

MILENE LOPES DA SILVA

**OXIDAÇÃO DO GLICEROL E MONOTERPENOS CATALISADA
POR COMPOSTOS DE PALÁDIO E COBALTO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2013**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S586o
2013

Silva, Milene Lopes da, 1988-
Oxidação do glicerol e monoterpenos catalisada por
compostos de paládio e cobalto / Milene Lopes da Silva –
Viçosa, MG, 2013.
xiv, 94 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Catálise. 2. Oxidação. 3. Glicerina. 4. Terpenos.
5. Paládio. 6. Cobalto. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.395

MILENE LOPES DA SILVA

**OXIDAÇÃO DO GLICEROL E MONOTERPENOS CATALISADA
POR COMPOSTOS DE PALÁDIO E COBALTO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 20 de julho de 2013.

José Humberto de Queiroz

José Roberto da Silveira Maia

Róbson Ricardo Teixeira

Sergio Antônio Fernandes
(Presidente da banca)

À Deus, porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas. (Rm 11:3).

Aos meus pais pelo apoio, dedicação e carinho.

Aos meus irmãos por acreditarem em mim.

Aos meus sobrinhos pelo carinho.

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.
(1 Coríntios 13:2)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por me sustentar durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Márcio José da Silva pela amizade, oportunidade e orientação em trabalhos que começaram desde a graduação até o mestrado.

A CNPq pela bolsa de estudos.

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, por ter disponibilizado a infraestrutura do LASA e, ao José Luis por se dispor a ajudar no CG/MS.

Ao coorientador Sérgio A. Fernandes pela confiança, amizade e pela participação na banca.

Aos professores José Roberto e Róbson pela amizade e pela participação na banca.

Ao professor José Humberto pela participação na banca.

Aos professores Maria Eliana e Márcio Aredes pela colaboração como suplentes nesta banca.

Ao Jorge, secretário da pós-graduação, pela amizade e pela preocupação com os alunos desta.

A toda minha família pelo amor e apoio incondicional.

Aos amigos da Segunda Igreja Batista de Viçosa pelo companheirismo e pelas orações nos mais diversos momentos.

Aos amigos do laboratório 426 do DEQ, em especial a Lílian, Lorena, Abiney, Danieli e Matheus.

Aos amigos da pós-graduação em agroquímica pela UFV que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho em especial a Fernanda Moraes, Simone Mairink, Flávia Natalino, Samuel, Wagner Luís, Milena, Gabi, Tiago Lage e Éder.

E a todos aqueles não citados, mas que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ESQUEMAS.....	xi
LISTA DE ESPECTROS	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO I - OXIDAÇÃO DO GLICEROL POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR COMPOSTOS DE PALÁDIO	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Glicerol: subproduto do biodiesel	1
1.2 Aplicações do glicerol.....	2
1.2.1 Aplicação dos produtos de oxidação do glicerol	4
1.3 Sistemas catalíticos empregados na oxidação do glicerol	5
1.3.1 Sistemas catalíticos empregados na oxidação do glicerol com oxigênio molecular	5
1.3.2 Sistemas catalíticos empregados na oxidação do glicerol com peróxido de hidrogênio.....	7
2 OBJETIVOS.....	9
2.1 Objetivo geral	9
2.2 Objetivos específicos.....	9
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	10
3.1 Reagentes e solventes	10
3.2 Instrumentação.....	10
3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)	10
3.2.2 Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	11
3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM).....	11
3.2.3.1 Processo de derivatização da mistura reacional	11

3.2.4	Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	12
3.2.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	12
3.2.6	Espectroscopia de Emissão Atômica.....	12
3.2.7	Temperatura de fusão.....	12
3.3	Preparo da curva de calibração.....	13
3.4	Monitoramento das reações	13
3.4.1	Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação do glicerol.....	14
3.4.2	Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxidação do glicerol	15
3.5	Procedimento geral utilizado na oxidação do glicerol.....	15
3.5.1	Variáveis de reação	15
3.6	Dosagem do H_2O_2 nas reações de oxidação do glicerol	16
3.6.1	Preparo da solução de KMnO_4	16
3.6.2	Padronização da solução de KMnO_4	17
3.6.3	Quantificação do H_2O_2 na reação de oxidação do glicerol catalisada por $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	17
3.7	Caracterização dos produtos.....	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1	Aspectos gerais	20
4.1.1	Efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação do glicerol.....	22
4.1.2	Efeito da fonte de paládio na oxidação do glicerol.....	24
4.1.3	Efeito da concentração do catalisador na oxidação do glicerol..	26
4.1.4	Efeito do solvente na oxidação do glicerol.....	27
4.1.5	Efeito da temperatura na oxidação do glicerol	28
4.2	O problema no balanço de massa e sua possível causa	30
4.3	Caracterização parcial do sólido formado durante a reação de oxidação do glicerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	35

5 CONCLUSÃO	38
6 REFERÊNCIAS	39
ANEXOS	43
Espectros.....	43
CAPÍTULO II - OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR CLORETO DE COBALTO.....	46
1 INTRODUÇÃO.....	46
1.1 Monoterpenos.....	46
1.2 Monoterpenos: oxidação catalítica	47
1.2.1 Catalisadores de cobalto.....	48
2 OBJETIVOS.....	52
2.1 Objetivo principal	52
2.2 Objetivos específicos.....	52
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.1 Reagentes e solventes	53
3.2 Instrumentação.....	53
3.2.1 Cromatografia gasosa (CG).....	53
3.2.2 Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	53
3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM).....	54
3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	54
3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H e ¹³ C	54
3.3 Curva de calibração.....	54
3.4 Monitoramento das reações	56
3.4.1 Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação dos monoterpenos	58
3.4.2 Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxidação dos monoterpenos	58
3.5 Procedimento geral utilizado na oxidação de monoterpenos	59

3.5.1	Oxidação do β -pineno.....	59
3.5.2	Oxidação do canfeno e do α -pineno.....	60
3.6	Caracterização dos produtos.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1	Oxidação do β -pineno.....	67
4.1.1	Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na oxidação do β -pineno.....	70
4.1.2	Efeito do da concentração do catalisador na oxidação do β -pineno.....	73
4.1.3	Mecanismo proposto para a formação do pinocarveol (A), mirtenol (B), pinocarvona (C) e mirtenal (D).....	75
4.2	Oxidação de outros substratos monoterpênicos.....	78
5	CONCLUSÃO.....	79
6	REFERÊNCIAS.....	80
	CONCLUSÃO GERAL.....	84
	ANEXOS.....	85
	Espectros.....	85
	Publicações e apresentações de trabalhos.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura I-1. Algumas das principais aplicações do glicerol 2006.....	2
Figura I-2. Curva de calibração do glicerol..	13
Figura I-3. Cromatograma representativo obtido após a análise por CG da reação de oxidação do glicerol após 8 horas de reação.....	14
Figura I-4. Cromatograma obtido sem o tratamento com trifenilfosfina na oxidação do glicerol após 2 horas de reação.....	31
Figura I-5. Cromatograma obtido após o tratamento com trifenilfosfina na oxidação do glicerol após 2 horas de reação.....	31
Figura I-6. Concentração de intermediários glicerol-hidroperóxidos e produtos de oxidação do glicerol ao longo de 8 horas de reação.....	32
Figura I-7. Consumo de H ₂ O ₂ no sistema composto por CH ₃ CN e H ₂ O ₂ ao longo de 8 horas de reação..	33
Figura I-8. Consumo de H ₂ O ₂ no sistema composto por CH ₃ CN, H ₂ O ₂ , glicerol e Pd(CH ₃ COO) ₂ ao longo de 8 horas de reação.....	34
Figura I-9. Consumo de H ₂ O ₂ no sistema composto por CH ₃ CN, H ₂ O ₂ e Pd(CH ₃ COO) ₂ ao longo de 8 horas de reação.....	35
Figura I-10. Infravermelho (ATR) do catalisador (Pd(CH ₃ COO) ₂), do solvente (CH ₃ CN) e do sólido formado durante a reação de oxidação do glicerol.....	37
Figura II-1. Curva de calibração do β -pineno.....	55
Figura II-2. Curva de calibração do canfeno.	55
Figura II-3. Curva de calibração do α -pineno.....	56
Figura II-4. Cromatograma obtido na oxidação do β -pineno em CH ₃ CN após 8 horas de reação..	56
Figura II-5. Cromatograma obtido na oxidação do β -pineno em CH ₃ OH após 8 horas de reação..	57
Figura II-6. Cromatograma obtido na oxidação do canfeno após 8 horas de reação.....	57
Figura II-7. Cromatograma obtido na oxidação do α -pineno após 8 horas de reação.....	58
Figura II-8. Oxidação do β -pineno em CH ₃ CN e CH ₃ OH durante 18 horas de reação.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela I-1. Experimentos realizados para quantificação do H ₂ O ₂ residual via permanganimetria	17
Tabela I-2. Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na conversão e seletividade da oxidação do glicerol catalisada por Pd(CH ₃ COO) ₂	23
Tabela I-3. Efeito da fonte de paládio na conversão e seletividade da oxidação do glicerol por H ₂ O ₂ em solução de CH ₃ CN	25
Tabela I-4. Efeito da concentração de paládio na oxidação do glicerol por H ₂ O ₂ em solução de CH ₃ CN.....	27
Tabela I-5. Efeito da temperatura na oxidação glicerol por H ₂ O ₂ catalisada por Pd(CH ₃ COO) ₂	29
Tabela II-1. Efeito da concentração do H ₂ O ₂ no processo de oxidação do β -pineno catalisada por CoCl ₂ em CH ₃ CN e CH ₃ OH.	72
Tabela II-2. Efeito da concentração do catalisador no processo de oxidação do β -pineno.....	74

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema I-1. Transformações do glicerol em valiosos produtos empregando processos catalíticos.....	3
Esquema I-2. Produtos de oxidação do glicerol.....	4
Esquema I-3. Oxidação do glicerol por H ₂ O ₂ catalisada por Pd(CH ₃ COO) ₂	20
Esquema II-1. Mecanismo de oxidação do cicloexano via radicalar para a formação do hidroperóxido de cicloexila.....	49
Esquema II-2. Mecanismo catalítico para a decomposição do hidroperóxido de cicloexila por íons de cobalto. Etapas de propagação radicalar e terminação de Russel.....	49
Esquema II-3. Substratos monoterpênicos: β -pineno (1), canfeno (2) e α -pineno (3).	59
Esquema II-4. Produtos majoritários obtidos na oxidação do β -pineno.	67
Esquema II-5. Mecanismo proposto com base na literatura para a formação do pinocarveol (A), mirtenol (B), pinocarvona (C) e mirtenal (D).	77

LISTA DE ESPECTROS

Espectro I-1. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD) do ácido acético.....	43
Espectro I-2. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD) do ácido acético.	43
Espectro I-3. Espectro no Infravermelho (ATR) do ácido acético.	44
Espectro I-4. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do ácido acético.....	44
Espectro I-5. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do éter de silila após o processo de derivatização com BSTFA.	45
Espectro II-1. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do pinocarveol.....	85
Espectro II-2. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da Pinocarvona.	85
Espectro II-3. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do mirtenal.	86
Espectro II-4. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do mirtenal.	86
Espectro II-5. Espectro no Infravermelho (ATR) do mirtenal.	87
Espectro II-6. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do Mirtenal.	87
Espectro II-7. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do mirtenol.....	88
Espectro II-8. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do mirtenol.	88
Espectro II-9. Espectro no Infravermelho (ATR) do mirtenol.	89
Espectro II-10. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do Mirtenol.	89
Espectro II-11. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do metóxi-mirteno.	90
Espectro II-12. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do metóxi-mirteno.....	90
Espectro II-13. Espectro no Infravermelho (ATR) do metóxi-mirteno.....	91
Espectro II-14. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do metóxi-mirteno.	91
Espectro II-15. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do α -terpineol.....	92
Espectro II-16. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do α -terpineol.....	92
Espectro II-17. Espectro no Infravermelho (ATR) do α -terpineol.....	93
Espectro II-18. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do α -terpineol.....	93

RESUMO

SILVA, Milene Lopes da, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Oxidação do glicerol e monoterpenos catalisada por compostos de paládio e cobalto.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientador: Sergio Antônio Fernandes.

Neste trabalho, o objetivo principal foi avaliar o desempenho catalítico de compostos de paládio na oxidação do glicerol e, do cloreto de cobalto na oxidação de monoterpenos (β -pineno, α -pineno e canfeno) em fase homogênea, empregando o peróxido de hidrogênio como oxidante. Os efeitos dos principais parâmetros de reação na conversão e seletividade da oxidação (glicerol e monoterpenos) foram estudados, tais como a natureza do solvente, o efeito da concentração do oxidante e do catalisador, entre outros. Na oxidação do glicerol, dentre os catalisadores avaliados o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mostrou-se o mais ativo e seletivo, levando a formação do ácido acético e posterior formação de um produto de acetilação do glicerol (2-monoacetato de glicerol). Comparativamente a literatura, os resultados aqui obtidos são potencialmente encorajadores e sugerem que novos passos no sentido de se heterogeneizar o sistema sejam desenvolvidos. Na oxidação de monoterpenos catalisada por CoCl_2 a estrutura do substrato e o solvente utilizado, foram determinantes na seletividade e conversão obtidos. O β -pineno foi o substrato mais eficientemente oxidado, sendo convertido em importantes produtos como pinocarveol, pinocarvona, mirtenal, mirtenol, metóxi-mirteno e α -terpineol. O tempo de reação foi um parâmetro fundamental na formação do α -terpineol. Diferentemente do β -pineno, as reações realizadas com o canfeno e o α -pineno levaram a baixas taxas de seletividade e conversão. Deve-se ressaltar que a literatura disponível não descreve a utilização de nenhum destes sistemas empregando H_2O_2 para a oxidação do glicerol e monoterpenos.

ABSTRACT

SILVA, Milene Lopes da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013. **Oxidation of glycerol and monoterpenes catalyzed by compounds of palladium and cobalt.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-adviser: Sergio Antônio Fernandes.

The main objective herein was evaluate the catalytic performance of palladium compounds in the oxidation of glycerol and cobalt chloride oxidation of monoterpenes (β -pinene, α -pinene and camphene) in homogeneous phase employing hydrogen peroxide as the oxidant. The effects of main parameters of reaction in the conversion and selectivity of oxidation (monoterpenes and glycerol) have been studied, such as the nature of the solvent, the effect of concentration both oxidant and catalyst. Among the catalysts evaluated in the oxidation of glycerol, the Pd (CH₃COO)₂ was the most active and selective, leading to the formation of acetic acid and subsequent formation of an acetylation product of glycerol (2-glycerol monoacetate). Compared to the literature, the results obtained are encouraging and suggest the heterogeneity of the system. In monoterpenes oxidation catalyzed by CoCl₂, the structure of the substrate and the solvent used, have determined the selectivity and conversion obtained. The β -pinene was more efficiently oxidized substrate, and was converted into important products like pinocarveol, pinocarvona, myrtenal, myrtenol, methoxy-mirteno and α -terpineol. The reaction time was key in the formation of α -terpineol. Unlike the β -pinene, reactions performed for α -pinene and camphene had low rates of conversion and selectivity. It is noteworthy that the available literature does not report the use of any of these systems employing H₂O₂ for the oxidation of glycerol and monoterpenes.

CAPÍTULO I - OXIDAÇÃO DO GLICEROL POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR COMPOSTOS DE PALÁDIO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Glicerol: subproduto do biodiesel

O inevitável desaparecimento dos combustíveis fósseis e os numerosos problemas ambientais advindos de sua utilização têm levado a busca crescente de novas fontes de energia mais limpas e renováveis (ZHENG *et al.*, 2010). Conseqüentemente, a utilização de biocombustíveis surge como uma alternativa promissora por se tratar de um combustível de origem natural e que contribui para o ciclo do carbono na atmosfera. Além disso, sua queima não provoca emissão de óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃), poluentes danosos à qualidade do ar e responsáveis pela chuva ácida (MOTA *et al.*, 2009).

Neste cenário destaca-se o biodiesel, um biocombustível produzido principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais catalisada por base ou ácido (GUPTA e KUMAR, 2012). Nesta reação ocorre a formação inevitável do glicerol (glicerina) como subproduto. Para cada 100 m³ de óleo vegetal processado são obtidos 10 m³ de glicerol (MOTA, 2006).

Em 2008 o Governo Federal instituiu o B2, o qual estabeleceu obrigatoriedade de adição de 2% do biodiesel ao diesel tradicional. Em 2013 este percentual seria aumentado para 5% (B5); no entanto, a data final foi antecipada para janeiro de 2010 (LEONETI *et al.*, 2012). Com o avanço do Programa Nacional de Produção de Biodiesel a produção esperada para 2020 é de 14,3 bilhões de litros, o que resultará em um volume de glicerol enorme (1,4 bilhões de litros), muito acima da demanda atual estimada (40 mil toneladas) (VASCONCELOS, 2012).

Em 2011 o glicerol atingiu cerca de 260 mil toneladas apenas como subproduto do biodiesel, volume quase sete vezes superior à demanda estimada em cerca de 40 mil toneladas. Em virtude do grande excedente de glicerol, o preço desta matéria-prima tem sido reduzido drasticamente. Em 2005 o preço médio do glicerol era de R\$ 3,00/kg; atualmente varia de R\$

1,60 a R\$ 1,70 e, em regiões em que as plantas de biodiesel estão em funcionamento, o preço médio chega a valores em torno de R\$ 0,60 a R\$ 0,70/kg (VASCONCELOS, 2012).

1.2 Aplicações do glicerol

O glicerol apresenta grande aplicação em setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo devido a suas propriedades físico-químicas (PAGLIARO e ROSSI, 2010). Já alguns derivados do glicerol encontram aplicações na fabricação de explosivos (nitroglicerina) e na produção de resinas alquídicas (MOTA *et al.*, 2009). A **Figura I-1** mostra uma distribuição percentual das aplicações mais comuns do glicerol existentes no mundo.

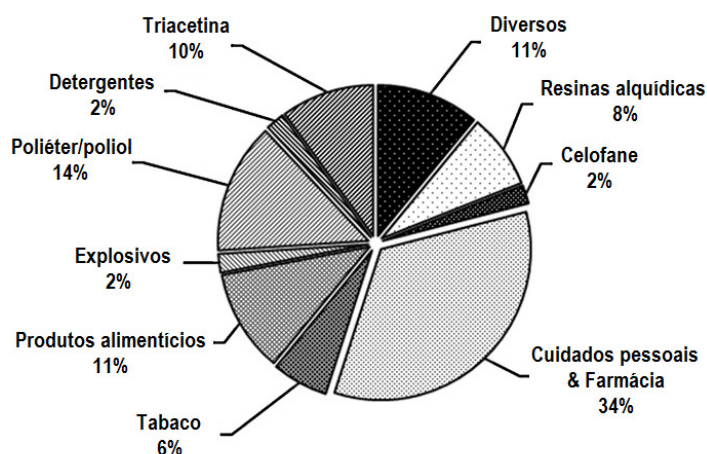
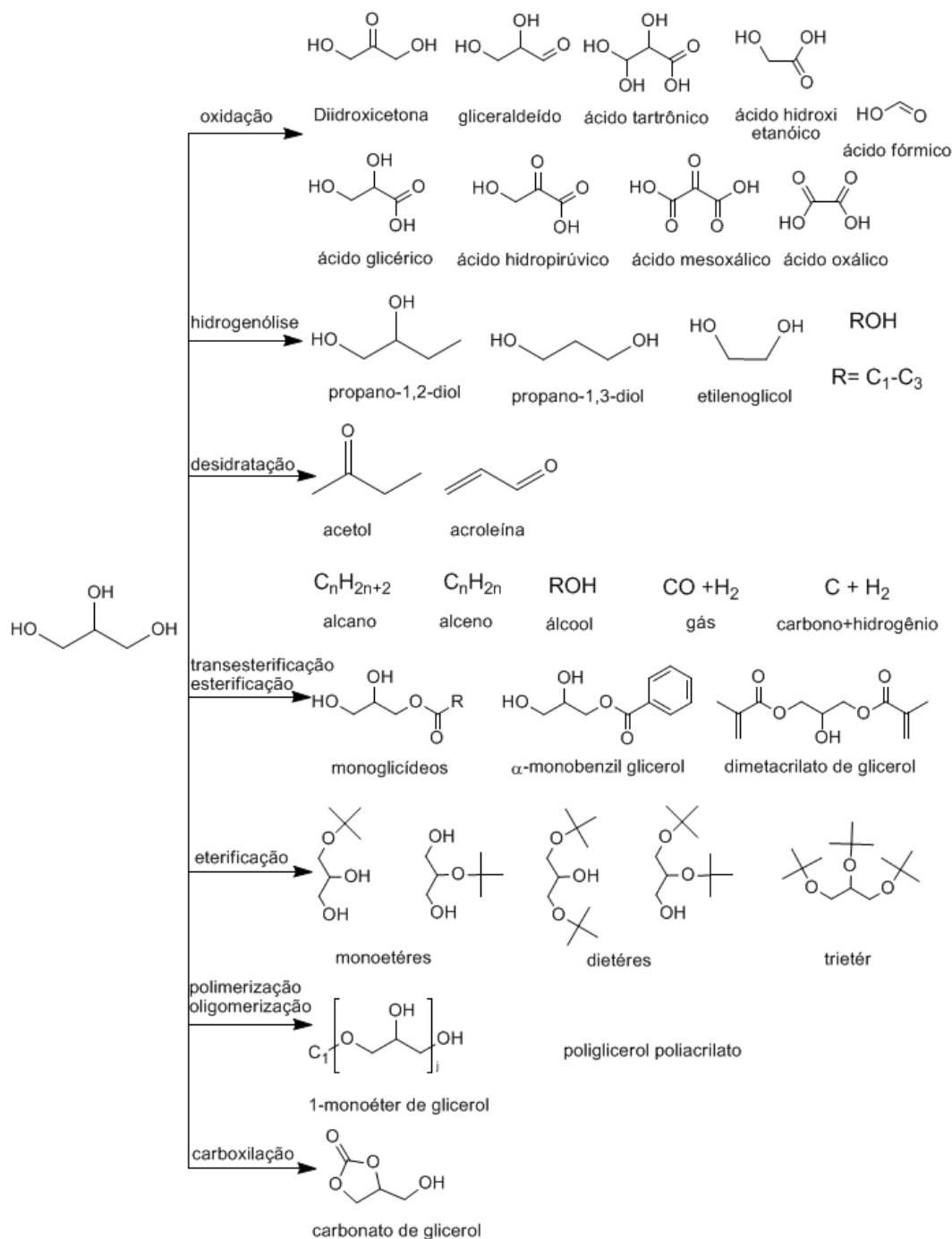


Figura I-1. Algumas das principais aplicações do glicerol 2006 (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Apesar do glicerol possuir inúmeras aplicações (PAGLIARO e ROSSI, 2010) o mercado atual não é capaz de absorver toda esta matéria prima, produzido principalmente como subproduto da produção de biodiesel. Este excesso tornou-se um problema, uma vez que é pouco provável a expansão de mercados existentes. Desta forma, o desenvolvimento e aperfeiçoamento de processos, que transformem o glicerol em derivados úteis de maior valor agregado, tornaram-se cada vez mais urgente e estratégico (LEONETI, 2012).

Neste contexto, o desenvolvimento de processos catalíticos para a transformação do glicerol vem se destacando nos últimos anos, visando não só resolver o problema do excesso de glicerol gerado pela indústria de biodiesel, mas também gerar novas divisas através da obtenção de produtos de maior valor agregado (ZHOU *et al*, 2008). A estrutura do glicerol altamente funcionalizada permite diferentes vias de reação conforme pode ser visto no **Esquema I-1**.

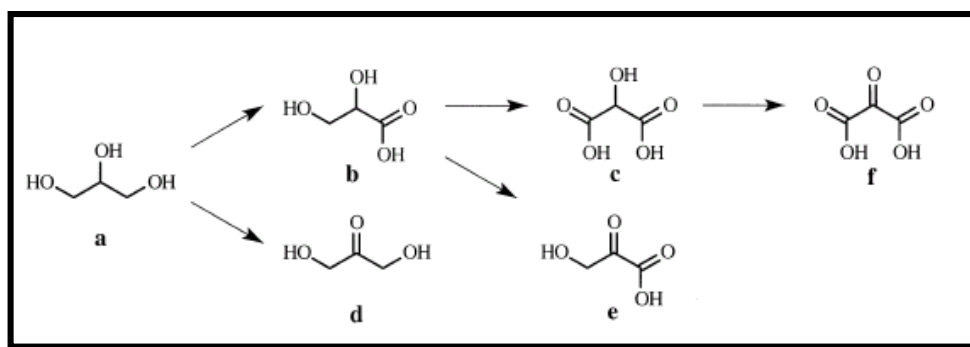


Esquema I-1. Transformações do glicerol em valiosos produtos empregando processos catalíticos (ZHOU *et al*, 2008).

Dentre estes processos, destaca-se a oxidação, a qual leva produz derivados de grande interesse para as indústrias de química fina, cosméticos e farmacêutica. (BEHR *et al.*, 2008). Apesar disso, atualmente, os derivados oxigenados do glicerol têm um mercado limitado. Um dos motivos é que os processos comumente empregados baseiam-se principalmente em reações com oxidantes estequiométricos, como permanganato de potássio, ácido nítrico ou ácido crômico, que são poluentes e pouco seletivos. Além disso, eles também podem ser produzidos a partir de processos de fermentação, os quais têm baixa produtividade (ZHOU *et al.*, 2008).

1.2.1 Aplicação dos produtos de oxidação do glicerol

O glicerol é uma molécula altamente funcionalizada, devido a presença de três grupos hidroxila com reatividades similares. Portanto, uma vasta gama de produtos de oxidação podem ser obtidos (**Esquema I-2**), tornando assim o controle de seletividade um grande desafio (GARCIA *et al.*, 1995).



Esquema I-2. Produtos de oxidação do glicerol (GARCIA *et al.*, 1995).

O ácido glicérico (**b**) tem sido empregado principalmente em dermatologia como agente de descamação (peeling) e emoliente da pele (NARDIN GUTERRES, 1999). Já a diidroxiacetona (**d**) faz parte de uma formulação de bronzeadores e é utilizada como intermediário em síntese orgânica (GARCIA *et al.*, 1995). Por outro lado, o ácido hidroxipirúvico (**e**) é um componente do aroma do queijo e também tem sido utilizado para a sincronização da maturação de frutos (ABBADI e BEKKUN, 1996). Além

disso, o ácido hidroxipirúvico e a diidroxiacetona podem ser empregados como material de partida para a síntese da *D,L*-serina (KIMURA e TSUTO, 1993).

Devido a sua estrutura altamente funcionalizada, os ácidos tartrônico (**c**) e mesoxálico (**f**), são agentes quelantes potencialmente valiosos, os quais também podem ser utilizados como compostos intermediários para a síntese de produtos de química fina e de novos polímeros. Além disso, o ácido mesoxálico é empregado como “synthon” orgânico, a partir do qual se obtém um sal de cálcio que é um potente agente hipoglicêmico, cujo derivado clorofenilidrazona apresenta atividade anti HIV (KATRYNIOK *et al.*, 2011).

1.3 Sistemas catalíticos empregados na oxidação do glicerol

O grande desafio na oxidação do glicerol consiste em desenvolver catalisadores ativos e seletivos na obtenção de um produto desejado em quantidade majoritária (GARCIA *et al.*, 1995). Um crescente número de estudos utilizando catalisadores de metais de transição na forma de nanopartículas (Pd, Pt e Au) e oxidantes mais limpos e baratos (ar, oxigênio, e peróxido de hidrogênio) (ZHOU *et al.*, 2008), têm sido descritos na obtenção dos produtos de oxidação do glicerol. Dependendo das condições de reação (pH, temperatura, proporção substrato/metálico) e do metal utilizado, a oxidação pode ocorrer seletivamente na hidroxila primária ou secundária (BEHR *et al.*, 2008).

1.3.1 Sistemas catalíticos empregados na oxidação do glicerol com oxigênio molecular

O uso de sistemas catalíticos homogêneos na oxidação do glicerol é pouco descrito na literatura (SHUL'PIN *et al.*, 2010 e KIRILLOVA *et al.*, 2010). Por outro lado, o uso de nanopartículas (NPs) metálicas tem sido amplamente explorado na oxidação do glicerol por oxigênio molecular. Um exemplo são as NPs de Pt suportadas em carvão ativado (Pt/C) que promoveram a formação majoritária do ácido glicérico (seletividade de 55% e

conversão de 90%) e como produto secundário a diidroxiacetona (seletividade 12%) (GARCIA *et al.*, 1995). Esta teve seus valores de seletividade aumentados mediante a associação de NPs de Pt com outros metais (Pb e Bi) (FORDHAM *et al.*, 1995 e MALLAT e BAIKER, 1994).

NPs de Pd também têm sido aplicadas nas reações de oxidação do glicerol, as quais foram primeiramente descritas pelos grupos de Kimura e Carretin. Em condições alcalinas, estas nanopartículas mostraram-se altamente seletivas para a formação do ácido glicérico (77% de seletividade, conversão de 90%) (KIMURA, 1998 e CARRETTIN *et al.*, 2003).

Ao empregar-se NPs de Au na oxidação do glicerol o produto principal encontrado também foi o ácido glicérico, com uma seletividade de 90%. Estes autores observaram que a seletividade é dependente dos métodos de preparação das NPs, os quais afetam suas propriedades físicas como tamanho médio e morfologia (PORTA e PRATI, 2004).

Como pôde ser observado, estes metais tem sido aplicados com sucesso em processos de oxidação aeróbia do glicerol. Por exemplo, em processos de oxidação que empregam NPs de Pt, geralmente são requeridas elevadas pressões de oxigênio (3 atm) o que ocasiona o envenenamento das mesmas (PORTA e PRATI, 2004). Nanopartículas de Au por sua vez, possuem uma maior resistência ao envenenamento por oxigênio comparativamente as nanopartículas de Pt (PRATI e ROSSI, 1998).

Neste sentido, Dimitratos e colaboradores descreveram a utilização de NPs bimetálicas (Au-Pd, Au-Pt) suportadas em carbono. Estes catalisadores bimetálicos mostraram-se mais ativos do que catalisadores monometálicos (DIMITRATOS *et al.*, 2005). Investigando as mesmas NPs bimetálicas, Bianchi e colaboradores verificaram que a seletividade dos produtos poderia ser ajustada a partir de diferentes métodos de preparação dos catalisadores, variando pH, temperatura, tipo de metal, etc (BIANCHI *et al.*, 2005).

Recentemente, o uso de NPs de Pt-Cu/C na oxidação do glicerol foi relatado e constatou-se que estas foram mais ativas que as NPs monometálicas de Pt/C, resultando na formação seletiva do ácido glicérico (71%) com conversão de 86% (LIANG *et al.*, 2011). Além das NPs bimetálicas, um catalisador trimetálico, baseado em NPs de Pt/Bi/Ce

suportadas em carvão foi empregado na oxidação do glicerol por oxigênio molecular, o qual promoveu a formação do ácido mesoxálico e em seguida sua polimerização (KIMURA, 2001).

O suporte empregado também tem papel fundamental na catálise por NPs. Alternativamente aos suportes comumente empregados como carvão ativado, outros têm sido investigados. NPs de Pt-Sb suportadas em nanotubos de carbono (MWCNTs) foram avaliadas e resultaram na obtenção seletiva da diidroxiacetona (63%), com conversão de 66% (NIE *et al.*, 2012).

Apesar da sua aplicação com sucesso em processos de oxidação aeróbica do glicerol, geralmente o uso de nanopartículas na oxidação deste álcool requer altas pressões de oxigênio (3-10 atm). Este inconveniente, além de gerar gastos com as condições de operação dos reatores, promovem também o envenenamento e lixiviação de catalisadores. (SHELDON, 2000).

1.3.2 Sistemas catalíticos empregados na oxidação do glicerol com peróxido de hidrogênio

Tendo em vista os processos de oxidação do glicerol, quando comparado à oxidação por oxigênio molecular com o uso de peróxido de hidrogênio, este último é ainda incipiente na literatura. McMorn e colaboradores descreveram a oxidação do glicerol com H₂O₂ catalisada por metalossilicatos sólidos contendo titânio, vanádio e ferro em sua estrutura porosa. Os produtos principais foram o ácido fórmico e formatos do glicerol. Estes produtos são formados por clivagem oxidativa do glicerol, resultantes da quebra de ligações C-C, em temperaturas entre 20 °C a 80 °C (MCMORN *et al.*, 1999).

A oxidação do glicerol por H₂O₂ catalisada por complexos de manganês ([LMn(μ-O)₃MnL](PF₆)₂, com L=1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclonano) foi recentemente descrita, e é um dos raros exemplos onde a catálise homogênea é usada na oxidação do glicerol. Conversões máximas de 45% foram alcançadas, e os principais produtos de oxidação foram a diidroxiacetona e os ácidos glicérico, glicólico e hidropirúvico (SHUL'PIN *et al.*, 2010).

O uso de complexos tetracoordenados de cobre (II), com os ligantes trietanolamina na oxidação do glicerol por oxigênio e peróxido de hidrogênio em fase homogênea, também foi descrito. Os resultados demonstraram que o oxidante interfere significativamente na atividade do sistema; por exemplo, quando empregou-se H_2O_2 as conversões não ultrapassaram 18%, sendo a diidroxiacetona o produto majoritário (com seletividade de 96%) (KIRILLOVA *et al.*, 2010).

Em todos os trabalhos citados os produtos foram identificados por análises de cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV, devido à dificuldade existente na separação e principalmente detecção por cromatografia gasosa/FID dos produtos altamente oxigenados formados na oxidação do glicerol.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver sistemas catalíticos homogêneos para a oxidação do glicerol, empregando peróxido de hidrogênio como oxidante e sais de paládio(II) como catalisador.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a reação de oxidação do glicerol catalisada por sais de paládio(II) com monitoramento via cromatografia gasosa.
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação como concentração do peróxido, natureza do solvente, concentração e natureza do catalisador e temperatura na conversão e seletividade das reações de oxidação do glicerol catalisadas por sais de Pd(II).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos a partir de fontes comerciais. Os sais acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), cloreto de paládio (PdCl_2), trifluoroacetato de paládio ($\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$) e acetilacetonato de paládio ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) foram adquiridos junto a Sigma- Aldrich sendo todos de grau analítico. O glicerol 99,5% (Sigma-Aldrich) e o peróxido de hidrogênio (35% m/m, Impex) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

O H_2SO_4 concentrado (95,0-98,0% m/m, Proquimios) foi utilizado, após diluição, nas titulações de oxi-redução. O oxalato de sódio (99,0% m/m, Vetec), empregado na padronização da solução de permanganato, foi utilizado após secagem em estufa à temperatura de 100 °C.

Todos os solventes empregados foram utilizados sem nenhum tratamento prévio, sendo eles a acetonitrila (99,8% m/m, Sigma-Aldrich), o 2-metil propan-2-ol (99,0% m/m, Sigma-Aldrich), o metanol (99,8% m/m, Sigma-Aldrich), o acetato de etila (99,8 % m/m, Sigma-Aldrich) e o hidróxido de amônio (24,5%, Cinética).

A piridina (99,0% m/m, Sigma-Aldrich) e o BSTFA (N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) (com 1% de cloreto de trimetilsilila, Sigma-Aldrich) utilizados no processo de derivatização da mistura reacional (glicerol, 2-monoacetato de glicerol e ácido acético) foram empregados sem nenhum tratamento prévio.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Foi utilizado o Cromatógrafo Varian 450, equipado com uma coluna capilar carbowax 20 M 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm e com detector de ionização em chama. As condições de análise foram: 80 °C, taxa de

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (13 min); injetor ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$); detector ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$); gás de arraste H_2 .

3.2.2 Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As separações por cromatografia em coluna foram realizadas utilizando-se sílica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. O eluente empregado foi acetonitrila/acetato de etila/hidróxido de amônio (4:1:0,5). As frações coletadas foram analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando placas prontas de sílica sobre alumínio (Merck). A visualização dos compostos foi verificada após a pulverização com permanganato de potássio, seguida de aquecimento. O controle de pureza das frações foi realizado através de CCD, sendo reunidas todas aquelas frações que apresentavam o mesmo R_f .

3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

Foi utilizado o Espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP 5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A. As condições usadas foram similares as empregadas nas análises de CG. O hélio foi o gás de arraste (fluxo de $1,6\text{ mL min}^{-1}$). As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual operou no modo de impacto de elétrons a 70 eV . A varredura de massas foi feita no intervalo de 30-700 da.

O espectro de massas encontrado para o 2 - monoacetato de glicerol foi obtido após o processo de derivatização da mistura reacional (glicerol/2-monoacetato de glicerol/ácido acético) com BSTFA (N,O - Bis(trimetilsililtrifluoroacetamida) com 1% de cloreto de trimetilsilila).

3.2.3.1 Processo de derivatização da mistura reacional

Pesou-se cerca de 3 mg da mistura reacional (glicerol/2-monoacetato de glicerol/ácido acético) em um frasco apropriado para realização do

processo de derivatização. Em seguida, adicionaram-se 60 μL de piridina anidra e agitou-se o sistema. Posteriormente adicionaram-se 100 μL do agente derivatizante (BSTFA), agitou-se o sistema e o mesmo foi mantido em banho Maria (70 $^{\circ}\text{C}$) por um período de 30 minutos. Por fim, injetou-se cerca 1 μL da amostra derivatizada no CG/MS.

3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros no Infravermelho (IV) foram obtidos empregando-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR) em equipamento Varian 660-IR com acessório GladiATR.

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H , 300 MHz) e de carbono (RMN de ^{13}C , 75 MHz) foram obtidos em espectrômetros VARIAN MERCURY 300 empregando como solvente deuterado o metanol (CD_3OD).

3.2.6 Espectroscopia de Emissão Atômica

O espectro de emissão atômica foi obtido em espectrômetro VARIAN, spectrAA 200, sendo a chama de acetileno/óxido nítrico. A fenda e o comprimento de onda desejado foram 0,1 nm e 363,5 nm respectivamente. A curva de calibração construída compreendeu a faixa de 0 e 8,8 ppm.

3.2.7 Temperatura de fusão

O intervalo de temperatura de fusão foi determinado no aparelho digital Microquímica Modelo MQAPF - 302.

3.3 Preparo da curva de calibração

Foram preparadas soluções dissolvendo-se diferentes concentrações de glicerol (0,05 a 0,25 mol/L) em acetonitrila. Posteriormente, alíquotas de 1,5 mL destas soluções foram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa. A partir das áreas do pico do glicerol obtidas de cada solução construiu-se a curva de calibração apresentada na **Figura I-2** abaixo.

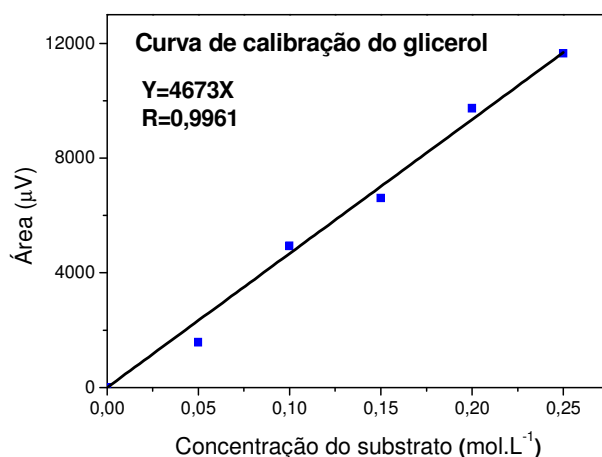


Figura I-2. Curva de calibração do glicerol. Condições de análise: 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, até 210 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H₂.

3.4 Monitoramento das reações

Todas as reações foram monitoradas por análise das alíquotas retiradas periodicamente (a cada 2h), e posterior análise por cromatografia gasosa (CG). A **Figura I-3** mostra um cromatograma representativo obtido na reação de oxidação do glicerol.

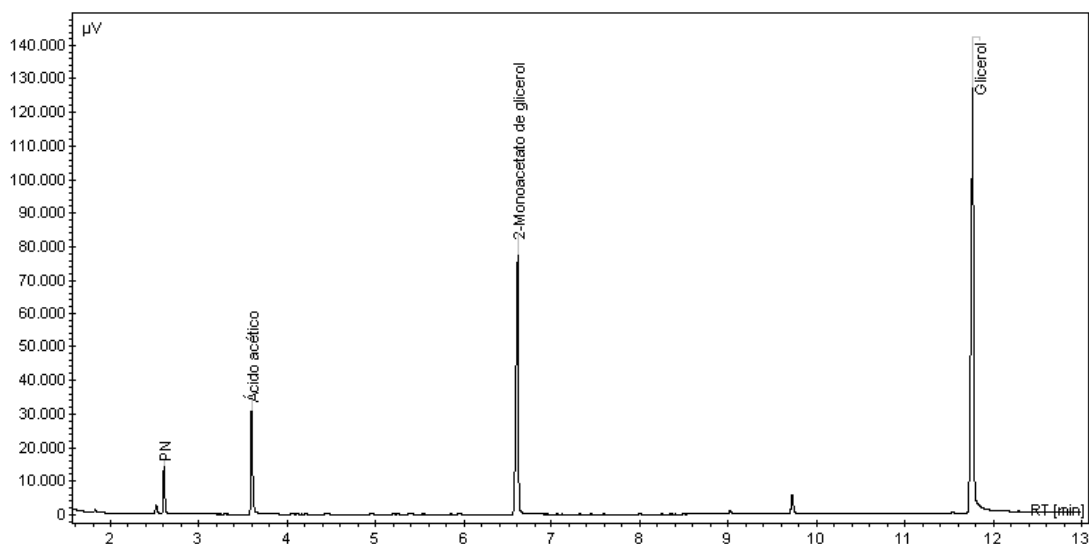


Figura I-3. Cromatograma representativo obtido após a análise por CG da reação de oxidação do glicerol após 8 horas de reação. Condições de reação: glicerol (0,25 mol/L), Pd(CH₃COO)₂ (0,01 mol/L), H₂O₂ (3,0 mol/L), solvente (CH₃CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm).

3.4.1 Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação do glicerol

O cálculo de conversão foi realizado com base na área do glicerol remanescente em cada cromatograma de acordo com a equação abaixo:

$$\% \text{Conversão total} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\%$$

Onde C_i: concentração inicial de glicerol e;

C_f: concentração final do glicerol obtida através da equação da reta encontrada a partir da curva de calibração do glicerol, dada por:

$$C_f = \frac{A_{\text{glicerol}}}{4673}$$

Onde A_{glicerol}: área do glicerol obtida no cromatograma.

3.4.2 Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxidação do glicerol

O cálculo de seletividade para os produtos foi realizado através da equação abaixo:

$$\% \text{Seletividade} = \frac{A_{px}}{\sum A_{\text{produtos}}} \times (\% \text{Conversão total})$$

Onde A_{px} : Área do produto "x" e;

$\sum A_{\text{produtos}}$: é a soma das áreas de todos os picos dos produtos visualizados no cromatograma.

3.5 Procedimento geral utilizado na oxidação do glicerol

Os testes catalíticos foram conduzidos em um balão de vidro tritubulado (25 mL), com septo para amostragem, sob agitação magnética e banho termostatizado acoplado a um condensador de refluxo. Ao balão contendo o solvente (10 mL) foi adicionado o glicerol (0,25 mol/L), o qual foi solubilizado. Posteriormente acrescentou-se o catalisador de paládio e dissolveu-o, mediante aquecimento e agitação magnética. Por fim, adicionou-se o agente oxidante (H_2O_2) na concentração escolhida iniciando a reação, a qual foi monitorada por análises por cromatografia gasosa.

3.5.1 Variáveis de reação

Foram avaliados os seguintes efeitos:

- (i) Fonte de paládio: foram utilizados os sais de paládio $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ e $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, em uma concentração de 0,01 mol/L em 10 mL de acetonitrila e 3,0 mol/L de H_2O_2 ;
- (ii) Concentração do catalisador: utilizou-se o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ nas concentrações de 0,005, 0,0075, 0,0100, 0,0125 e 0,0150 mol/L em 10 mL de acetonitrila e 3,0 mol/L de H_2O_2 ;

- (iii) Concentração do oxidante: as concentrações de H_2O_2 utilizadas foram 2,0, 2,5, 3,0, 4,0 e 6,0 mol/L em 10 mL de acetonitrila e 0,01 mol/L de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
- (iv) Solvente: a acetonitrila e o 2-metil-propan-2-ol foram os solventes selecionados, utilizando 3,0 mol/L de H_2O_2 e 0,01 mol/L de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
- (v) Temperatura: foram conduzidas reações a 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C. Nestes experimentos utilizaram-se 3,0 mol/L de H_2O_2 , 0,01 mol/L de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e o solvente empregado foi a acetonitrila.

Em todas estas reações foi empregado o procedimento geral (**tópico 3.5, pag. 15**) para a oxidação do glicerol e, a temperatura utilizada nestes efeitos foi de 60 °C (exceto para o item (v), **tópico 3.5.1**).

3.6 Dosagem do H_2O_2 nas reações de oxidação do glicerol

Para dosar o H_2O_2 residual foi utilizada a permanganimetria. A solução de permanganato de potássio (KMnO_4) é um forte agente oxidante empregado para titular algumas substâncias redutoras. O KMnO_4 não é um padrão primário e as suas soluções são relativamente instáveis. Para ser utilizado como padrão, o KMnO_4 deve ser padronizado com um padrão primário como o oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (VOGEL, *et al.*, 2002).

3.6.1 Preparo da solução de KMnO_4

Pesou-se uma massa adequada de KMnO_4 para o preparo de uma solução 0,02 mol/L, dissolveu-a em 1000 mL de água destilada e transferiu-a para um béquer de 1500 mL. A solução foi fervida durante 30 minutos e foi deixada resfriando a temperatura ambiente. Posteriormente, filtrou-se a solução em um funil com placa de vidro sinterizado para retirar o contaminante MnO_2 . A solução foi estocada em um frasco escuro (VOGEL, *et al.*, 2002).

3.6.2 Padronização da solução de KMnO_4

Pesou-se exatamente 0,14 g de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; padrão primário), previamente seco em estufa a 110 °C por 2 horas e a massa foi transferida para um Erlenmeyer. Adicionou-se aproximadamente 50 mL de solução de H_2SO_4 1:5 (v/v). Logo após titulou-se com a solução de KMnO_4 até aproximadamente o ponto de equivalência. Aqueceu-se o conjunto a 55-60 °C e continuou-se a titulação gota a gota até coloração violeta clara (rósea) permanente. Repetiu-se este procedimento mais duas vezes (VOGEL, *et al.*, 2002).

3.6.3 Quantificação do H_2O_2 na reação de oxidação do glicerol catalisada por $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Após o preparo e padronização da solução de permanganato, algumas reações foram realizadas para posterior quantificação do peróxido de hidrogênio, conforme mostrado na **Tabela I-1**.

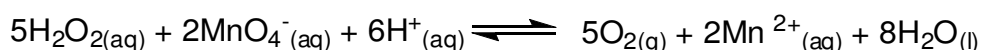
Tabela I-1. Experimentos realizados para quantificação do H_2O_2 residual via permanganimetria^a

Entrada	Glicerol (mol/L)	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (mol/L)	Temperatura (°C)
1	-	-	25
2	-	-	60
3	0,25	-	25
4	0,25	-	60
5	0,25	0,01	25
6	0,25	0,01	60

^aCondições de reação: H_2O_2 (3,0 mol/L), CH_3CN (10,0 ml).

Destas reações foram retiradas alíquotas de 1,00 mL, as quais foram transferidas para um balão volumétrico de 10 mL e diluídas com água

destilada. Posteriormente retirou-se 5,00 mL desta solução, transferiu-se para um Erlenmeyer, adicionou-se aproximadamente 20,0 mL de água destilada e 5,00 mL de ácido sulfúrico 1:5 (v/v). Por fim, titulou-se com a solução de permanganato 0,02 mol/L. A equação abaixo representa a quantificação do peróxido de hidrogênio das alíquotas retiradas periodicamente (0, 2, 4, 6 e 8 horas).

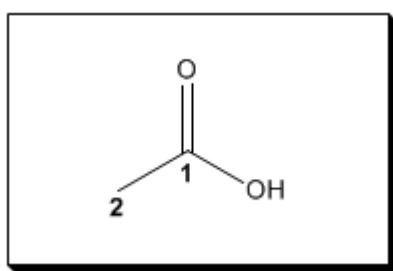


Equação I-1. Reação envolvida na dosagem do H_2O_2 por permanganimetria (VOGEL, *et al.*, 2002).

3.7 Caracterização dos produtos

Os produtos obtidos na reação de oxidação do glicerol foram caracterizados empregando as seguintes técnicas: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C) e espectroscopia no infravermelho. A seguir estão apresentados os principais produtos encontrados.

Ácido acético



Dados espectroscópicos

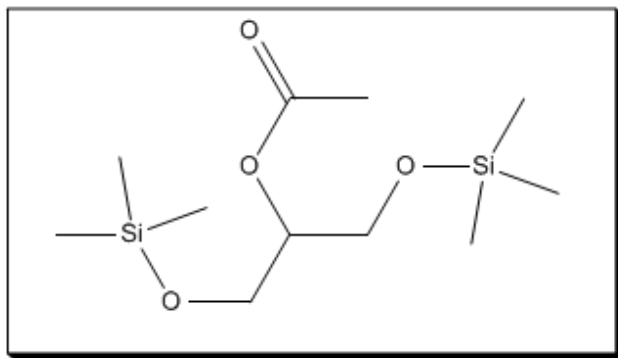
RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD); δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 1,94 (3H, s, CH_3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD); δ (atribuição): 20,9 (C2); 175,0 (C1).

IV (ART) ν (cm^{-1}): 3691-2836 (banda larga); 1653; 1392; 1130.

EM/EI, m/z (%): 60/100; 45/88; 43/58.

Éter de silila (2-Monoacetato de glicerol derivatizado)



Dados espectroscópicos

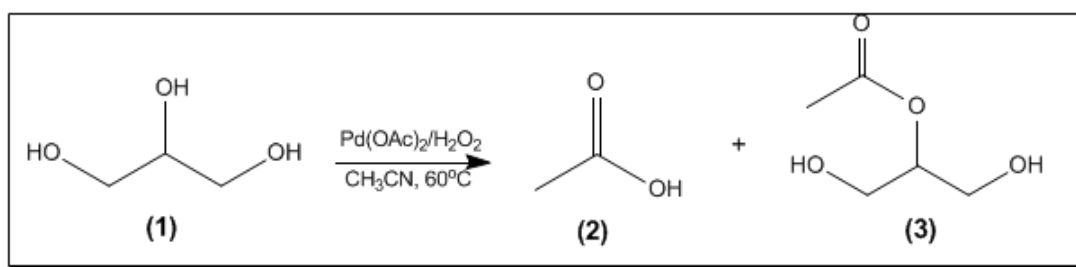
MS/EI, m/z (%): 263/1; 175/35; 147/27; 73/64; 43/100.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aspectos gerais

Ao revisar a literatura sobre a química do paládio, observar-se que este metal apresenta uma excelente atividade nos processos de oxidação tanto de olefinas (KULKARNI, *et al.*, 2013) quanto de álcoois (MUZART, 2003). De acordo com Muzart, catalisadores de paládio são altamente eficientes na oxidação de álcoois primários, secundários, dióis e polióis (MUZART, 2003). Também está descrito que polióis vicinais são mais reativos que álcoois secundários que, por sua vez, apresentam reatividade similar aos álcoois primários (PAINTER *et al.*, 2010).

Neste trabalho, foram obtidas conversões entre 16-53% nas reações de oxidação do glicerol catalisada por sais de paládio (**Tabela I-3**). O produto majoritário identificado na oxidação do glicerol foi o ácido acético (**2**). Além deste, foi observada a formação do 2-monoacetato de glicerol (**3**) (**Esquema I-3**), um produto de acetilação do glicerol.



Esquema I-3. Oxidação do glicerol por H₂O₂ catalisada por Pd(CH₃COO)₂.

A literatura reporta a formação de produtos de acetilação do glicerol (formatos de glicerol) em processos que também apresentavam como objetivo a oxidação do glicerol (MCMORN *et al.*, 1999). Estes autores verificaram que usando o catalisador de metalossilicato sólido contendo titânio, vanádio e ferro em sua estrutura porosa em reações de oxidação do glicerol com H₂O₂ em solução de CH₃CN foram obtidos seletividades de até 100% para produtos acetilados.

O ácido acético obtido foi isolado mediante a realização de uma coluna cromatográfica de sílica e caracterizado empregando técnicas como espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C , espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massas. No RMN de ^{13}C estavam presentes dois sinais de carbono, um em 175,4 ppm referente à carbonila de ácido e outro em 20,9 ppm referente ao grupo metila. No RMN de ^1H foi observado um simpleto em 2,0 ppm integrado para 3 hidrogênios, os quais correspondem aos hidrogênios do grupo metila. No espectro no infravermelho estava presente uma banda larga entre 2800-3600 cm^{-1} (estiramento O-H de ácido carboxílico) e uma banda em 1650 cm^{-1} (estiramento C=O de ácido carboxílico) (PAIVA *et al.*, 2010). Além disso, realizou-se uma coinjeção de ácido acético com uma alíquota da reação de oxidação do glicerol, o que levou um aumento da área do pico referente ao ácido acético, mostrando assim que de fato este produto era formado na reação.

O produto de acetilação, 2-monoacetato de glicerol, não foi isolado, pois sua elevada polaridade fez que o mesmo ficasse retido na sílica. Assim, foi feito o espectro de massas da mistura reacional (glicerol/2-monoacetato de glicerol/ácido acético) para observar os principais picos de fragmentação do 2-monoacetato de glicerol. Entretanto, pelo fato deste composto ser um diol não foi possível observar os principais picos de fragmentação.

Para solucionar este problema, a mistura reacional que continha o 2-monoacetato de glicerol foi derivatizada com BSTFA (N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) com 1% de cloreto de trimetilsilila) conforme descrito no **tópico 3.2.3.1, pag. 11**. Ao fazer isso todos os compostos contendo grupos hidroxila foram sililados (2-monoacetato de glicerol, ácido acético e glicerol). O 2-monoacetato de glicerol, por exemplo, foi a éter de silila. A análise do espectro de massas obtido para o éter de silila mostraram que o composto obtido na acetilação do glicerol se tratava de fato do 2-monoacetato de glicerol.

Durante as reações de oxidação do glicerol com $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, nas quais foram obtidos o ácido acético, questionou-se se este produto era resultado de uma troca do ligante do catalisador ou se de fato o ácido acético era formado a partir da oxidação do glicerol. Para isto montou-se uma reação contendo apenas o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,01 mol/L), o H_2O_2 (3,0

mol/L) e a acetonitrila (10 mL). Após oito horas de reação retirou-se uma alíquota submeteu-a análise por cromatografia gasosa.

Ao realizar este experimento observou-se que houve uma pequena formação de ácido acético (4% do valor total de conversão), o qual é derivado do $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Desta forma, os cálculos de conversão e seletividade para o ácido acético foram realizados subtraindo-se 4% dos valores inicialmente calculados a partir dos cromatogramas obtidos no processo de oxidação do glicerol.

4.1.1 Efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação do glicerol

No processo de oxidação do glicerol, a estabilidade do catalisador de Pd(II) foi um aspecto chave para a eficiência das reações. Desta forma, nas reações realizadas sem um oxidante para o paládio, o catalisador foi reduzido a Pd(0) (em menos de 10 min) interrompendo assim o processo de oxidação (**Tabela I-2**). Isto pôde ser observado mediante a formação de um sólido preto (Pd(0)). Para evitar este inconveniente, o peróxido de hidrogênio foi utilizado. Este é capaz de oxidar diretamente o Pd(0) a Pd(II), que pode assim retornar ao ciclo catalítico. Isto é possível devido ao elevado potencial redox deste oxidante se comparado ao oxigênio molecular.

Logo após constatar a necessidade do oxidante na reação de oxidação do glicerol catalisada por $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, foram utilizados 0,1 mol/L deste catalisador e 1,5 mol/L de peróxido. Todavia, nestas concentrações houve formação de espécies reduzidas de paládio num período inferior a 30 minutos. Além disso, foi obtida uma baixa conversão em produtos de oxidação (<10%). Devido a isto foram realizados outros experimentos com concentrações maiores de oxidante, visando avaliar o efeito da concentração de peróxido na oxidação do glicerol (**Tabela I-2**).

Os dados contidos na **Tabela I-2** mostram que maiores concentrações de oxidante levaram a maiores taxas de conversão (exceto para 4,0 e 6,0 mol/L). A reação que atingiu maior conversão e seletividade para 2-monoacetato de glicerol foi realizada com 3,0 mol/L de oxidante (**Entrada 4, Tabela I-2**).

Tabela I-2. Efeito da concentração de H₂O₂ na conversão e seletividade dos produtos obtidos na oxidação do glicerol catalisada por Pd(CH₃COO)₂^a

Entrada	H ₂ O ₂ (mol/L)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			(2)	(3)	PN
1 ^{b,c}	0,0	0	0	0	0
2 ^{b,c}	2,0	10	1	9	0
3 ^{b,c}	2,5	14	2	11	2
4	3,0	37	4	26	7
5 ^b	4,0	25	3	18	4
6 ^b	6,0	16	0	13	3

^aCondições de reação: glicerol (0,25 mol/L), Pd(CH₃COO)₂ (0,01 mol/L), solvente (CH₃CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm), 8 horas.

^bO balanço de massa não foi satisfeito.

^cHouve formação de Pd(0).

(2) = ácido acético, (3) = 2-monoacetato de glicerol, PN = Produto não identificado.

É importante destacar que em concentrações inferiores a 3,0 mol/L (**Tabela I-2, Entradas 2 e 3**) espécies reduzidas de paládio também foram observadas, porém isto aconteceu com um maior tempo de reação (1 hora), justificando as menores taxas de conversão encontradas. Por outro lado, concentrações iguais ou superiores a 3,0 mol/L evitaram a formação de Pd(0) num período de oito horas.

Apesar do paládio não ter sido reduzido em concentrações mais elevadas de peróxido (acima de 3,0 mol/L), foi constatada a formação de um sólido amarelo pálido durante as reações de oxidação do glicerol, o qual foi parcialmente caracterizado no **tópico 4.3**, como sendo um derivado do catalisador de paládio. A formação deste sólido era sempre acompanhada pela liberação de calor e bolhas de gás. Conforme será discutido no **tópico 4.2** este sólido consumia parte do peróxido adicionado.

Visando descobrir se a formação dos produtos de oxidação do glicerol ocorria via catálise homogênea (Pd(CH₃COO)₂ solúvel no solvente) ou

heterogênea (sólido formado) foram realizados dois experimentos. O primeiro consistiu na realização da reação de oxidação do glicerol após a retirada do sólido (via centrifugação). Ao fazer isto, não ocorreu nenhuma alteração significativa na taxa de conversão se comparada à reação conduzida na presença do sólido. Além disso, foi realizada a espectroscopia de emissão atômica do sobrenadante, o qual apresentou em quantidade de paládio de 0,0484 mg comprovando o papel fundamental deste metal no processo oxidativo.

O segundo experimento baseou-se na realização de uma reação de oxidação do glicerol empregando-se como catalisador somente o sólido formado. Ao final da reação não foi constatado nenhum produto de oxidação. Desta forma, concluiu-se que as taxas de conversão em produtos de oxidação eram provenientes apenas da catálise realizada pelo paládio que estava solúvel em acetonitrila (catálise homogênea).

Estes experimentos permitiram concluir que as menores taxas de conversão obtidas para 4,0 e 6,0 mol/L de peróxido (**Tabela I-2, Entradas 5 e 6**), podem ser devido à formação de uma maior quantidade do sólido derivado do $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ que ainda se encontrava em solução.

4.1.2 Efeito da fonte de paládio na oxidação do glicerol

O efeito da fonte de paládio foi um dos parâmetros avaliados, já que, seus ligantes podem contribuir para uma maior ou menor eficiência catalítica (ARENDS *et al.*, 2006). Além disso, a indesejada formação do sólido amarelo durante a reação de oxidação do glicerol contribuiu para investigar se este efeito ocorreria com outros catalisadores de paládio (**Tabela I-3**).

Dentre os catalisadores avaliados, o $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ foi o que promoveu maior taxa de conversão do glicerol em produtos num período de 8 horas (**Tabela I-3, Entrada 4**). Contudo, a seletividade encontrada foi menor se comparada ao $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, levando a uma maior taxa de conversão em produtos não identificados (PN) (**Tabela I-3, Entrada 3**). Como pode ser visto na **Tabela I-3** o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foi o mais seletivo para a formação do 2-monoacetato de glicerol.

Tabela I-3. Efeito da fonte de paládio na conversão e seletividade na reação de oxidação do glicerol por H₂O₂ em solução de CH₃CN^a

Entrada	Fonte de paládio	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			(2)	(3)	PN
1 ^b	PdCl ₂	16	3	3	10
2 ^b	Pd(CF ₃ COO) ₂	17	2	10	5
3	Pd(CH ₃ COO) ₂	37	4	26	7
4	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	53	18	20	15

^aCondições de reação: glicerol (0,25 mol/L), fonte de paládio (0,01 mol/L), H₂O₂ (3,0 mol/L), solvente (CH₃CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm), 8 horas.

^bO balanço de massa não foi satisfeito.

(2) = ácido acético, (3) = 2-monoacetato de glicerol, PN = Produto não identificado.

Dos quatro catalisadores avaliados o Pd(CF₃COO)₂ e o PdCl₂ foram os menos eficientes, obtendo conversões de 17 e 16% respectivamente. Apesar dos resultados aparentemente negativos encontrados para o PdCl₂, é importante ressaltar que este catalisador foi o único que não levou a formação do precipitado amarelo pálido, visto que, o mesmo manteve-se totalmente solúvel durante o processo de oxidação do glicerol (oito horas).

A literatura descreve que em soluções de acetonitrila, o PdCl₂ reage gerando o complexo PdCl₂(CH₃CN)₂, o qual pode ser facilmente isolado do meio de reação após evaporação do solvente. Entretanto, este complexo é inativo em reações de oxidação (SILVA *et al.*, 2001). Este fato justifica a baixa porcentagem de conversão encontrada para o PdCl₂.

4.1.3 Efeito da concentração do catalisador na oxidação do glicerol

Tendo em vista que o catalisador $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foi o que apresentou melhores resultados, em termos da conversão em 2-monoacetato de glicerol, este foi selecionado para realização do efeito da concentração do catalisador.

A concentração do catalisador não afeta as conversões obtidas no equilíbrio. Entretanto, como as reações não foram monitoradas até o equilíbrio ser alcançado, seria esperado que na presença de uma maior concentração de catalisador, uma maior taxa de conversão fosse obtida mais rapidamente. Isso poderia ser atribuído à possibilidade de ativação de um maior número de moléculas do substrato, via a formação de intermediários paládio-alquil-peroxo (MUZART, 2003). Assim, para um mesmo tempo de reação, quantidades mais elevadas de paládio levariam a maiores taxas de conversão.

Como esperado, um aumento da concentração do catalisador não só aumentou a taxa de conversão em produtos como também proporcionou uma maior seletividade para o 2-monoacetato de glicerol (**Tabela I-4, entradas de 2-6**), sendo possível obter uma conversão de 50% quando as reações foram realizadas com 0,0150 mol/L de paládio.

Tabela I-4. Efeito da concentração de paládio na reação de oxidação do glicerol por H₂O₂ em solução de CH₃CN^a

Entrada	Pd(CH ₃ COO) ₂ (mol/L)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			(2)	(3)	PN
1	0,0000	0	0	0	0
2 ^{b,c}	0,0050	16	1	12	3
3 ^{b,c}	0,0075	25	1	21	3
4	0,0100	37	4	26	7
5	0,0125	41	3	35	3
6 ^c	0,0150	50	2	45	3

^aCondições de reação: glicerol (0,25 mol/L), H₂O₂ (3,0 mol/L), solvente (CH₃CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm).

^bO balanço de massa não foi satisfeito.

^cHouve formação de Pd(0).

(2) = ácido acético, (3) = 2-monoacetato de glicerol, PN = Produto não identificado.

Apesar de ter atingido uma maior taxa de conversão e seletividade nas reações com 0,150 mol/L de Pd(CH₃COO)₂, ainda assim houve formação de espécies reduzidas de paládio após 4 horas de reação. Isto significa que nas condições estudadas, a reoxidação do paládio por peróxido é uma etapa importante na reação e está diretamente relacionada com a estabilidade do paládio em solução ao longo da reação.

4.1.4 Efeito do solvente na oxidação do glicerol

A escolha do solvente no qual seriam realizadas as reações de oxidação do glicerol foi pautada principalmente na solubilidade do substrato e do catalisador. Baseado nisto e em trabalhos anteriores de oxidação de álcoois (PAINTER *et al.*, 2010), a acetonitrila mostrou-se uma excelente candidata. Todavia, neste solvente ocorria uma reação paralela de formação

de um sólido amarelo pálido, que consumia parte do catalisador de paládio durante o processo de oxidação do glicerol.

Devido à formação indesejada do precipitado amarelo formado pela reação do $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e peróxido de hidrogênio em acetonitrila, buscou-se um solvente que pudesse substituí-lo. Foram realizados testes de solubilidade do catalisador e do substrato em diversos solventes. O dimetil sulfóxido mostrou-se um solvente promissor, já que promoveu a solubilização tanto do catalisador quanto do solvente. Entretanto este solvente sofreu oxidação levando a formação da dimetil sulfona (identificada via CG/MS), quando submetido à melhor condição de reação utilizada para a oxidação do glicerol (0,25 mol/L de glicerol, 0,01 mol/L de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 3,0 mol/L de H_2O_2 e 10 mL de CH_3CN).

Além do dimetil sulfóxido foram realizados testes de solubilidade com diferentes álcoois (metanol, etanol, propan-1-ol e propan-2-ol e 2-metilpropan-2-ol), e todos solubilizaram o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e o glicerol. Todavia, a literatura descreve a oxidação de álcoois (metanol, etanol, propan-1-ol e propan-2-ol) na presença de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/p\text{-TsOH}/\text{oxigênio}$ (BUENO *et al.*, 2007). Isto não acontece com 2-metilpropan-2-ol, pois o mesmo trata-se de um álcool terciário.

Apesar da excelente solubilidade do glicerol em 2-metilpropan-2-ol, o catalisador $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foi parcialmente solúvel nas concentrações de oxidante empregadas. Mesmo com este inconveniente, realizou-se a reação de oxidação neste solvente. Os resultados não foram satisfatórios, visto que as conversões ficaram em torno de 10%. Apesar disso, diferentemente da acetonitrila, não houve reação paralela de polimerização do $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Isto significa que o sólido resultante da reação entre o paládio e peróxido precisava realmente da presença de acetonitrila para se formar.

4.1.5 Efeito da temperatura na oxidação do glicerol

O último parâmetro avaliado na oxidação do glicerol foi a temperatura. O aumento da temperatura de uma reação resulta em um aumento da energia cinética média das moléculas dos reagentes. Isto leva a um maior número de choques intermoleculares efetivos levando a uma maior

conversão dos reagentes em produtos (BROWN, *et al.*, 2010). Neste ponto, nosso interesse foi avaliar o efeito da temperatura na reação de oxidação do glicerol, sendo realizadas a 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

Comparando a conversão do glicerol em 2-monoacetato de glicerol obtida nas diferentes temperaturas estudadas, pode-se concluir, concordando com a literatura, que o aumento da temperatura proporcionou um aumento na conversão (**Tabela I-5**) (BROWN, *et al.*, 2010). Comparando os dois extremos de temperatura observa-se que a conversão a 20 °C foi de 14% enquanto que a 70 °C foi de 43%.

Tabela I-5. Efeito da temperatura na reação de oxidação glicerol por H₂O₂ catalisada por Pd(CH₃COO)₂^a

Entrada	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			(2)	(3)	PN
1	20	14	2	12	0
2	30	20	2	18	0
3	40	22	2	20	0
4	50	27	2	25	0
5	60	37	4	26	7
6 ^b	70	43	3	37	3

^aCondições de reação: glicerol (0,25 mol/L), H₂O₂ (3,0 mol/L), Pd(CH₃COO)₂ (0,01 mol/L), solvente (CH₃CN), pressão (1,0 atm).

^bHouve formação de Pd(0) ao longo da reação.

(2) = ácido acético, (3) = 2-monoacetato de glicerol, PN = Produto não identificado.

Apesar da maior conversão ter ocorrido a 70 °C, foi observada a formação de espécies reduzidas de paládio, diferentemente das reações realizadas em temperaturas menores. A temperatura ótima desta reação correspondeu a 60 °C, a qual promoveu a maior conversão em produtos de oxidação sem a formação de Pd(0).

4.2 O problema no balanço de massa e sua possível causa

Monitorando as reações de oxidação, foi constatado que o glicerol consumido ao longo do processo (calculado via curva de calibração) nem sempre produzia quantidades correspondentes de produtos de oxidação. Isto ocorreu preferencialmente em reações nas quais eram empregadas excesso de oxidante (H_2O_2). Este fato foi atribuído inicialmente à formação de intermediários glicerol-hidroperóxidos, os quais não puderam ser identificados por cromatografia gasosa nas condições utilizadas.

A fim de verificar se de fato estes intermediários estavam sendo formados no processo de oxidação do glicerol foi empregado o método descrito por Shul'pin e colaboradores. Este método consistiu na retirada de duas alíquotas de reação (para um mesmo tempo de reação), na qual uma delas foi tratada com trifenilfosfina antes de ser submetida à análise por cromatografia gasosa (SHUL'PIN *et al.*, 2003). Se os intermediários glicerol-hidroperóxidos estivessem sendo formados a trifenilfosfina reduziria os mesmos ao glicerol. Isto levaria a um aumento na área do pico do glicerol em comparação com a alíquota não submetida ao tratamento com trifenilfosfina.

Os cromatogramas obtidos das alíquotas sem tratamento diferiram muito daquelas submetidas à redução com trifenilfosfina (**Figuras I-4 e I-5**). Assim observou-se um aumento da área do glicerol e também dos outros produtos na alíquota que foi tratada com trifenilfosfina, indicando que intermediários hidroperóxidos estavam sendo formados na reação de oxidação do glicerol.

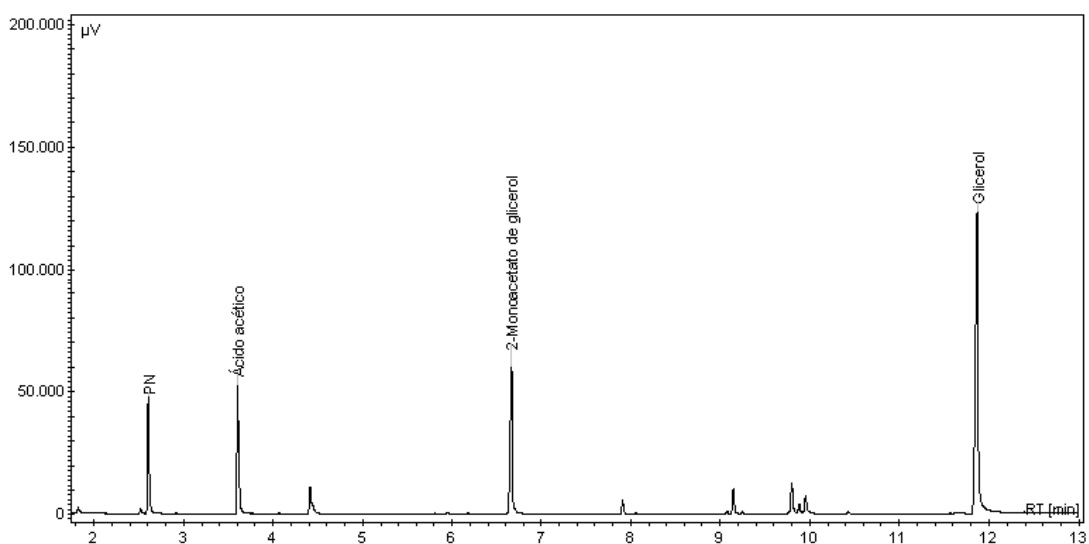


Figura I-4. Cromatograma obtido sem o tratamento com trifenilfosfina na oxidação do glicerol após 2 horas de reação. Condições de reação: glicerol (0,25 mol/L), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,01 mol/L), H_2O_2 (4,0 mol/L), solvente (CH_3CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm).

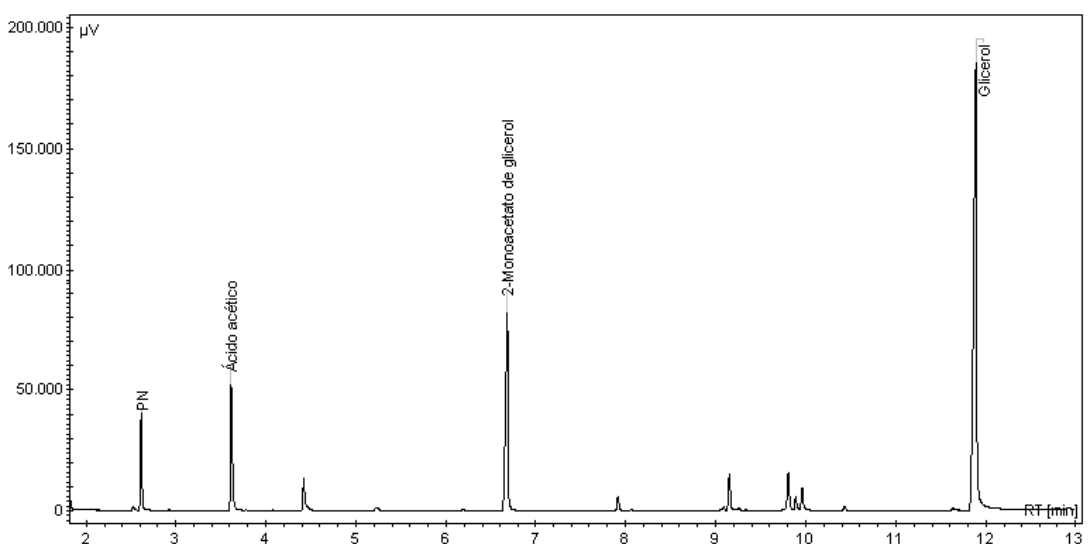


Figura I-5. Cromatograma obtido após o tratamento com trifenilfosfina na oxidação do glicerol após 2 horas de reação. Condições de reação: glicerol (0,25 mol/L), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,01 mol/L), H_2O_2 (4,0 mol/L), solvente (CH_3CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm).

A diferença entre a concentração de glicerol na alíquota submetida ao tratamento com trifenilfosfina e a concentração na alíquota não tratada, permitiu encontrar a concentração dos intermediários hidroperóxidos ao longo de 8 horas de reação. Ao realizar este procedimento, observou-se que a concentração de intermediários glicerol-hidroperóxidos diminuía ao longo da reação (**Figura I-6**).

Por outro lado, ocorreu um aumento na concentração dos produtos de oxidação do glicerol com o aumento do tempo de reação (**Figura I-6**). Isto pode ser atribuído à decomposição dos intermediários glicerol-hidroperóxidos em produtos pelo Pd(II) presente em solução.

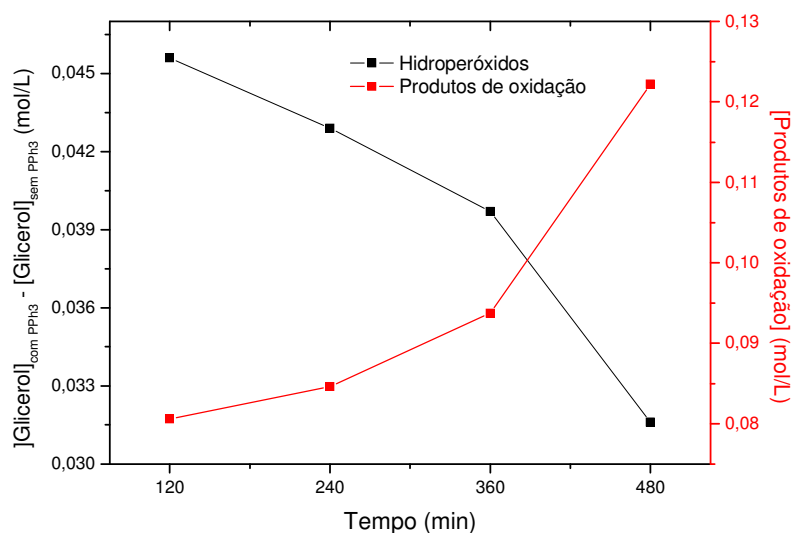


Figura I-6. Concentração de intermediários glicerol-hidroperóxidos e produtos de oxidação do glicerol ao longo de 8 horas de reação. Glicerol (0,25 mol/L), H₂O₂ (4,0 mol/L), Pd(CH₃COO)₂ (0,01 mol/L), solvente (CH₃CN), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm), 8 horas.

Além deste experimento, foi realizada a quantificação do peróxido de hidrogênio residual empregando a titulação de óxido-redução (permanganimetria), a partir da qual foi possível determinar de maneira indireta o consumo do oxidante ao longo da reação (H_2O_2 consumido = H_2O_2 inicial - H_2O_2 residual). Isto permitiu correlacionar à formação de intermediários glicerol-hidroperóxidos com o consumo de peróxido.

Para isto foram realizados seis experimentos na presença do oxidante (H₂O₂). Os dois primeiros foram realizados apenas na presença do solvente (CH₃CN) e do oxidante, sendo um realizado a temperatura ambiente e o outro a 60 °C (quantidade inicial de H₂O₂ 30 mmol em 10 mL de reação). Para estes experimentos não foi observado nenhum consumo de peróxido ou mesmo decomposição do H₂O₂.

Ao realizar dois experimentos mantendo as mesmas condições anteriores e na presença de glicerol (2,5 mmol em 10 mL de reação), não

houve consumo de H_2O_2 à temperatura ambiente (**Figura I-7**). Entretanto, à temperatura de 60°C , houve um consumo do oxidante logo no início da reação (**Figura I-7**). Isto sugere que o glicerol é oxidado em pouca extensão à 60°C , levando a formação de intermediários glicerol-hidroperóxidos.

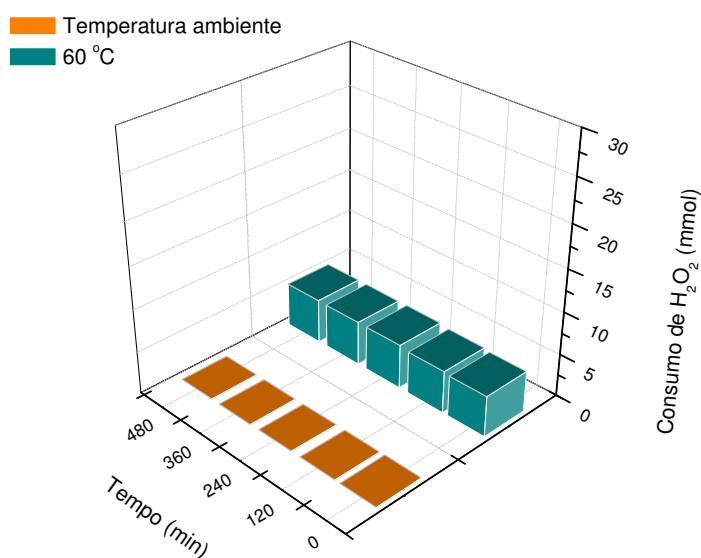


Figura I-7. Consumo de H_2O_2 no sistema composto por CH_3CN e H_2O_2 ao longo de 8 horas de reação. Condições de reação: H_2O_2 (30 mmol), solvente (CH_3CN), pressão (1,0 atm).

Os resultados do monitoramento realizado nas condições reais de reação, com o catalisador de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,1 mmol em 10 mL de reação) em solução de CH_3CN contendo glicerol (2,5 mmol em 10 mL de reação) e o oxidante (H_2O_2 , 30 mmol em 10 mL de reação), mostraram que logo na primeira alíquota (tempo 10 min) o consumo de H_2O_2 era próximo de 26 mmol (**Figura I-8**). Isto ocorreu tanto com a reação realizada a temperatura ambiente quanto a 60°C .

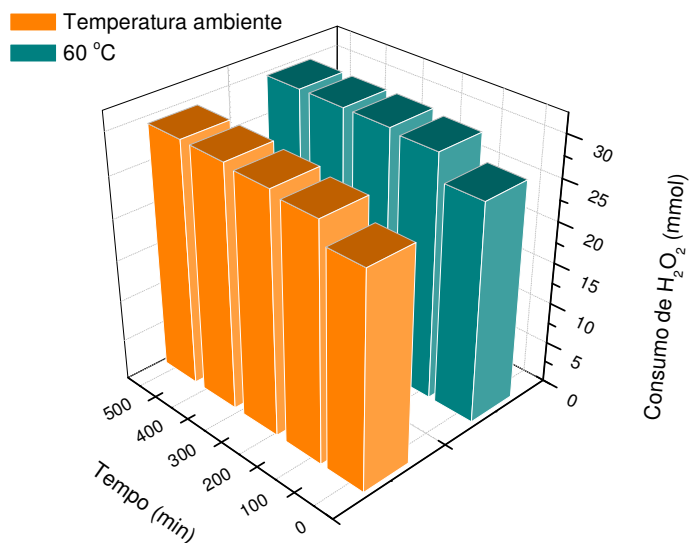


Figura I-8. Consumo de H_2O_2 no sistema composto por CH_3CN , H_2O_2 , glicerol e $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ao longo de 8 horas de reação. Condições de reação: glicerol (2,5 mmol), H_2O_2 (30 mmol), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,1 mmol), solvente (CH_3CN , pressão (1,0 atm).

Um consumo inicial tão alto de oxidante não poderia vir apenas do processo de oxidação do glicerol, visto que o peróxido foi utilizado em excesso (proporção peróxido: glicerol foi igual a 1:12). Então pode-se concluir que o sólido amarelo pálido formado foi também uma fonte de consumo de peróxido. Desta forma, realizaram-se experimentos similares ao anterior, no entanto na ausência do glicerol (**Figura I-9**), para confirmar a participação do H_2O_2 no processo de formação do sólido.

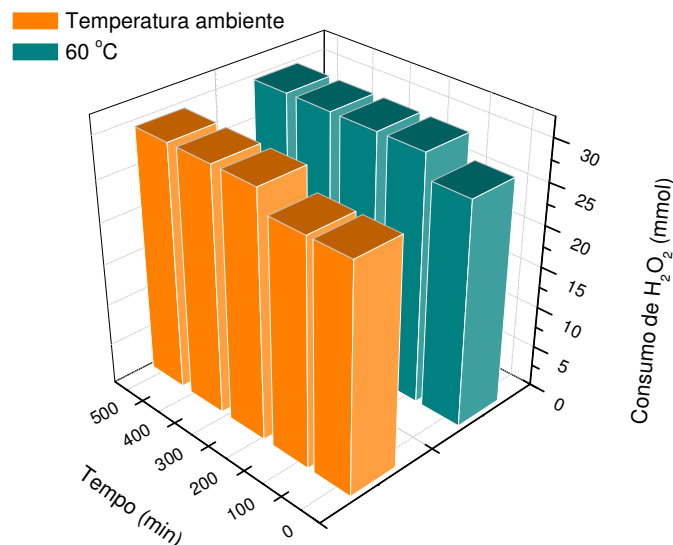


Figura I-9. Consumo de H₂O₂ no sistema composto por CH₃CN, H₂O₂ e Pd(CH₃COO)₂ ao longo de 8 horas de reação. Condições de reação: H₂O₂ (30 mmol), Pd(CH₃COO)₂ (0,1 mmol), solvente (CH₃CN, pressão (1,0 atm).

Os experimentos realizados na ausência do glicerol revelaram um elevado consumo de oxidante (H₂O₂) e também a formação de um sólido amarelo pálido em ambas as temperaturas de reação. Isto mostra que o peróxido participava da formação do sólido. A existência de uma reação que consumia grande parte do oxidante não impediu que a reação de oxidação do glicerol acontecesse. Entretanto, devido ao elevado consumo de peróxido por parte do sólido formado, quantidades maiores de oxidante foram requeridas para que ocorresse a oxidação do glicerol.

4.3 Caracterização parcial do sólido formado durante a reação de oxidação do glicerol por H₂O₂ catalisada por Pd(CH₃COO)₂

Durante as reações de oxidação do glicerol por H₂O₂ catalisada por Pd(CH₃COO)₂ foi observado que ao se adicionar o catalisador de paládio a solução contendo peróxido de hidrogênio e acetonitrila, ocorria um aumento na temperatura, juntamente com uma liberação intensa de gases e a formação de um sólido amarelo pálido.

Os dois últimos experimentos de dosagem de H₂O₂ descritos no tópico anterior, nos quais foram quantificados o peróxido residual de reações

realizadas na ausência de glicerol, mostraram que o substrato não tinha ligação com o sólido amarelo pálido formado. Além disso, foi possível observar que o peróxido de hidrogênio participava da formação do sólido.

Após verificar que a formação do precipitado amarelo pálido era independente da presença do substrato (glicerol) foram efetuadas várias tentativas de caracterização do precipitado obtido. Na primeira tentativa foram realizados testes de solubilidade com uma série de solventes (metanol, clorofórmio, água, ácido acético e dimetilsulfóxido) para posterior análise por ressonância magnética nuclear (RMN). Neste ponto não foi obtido sucesso já que o sólido amarelo não foi solúvel em nenhum dos solventes avaliados, o que impossibilitou a caracterização do mesmo por RMN.

Apesar de não ser o foco deste trabalho, o precipitado amarelo foi caracterizado parcialmente empregando outras técnicas. Para verificar a presença ou ausência de paládio na constituição do sólido foi utilizada a espectroscopia de emissão atômica. Após a abertura da amostra do sólido com ácido clorídrico foi realizada a sua análise e constatou-se a presença de uma elevada quantidade de paládio (cerca de 53%).

Além da espectroscopia de emissão atômica foram obtidos espectros no infravermelho do $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, da CH_3CN e do sólido (**Figura I-10**). Como pode ser observado, no sólido estão presentes bandas de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{C}=\text{O}$, ambas presentes no espectro da CH_3CN e do $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ respectivamente. Porém, no sólido, estas bandas estão um pouco deslocadas para a região de menor número de onda. Isto indica que o ânion CH_3COO^- e o ligante CH_3CN devem estar coordenados ao paládio. Uma banda na região de 3250 cm^{-1} também foi observada o que sugere a presença de OH^- no sólido. Outra técnica empregada para a caracterização do sólido foi a determinação do intervalo de temperatura de fusão a partir da qual encontrou-se um valor de $280\text{ }^\circ\text{C}$ (decomposição).

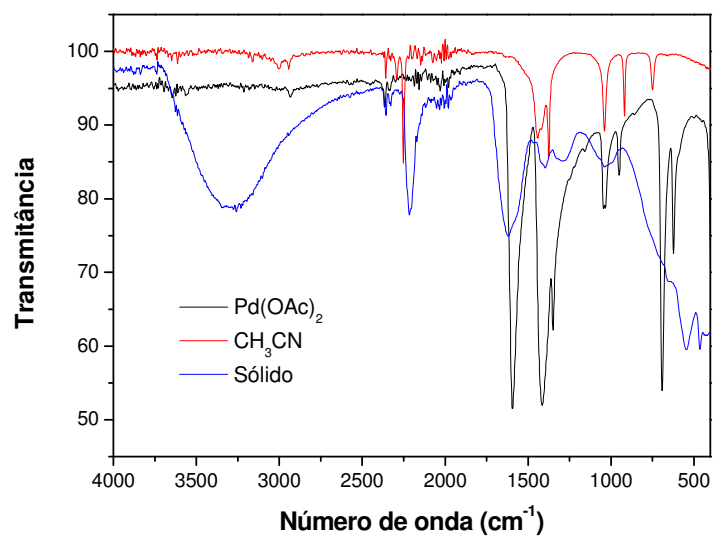


Figura I-10. Infravermelho (ATR) do catalisador ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), do solvente (CH_3CN) e do sólido formado durante a reação de oxidação do glicerol.

5 CONCLUSÃO

A execução deste trabalho permitiu concluir que o sistema $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ mostrou-se eficiente na oxidação do glicerol, levando a formação do ácido acético. Além deste produto de oxidação foi obtido o 2-monoacetato de glicerol, o qual é resultado de uma reação de acetilação do glicerol. Se comparado aos sistemas existentes, este opera em condições mais brandas de reação, trabalhando à pressão atmosférica.

Dentre os catalisadores de paládio avaliados, as maiores conversões foram atingidas nas reações em presença de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Entretanto, o catalisador $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foi mais seletivo na formação do 2-monoacetato de glicerol. Além disso, foi possível observar que maiores concentrações do catalisador $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ levaram a um aumento da conversão e seletividade na reação de oxidação do glicerol. Similarmente, um aumento da temperatura e da concentração do oxidante (H_2O_2), para uma concentração ótima de catalisador ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), também elevaram as taxas de conversão.

A acetonitrila e o 2-metil propan-2-ol, os principais solvente avaliados não se mostraram eficientes no processo de oxidação do glicerol. O primeiro reagiu com o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e o peróxido de hidrogênio formando um sólido amarelo pálido, o que diminuiu a eficiência do processo. Por sua vez, o segundo promoveu somente a solubilização parcial do catalisador, o que levou a conversões ainda menores dos obtidos em acetonitrila.

6 REFERÊNCIAS

ABBADI, A.; BEKKUN, H. Selective chemo-catalytic routes for the preparation of β -hydroxypyruvic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 113-122, 1996.

ARENDS, I. W. C. E.; BRINK, G. J. T.; SHELDON, R. A. Palladium-neocuproine catalyzed aerobic oxidation of alcohols in aqueous solvents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 251, p. 246–254, 2006.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2671–2686, 2012.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K., LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of Glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, p. 13–30, 2008.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v.102–103, p.203–212, 2005.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURTEN, B. E.; BURDGE, J. R. Química, a ciência central. Tradução MATOS, M. R. 9ª edição. Editora Person, São Paulo, 2010, p. 356.

BUENO, A. C.; GONÇALVES, J. A.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: Highly selective direct synthesis of acetals. **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p. 1–6, 2007.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELYC, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physic**, v.5, p.1329–1336, 2003.

DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v.291, p.210–214, 2005.

FORDHAM, P.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acid. **Applied Catalysis A: General**, v.133, p.L179-L184, 1995.

GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p.165-176, 1995.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 4551–4556, 2012.

KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J. S.; FONGARLAND, P.; CAPRON, M.; DUCOULOMBIER, R.; MIMURA, N.; PAULA, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v.13, p.1960–1979, 2011.

KIMURA, H. Oxidation assisted new reaction of glycerol. **Polymers for advanced technologies**, v. 12, p.697-710, 2001.

KIMURA, H.; TSUTO, K. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.96, p.217-228, 1993.

KIMURA; H. Poly (ketomalonate) by Catalytic Oxidation of Glycerol (4) Anionic Polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.36, p.195–205, 1998.

KIRILLOVA, M. V.; A. M.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A.; POMBEIRO, A. J. L.; SHUL'PIN, G. B. Mild homogeneous oxidation of alkanes and alcohols including glycerol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a tetracopper(II) complex. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 9–17, 2010.

KULKARNI, M. G.; SHAIKH, Y. B.; BORHADE, A. S.; CHAVHAN, S. W.; DHONDGE, A. P.; GAIKWAD, D. D.; DESAI, M. P.; BIRHADE, D. R.; DHATRAK, N. R. Greening the Wacker process. **Tetrahedron Letters**, v. 54, p. 2293–2295, 2013.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138-145, 2012.

LIANG, D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; WEI, Y.; HOU, Z. Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v.12, p.1059–1062, 2011.

MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions. **Catalysis Today**, v.19, p.247-284, 1994.

MCMORN, P.; ROBERTS, G.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts. **Catalysis Letters**, v. 63, p. 193–197, 1999.

MOTA, C. J. A. Gliceroquímica: A petroquímica renovável. **Tchê Química**, v. 3, n. 26, 2006.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química. Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MUZART, J. Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols. **Tetrahedron**, v. 59, p. 5789–5816, 2003.

NARDIN, P.; GUTERRES, S.S. Alfa-hidroxiácidos: aplicações cosméticas e farmacológicas. **Caderno de farmácia**, v. 15, n. 1, p. 7-14, 1999.

NIE, R.; LIANG, D.; SHENB, L.; GAO, J.; CHENA, P.; HOU, Z. Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported Pt-Sb alloy nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.127, p.212-220, 2012.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: 2nd Edition Glycerol: Properties and Production**, RSC Green Chemistry, Royal Society of Chemistry, n. 8, p. 1-10, 2010.

PAINTER, R. M.; PEARSON, D. M.; WAYMOUTH, R. M. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 9456 –9459, 2010.

PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 224, p.397–403, 2004.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. **Journal of Catalysis**, v.176, p.552–560, 1998.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; DIJKSMAN, A. New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. **Catalysis Today**, v.57, p.157–166, 2000.

SHUL'PIN, G. B.; KOZLOV, Y. N.; SHUL'PINA, L. S.; TATYANA V. STRELKOVA, T. V.; MANDELLI, D. Oxidation of reactive alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by manganese complexes. **Catalysis Letters**, v. 138, p. 193–204, 2010.

VASCONCELOS, Y. Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério. **Glicerina**. Pesquisa Fapesp 196, p. 58-63, 2012.

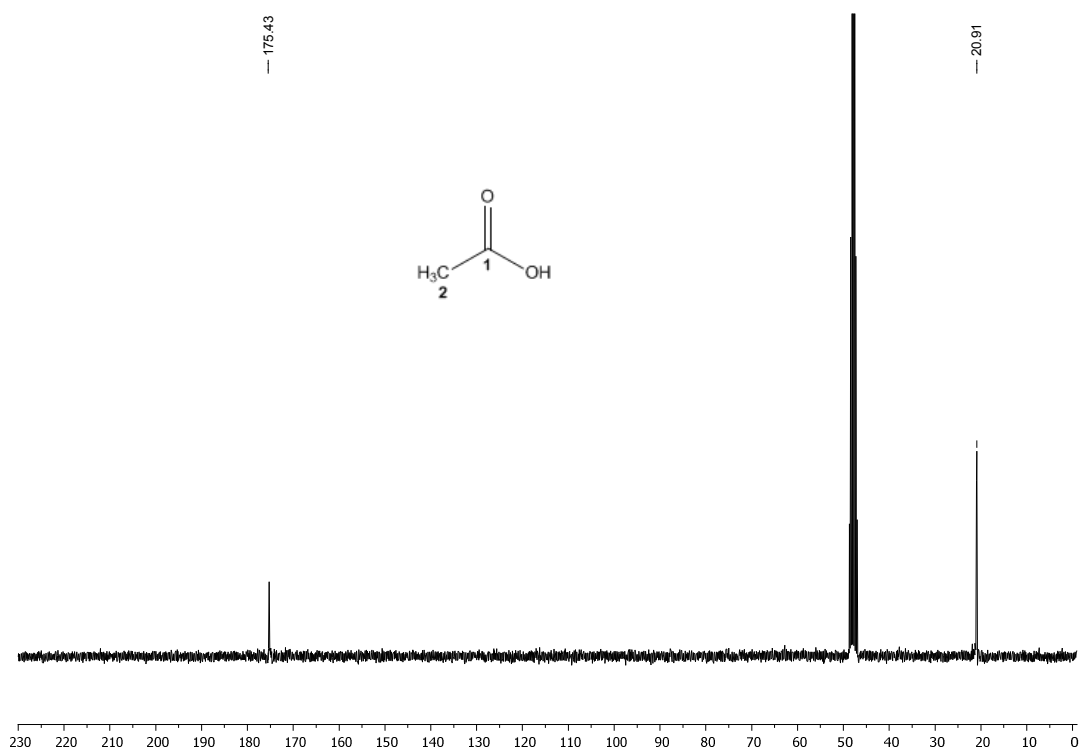
VOGEL, A. I.; JEFFERY, G. G.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.

ZHENG, Y.; CHEN X.; SHEN, Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 12, p. 5253–5277, 2008.

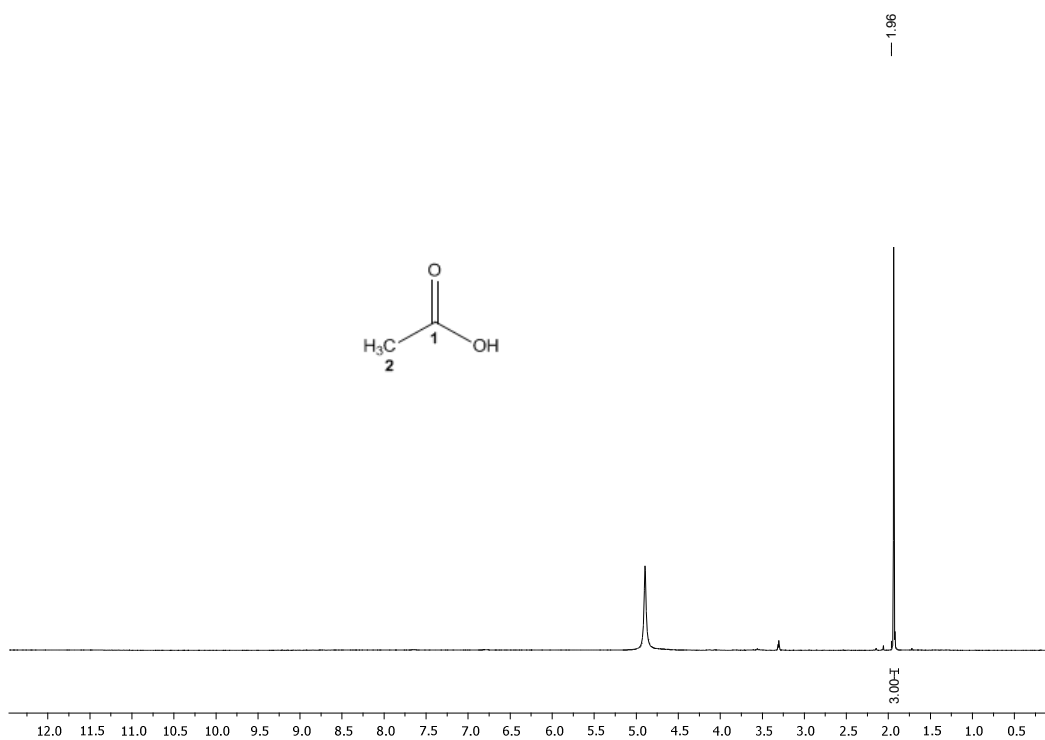
ZHOU, C. C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FANA, Y. X.; LU, M. G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 527–549, 2008.

ANEXOS

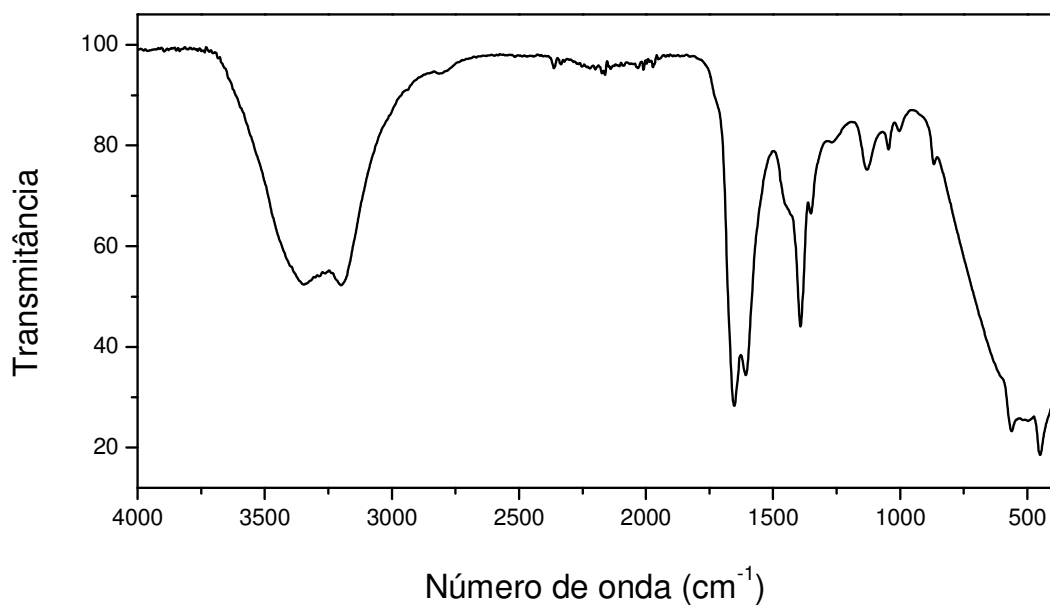
Espectros



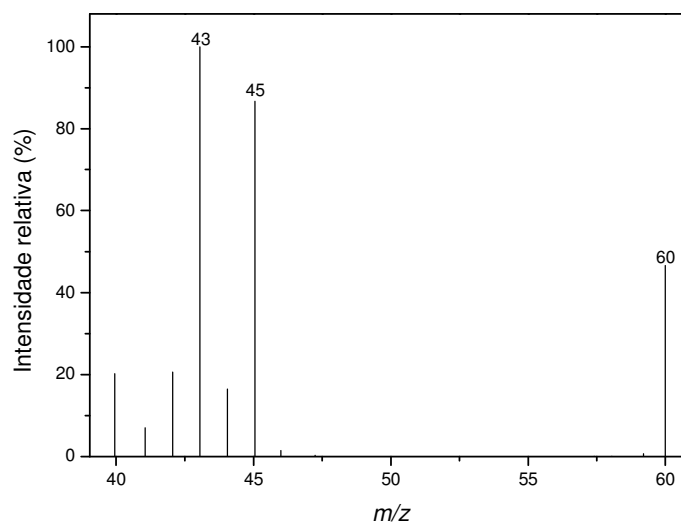
Espectro I-1. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD) do ácido acético.



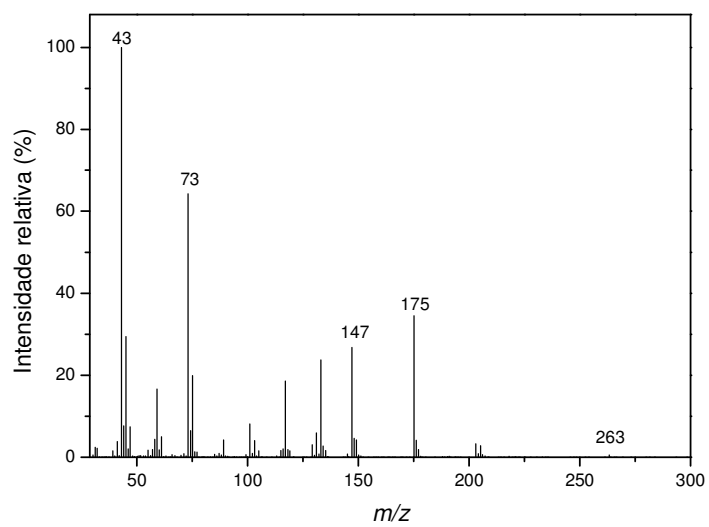
Espectro I-2. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD) do ácido acético.



Espectro I-3. Espectro no Infravermelho (ATR) do ácido acético.



Espectro I-4. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do ácido acético.



Espectro I-5. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do éter de sílica após o processo de derivatização do 2-monoacetato de glicerol com BSTFA.

CAPÍTULO II - OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS POR PERÓXIDO DE HÍDROGÊNIO CATALISADA POR CLORETO DE COBALTO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Monoterpenos

Terpenos formam uma diversificada classe de substâncias naturais, ou metabólitos secundários de origem vegetal. Constituem um dos principais componentes dos óleos essenciais sendo responsáveis pelo aroma (CRAVEIRO e QUEIROZ, 1993; AGARWAL *et al.*, 2013). São classificados de acordo com o número de carbonos presentes em sua estrutura: monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), triterpenos (C₃₀), tetraterpenos (C₄₀) e politerpenos (acima de C₄₀) (DEGENHARDT *et al.* 2009).

Os monoterpenos são também rejeitos industriais e possuem baixo custo. O α -pineno e o β -pineno, por exemplo, estão presentes na terebentina, um rejeito da indústria de celulose e papel (YOO e DAY, 2002, APUD JÚNIOR, 2006; MEYLEMANS *et al.*, 2012). Por isso, a sua utilização na forma natural ou após alguma transformação química torna-se economicamente viável. Monoterpenos puros, por exemplo, podem apresentar atividade antifúngica e/ou antimicrobiana (SKOURIDOU *et al.*, 2003). Além disso, alguns monoterpenos, por possuírem centros quirais, são também utilizados na síntese de produtos naturais (CASTRO *et al.*, 1999).

Indústrias de química fina têm dedicado significativa atenção à utilização de monoterpenos como matéria prima, visando obter derivados oxigenados de grande valor agregado. Aldeídos, álcoois e ésteres monoterpênicos quase sempre apresentam propriedades organolépticas interessantes e se constituem em um dos principais grupos de compostos orgânicos usados na síntese de fragrâncias modernas. Além da sua aplicação na síntese de fragrâncias e flavorizantes, compostos monoterpênicos são importantes para a produção de fármacos, defensivos agrícolas e compostos biologicamente ativos (FDIL *et al.*, 1996; CROWELL, 1997; MURPHY *et al.*, 2000; AGARWAL *et al.*, 2013).

A maioria dos processos industriais empregados para a obtenção de derivados oxigenados de terpenos ainda utiliza oxidantes estequiométricos, os quais geram resíduos ambientalmente indesejáveis (LEMPERS e SHELDON,

1996). Entretanto, avanços significativos tais como melhor seletividade na formação de produtos e utilização mais racional da matéria prima podem ser alcançados com o emprego de catalisadores que contenham metais de transição (MENG *et al.*, 2003).

1.2 Monoterpenos: oxidação catalítica

Os três principais monoterpenos, usados como materiais de partida pelas indústrias de flavorizantes, fragrâncias, farmacêutica e perfumes, na obtenção de derivados oxigenados são o α -pineno e o β -pineno, que são extraídos do óleo de terebentina, co-produto da indústria de celulose de papel, e o limoneno extraído do óleo essencial de laranja. Por isso, estes são os principais substratos terpênicos alvos de investigação em reações de oxidação e epoxidação (GALLEZOT, 2007).

A oxidação catalítica do α -pineno, por exemplo, foi investigada em sistemas homogêneos e heterogêneos baseados em metais de transição como cobalto, cromo, rutênio, cobre, titânio e paládio. Já na oxidação catalítica do limoneno os metais de transição geralmente empregados são cobalto, cromo, tungstênio, vanádio e molibdênio (BARRERA *et al.*, 2008).

Um processo industrialmente usado na oxidação de olefinas é o Processo Wacker (WEISSERMEL e ARPE, 2003). Este processo utiliza os catalisadores PdCl₂/CuCl₂ para oxidação do etileno a acetaldeído por oxigênio molecular (O₂) e produz 160.000 toneladas/ano, o qual é principalmente empregado na fabricação de polímeros. Entretanto, a utilização deste sistema na oxidação de monoterpenos bicíclicos é prejudicada pela ocorrência de rearranjos na estrutura carbônica dos substratos (reações de adição nucleofílica de cloreto ou do solvente), os quais são favorecidos pela elevada acidez de Lewis do CuCl₂ (GUSEVSKAYA *et al.*, 1997).

Modificações têm sido propostas, como a substituição do reoxidante CuCl₂ por Fe(NO₃)₃, o que tornou este sistema altamente eficiente na oxidação do canfeno, promovendo um raro e estereosseletivo acoplamento oxidativo direto de olefinas (SILVA *et al.*, 2009). Além disso, a substituição do reoxidante CuCl₂ por Cu(OAc)₂ permitiu que este processo fosse usado na oxidação do limoneno por oxigênio molecular, promovendo boas conversões (90–95%) com

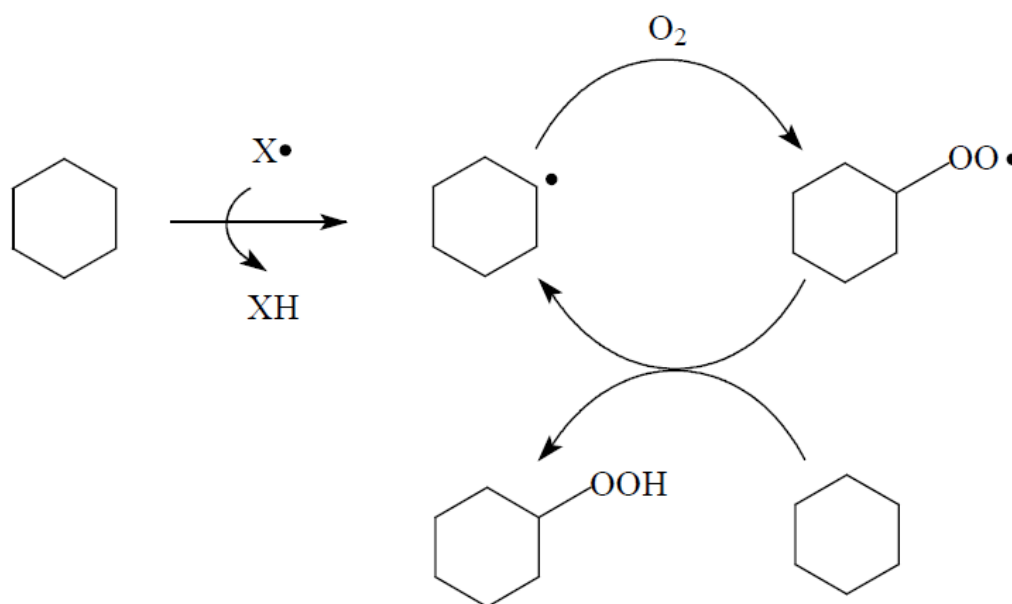
seletividades para os éteres alílicos (90%) (GONÇALVES e GUSEVSKAYA, 2004).

Alternativamente, a substituição do oxidante oxigênio tem também sido investigada. A oxidação do β -pineno, canfeno, α -pineno e 3-careno catalisada por PdCl₂ usando peróxido de hidrogênio foi descrita. O canfeno e o β -pineno foram completamente convertidos em epóxi-derivados e produtos de oxidação alílica respectivamente (SILVA *et al.*, 2009).

O cobalto é também utilizado em processos catalíticos de oxidação com oxigênio molecular (BAILEY E DRAGO, 1987). Particularmente a utilização deste sistema para a oxidação de alquilbenzenos e alcanos tem sido amplamente estudada devido a sua aplicação industrial (INGOLD, 1989). Entretanto a oxidação de alquenos em presença de complexos de cobalto recebeu comparativamente muito menos atenção na literatura (SILVA *et al.*, 2003).

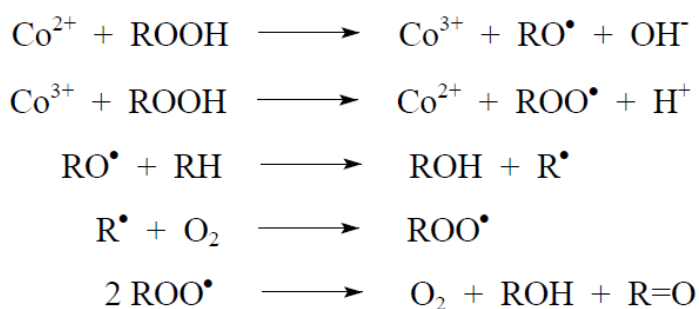
1.2.1 Catalisadores de cobalto

Catalisadores de cobalto têm sido empregados em processos industriais de oxidação. A formação da cicloexanona a partir do cicloexano catalisada cobalto, por exemplo, ainda é utilizada atualmente (WANG *et al.*, 2008). Esta reação envolve um mecanismo radicalar (SHELDON e KOCHI, 1981). Na etapa inicial, a geração de radicais ocorre via clivagem homolítica da ligação R-H por intermédio de uma molécula iniciadora (H₂O₂). O intermediário cicloexila formado reage com o oxigênio levando à formação do radical cicloexilperoxila. Este abstrai um hidrogênio do substrato formando o hidroperóxido de cicloexila (SHELDON e KOCHI, 1981) (**Esquema II-1**).



Esquema II-1. Mecanismo de oxidação do cicloexano via radicalar para a formação do hidroperóxido de cicloexila (SHELDON e KOCHI, 1981).

O produto inicial formado, hidroperóxido de cicloexila, é decomposto pelo catalisador de cobalto produzindo radicais cicloexiloxi (RO•) e cicloexil peroxila (ROO•) (**Esquema II-2**). Na etapa de propagação, o radical cicloexiloxo abstrai um hidrogênio da molécula do substrato, resultando na formação do cicloexanol e de um radical cicloexila, o qual sofre rapidamente a adição de oxigênio molecular, formando mais um radical cicloexil peroxila (ROO•). Por fim, ocorre a chamada “terminação de Russel” (RUSSEL, 1957; CORNILS e HERRMANN, 1996) pela combinação dos dois radicais cicloexil peroxila gerados, formando um intermediário tetróxido, o qual sofre rearranjo e resulta na formação de uma molécula de cicloexanol, uma molécula de cicloexanona e uma molécula de oxigênio.



Esquema II-2. Mecanismo catalítico para a decomposição do hidroperóxido de cicloexila por íons de cobalto. Etapas de propagação radicalar e terminação de Russel. R = cicloexil (SHELDON e KOCHI, 1981).

Alguns relatos da oxidação de monoterpenos catalisadas por complexos de cobalto foram publicados, incluindo α -pineno, β -pineno e limoneno. Lajunen e colaboradores utilizaram complexos de cobalto/piridina em sistemas livres de solvente para a oxidação do α -pineno por oxigênio molecular. Com o complexo [Co(4-metilpiridina)Br₂] foi obtida uma conversão de 72% em verbenona (7 dias, 70 °C) (LAJUNEN e KOSKINEN, 1994).

Posteriormente Lajunen avaliou o efeito da adição de uma pequena quantidade de hidroperóxido de *tert*-butila (8–12 mol%) (TBHP) na reação de oxidação do α -pineno. A presença deste oxidante elevou as taxas conversão em verbenona de 32 para 40% (23 horas de reação, 100 °C). Este efeito foi ainda mais favorável em temperaturas menores. A 60 °C, por exemplo, a conversão em verbenona chegou a 65% (23 horas de reação) (LAJUNEN, 2001).

Outros compostos de cobalto como CoCl₂, CoBr₂ e Co(NO₃)₂ foram estudados pelo grupo de Lajunen na oxidação do α -pineno (LAJUNEN *et al.*,2003). O sistema Co(NO₃)₂/O₂ mostrou-se mais ativo (45% de conversão em verbenona) que o cobalto-piridina/O₂ (40% de conversão em verbenona) na ausência de TBHP (LAJUNEN, 2001). Contudo, dentre os catalisadores avaliados utilizando a combinação O₂/TBHP como oxidante, o catalisador CoBr₂ foi o que promoveu maiores conversões (39% de conversão em verbenona) (LAJUNEN *et al.*,2003).

Gomes e Antunes investigaram o desempenho do catalisador Co(OAc)₂/NaBr na oxidação do α -pineno, β -pineno e limoneno por oxigênio molecular, em soluções de ácido acético (GOMES e ANTUNES, 1997). Foram obtidas altas conversões (100% para o α -pineno, 99% para o β -pineno e 98% para o limoneno), embora as seletividades para oxidação fossem inferiores a 40%, como consequência do solvente, que favorecia a formação de isômeros e produtos de adição nucleofílica. Além disso, a formação de produtos bromados também comprometeu a seletividade para produtos de oxidação.

Silva e colaboradores avaliaram o CoCl₂ como catalisador na oxidação do α -pineno, β -pineno e limoneno por oxigênio molecular, em soluções de ácido acético e acetonitrila. Neste sistema foi obtido principalmente produtos de oxidação alílica com seletividades para oxidação acima de 70%. Além destes foram obtidos também produtos de isomerização do substrato quando o

solvente empregado foi o ácido acético. As maiores conversões (40–50%) e seletividades (85%) foram obtidas quando utilizou-se a acetonitrila (SILVA *et al.*, 2003).

Além do oxigênio molecular e do TBHP empregados em reações de oxidação catalisadas por cobalto, há ainda outro oxidante, o peróxido de hidrogênio. Este tem sido utilizado em diferentes processos oxidativos, pois é de baixo custo, de fácil manuseio e não é agressivo ao meio ambiente, já que gera água como sub-produto (CAMPOS-MARTIN *et al.*, 2006). Entretanto, seu uso em reações de oxidação de monoterpenos catalisadas por CoCl_2 é pouco descrito na literatura (SILVA *et al.*, 2012). Desta forma pretendeu-se avaliar o desempenho do catalisador CoCl_2 , em reações de oxidação de diferentes substratos monoterpênicos por H_2O_2 .

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

O objetivo principal desta segunda parte do trabalho foi estudar as reações de oxidação do β -pineno, canfeno e α -pineno catalisadas por cloreto de cobalto, usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Desta forma, pretendeu-se obter derivados oxigenados de modo mais seletivo e racional, em processos de menor impacto ambiental e condições mais brandas de reação.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a performance catalítica do CoCl_2 nas reações de oxidação do β -pineno, canfeno e α -pineno por peróxido de hidrogênio;
- Estudar os efeitos das variáveis de reação: concentração do peróxido, natureza do solvente, natureza do substrato, concentração do catalisador a fim de avaliar suas causas na velocidade, conversão e seletividade da reação.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes foram adquiridos a partir de fontes comerciais. O cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido junto a Vetec, sendo o mesmo de pureza 98% m/m. Os substratos monoterpênicos β -pineno (99% m/m, Sigma-Aldrich), canfeno (95% m/m, Sigma-Aldrich), α -pineno (98% m/m, Sigma-Aldrich) e o peróxido de hidrogênio (35% m/m, Impex) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Acetonitrila (99,8% m/m, Sigma-Aldrich) e metanol (99,8% m/m, Sigma-Aldrich) anidros foram utilizados como recebidos. Acetato de etila (99,8 % m/m, Sigma-Aldrich) e hexano (99% m/m, Sigma-Aldrich) anidros, utilizados como eluentes, foram empregados sem nenhum tratamento.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Foi utilizado o cromatógrafo Varian 450, equipado com uma coluna capilar carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização de chama (FID). As condições de análise foram: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min, até 240 °C (15 min); injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H_2 .

3.2.2 Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As separações cromatográficas em coluna foram realizadas utilizando-se sílica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. O eluente empregado foi hexano/acetato de etila (95:5 v/v). As frações coletadas foram monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando placas prontas de sílica sobre alumínio (Merck) e o eluente hexano/acetato de etila (3:1 v/v). A visualização dos compostos foi verificada após a pulverização com

revelador de vanilina, seguida de aquecimento. O controle de pureza das frações foi realizado através de CCD, sendo reunidas todas aquelas frações que apresentavam o mesmo R_f .

3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

Foi utilizado o espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP 5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A. As condições usadas foram similares as empregadas nas análises de CG. O hélio foi o gás de arraste (fluxo de $1,6 \text{ mL min}^{-1}$). As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram $260 \text{ }^\circ\text{C}$ e $270 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons (70 eV). A varredura de massas foi feita no intervalo de 50-700 da.

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho (IV) foram adquiridos empregando-se a técnica reflectância total atenuada (ATR) em equipamento Varian 660-IR com acessório GladiATR.

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. Como solvente foi usado clorofórmio deuterado (CDCl_3).

3.3 Curva de calibração

Para a realização dos cálculos de conversão e seletividade foram preparadas curvas de calibração dos substratos avaliados no processo oxidativo (β -pineno, canfeno e α -pineno). Desta forma, foram preparadas soluções com diferentes concentrações (0,05 a 0,5 mol/L) em acetonitrila.

Posteriormente 1,5 mL destas soluções foram coletadas e submetidas à análise por cromatografia gasosa. A partir da área do pico do substrato obtida de cada solução construiu-se a curva de calibração. A **Figura II-1** mostra a curva de calibração obtida do β -pineno. Curvas similares foram construídas para o canfeno e o α -pineno, as quais são mostradas na **Figura II-2** e **Figura II-3** respectivamente.

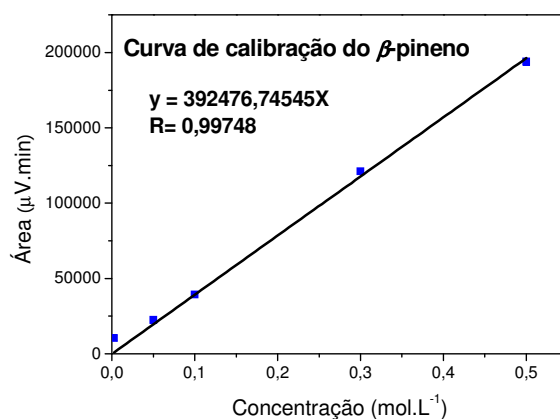


Figura II-1. Curva de calibração do β -pineno. Condições de análise: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 240 °C (15 min); injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H₂.

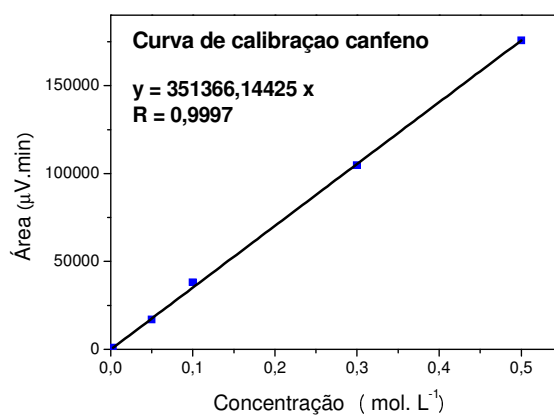


Figura II-2. Curva de calibração do canfeno. Condições de análise: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 240 °C (15 min); injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H₂.

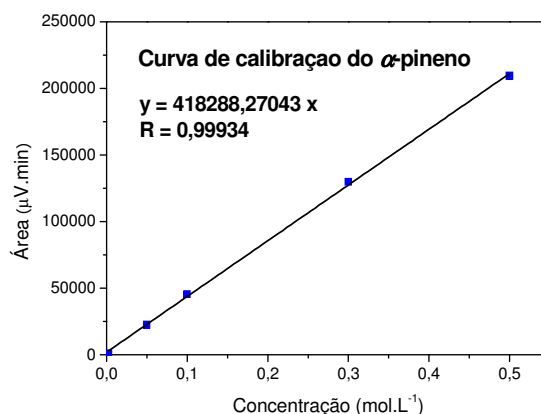


Figura II-3. Curva de calibração do α -pineno. Condições de análise: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 240 °C (15 min); injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H₂.

3.4 Monitoramento das reações

As reações foram monitoradas via análise das alíquotas retiradas periodicamente (a cada 2h) por cromatografia em fase gasosa. As **Figuras II-4**, e **II-5** mostram um dos cromatogramas obtidos na oxidação do β -pineno em acetonitrila e metanol respectivamente. Já as **Figuras II-6 e II-7** apresentam cromatogramas obtidos na oxidação do canfeno e α -pineno.

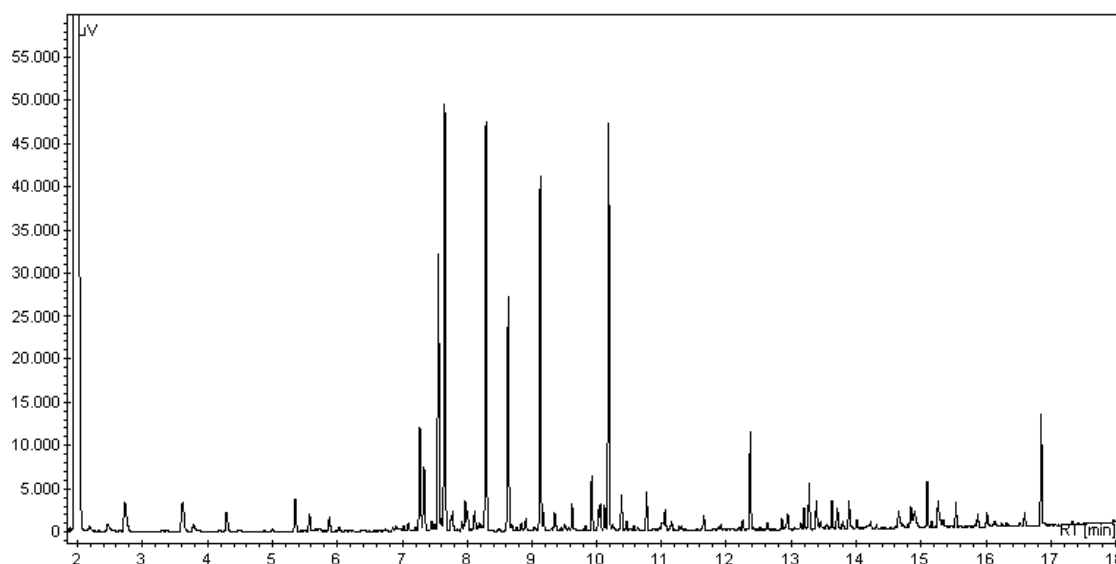


Figura II-4. Cromatograma obtido na oxidação do β -pineno em CH₃CN após 8 horas de reação. Condições de reação: β -pineno (0,25 mol/L), H₂O₂ (2,0 mol/L), CoCl₂ · 6H₂O (0,02 mol/L), CH₃CN (10,0 mL), 60 °C.

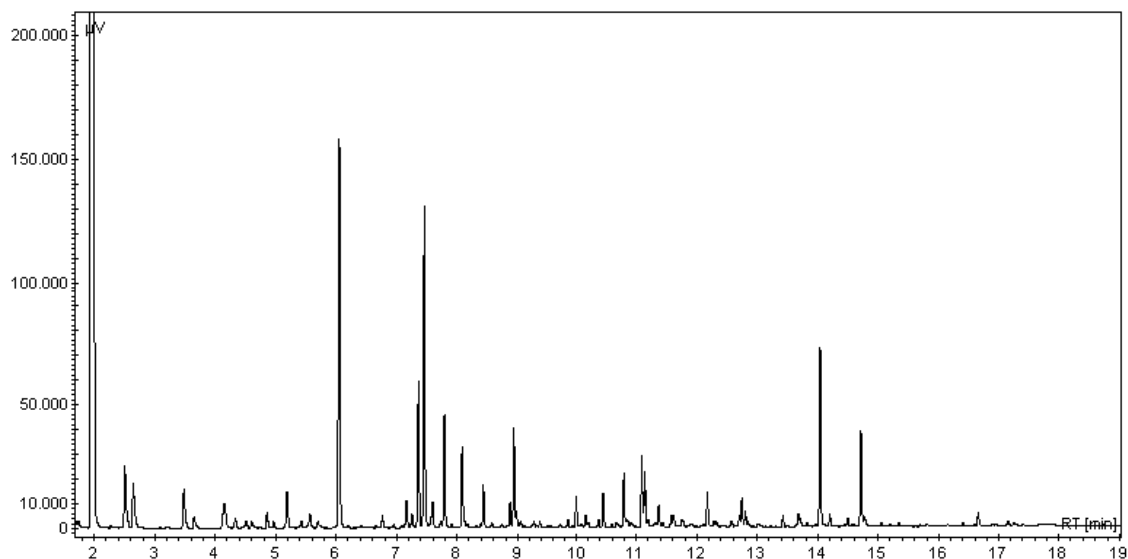


Figura II-5. Cromatograma obtido na oxidação do β -pineno em CH_3OH após 8 horas de reação. Condições de reação: β -pineno (0,25 mol/L), H_2O_2 (1,0 mol/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol/L), CH_3OH (10,0 mL), 60°C .

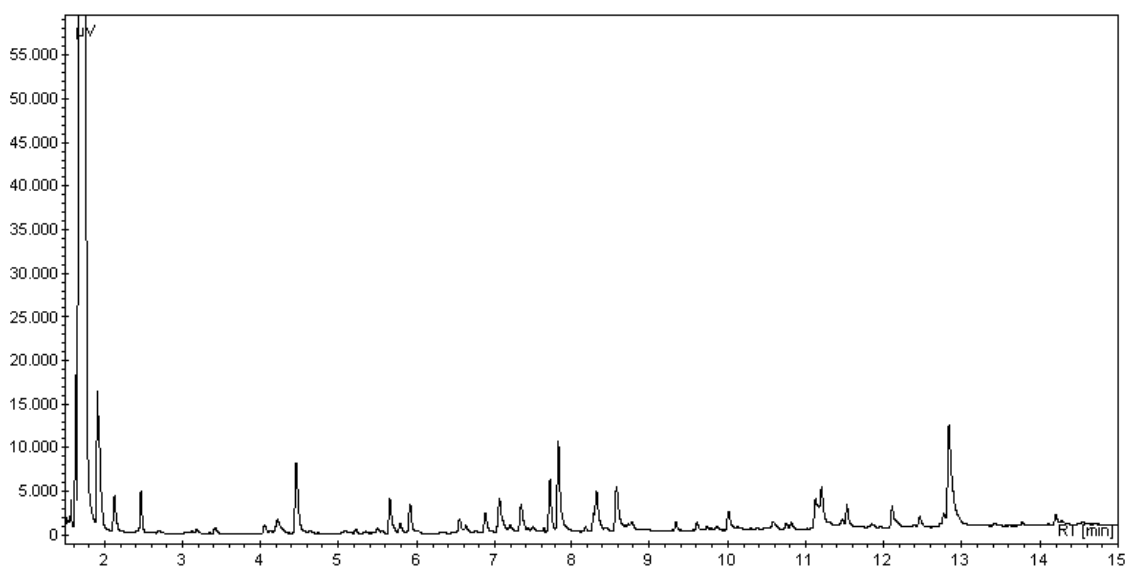


Figura II-6. Cromatograma obtido na oxidação do canfeno após 8 horas de reação. Condições de reação: canfeno (0,25 mol/L), H_2O_2 (2,0 mol/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol/L), CH_3OH (10,0 mL), 60°C .

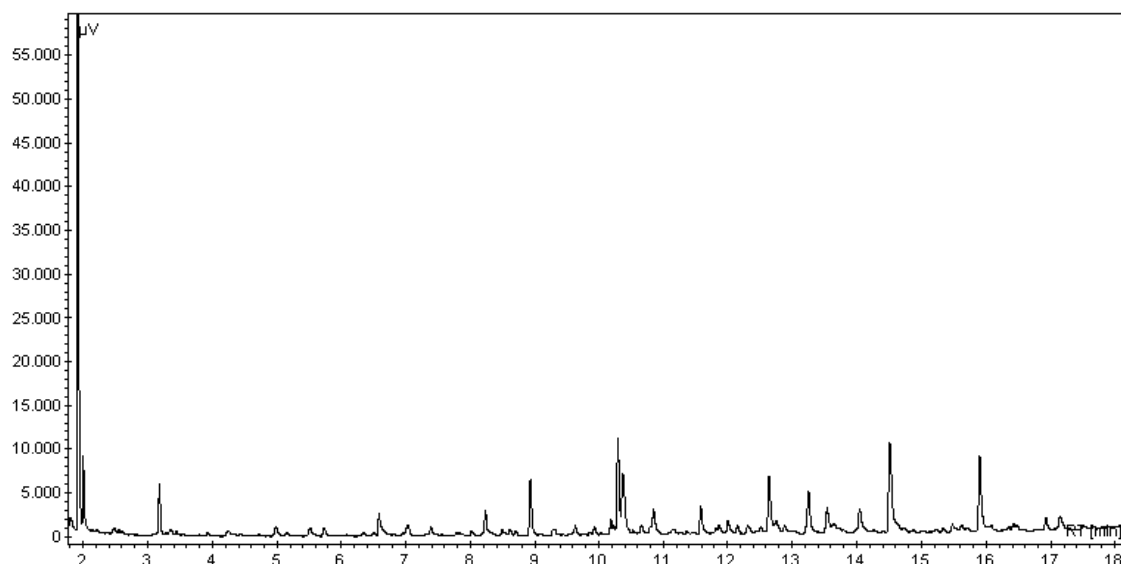


Figura II-7. Cromatograma obtido na oxidação do α -pineno após 8 horas de reação. Condições de reação: α -pineno (0,25 mol/L), H_2O_2 (2,0 mol/L), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,02 mol/L), CH_3OH (10,0 mL), $60^\circ C$.

3.4.1 Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação dos monoterpenos

O cálculo de conversão foi realizado com base na área do glicerol remanescente em cada cromatograma de acordo com a equação abaixo:

$$\% \text{Conversão total} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\%$$

Onde C_i : concentração inicial de monoterpeno (β -pineno, α -pineno ou canfeno) e;

C_f : concentração final do monoterpeno obtida através da equação da reta encontrada a partir da curva de calibração do monoterpeno (β -pineno, α -pineno ou canfeno).

3.4.2 Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de oxidação dos monoterpenos

O cálculo de seletividade para os produtos foi realizado através da equação abaixo:

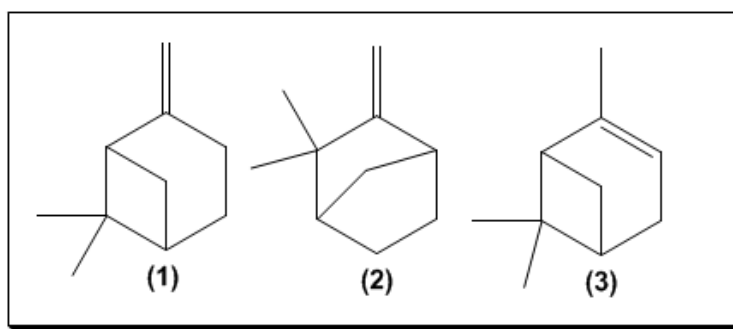
$$\% \text{Seletividade} = \frac{A_{px}}{\sum A_{\text{produtos}}} \times (\% \text{Convers\~{a}o total})$$

Onde A_{px} : \u00c1rea do produto "x" e;

$\sum A_{\text{produtos}}$: \u00e9 a soma das \u00e1reas de todos os picos dos produtos visualizados no cromatograma.

3.5 Procedimento geral utilizado na oxida\u00e7\u00e3o de monoterpenos

Os testes catal\u00edticos foram conduzidos em um reator de vidro tritubulado (bal\u00e3o de 25 mL), com septo de amostragem, sob agita\u00e7\u00e3o magn\u00e9tica e banho termostaticado (60 \u00b0C) acoplado a um condensador de refluxo. Ao bal\u00e3o foram adicionados o solvente (10 mL) e o monoterpeno (0,25 mol/L). Ap\u00f3s a solubiliza\u00e7\u00e3o do substrato acrescentou-se o cloreto de cobalto e dissolveu-o mediante agita\u00e7\u00e3o magn\u00e9tica. Por fim o adicionou-se o oxidante (H₂O₂). A rea\u00e7\u00e3o foi monitorada por cromatografia gasosa, atrav\u00e9s da an\u00e1lise das al\u00edquotas retiradas periodicamente (a cada 2 horas). Os monoterpenos submetidos ao processo de oxida\u00e7\u00e3o est\u00e3o apresentados no esquema abaixo:



Esquema II-3. Substratos monoterp\u00eanicos: β -pineno (1), canfeno (2) e α -pineno (3).

3.5.1 Oxida\u00e7\u00e3o do β -pineno

Na oxida\u00e7\u00e3o do β -pineno foram avaliados os seguintes efeitos de vari\u00e1veis de rea\u00e7\u00e3o:

- (i) Concentra\u00e7\u00e3o de H₂O₂: foram utilizadas as seguintes concentra\u00e7\u00f5es 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mol/L, em presen\u00e7a de 0,02 mol/L de cloreto de

cobalto em 10 mL de solvente. Estas reações foram realizadas em acetonitrila e metanol;

- (i) Concentração de cloreto de cobalto: empregou-se as seguintes concentrações 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, e 0,06 mol/L, em presença de 2,5 mol/L de H₂O₂ em 10 mL acetonitrila.

Em todas estas reações foi empregado o procedimento geral para a oxidação de monoterpenos (**tópico 3.5, pag. 59**).

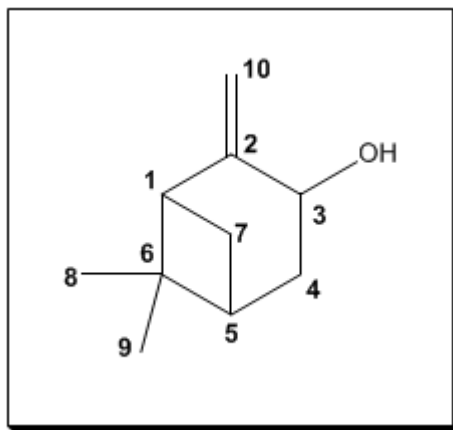
3.5.2 Oxidação do canfeno e do α -pineno

Visando avaliar o comportamento de diferentes substratos monoterpênicos no processo de oxidação por H₂O₂, catalisada por cloreto de cobalto, foram avaliados o canfeno e o α -pineno. Para o canfeno estudou-se o efeito da concentração do oxidante (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mol/L) e do catalisador (0,01, 0,02, 0,03, 0,04, e 0,05 mol/L). Para o α -pineno foi avaliado o efeito da variação da concentração de catalisador (0,01, 0,02, 0,03, 0,04, e 0,05 mol/L). Em todos estes experimentos empregou-se o procedimento geral para a oxidação de monoterpenos (**tópico 3.5, pag. 59**).

3.6 Caracterização dos produtos

Os produtos obtidos da reação de oxidação do β -pineno foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas: cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e ¹³C) e espectroscopia no infravermelho. Os dados encontrados por estas técnicas foram comparados com a literatura (FERREIRA *et al.*, 1998; BATES e THALACKER, 1968; LEE *et al.*, 2012; SHARMA e CHAND, 1996; PATIL *et al.*, 2007) e a partir de então foram propostas as estruturas dos produtos de oxidação obtidos. A seguir estão apresentados estes produtos.

Pinocarveol



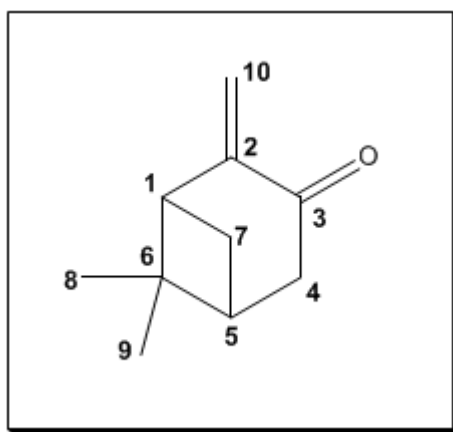
Dados espectroscópicos

MS/EI (*m/z*/rel.int.): 135/1; 119/12; 109/15; 92/37; 83/52; 55/97; 41/100.

Dados espectroscópicos descritos na literatura

MS/EI (*m/z*/rel.int.): 152; 135; 119; 109; 92; 83; 55; 41 (PATIL *et al.*, 2007).

Pinocarvona



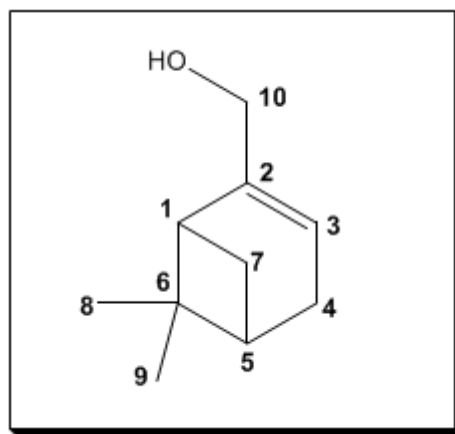
Dados espectroscópicos

MS/EI (*m/z*/rel.int.): 150/6; 122/7; 108/29; 91/10; 81/56; 69/17; 53/100.

Dados espectroscópicos descritos na literatura

MS/EI (m/z /rel.int.): 150; 122; 108; 91; 81; 69; 53 (PATIL *et al.*, 2007).

Mirtenol



Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 5,49 – 5,45 (m, 1H, 3 - CH); 3,99 (s, 2H, 10 - CH_2); 2,44 - 2,37 (m, 1H, 1 - CH); 2,32 - 2,24 (m, 2H, 4 - CH_2); 2,16 – 2,10 (m, 2H, 7 - CH_2 , 5 - CH); 1,75 - 1,71 (m, 1H, 5 - CH); 1,29 (s, 3H, 8 - CH_3) 1,25 (s, 1H, OH); 1,18 (d, $J = 6$, 1H, 7 - CH_2 , H_7); 0,83 (s, 3H, 9 - CH_3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1) δ : 147,9 (C2); 118,0 (C3); 66,1 (C10); 43,5 (C1); 41,0 (C5); 38,0 (C6); 31,8 (C4); 31,3 (C7); 26,3 (C8); 21,2 (C9).

IV (ART) ν (cm^{-1}): 3322; 2915; 2832; 1666; 1467; 1056.

MS/EI (m/z /rel.int.): 152/5; 119/10; 108/22; 93/16; 91/42; 79/100; 41/19.

Dados espectroscópicos descritos na literatura

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 5,49–5,47 (m, 1H), 3,99 (s, 2H), 2,42 (dt, $J = 8,6, 5,6$

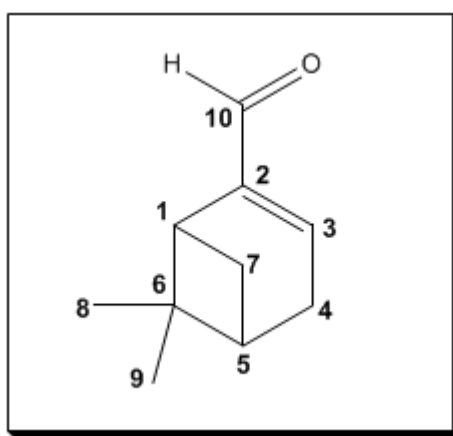
Hz, 1H), 2,34–2,21 (m, 2H), 2,16–2,10 (m, 2H), 1,30 (s, 3H), 1,26 (s, 1H), 1,18 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 0,84 (s, 3H) (LEE *et al.*, 2012).

RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 -*d*1) δ : 147,8; 117,9; 66,0; 43,4; 40,9; 38,0; 31,6; 31,1; 26,1; 21,1 (LEE *et al.*, 2012).

IV (film) ν (cm^{-1}): 3322; 2912; 2831; 1655; 1468; 1056 (LEE *et al.*, 2012).

MS/EI (m/z /rel.int.): 152; 119; 108; 93; 91; 79; 41 (PATIL *et al.*, 2007).

Mirtenal



Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 9,42 (s, 1H, 10 – CHO); 6,73 - 6,70 (m, 1H, 3 – CH); 2,80 (m, 1H, 1 – CH); 2,58 – 2,53 (m, 2H, 4 – CH_2); 2,49 - 2,41 (m, 1H, 7 – CH_2 , H_7); 2,20 - 2,10 (m, 1H, 5 – CH); 1,33 (s, 3H, 8 – CH_3); 1,04 (d, 1H, $J =$, 9,3 – CH_2 , H_7); 0,74 (s, 3H, 9- CH_3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ 191,6 (C10); 151,7 (C2); 148,2 (C3); 40,7 (C5); 38,2 (C1); 37,7 (C6); 33,2 (C7); 31,2 (C4); 25,8 (C8); 21,0 (C9).

IV (ART) ν (cm^{-1}): 2952; 2923; 2870; 1715; 1463; 1369; 1251; 1073.

MS/EI (m/z /rel.int.): 150/1; 135/6; 107/36; 93/12; 91/35; 79/100; 41/45.

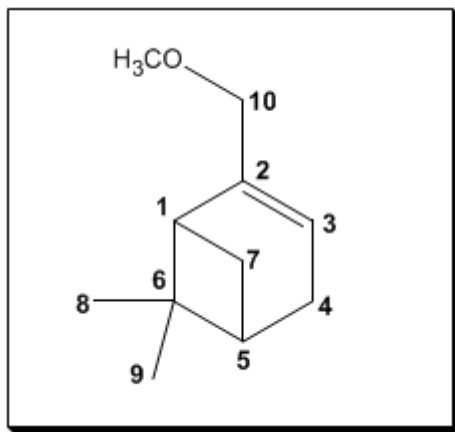
Dados espectroscópicos descritos na literatura

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 9,45 (s, 1H); 6,670 (m, 1H); 2,873 (m, 1H); 2,576 (m, 2H); 2,499 (m, 1H); 2,200 (m, 1H); 1,34 (s, 3H); 1,052 (d, 1H, $J = , 9,049$); 0,74 (s, 3H) (BATES e THALACKER, 1968).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): 191,0; 151,6; 147,5; 40,7; 38,2; 37,6; 33,0; 31,3; 25,7; 20,9 (FERREIRA *et al.*, 1998).

MS/EI (m/z /rel.int.): 150; 135; 107; 93; 91; 79; 41 (PATIL *et al.*, 2007).

Metóxi-mirteno



Dados espectroscópicos

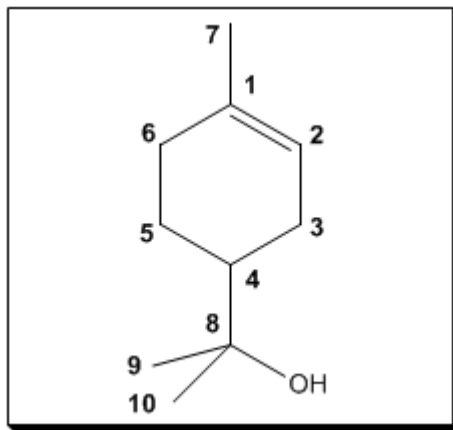
RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 5,39 – 5,37 (m, 1H, 3 - CH); 3,17 (s, 2H, 10 - CH_2); 2,05 – 1,90 (m, 1H, 1 - CH); 1,85 – 1,81 (m, 2H, 4 - CH_2); 1,80 – 1,77 (m, 1H, 7 - CH_2 , H_7'); 1,64 (s, 3H, 11 - OCH_3); 1,30 – 1,15 (m, 1H, 7 - CH_2 , H_7); 1,09 (8,9 - CH_3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1) δ : 134,1(C2); 121,0 (C3); 76,8 (C10); 48,8 (C11); 41,6 (C1); 31,02 (C5); 27,0 (C6); 24,07 (C4); 23,5 (C7); 22,5 (C8); 22,0 (C9).

IV (ART) ν (cm^{-1}): 2967; 2926; 2828; 1438; 1378; 1362; 1074.

MS/EI (*m/z*/rel.int.): 153/2; 136/34; 121/23; 93/29; 73/100; 59/12; 55/13; 43/31; 41/28.

α -Terpineol



Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 5,40 - 5,36 (m, 1H, 2 - CH); 4,13 (s, 1H, OH); 2,06 - 2,12 (m, 2H, 3 - CH_2), 1,92 - 1,84 (m, 4H, 6 - CH_2 , 5 - CH_2), 1,64 (s, 3H, 7 - CH_3), 1,55 - 1,44 (m, 1H, 4 - CH), 1,19 (s, 3H, 9 - CH_3), 1,17 (s, 3H, 10 - CH_3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1) δ : 134,0 (C1); 120,5 (C2); 72,8 (C8); 44,9 (C4); 31,0 (C6); 27,4 (C9); 26,9 (C3); 26,2 (C10); 24,0 (C5); 23,4 (C7).

IV (ART) ν (cm^{-1}): 3383; 2965; 1677; 1455; 1249; 1158; 1077.

MS/EI (*m/z*/rel.int.): 136/23; 121/38; 93/51; 79/11; 59/100; 43/55.

Dados espectroscópicos descritos na literatura

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição): 5,5 (t, 1H, $J = 5$); 4,1 (s, 1H); 2,1 (m, 2H); 1,95 (m, 4H), 1,8 (s, 3H), 1,5 (m, 1H); 1,2 (s, 3H); 1,1 (s, 3H) (SHARMA e CHAND, 1996).

RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$) δ : 133,3; 120,9; 72,2; 45,5; 31,1; 27,2; 27,0; 26,0; 24,0; 23,3 (FERREIRA *et al.*, 1998).

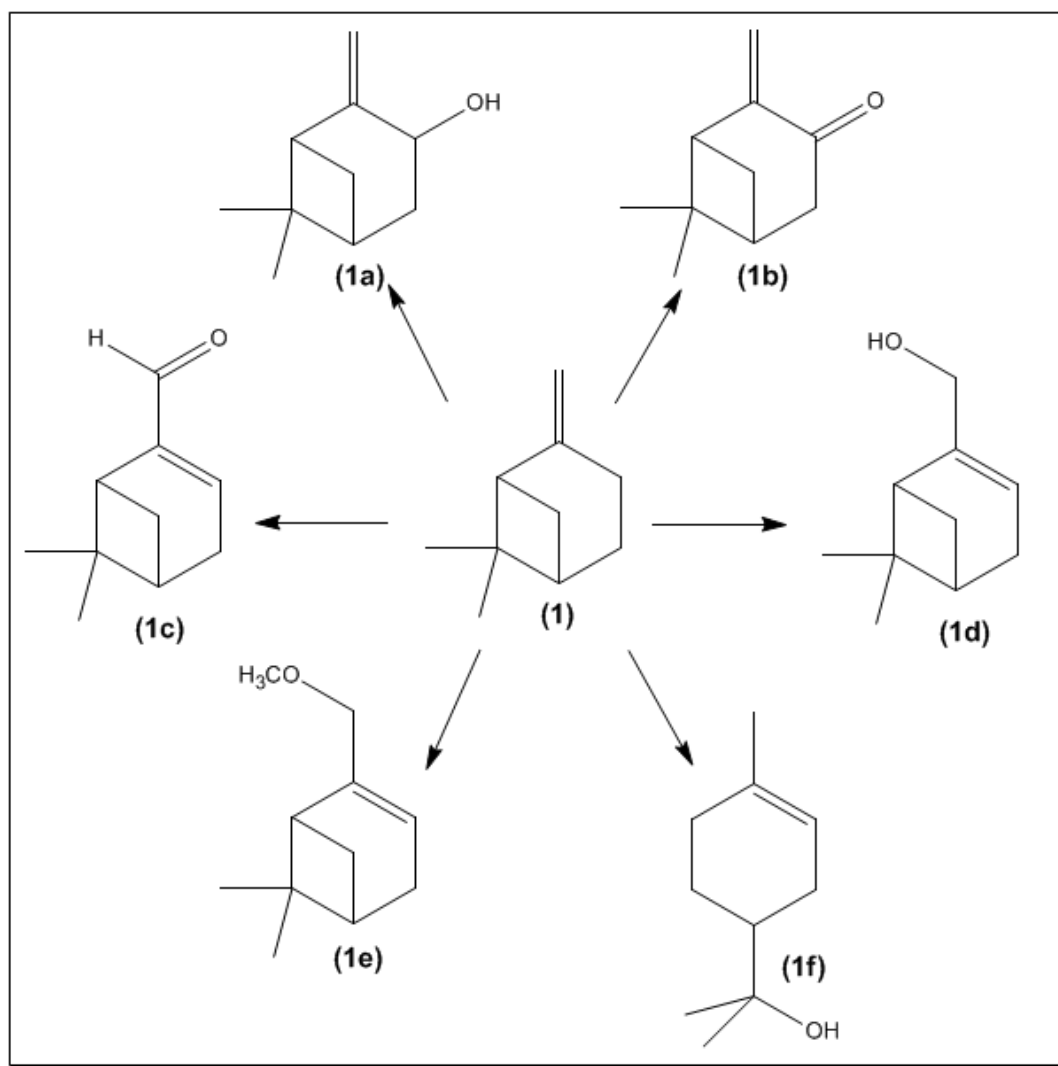
IV (Perkin-Elmer 1430) ν (cm^{-1}): 3440, 2950, 1660, 1450, 1250, 1180, 1070 (SHARMA e CHAND, 1996).

MS/EI (m/z): 154; 134; 121; 79 (SHARMA e CHAND, 1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Oxidação do β -pineno

Os produtos majoritários obtidos na oxidação do β -pineno foram o pinocarveol (**1a**), pinocarvona (**1b**), mirtenal (**1c**), mirtenol (**1d**), α -terpineol (**1e**) e o metóxi-mirteno (**1f**) (**Esquema II-4**). O solvente empregado foi um fator determinante na seletividade destes produtos. O metóxi-mirteno (**1e**) e α -terpineol (**1f**), por exemplo, foram observados como produtos de oxidação apenas nas reações realizadas em metanol, enquanto o mirtenol (**1d**) só foi obtido nas reações conduzidas em acetonitrila. Além disso, é importante destacar que o α -terpineol se formava apenas quando decorria um maior tempo de reação (18 horas).



Esquema II-4. Produtos majoritários obtidos na oxidação do β -pineno. **1a** = pinocarveol, **1b** = pinocarvona, **1c** = mirtenal, **1d** = mirtenol, **1e** = metóxi-mirteno, **1f** = α -terpineol.

Os produtos **(1c)**, **(1d)**, **(1e)** e **(1f)** foram separados por cromatografia em coluna de sílica e caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C , espectroscopia no infravermelho e por espectrometria de massas. Uma importante estratégia foi obter os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para o β -pineno puro e comparar com os espectros dos produtos de oxidação, além de comparar com os dados da literatura (FERREIRA *et al.*, 1998; BATES e THALACKER, 1968; LEE *et al.*, 2012; SHARMA e CHAND, 1996; PATIL *et al.*, 2007).

O espectro de RMN ^{13}C obtido para o mirtenal **(1c)** apresentou um sinal de ressonância em 191,6 ppm referente ao carbono da carbonila do aldeído, um em 151,7 ppm e outro em 148,2 ppm referentes aos carbonos da dupla ligação. Os valores mais elevados de deslocamentos químicos encontrados para os carbonos da olefina são devido ao sistema conjugado formado entre a dupla e carbonila do aldeído. Os demais sinais de ressonância carbono ficaram na região de 41,0–20,0 ppm. No espectro de RMN de ^1H foi observado um simpleto 9,42 ppm integrado para um hidrogênio, o qual corresponde ao hidrogênio do aldeído. Isto confirma a formação do aldeído nas reações de oxidação do β -pineno. Além disso, um multiplete na região de 6,73-6,70 ppm integrado para um hidrogênio, evidenciando a presença de uma dupla ligação neste composto. Os outros sinais esperados com suas respectivas multiplicidades foram também observados. Os sinais RMN de ^1H e de ^{13}C encontrados estão de acordo com a literatura (FERREIRA *et al.*, 1998; BATES e THALACKER, 1968).

No espectro de RMN ^{13}C encontrado para o mirtenol **(1d)** foi observado um sinal em 66,1 ppm, o qual corresponde ao carbono ligado diretamente a hidroxila e sinais em 118,0 ppm e 147,9 ppm referentes aos carbonos olefínicos. Os demais sinais de ressonância dos carbonos ficaram entre 21,0 e 44,0 ppm. No espectro de RMN de ^1H foram observados um simpleto em 1,25 ppm integrado para um hidrogênio, o qual corresponde ao hidrogênio da hidroxila, um simpleto em 3,99 ppm integrado para dois hidrogênios referente ao carbono ligado ao grupo hidroxila, e um multiplete em 5,49–5,45 ppm integrado para um hidrogênio correspondente ao hidrogênio da dupla ligação. Os outros sinais esperados com suas respectivas multiplicidades foram também observados. Os sinais RMN de ^1H e de ^{13}C encontrados estão de acordo com a literatura (FERREIRA *et al.*, 1998; LEE *et al.*, 2012).

Para o metóxi-mirteno (**1e**) foi observado no RMN ^{13}C um sinal em 76,8 ppm, o qual se refere ao carbono ligado ao grupo metoxila. Os sinais de ressonância dos carbonos da dupla apareceram em 134,1 e 121,0 ppm. Além destes sinais foi observado um sinal em 48,8 ppm correspondente ao carbono do grupo metoxila. Para este produto os sinais de ressonância dos demais produtos apareceram na região de 22,0–42,0 ppm. No espectro de RMN de ^1H apareceram um simpleto 3,17 ppm integrado para dois hidrogênios e um simpleto em 1,64 ppm integrado para três hidrogênios, os quais correspondem aos hidrogênios referentes do carbono ligado ao grupo metoxila e os hidrogênios do grupo metoxila respectivamente. Um multiplete em 5,39–5,37 ppm integrado para um hidrogênio foi atribuído ao hidrogênio da dupla ligação. Os demais sinais de ressonância do hidrogênio e suas multiplicidades esperadas foram também observados (PAIVA *et al.*, 2010).

No espectro de RMN ^{13}C obtido para o α -terpineol (**1f**) observou-se sinais em 134,0 ppm e 120,5 ppm, os quais se referem aos carbonos da dupla ligação. Outro importante sinal que possibilitou a proposta da estrutura foi o correspondente ao carbono ligado ao grupo hidroxila que apareceu em 72,8 ppm. Os demais sinais ficaram na região entre 23,0–45,0 ppm. O espectro de RMN de ^1H apresentou um sinal em 5,40-5,36 ppm na forma de multiplete integrado para um hidrogênio, o qual corresponde ao hidrogênio da dupla ligação. Um simpleto em 4,13 ppm integrado para um hidrogênio foi atribuído ao hidrogênio do grupo hidroxila. Os outros sinais esperados com suas respectivas multiplicidades foram também observados. Além disso, todos os sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C obtidos estão de acordo com a literatura (FERREIRA *et al.*, 1998; SHARMA e CHAND, 1996).

Nos espectros obtidos na região do infravermelho para o mirtenol (**1d**) e para o α -terpineol (**1f**) foi observada uma banda larga em 3220–3350 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Também estavam presentes bandas de absorção em 3010–3095 cm^{-1} (estiramento =C-H), 2853 2962 cm^{-1} (estiramento –C-H), 1620-1680 cm^{-1} (estiramento C=C), 1020–1200 cm^{-1} (estiramento C-O). Para o metóxi-mirteno (**e**) foram observadas as seguintes bandas 2967 cm^{-1} (estiramento =C-H); 2926 cm^{-1} (estiramento –C-H); 1438 e 1378 cm^{-1} (deformação angular de CH_3); 1362 cm^{-1} (deformação angular de CH_2) e em 1074 cm^{-1} (estiramento C-O-C) (PAIVA *et al.*, 2010).

Para o mirtenal (**c**) também estavam presentes bandas de estiramento =C-H (2952 cm^{-1}) e -C-H (2923 cm^{-1}), Além destas foi observada um banda em 2828 cm^{-1} (estiramento C-H do aldeído), uma banda aguda em 1715 cm^{-1} referente ao estiramento C=O. Carbonilas de aldeídos alifáticos absorvem em $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$, entretanto em aldeídos α,β -insaturados a frequência de absorção da carbonila é reduzida (menor que 1720 cm^{-1}). Isto explica o valor abaixo do esperado (1715 cm^{-1}) encontrado de estiramento C=O encontrado para o mirtenal (PAIVA *et al.*, 2010).

Para o pinocarveol (**1a**) e a pinocarvona (**1b**) foi obtido apenas os espectros de massas, o qual permitiu a comparação com a biblioteca do equipamento (Espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP 5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A). Além disso, os dados obtidos foram comparados com a literatura (PATIL *et al.*, 2007). Estudos visando à caracterização por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e espectroscopia no infravermelho encontram-se em andamento em nosso laboratório.

4.1.1 Efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação do β -pineno

A oxidação do β -pineno foi realizada em dois solventes distintos: acetonitrila (aprótico) e metanol (prótico). A escolha por estes pautou-se principalmente na necessidade de solventes polares para solubilização do catalisador. Todavia os solventes ácidos, como o ácido acético não foram incluídos, pois conforme descrito na literatura eles promovem isomerização do substrato, o que diminui a seletividade para os produtos de oxidação (SILVA *et al.*, 2003). Além disso, neste trabalho empregou-se o peróxido de hidrogênio em alternativa aos sistemas usuais que normalmente empregam oxigênio molecular (SILVA *et al.*, 2003; GOMES e ANTUNES, 1997).

Assim um dos parâmetros estudados foi o efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação do β -pineno, catalisada por cloreto de cobalto em soluções de metanol e acetonitrila (**Tabela II-1**). Como pode ser observado, em ausência de oxidante a conversão do β -pineno foi praticamente nula ($<1\%$), em ambos os solventes. Já nas reações realizadas em ausência de catalisador e com $1,0\text{ mol/L}$ de peróxido, não foi verificada nenhuma formação de produtos quando

utilizou-se a acetonitrila como solvente. Todavia, em metanol houve isomerização do substrato numa taxa de 5%.

Em geral, um aumento na concentração do peróxido resultou em um consequente aumento na conversão do substrato nas reações realizadas tanto em acetonitrila quanto metanol. Contudo em acetonitrila, este aumento na conversão total teve maior contribuição dos produtos de oligomerização que dos produtos de oxidação.

Ao empregar-se como solvente a acetonitrila observou-se que concentrações mais elevadas de peróxido não contribuíram para o aumento da conversão em produtos de oxidação, diferentemente dos produtos de oligomerização (POlig) e isomerização (PI). A concentração de H_2O_2 que levou a uma maior conversão e seletividade em produtos de oxidação identificados (PO) foi a de 2,0 mol/L em acetonitrila e 1,0 mol/L em metanol.

Tabela II-1. Efeito da concentração do H₂O₂ no processo de oxidação do β -pineno catalisada por CoCl₂ em CH₃CN e CH₃OH^a

Entrada	H ₂ O ₂ (mol/L)	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%)			Seletividade dos produtos de oxidação (%)					
			PI	POlig	PO	1a	1b	1c	1d	1e	PN
Solvente: Acetonitrila											
1	0,0	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 ^b	1,0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,5	15	1	7	9	2	4	1	2	-	-
4	1,0	37	1	26	10	2	3	1	2	-	2
5	1,5	40	4	24	12	2	2	4	2	-	4
6	2,0	90	6	70	14	2	2	2	2	-	6
7	2,5	92	14	69	9	2	1	1	1	-	4
Solvente: Metanol											
8	0,0	<1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9 ^b	1,0	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0,5	35	12	-	23	3	1	1	-	7	11
11	1,0	48	2	12	34	2	5	2	-	7	18
12	1,5	99	15	54	30	6	2	4	-	6	12

^aCondições de reação: β -pineno (0,25 mol/L), CoCl₂·6H₂O (0,02 mol/L), solvente (10,0 mL), 60 °C, 8 h de reação.

^bReações conduzidas sem catalisador por 18 h a 60 °C.

PI = produtos de isomerização.

POlig = produtos de oligomerização do substrato.

PO = produtos de oxidação.

1a = pinocarveol, 1b = pinocarvona, 1c = mirtenal, 1d = mirtenol, 1e = metóxi-mirteno, PN = produtos não identificados.

A fim de avaliar como tempo de reação poderia interferir na formação dos produtos de oxidação, foram realizadas duas reações, uma em acetonitrila e outra em metanol, por um período de 18 horas (**Figura II-8**).

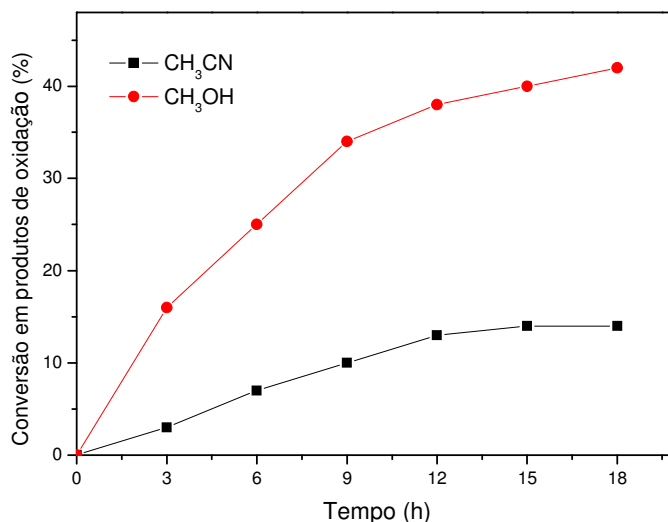


Figura II-8. Oxidação do β -pineno em CH_3CN e CH_3OH durante 18 horas de reação. Condições de reação: β -pineno (0,25 mol/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol/L), H_2O_2 (1,0 mol/L).

Como discutido anteriormente, houve uma menor conversão do substrato em produtos de oxidação em acetonitrila. Além disso, não houve alteração significativa na taxa de conversão em produtos de oxidação, havendo somente um aumento de 11 para 14% em 18 horas de reação. É importante destacar que não foi observada a isomerização do substrato quando o solvente empregado foi a acetonitrila.

Por outro lado, em metanol tempos maiores de reação contribuíram mais significativamente para a formação dos produtos de oxidação, chegando a uma taxa de 42% em 18 horas de reação. Além da contribuição do tempo para o aumento na conversão em produtos de oxidação, é importante destacar que o α -terpineol (**1e**) (**Esquema II-4**) formou-se apenas na reação conduzida em metanol por um período de 18 horas.

4.1.2 Efeito do da concentração do catalisador na oxidação do β -pineno

O aumento na concentração do catalisador não afeta a conversão atingida no equilíbrio de uma reação catalítica. Entretanto, neste trabalho as reações não foram monitoradas até as conversões de equilíbrio, portanto este efeito foi útil para avaliar a eficiência do sistema. A **Tabela II-2** mostra o efeito da concentração do catalisador nas reações de oxidação do β -pineno.

Tabela II-2. Efeito da concentração do catalisador no processo de oxidação do β -pineno^a

Entrada	CoCl ₂ .6H ₂ O (mol/L)	Conversão (%)	Distribuição de produtos (%)			Seletividade para os produtos de oxidação (%)				
			PI	POlig	PO	1a	1b	1c	1d	PN
1	0,00	0	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0,01	80	15	62	3	1	1	-	1	-
3	0,02	83	14	64	5	2	1	1	1	-
4	0,03	87	13	69	5	2	1	-	1	-
5	0,04	96	2	75	19	4	4	3	2	6
6	0,06	98	1	77	20	6	3	2	2	7

^aCondições de reação: β -pineno (0,25 mol/L), H₂O₂ (2,5 mol/L), CH₃CN (10,0 mL), 60 °C, 8 h.

PI = produtos de isomerização.

POlig = produtos de oligomerização do substrato.

PO = produtos de oxidação.

1a = pinocarveol, 1b = pinocarvona, 1c = mirtenal, 1d = mirtenol, 1f = metóxi-mirteno, PN = produtos não identificados.

Na ausência de catalisador não houve formação de produtos de oxidação após oito horas de reação, mesmo quando as reações foram realizadas com maiores concentrações de peróxido. Por outro lado, a adição de catalisador mostrou-se necessária para a obtenção de produtos de oxidação. Como pode ser observado, concentrações maiores de catalisador levaram a maiores taxas de conversão e seletividade para os produtos de oxidação.

Entretanto o aumento na concentração do catalisador também contribuiu para a formação de uma maior quantidade de produtos de oligomerização. Por outro lado concentrações menores de catalisador favoreceram a formação de produtos de isomerização.

O uso de cloreto de cobalto em maiores concentrações nas reações de oxidação com peróxido de hidrogênio não levou a taxas de conversões maiores que as descritas em literatura. Silva e colaboradores ao utilizarem um sistema similar a este, porém empregando como oxidante o oxigênio, obtiveram conversões entre 15-25% para diferentes concentrações de cloreto de cobalto (SILVA *et al.*, 2003).

Outro fato importante a ser destacado na **Tabela II-2** se refere à formação de produtos de oligomerização que foram obtidos em elevadas taxas de conversão (entre 62–77%). As concentrações destes produtos foram estimadas de maneira semi quantitativa, medindo-se a diferença entre a concentração inicial do substrato (β -pineno) e a concentração dos produtos de oxidação e isomerização. Oligômeros são produtos de alta massa molecular, conseqüentemente pouco voláteis e não detectáveis por cromatografia gasosa (ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2001).

$$C_{\text{oligômeros}} = C_{\beta\text{-pineno}} - \sum (C_{\text{produtos de oxidação}} + C_{\text{produtos de isomerização}})$$

Onde, $C_{\text{oligômeros}}$: concentração dos oligômeros em mol/L;

$C_{\beta\text{-pineno}}$: concentração do β -pineno em mol/L;

$C_{\text{produtos de oxidação}}$: concentração dos produtos de oxidação em mol/L e;

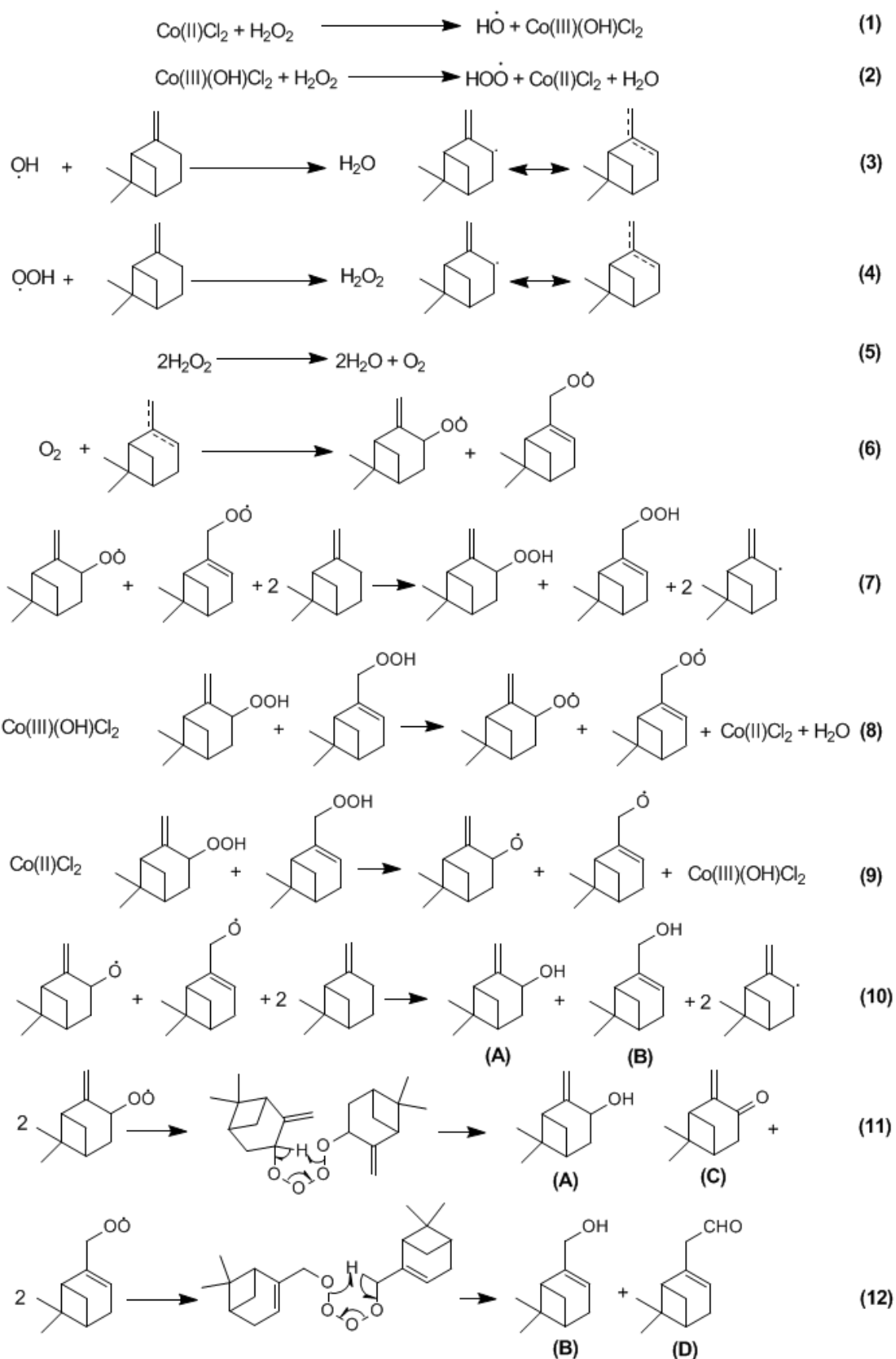
$C_{\text{produtos de isomerização}}$: concentração dos produtos de isomerização em mol/L;

Além disso, nas reações em que houve altas conversões em oligômeros (acima de 60%) estes precipitaram. Estudos visando à caracterização de oligômeros empregando técnicas como RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massas são perspectivas futuras de outros trabalhos.

4.1.3 Mecanismo proposto para a formação do pinocarveol (A), mirtenol (B), pinocarvona (C) e mirtenal (D)

Na reação de oxidação do β -pineno em presença de H_2O_2 o cloreto de cobalto promove a decomposição do peróxido de hidrogênio, levando a formação de radicais (HO^\cdot e HOO^\cdot) (**Esquema II-5, etapas 1 e 2**). Estes radicais são capazes de reagir com o hidrocarboneto, no caso o β -pineno, e produzir radicais alila (**Esquema II-5, etapas 3 e 4**), que reagem com o oxigênio molecular formando radicais alquilperóxidos (**Esquema II-5, etapa 6**). Estes abstraem um hidrogênio do substrato e produzem radicais alila e intermediários hidroperóxidos (**Esquema II-5, etapa 7**) (LAJUNEN *et al.*, 2003).

Os intermediários hidroperóxidos são decompostos pelo catalisador de cobalto produzindo radicais ROO^\cdot e RO^\cdot , onde R corresponde ao esqueleto carbônico do β -pineno (**Esquema II-5, etapas 8 e 9**). Na etapa de propagação, o radical RO^\cdot abstrai um hidrogênio da molécula do substrato, resultando na formação do pinocarveol (**A**) e do mirtenol (**B**) e de um radical alila (**Esquema II-5, etapa 10**), o qual rapidamente sofre a adição de oxigênio molecular, formando mais um radical um ROO^\cdot . Por fim, ocorre a chamada terminação de Russel (RUSSEL, 1957; CORNILS e HERRMANN, 1996) pela combinação dos dois radicais ROO^\cdot gerados, formando um intermediário tetróxido, o qual sofre rearranjo e resulta na formação de uma molécula de pinocarveol (**A**), uma molécula de pinocarvona (**C**) e uma molécula de oxigênio (**Esquema II-5, etapa 11**). A **etapa 12** trata-se da terminação de Russel para a formação mirtenol (**B**) e do mirtenal (**D**) (LAJUNEN *et al.*, 2003).



Esquema II-5. Mecanismo proposto com base na literatura para a formação do pinocarveol (A), mirtenol (B), pinocarvona (C) e mirtenal (D). (LAJUNEN 2003; RUSSEL, 1957; CORNILS e HERRMANN, 1996).

4.2 Oxidação de outros substratos monoterpênicos

A natureza do substrato estudado nos processos catalíticos foi determinante na oxidação. Os resultados mostraram que o β -pineno foi o mais reativo dos monoterpênicos avaliados, com conversões em produtos de oxidação de até 34% (**Tabela II-1**). Por sua vez, o α -pineno e o canfeno foram muito menos reativos em relação aos produtos de oxidação.

Os resultados obtidos mostraram uma taxa de conversão em produtos de oxidação máxima de 18% para o α -pineno e 9% para o canfeno. Estes valores de conversão não sofreram alteração significativa mesmo após a avaliação de parâmetros de reação como: efeito da concentração de catalisador (realizado tanto para o α -pineno quanto para o canfeno), e o efeito da concentração de oxidante (realizado apenas para o canfeno). Este último parâmetro não foi avaliado para o α -pineno, pois a seletividade para os produtos de oxidação foi muito menor que para o canfeno.

Além disso, a eficiência do sistema oxidativo composto por $\text{CoCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ empregado na oxidação do α -pineno e do canfeno, foi comprometida pela elevada taxa de conversão obtida em produtos de oligomerização (85% para o α -pineno e 75% para o canfeno). Outro inconveniente também foi observado, no caso do canfeno as taxas de conversão em produtos de isomerização do substrato foram mais elevadas que as obtidas em produtos de oxidação. Devido a estes problemas não foi realizada a identificação dos produtos.

5 CONCLUSÃO

A oxidação seletiva do β -pineno por H_2O_2 catalisada por CoCl_2 em solução de acetonitrila e metanol foi estudada. Esta reação resultou em valiosos produtos de oxidação: pinocarveol, pinocarvona, mirtenal, mirtenol, α -terpineol e metóxi-mirteno. Este último produto foi formado somente quando empregou-se o metanol como solvente. Além disso, as maiores conversões em produtos de oxidação foram obtidas quando realizadas em metanol. O tempo de reação também influenciou positivamente nas conversões obtidas em metanol além de levar a formação do α -terpineol, produto não observado em oito horas de reação.

Além do β -pineno, outros substratos foram estudados neste sistema: o canfeno e o α -pineno. As conversões em produtos de oxidação encontradas para estes monoterpenos foram baixas (não ultrapassaram 20%), mesmo em diferentes condições de reação. Para o α -pineno especialmente a seletividade não foi satisfatória, pois, houve formação de um número muito grande de produtos.

É importante destacar que para todos os substratos avaliados houve uma formação muito elevada de produtos de oligomerização (chegando a 85% de conversão), o que comprometeu a eficiência do processo oxidativo. Embora negativos estes resultados nortearão outros estudos visando o uso de outros metais de transição na oxidação de olefinas por peróxido de hidrogênio.

6 REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.; GANGULI, J. N. Selective hydrogenation of monoterpenes on Rhodium (0) nanoparticles stabilized in Montmorillonite K-10 clay. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 44– 50, 2013.

ANTUNES, O. A. C. Interfaces com a indústria. **Química Nova**, v. 28, p. S64-S75, 2005.

B. CORNILS, B.; HERRMANN, W. A. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH Publisher, Weinheim, v. 1, p. 374, 571, 1996.

BARRERA, R. J.; ALARCÓN, E. A.; GONZÁLEZ, L. M.; VILLA, A. L.; CORREA, C. M. Síntesis de carveol, carvona, verbenol y verbenona. **Ingeniería y Competitividad**, v. 10, n. 1, p. 43–63, 2008.

BATES , R. B.; THALACKER, V. P. Nuclear Magnetic Resonance Spectral Parameters in Bicyclo[3.1.1]heptanes. α -Pinene, Myrtenal, and Verbenone. **Journal of Organic Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 1730–1732, 1968.

BUENO, A. C.; SOUZA, A. O.; V. GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed allylic oxidation of monoterpene alkenes with Molecular Oxygen. **Chemcatchem**, v. 4, n. 9, p. 1382-1388, 2012.

CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 6962-6984, 2006.

CASTRO, F. L.; KOVER, R. X.; KOVER, W.B.; JÚNIOR, J.J. A Novel Synthesis of 1-Acetyl-4-Isopropenyl-1-Cyclopentene by Chemoselective Cyclization of 4-Methyl-3-(Oxobutyl)-4-Pentenal: An Important Intermediate for Natural Product Synthesis. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 112, 1999.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v.16, n. 3, p. 224-228, 1993.

CROWELL, P. L. Monoterpenes in breast cancer chemoprevention. **Breast Cancer Research and Treatment**, v. 46 n. 2-3, p. 191-197, 1997.

DEGENHARDT, J.; KÖLLNER, T. G.; GERSHENZON, J. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. **Phytochemistry**, v. 70, p. 1621–1637, 2009.

ERNAN, W.E.; Chemistry of Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook,

FDIL, N.; ROMANE, A.; ALLAUD, S.; KARIM, A.; CASTANET, A.; MORTREUX, A. Terpenic olefin epoxidation using metals acetylacetonates as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 108, n. 1, p. 15-21, 1996.

FERREIRA, M. J. P.; EMERENCIANO, V. P.; LINIA, G. A. R.; ROMOFF, P.; MACARI, P. A. T.; RODRIGUES, G. V. ^{13}C NMR spectroscopy of monoterpenoids. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 33, p. 153–206, 1998.

GALLEZOT, P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. **Catalysis Today**, v. 121, p. 76–9, 2007.

GOMES, M. F. T.; ANTUNES O.A.C. Autoxidation of limonene, α -pinene and β -pinene by dioxygen catalyzed by $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{bromide}$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 121, p. 145-155, 1997.

GONÇALVES, J. A.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: multistep electron transfer catalytic systems $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{benzoquinone}/\text{M}(\text{OAc})_2$ (M = Cu, Co or Mn) for the allylic oxidation of limonene with dioxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, p. 93–98, 2004.

GUSEVSKAYA, E. V.; GONSALVES, J. A. Palladium catalyzed oxidation of Naturally occurring terpenes with dioxygen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 121, p. 131-137, 1997.

INGOLD, K. U. *Aldrichim. Acta*, v. 22, n. 69, 1989.

JÚNIOR, M. R. M. **Biotransformação de terpenos para a produção de compostos de aroma e funcionais**. 2006. 182 f. Tese (Doutorado em ciências de alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

LAJUNEN, M.; KOSKINEN, A. M. P. Co(II)-catalysed allylic oxidation of α -pinene by molecular oxygen; synthesis of verbenone. **Tetrahedron Letters**, v. 35, n. 25, p. 4461-4464, 1994.

LAJUNEN, M.K.; MYLLYKOSKI, M.; ASIKKALA, J. Co(II)-catalysed oxidation of α -pinene by molecular oxygen: Part IV. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 198, n. 1-2, p. 223-229, 2003.

LEE, J.; RYU, T.; PARK, S.; LEE, P. H. Indium Tri(isopropoxide)-Catalyzed Selective Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of Aliphatic and Aromatic Aldehydes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, p. 4821–4825, 2002.

LEMPERS, H. E. B.; SHELDON, R. A. Allylic oxidation of olefins to the corresponding α,β -unsaturated ketones catalyzed by chromium aluminophosphate-5. **Applied Catalysis A**, v. 143, n. 1, p. 137-143, 1996.

MENG, X. J.; LIN, K.; YANG, X.; SUN, Z.; JIANG, D.; XIAO, F. S. Catalytic oxidation of olefins and alcohols by molecular oxygen under air pressure over $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ and $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 218, p. 460–464, 2003.

MEYLEMANS, H. A.; QUINTANA, R. L.; HARVEY, B. G. Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels. **Fuel**, v. 97 p. 560–568, 2012.

MURPHY, E. F.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Allylic oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 57, n. 1-2, p. 115-126, 2000.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução a espectroscopia. 4ª Edição norte-americana. Tradução SANTOS, P. S. Cengage Learning, São Paulo, 2010, p.15-99.

ROBLES-DUTENHEFNER, P.; SILVA, K.; SIDDIQUI, M. F. H.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GUSEVSKAYA, E. V. Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, p. 33–42, 2001.

ROTHENBERG, G.; YATZIV, Y.; SASSON, Y. Comparative Autoxidation of 3-Carene and α -Pinene: Factors Governing Regioselective Hydrogen Abstraction Reactions. **Tetrahedron**, v. 54, p. 593-598, 1998.

RUSSEL, G. A. **Journal of the American Chemical Society**. v. 79, p. 3871, 1957.

SHARMA, M. L.; CHAND, T. Allylic oxidation in terpenoids: Synthesis of (\mp)-E-iinalool-1-oic acid, (+)-E-9-hydroxylinalool and (+)-7-hydroxyterpineol. **Chemical Science**, v. 108, n. 1, p. 21-26, 1996.

SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, New York, p. 340, 1981.

SILVA, M. J.; OLIVEIRA, A. A.; SILVA, M. L. Palladium-catalysed oxidation of bicycle monoterpenes by hydrogen peroxide in acetonitrile solutions: a metal reoxidant-free and environmentally benign oxidative process. **Catalysis Letters**, V. 130, n. 3-4, p. 424-431, 2009.

SILVA, M. J.; ROBLES-DUTENHEFNER, P.; MENINI, L.; GUSEVSKAYA, E. V. Cobalt catalyzed autoxidation of monoterpenes in acetic acid and acetonitrile solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 201, p. 71–77, 2003.

SILVA, M. J.; TEIXEIRA, R.R; CARARI. D.M. Pd(OAc)₂/M(NO₃)_n(M=Cu(II), Fe(III); n=2, 3): Kinetic investigations of an alternative Wacker system for the oxidation of natural olefins. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, n. 20, p. 3254–3261, 2009.

SKOURIDOU, V.; STAMATIS, H.; KOLISIS, F.N. Lipase-mediated epoxidation of α -pinene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 21, n. 1-2, p. 67-69, 2003.

TRISSA, J.; SAWANT, D. P.; GOPINATH, C. S.; HALLIGUDI, S. B. Zeolite encapsulated ruthenium and cobalt Schiff base complexes catalyzed allylic oxidation of α -pinene. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 184, n. 1-2, p. 289-299, 2002.

VIEIRA, L. M. M.; SILVA, M. L.; SILVA, M. J. Hydrogen Peroxide: A Versatile and Environmentally Benign Oxidant of Natural Olefins Able with Different Catalysts. **Nova Science Publishers**, p. 1-10, 2012.

WANG, J.; ZHAO, H.;ZHANG, X.; LIU, R.; HU, Y. Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by TS-1 in Ionic Liquid with Tert-butyl-hydroperoxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 3, p. 373-375, 2008.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H. J. Industrial Organic Chemistry, 2^a edição, VCH Publishers, Weinheim, p. 344, 1993.

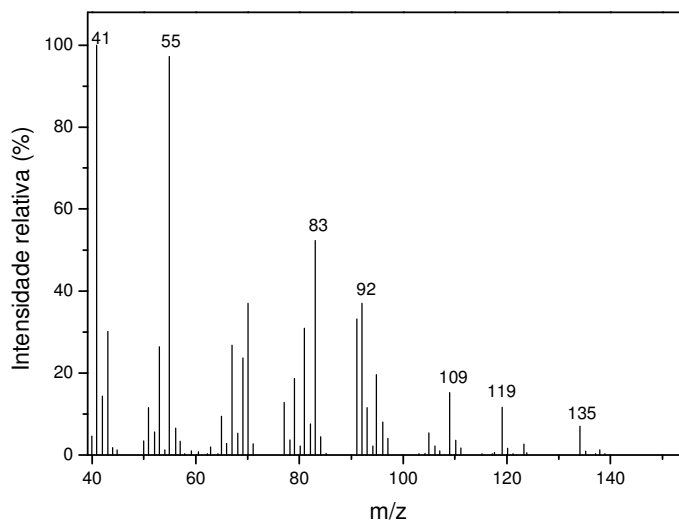
YOO, S.K.; DAY, D.F. Bacterial metabolism of α and β -pinene and related monoterpenes by *Pseudomonas* sp. strain PIN. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 739-745, 2002.

CONCLUSÃO GERAL

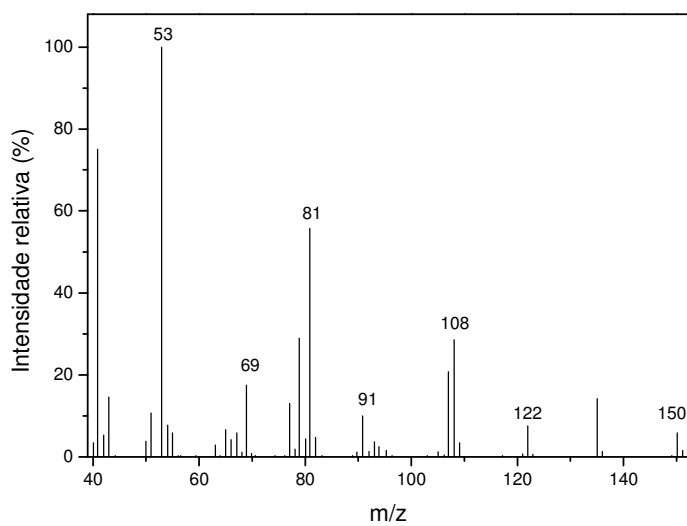
A realização deste trabalho permitiu a avaliação de sistemas baseados em compostos de Pd(II) e Co(II), em processos oxidativos de importantes matérias primas provenientes da biomassa: glicerol e monoterpênos. Foi obtido o ácido acético na oxidação do glicerol, o qual reagiu posteriormente com o glicerol levando a formação do 2-monoacetato de glicerol. Na oxidação do β -pineno foram obtidos importantes produtos como pinocarveol, pinocarvona, mirtenal, mirtenol, α -terpineol e o metóxi-mirteno. Além do β -pineno foram realizadas reações com outros monoterpênos (canfeno e α -pineno), entretanto as conversões e seletividades obtidas foram baixas. Se comparado aos sistemas existentes, estes foram inéditos, pois empregaram o peróxido de hidrogênio como oxidante.

ANEXOS

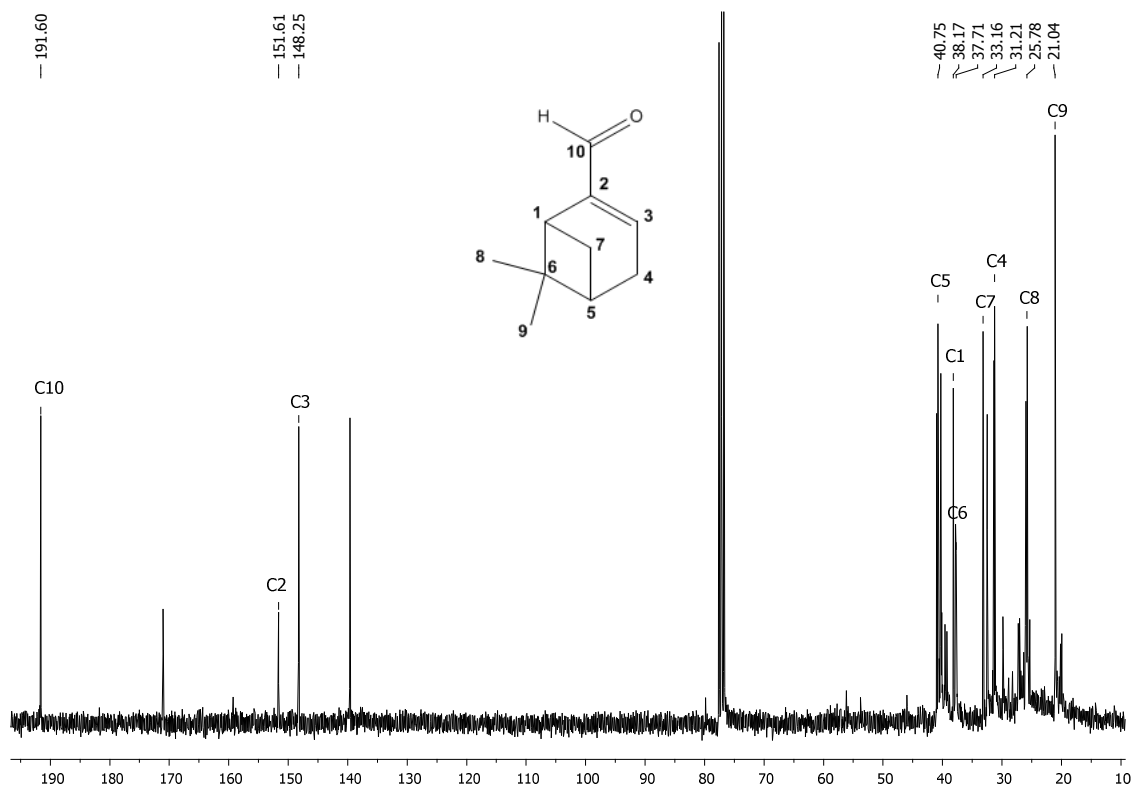
Espectros



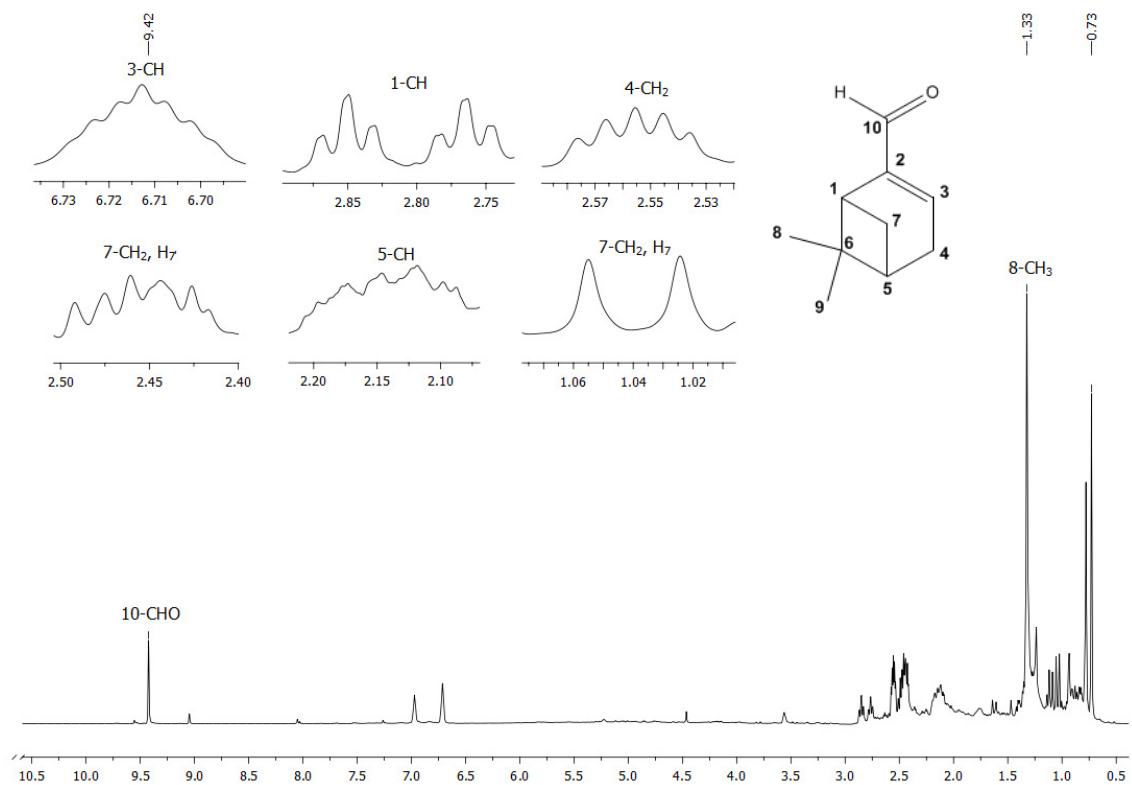
Espectro II-1. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do pinocarveol.



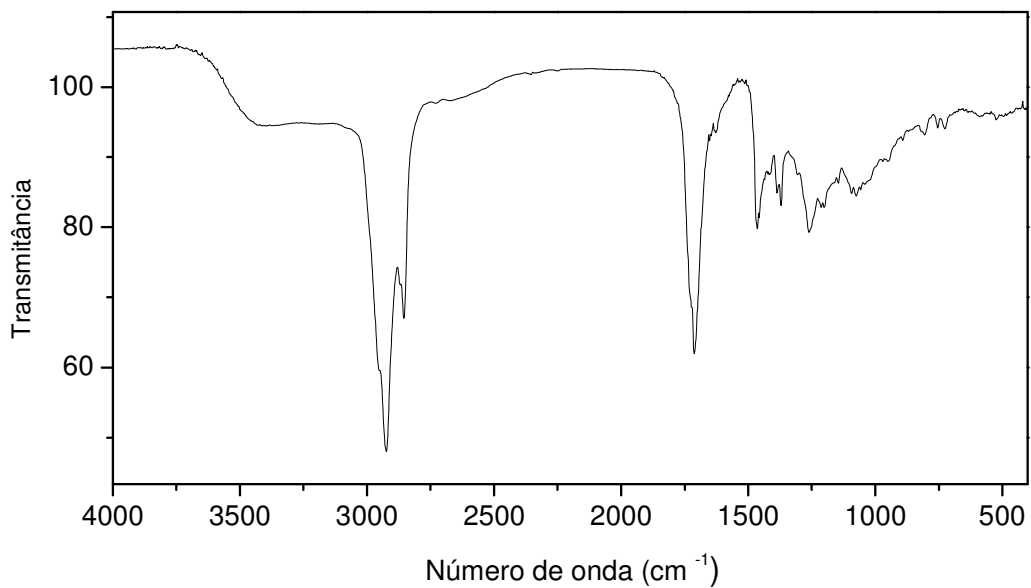
Espectro II-2. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) da Pinocarvona.



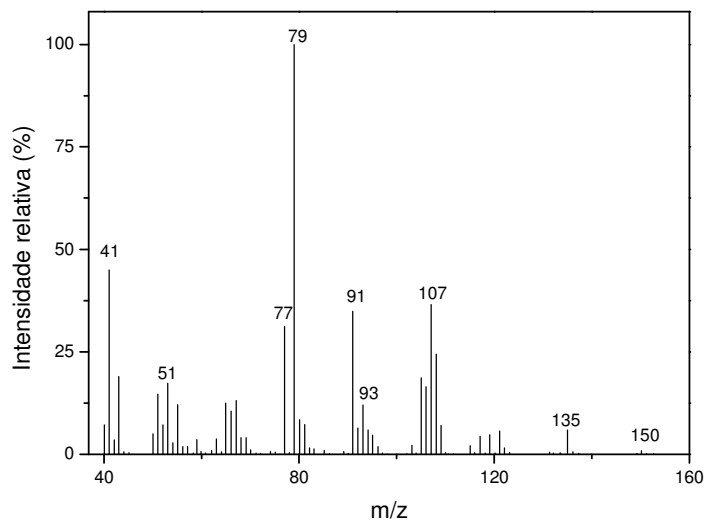
Espectro II-3. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do mirtenal.



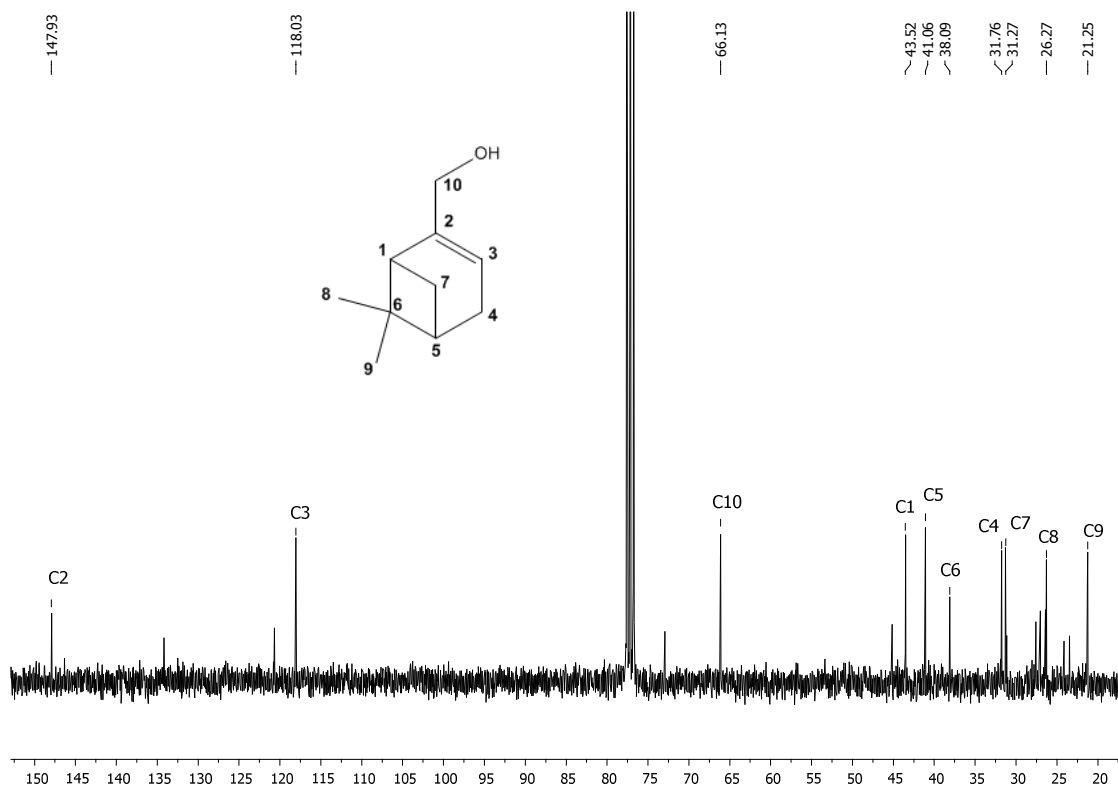
Espectro II-4. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do mirtenal.



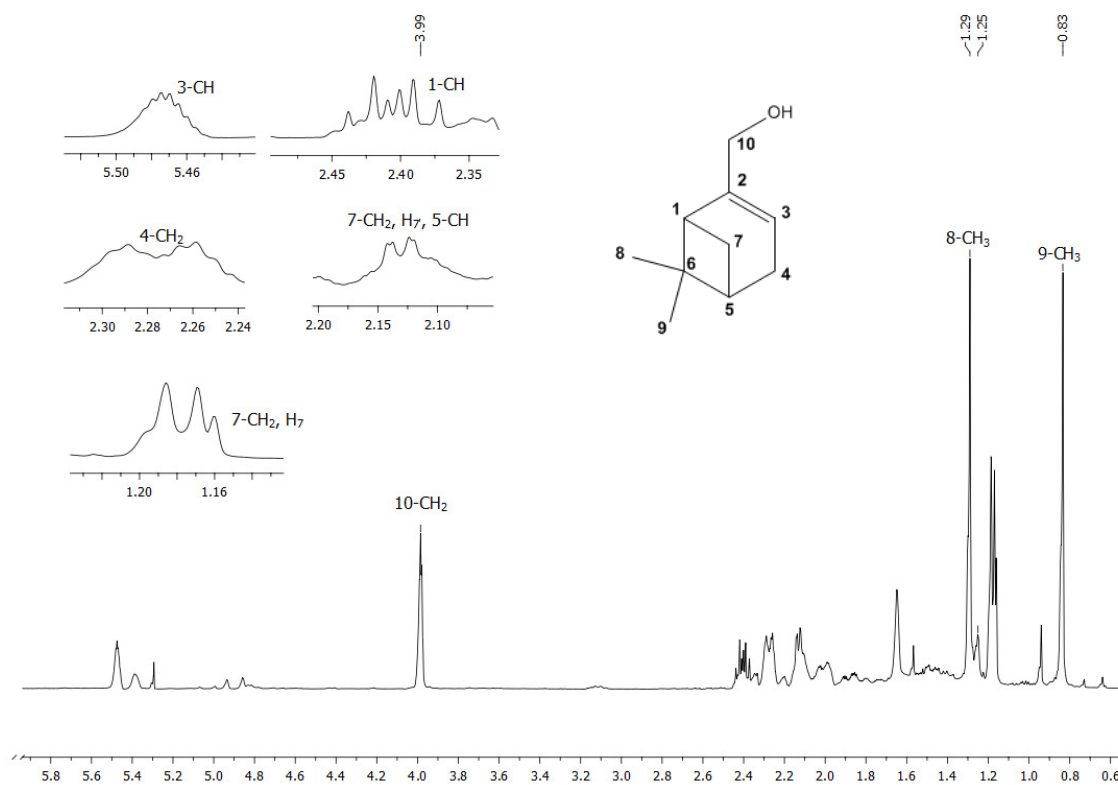
Espectro II-5. Espectro no Infravermelho (ATR) do mirtenal.



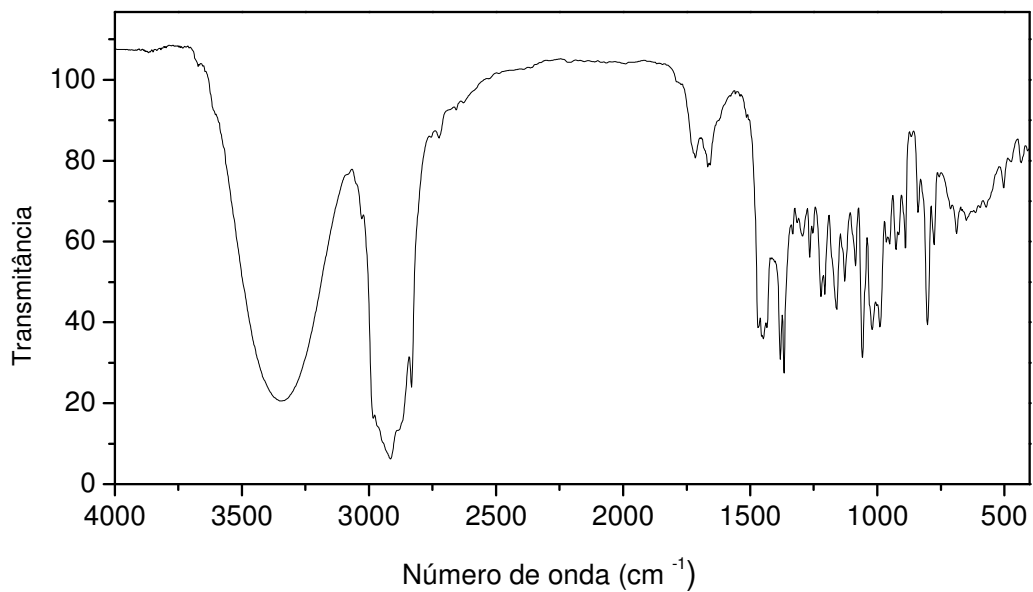
Espectro II-6. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do Mirtenal.



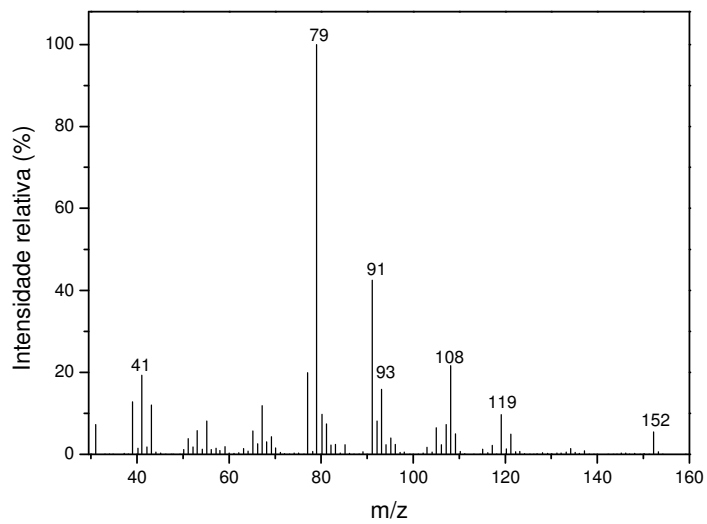
Espectro II-7. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do mirtenol.



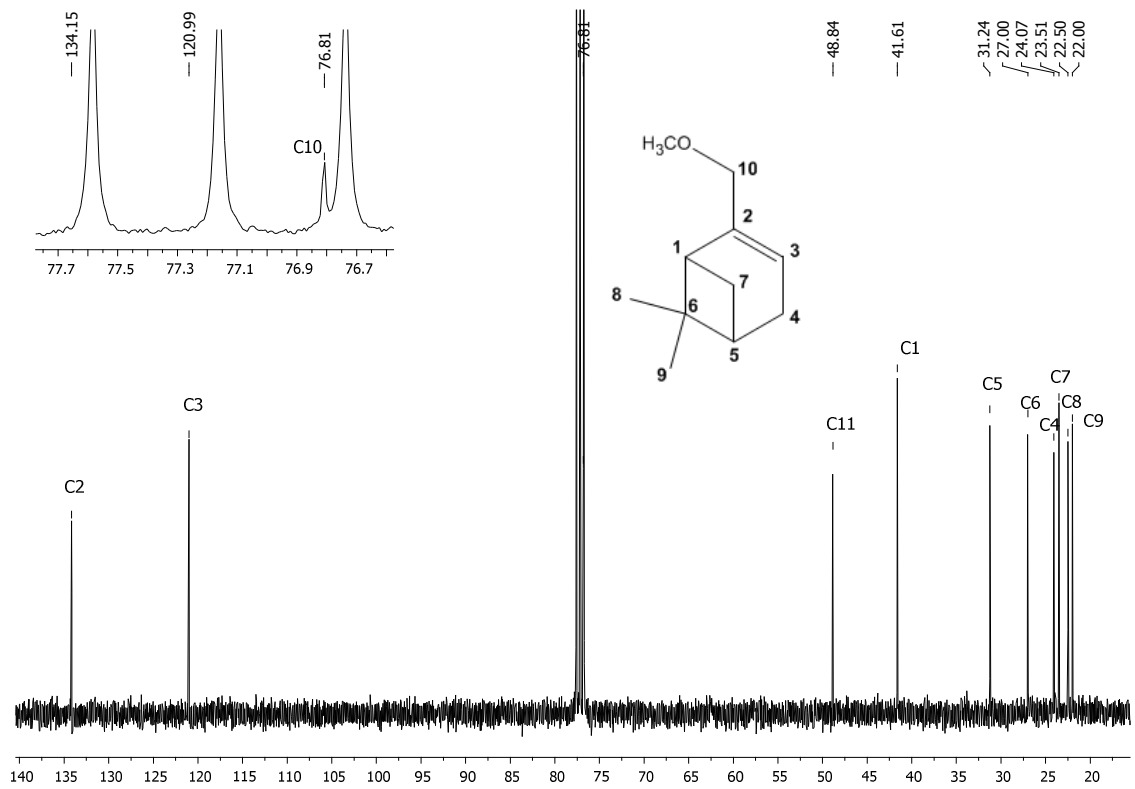
Espectro II-8. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do mirtenol.



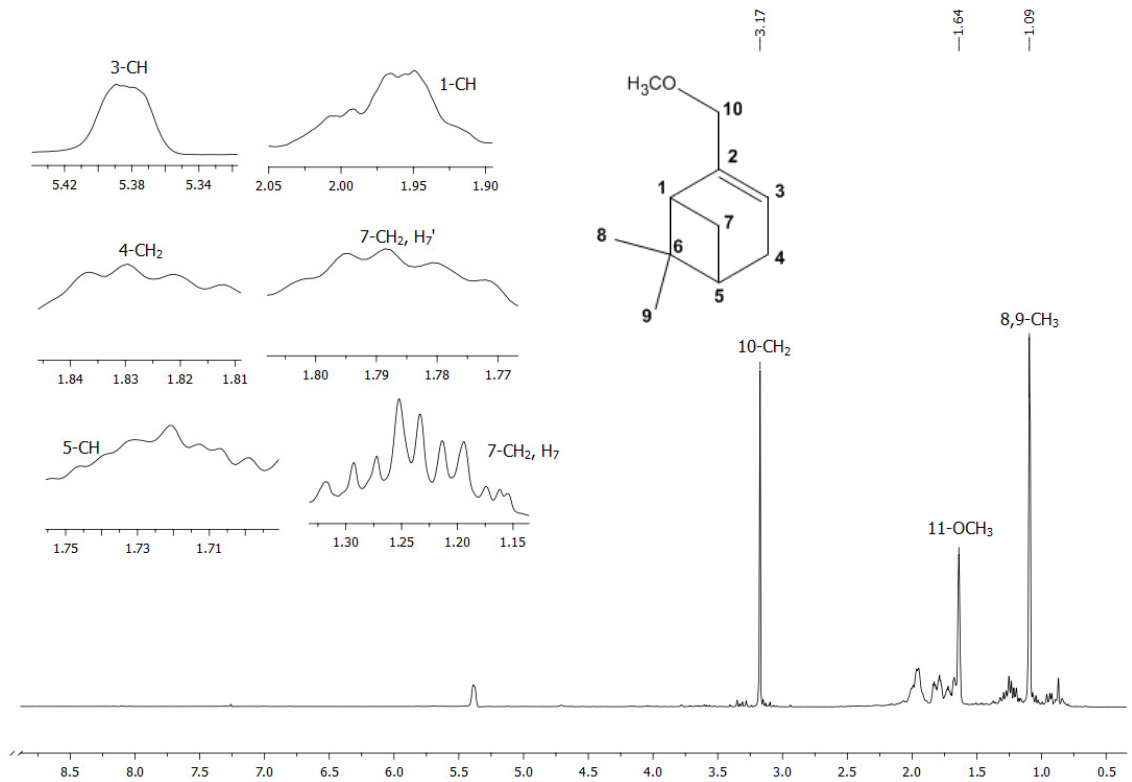
Espectro II-9. Espectro no Infravermelho (ATR) do mirtenol.



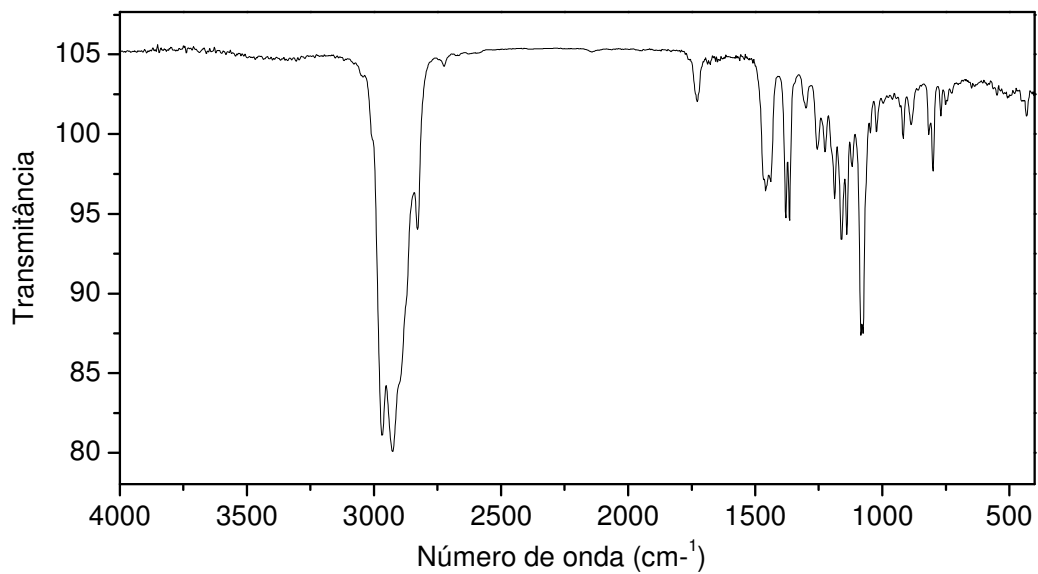
Espectro II-10. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do Mirtenol.



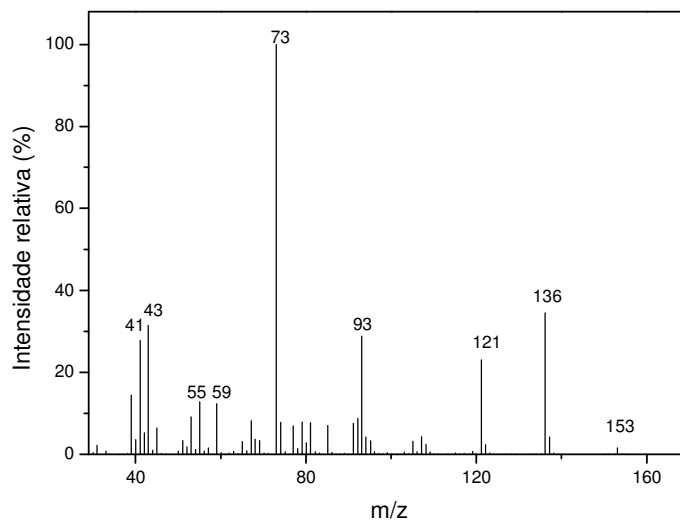
Espectro II-11. Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do metóxi-mirteno.



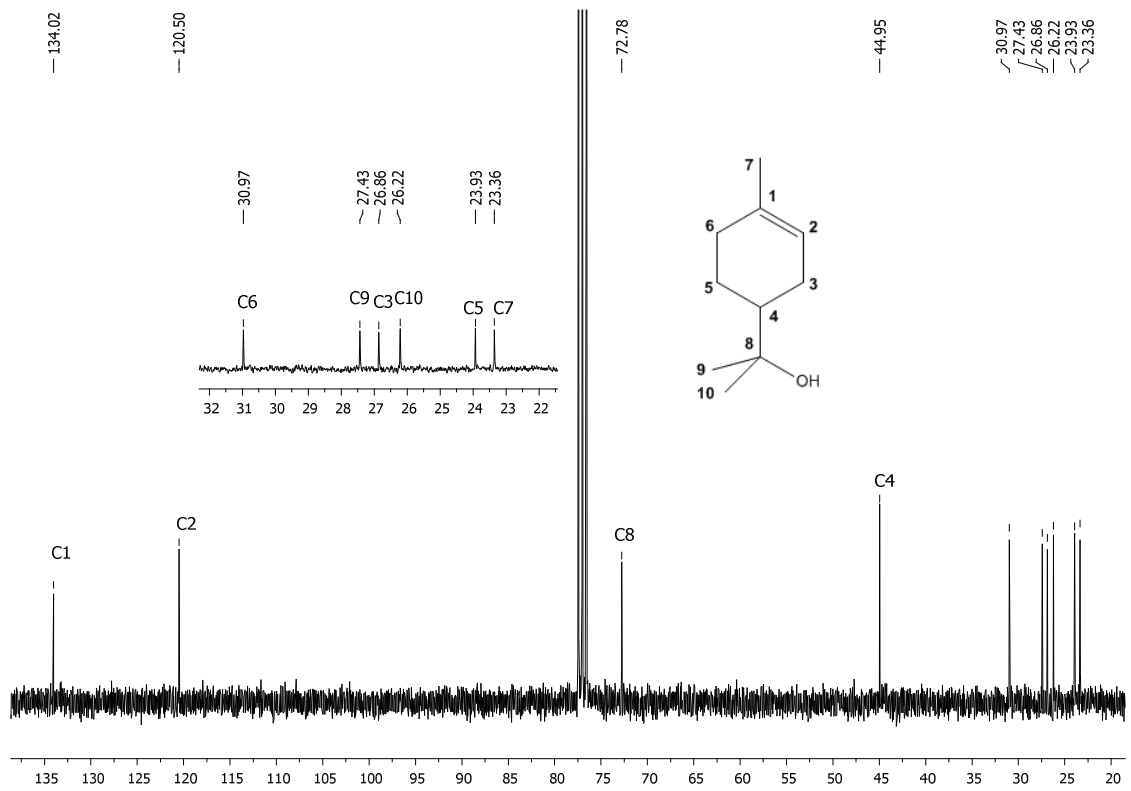
Espectro II-12. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do metóxi-mirteno.



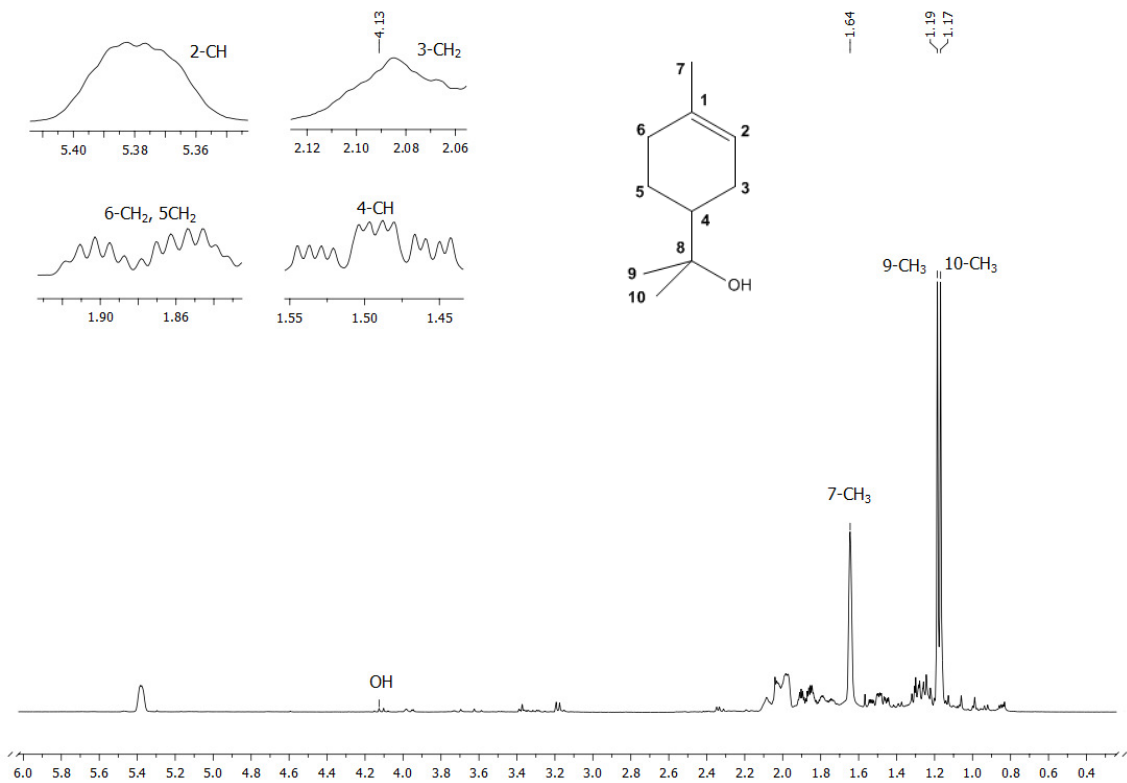
Espectro II-13. Espectro no Infravermelho (ATR) do metóxi-mirteno.



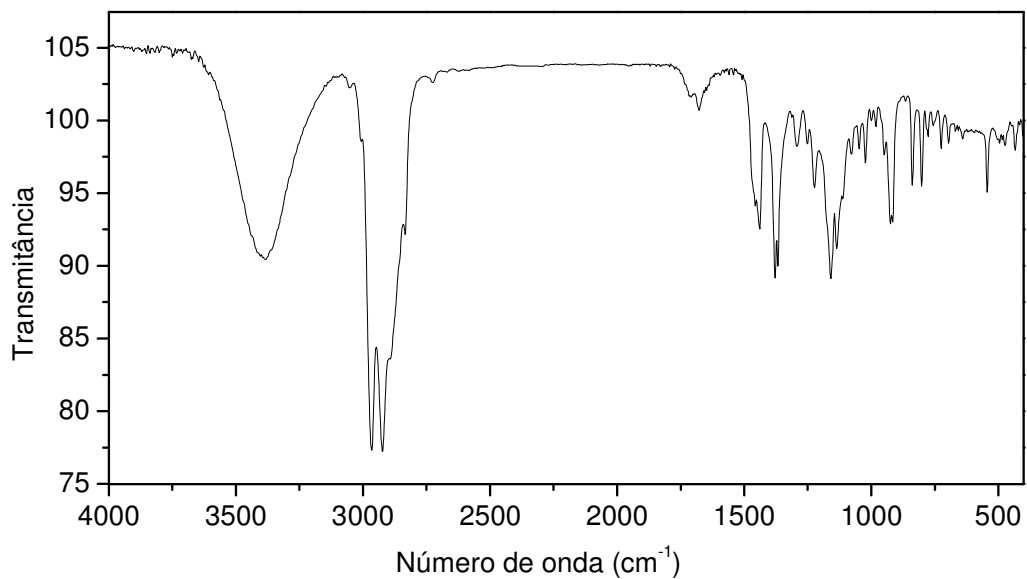
Espectro II-14. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do metóxi-mirteno



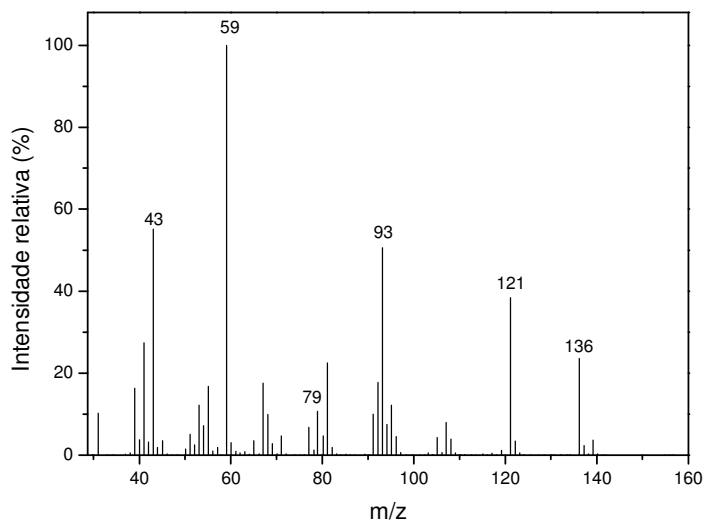
Espectro II-15. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do α -terpineol.



Espectro II-16. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do α -terpineol.



Espectro II-17. Espectro no Infravermelho (ATR) do α -terpineol.



Espectro II-18. Espectro de massas (ionização por impacto de elétrons, 70 eV) do α -terpineol.

Publicações e apresentações de trabalhos

“CoCl₂-catalyzed oxidation β -pineno by hydrogen peroxide in homogeneous and heterogeneous phase”, Silva, M. J. e Silva, M. L., na forma de painel no Congresso Brasileiro de Catálise, 2 a 6 de outubro de 2011 Campos do Jordão - SP.

“Oxidação do glicerol catalisada por compostos de paládio em sistemas homogêneos e heterogêneos”, Silva, M. J. e Silva, M. L., em sessão oral no SIMPÓSIO DE INTEGRAÇÃO ACADÊMICA DA UFV/SIA UFV 2011, 17 a 22 de outubro de 2011, campus da Universidade Federal de Viçosa.

“Oxidação do β -pineno por H₂O₂ catalisada por CoCl₂ em fase homogênea”, Silva, M. J. e Silva, M. L., na forma de painel no Encontro Regional de Catálise, 18 a 19 de maio de 2012, Araraquara-SP de.

“Oxidação do glicerol por H₂O₂ catalisada por Pd(OAc)₂ em solução de CH₃CN”, de autoria de Silva, M. J. e Silva, M. L., na forma de painel no Congresso Iberoamericano de Catálise, 2 a 7 de setembro de 2012, Santa Fé (Argentina).

Silva, M. J. e Silva, M. L., Vieira; L. Hydrogen Peroxide: A Versatile and Environmentally Benign Oxidant of Natural Olefins Able with Different Catalysts. In: Gilberto Aguilar; Raphael A. Guzman. (Org.). Hydrogen Peroxide: Detection, Applications and Health Implications. Hydrogen Peroxide: Detection, Applications and Health Implications. xxed.N Y: Nova Science Publishers, Inc., 2012, v. xx, p. 1-10.