação em texanol™ é lenta e em 2 h apenas 70% do estireno é convertido, enquanto em tolueno, apesar de haver um tempo de indução de 30 min, praticamente, todo o substrato é convertido em 1,5 h de reação. Com relação aos solventes sustentáveis, a reação com CPME apresentou um comportamento cinético semelhante à reação com texanol™, por conseguinte, apresentou velocidade consideravelmente menor do que a reação com tolueno. As reações em DMI, cyreneTM e triacetina apresentaram uma cinética superior do que em ambos os solventes de referência, contudo, no caso do DMI e do cyreneTM, houve queda na seletividade para os aldeídos. Já no sistema com triacetina, o aumento na velocidade é acompanhado por uma seletividade para os aldeídos comparável à do sistema com tolueno, despertando maior interesse nesse solvente.

Figura . Álcool perílico.

Tabela . Hidroformilação do estireno.

| **Exp.** | **Solvente** | **C (%)** | **Seletividade (%)** | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **AR** | **AL** | **Outros** |
| 1 | Tolueno | 99 | 92 | 8 | 0 |
| 2 | Texanol | 70 | 74 | 26 | 0 |
| 3 | CPME | 76 | 70 | 29 | 1 |
| 4 | DMI | >99 | 78 | 8 | 14 |
| 5 | Cyrene | >99 | 56 | 6 | 38 |
| 6 | Triacetina | 97 | 87 | 13 | 0 |
| Condições reacionais: estireno – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)2] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh3 (P/Rh = 10), 20 bar (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 mmol); AR – aldeído ramificado; AL – aldeído linear. | | | | | |

*Hidroformilação do álcool perílico*

O álcool perílico, apresentado na Figura 4, é uma hidroxiolefina presente em óleos essenciais de lavanda e hortelã. (18).

Por meio da hidroformilação, olefinas de origem natural podem ser convertidas em produtos de maior valor agregado. Por esse motivo, o álcool perílico foi escolhido como representante desta classe de compostos. Particularmente, as hidroxiolefinas apresentam alguns empecilhos quando submetidas às condições de reação utilizadas: i) a hidroxila em sua estrutura e a dupla C=C podem formar um quelato com o Rh, impedindo a coordenação da dupla exocíclica; ii) ligações duplas com mais de um substituinte podem causar impedimento espacial promovido pelos substituintes; iii) a hidroxila presente na estrutura do substrato pode reagir com o aldeído formado, gerando produtos indesejados. Por esses motivos, a hidroformilação do álcool perílico demandou uma maior pressão de trabalho e maior tempo de reação comparado com as condições dos substratos anteriores. Estudos envolvendo essa reação já mostraram métodos para contornar esses problemas. Um deles é a acilação da hidroxila, adicionando um grupo protetor ao álcool e o outro é utilizando solventes que possuam grupos funcionais capazes de interagir com a hidroxila, desfavorecendo a coordenação dela com o Rh (19,20). Contudo, no último caso, os autores destacam que somente a dupla exocíclica reage nas condições aplicadas (40 bar; 80 ºC; PPh3), produzindo apenas o AL.

Os resultados para a hidroformilação do álcool perílico são apresentados na Tabela 3. Na coluna de seletividade dessa tabela, o termo “outros” será tratado nessa discussão como “perda de massa”, pois se refere à soma dos produtos secundários identificados por CG e, em maior proporção, os produtos não identificados por CG que representam a reação entre o produto e o substrato.

No sistema com tolueno, em 6 h de reação já é obtida uma alta conversão do substrato (81%), havendo uma perda de massa de 35%, que aumenta para 60% em 24 h, prejudicando a seletividade para o AL. Em contrapartida, no texanolTM, a conversão em 6 h de reação foi baixa (58%), mas houve uma ótima seletividade para o produto de interesse, havendo uma queda de 8% no intervalo de tempo até 24 h, em que 94% do substrato foi convertido e 86% disso era AL. Assim como no tolueno, a reação em CPME apresentou alta conversão em 6 h de reação, porém a quimiosseletividade foi ainda pior, sendo 55% para o AL e, em 24 h, 36%. No sistema com DMI, 71% dos produtos eram AL quando 61% do substrato havia sido convertido, supreendentemente, em 24 h, quando a conversão aumentou para 96%, não houve uma variação significativa na seletividade. A reação em cyreneTM apresentou resultados bastante satisfatórios, uma vez que em 56% de conversão, todo o substrato foi convertido em AL, porém em 24 h de reação, houve uma perda de massa de 58%. Isso indica que um acompanhamento no intervalo de tempo entre 6 e 24 h poderia ser feito para verificar se todo o substrato presente na reação não é convertido em AL nesse período. Em triacetina, a reação apresentou 87% de conversão em 24 h com seletividade para o aldeído de 90%, apresentando uma perda de massa de apenas 10%, a menor porcentagem dentre as reações. Não foi observada perda de massa em 6 h.

Com relação à velocidade da reação, a curva do CPME apresentou um comportamento muito semelhante à do tolueno, com progressão rápida, enquanto a curva do DMI apresentou comportamento próximo ao do texanol™, com progressão mais lenta, mas convertendo todo o substrato ao final, porém em ambos, a boa conversão não compensa a baixa seletividade para o AL. A curva cinética do cyreneTM também foi muito semelhante à do texanol™, porém a seletividade ao final foi menor para o AL. Para a triacetina a reação se mostrou mais lenta em relação ao tolueno, contudo apresentou uma maior seletividade. Em relação ao texanol™ a seletividade foi comparável e - em termos de conversão - a reação em triacetina apresentou conversão 7% menor ao final da reação.

Tabela . Hidroformilação do álcool perílico.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Exp.** | **Solvente** | **t (h)** | **C (%)** | **Sel. (%)** | |
| **AL** | **Outros** |
| 1 | Tolueno | 6 | 81 | 65 | 35 |
| 24 | 99 | 40 | 60 |
| 2 | Texanol | 6 | 58 | 94 | 6 |
| 24 | 94 | 86 | 14 |
| 3 | CPME | 6 | 81 | 55 | 45 |
| 24 | >99 | 36 | 64 |
| 4 | DMI | 6 | 61 | 71 | 29 |
| 24 | 96 | 69 | 31 |
| 5 | Cyrene™ | 6 | 56 | 100 | 0 |
| 24 | 96 | 42 | 58 |
| 6 | Triacetina | 6 | 47 | 100 | 0 |
| 24 | 87 | 90 | 10 |
| Condições reacionais: álcool perílico – 0,40 M (8 mmol), [Rh(acac)(CO)2] – 0,5 mM (10 μmol), ligante – PPh3 (P/Rh = 10), 40 bar (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 mmol); AL – aldeído linear. | | | | | |

## Conclusões

Neste trabalho foi avaliado o desempenho de vários solventes sustentáveis na hidroformilação de olefinas, utilizando um sistema catalítico de ródio promovido pela trifenilfosfina. As reações em soluções de tolueno e texanol™ foram utilizadas como referência.

Na hidroformilação do 1-octeno, em todos os casos, foram produzidos os aldeídos linear e ramificado e os isômeros do 1-octeno. Em solventes sustentáveis, CPME, cyreneTM e triacetina, o sistema catalítico demonstrou desempenho em termos de atividade e seletividade semelhante a observada em solventes de referência. Somente em soluções de DMI a seletividade para produtos de hidroformilação foi significativamente mais baixa devido a formação de isômeros do substrato. Portanto, esses solventes são boas sugestões de uso na hidroformilação do 1-octeno, como alternativas de solventes mais tóxicos.

Na hidroformilação do estireno foram obtidos como produtos os aldeídos linear e ramificado e, em alguns casos, produtos decorrentes da polimerização desse substrato. O sistema em tolueno agiu conforme o esperado, porém em texanol™ houve conversão de apenas 70% do substrato e 26% de seletividade para o AL. As curvas cinéticas desses dois solventes foram muito diferentes, com a reação em tolueno finalizando antes do término do tempo de acompanhamento. O sistema em CPME apresentou resultados semelhantes ao sistema em texanol™. Em DMI e cyreneTM, todo o substrato foi convertido e as reações foram mais rápidas comparando com solventes de referência, contudo, houve formação de produtos não detectáveis pelo CG, prejudicando a seletividade para os produtos de interesse. A reação em triacetina apresentou resultados muito semelhantes ao do sistema com tolueno, tornando esse um solvente alternativo apropriado para essa reação.

A hidroformilação do álcool perílico foi altamente regiosseletiva resultando em apenas o aldeído linear. A reação em tolueno foi rápida e o substrato foi quase todo convertido, porém a quimiosseletividade para os produtos de hidroformilação foi baixa devido a formação de produtos de alto peso molecular não detectáveis no CG (perda de massa). Já em texanol™, apesar da reação não ter sido tão rápida, no final, houve alta conversão e alta seletividade para o AL. Assim, como no tolueno, a reação em CPME foi rápida, porém a seletividade para o AL foi ainda pior. Em DMI, a reação, foi rápida, porém em termos de seletividade não se assemelhou aos resultados obtidos em texanol™. Em cyreneTM, o início da reação foi bastante promissor demonstrando uma alta seletividade para AL, porém, no final houve uma queda de seletividade para esse produto de interesse. Em triacetina, a reação foi mais lenta do que em solventes de referência, porém a seletividade para produto de hidroformilação foi excelente.

Esse estudo sugere que os solventes sustentáveis avaliados na hidroformilação representam alternativas promissoras aos solventes convencionais para serem aplicados no setor industrial. Isso diminui a dependência do uso de combustíveis fósseis, proporcionando não só processos menos danosos à saúde humana e ao meio ambiente, mas também o desempenho satisfatório do sistema catalítico. Nesse sentido, já estão em andamento no nosso grupo a avaliação do comportamento desses solventes na hidroformilação de outros substratos e sua aplicação em outras reações.

## Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e UFMG.

## Referências

1. S. K. Sharma; R. V. Jasra, *Catal. Today,* **2015,** *247*, 70-81.
2. J. Pospech; I. Fleischer *et. al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2852-2872.
3. R. Franke; D. Selent *et. al.* *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675-5732.
4. A. Gual; C. Godard *et. al.* *Tetrahedron: Asymmetry* **2010,** *21*, 1135-1146.
5. B. Cornils; W. A. Herrmann; *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds,* John Wiley & Sons, Weinheim, 2002.
6. P. J. Dyson; P. G. Jessop, *Catal. Sci. Technol.* **2016,** *6,* 3302-3316.
7. C. M. Alder; J. D. Hayler *et. al.* *Green Chem.* **2016,** *18*, 3879-3890.
8. N. Winterton, *Clean Techn Environ Policy* **2021**, *23*, 2499-2522.
9. H. C. Erythropel; J. B. Zimmerman *et. al.* *Green Chem.* **2018**, *20*, 1929-1961.
10. K. Watanabe; N. Yamagiwa *et. al.* *Org. Process Res. Dev.* **2007,** *11,* 251-258.
11. F. Aricò; P. Tundo, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016,** *12*, 2256-2266.
12. P. Tundo; F. Aricò *et. al.* *ChemSusChem* **2010,** 3, 566-570.
13. C. J. Clarke; W. Tu *et. al.* *Chem. Rev.* **2018,** 118, 747-800.
14. J. Sherwood; M. De Bruyn *et. al.* **2014,** *50*, 9650-9652.
15. H. Rastegari; H. S. Ghaziaskar *et. al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015,** *54,* 3279-3284.
16. G. M. Torres; R. Frauenlob *et. al.* *Catal. Sci. Technol.* **2015,** *5*, 34-54.
17. P. Szuroczki; A. Takátsy *et. al.* *Mol. Catal.,* **2023**, *535*, 112837-112841.
18. T. C. Chen; C. O. da Fonseca *et. al.* *Pharmaceutics,* **2021,** *13,* 2167-2194.
19. F. G. Delolo; G. M. Vieira *et. al. J. Catal.*, **2023,** *421*, 20-29.
20. F. G. Delolo; E. N. dos Santos *et. al. Green Chem.* **2019,** *21*, 1091-1098.