

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Thiago Evangelista Cipriano da Silva

**Transformação de terpenos de ocorrência natural em
possíveis aditivos de querosene de aviação por processos
catalíticos.**

Belo Horizonte

2026

Thiago Evangelista Cipriano da Silva

Transformação de terpenos de ocorrência natural em possíveis aditivos de querosene de aviação por processos catalíticos.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Doutor Eduardo Nicolau dos Santos

Coorientador: Doutor Jesus A Avendaño-Villarreal

Belo Horizonte

2026

Ata da sessão de avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química**Tecnológica da Universidade Federal de Minas Gerais, do aluno Thiago Evangelista Cipriano da Silva, nº de registro 2020053629.**

O Trabalho de Conclusão de Curso do aluno **Thiago Evangelista Cipriano da Silva**, intitulado

“Transformação de terpenos de ocorrência natural em possíveis aditivos de querosene de aviação por processos catalíticos”, foi avaliado e aprovado pela Banca Examinadora constituída por Profa. Renata Costa Silva Araujo (DQ - UFMG), Dra. Kelley Cristina Batista de Oliveira (DQ - UFMG), Dr. Jesus A. Avendaño Villarreal (DQ - UFMG), coorientador do trabalho de conclusão de curso, e Prof. Eduardo Nicolau dos Santos (DQ - UFMG), orientador do trabalho de conclusão de curso, no dia 24 de junho de 2026.


Prof. Eduardo Nicolau dos Santos
Dr. Jesus A. Avendaño Villarreal
Profa. Renata Costa Silva Araujo
Dra. Kelley Cristina Batista de Oliveira
Prof. Dario Windmüller / Profa. Dalva Ester da Costa Ferreira

Coordenador dos Cursos de Graduação em Química e Química Tecnológica
ICEx –UFMG

À minha vó, Nana, por ser o pilar da minha vida,
espero que que você esteja me assistindo.

AGRADECIMENTOS

À minha avó, por ser a força motriz da minha vida.

À minha mãe, Cleusa, por me apoiar durante toda essa jornada e não me deixar desistir.

Ao meu pai, Marcos, pelo amor, pelos sorrisos e pela força nos momentos em que era fácil desistir.

À minha irmã, Tamara, por estar sempre presente e me acompanhar nessa jornada.

À minha madrinha, Neusa, pelo amor, pela companhia, pelo apoio e pelo colo.

Aos meus Orixás, por me mostrarem o caminho nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos do OGBB Yan, Igor, Hiram, Thalles, Chystian, Lorenzo, Luã, Lucas e Vitor por me acompanharem ao longo de toda a vida.

A toda a minha família, por me proporcionar um lar.

Ao Professor Eduardo, por ter aberto as portas do laboratório e por toda a confiança depositada em meu trabalho.

Ao Jesus, por ter me acompanhado durante toda esta jornada na pesquisa.

Ao Prof. Fábio e Prof. Elena pelo apoio e parceria nesse trabalho.

À Núbia por toda a ajuda neste trabalho, apoiando-me nos momentos de dúvida.

Aos meus companheiros do Lab Cat. Ricardo, Izadora, Rayssa, Marcelly, Davi, Kelley e Adelson pela convivência e colaboração.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP), por investir em mim e em meu trabalho.

Ao Departamento de Química, pela estrutura oferecida e pela contribuição para meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

*“E então, sobra o silêncio.
A solidão — essa companhia inevitável.
É nela que tudo se revela.
É nela que a caixa se abre.
E o gato, enfim, se mostra:
nem morto, nem vivo,
apenas... real.”*

-Thiago E Cipriano Silva

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e otimizar rotas catalíticas sustentáveis para a conversão de terpenos naturais, como limoneno e β -pineno, em aditivos para querosene de aviação, visando contribuir para a produção de combustíveis renováveis e ambientalmente responsáveis. A pesquisa foi motivada pela necessidade de integrar princípios da química sustentável ao aproveitamento de biomassa abundante e de baixo custo, buscando alternativas capazes de reduzir impactos ambientais e emissões de carbono associadas ao setor aeronáutico. A metodologia empregada baseou-se na aplicação sequencial de reações de hidroformilação, hidrogenação e desidratação, utilizando sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos em condições livres de solventes. Os resultados indicaram o potencial da conversão de terpenos em aditivos renováveis, com as etapas apresentando rendimentos de 97% para hidroformilação, 89% hidrogenação, 86% desidratação e 97% hidrogenação final resultando em um rendimento global de 79%, demonstrando a viabilidade de rotas integradas e ambientalmente responsáveis para aplicação no desenvolvimento de bioquerosene de aviação e no avanço de tecnologias voltadas à transição energética sustentável.

Palavras-chave: Catálise sustentável; Terpenos; Bioquerosene de aviação; Química Verde.

Lista de Figuras

Figura 1 - <i>Molécula de isopreno e sua unidade</i>	15
Figura 2 - <i>Esquema simplificado do ciclo catalítico</i>	17
Figura 3- <i>Reação de hidroformilação</i>	18
Figura 4 - <i>Produtos derivados da transformação de aldeídos (CORNIL et al.,2017)</i>	19
Figura 5 - <i>Proposta de mecanismo da hidrogenação utilizando catálise heterogênea</i>	20
Figura 6 - <i>Rota de síntese do alceno análogo derivado do β-pineno</i>	22
Figura 7 - <i>Sistema de desidratação de álcoois</i>	25
Figura 8 - <i>Hidroformilação do (R)-Limoneno</i>	28
Figura 9 - <i>Hidrogenação produto 1a</i>	31
Figura 10 - <i>Desidratação álcool 1d</i>	32
Figura 11 - <i>Hidrogenação dos intermediários olefínicos</i>	34

Sumário

INTRODUÇÃO	11
1 OBJETIVO	13
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2 REFERENCIAIS TEÓRICOS	14
2.1 O SETOR AERONÁUTICO E A DEMANDA POR COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS	14
2.2 TERPENOS NATURAIS COMO PLATAFORMA QUÍMICA	15
2.3 FUNDAMENTOS DA CATÁLISE NO CONTEXTO DA QUÍMICA SUSTENTÁVEL	16
2.4 SEQUÊNCIA CATALÍTICA DE HOMOLOGAÇÃO ESTRUTURAL	18
2.4.1 Hidroformilação	18
2.4.2 Hidrogenação	19
2.4.3 Desidratação	21
3 PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 MATERIAIS E INFRAESTRUTURA	22
3.1.1 Reagentes Químicos	22
3.1.2 Equipamentos e Infraestrutura	23
3.2 MÉTODOS	24
3.2.1 Hidroformilação do (<i>R</i>)-limoneno	24
3.2.2 Hidrogenação do aldeído 1a	24
3.2.3 Desidratação do Álcool 1d	25
3.2.4 Hidrogenação Final	26
3.2.5 Caracterização e quantificação	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 HIDROFORMILAÇÃO	28
4.2 HIDROGENAÇÃO	30
4.2.1 Efeito da Temperatura	31
4.2.2 Efeito da Pressão	31
4.2.3 Efeito do Catalisador e Seleção das Condições Otimizadas	31
4.3 DESIDRATAÇÃO DO ÁLCOOL 1D	31
4.4 HIDROGENAÇÃO FINAL	33
5 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	39
ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	44

ANEXO B – TABELA RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	48
---	-----------

INTRODUÇÃO

A busca por alternativas biorrenováveis para substituir produtos derivados do petróleo é um dos paradigmas atuais da química tanto na área acadêmica quanto na indústria, principalmente em função das preocupações ambientais relacionadas ao uso desses derivados (ERYTHROPEL et al., 2018). O impacto negativo causado por combustíveis fósseis é uma questão global que impulsiona a busca por fontes renováveis de energia e produtos químicos. O setor de combustíveis, em particular, depende fortemente de petróleo e seus derivados, o que agrava questões como a emissão de gases de efeito estufa e a degradação ambiental. Diante disso, soluções mais sustentáveis, como o uso de compostos biorrenováveis, têm sido amplamente exploradas (BEHR et al., 2020). Além disso, o petróleo consolida-se como uma *commodity* de mercado altamente volátil, frequentemente desestabilizado por conflitos geopolíticos em regiões produtoras. Esse cenário de instabilidade reforça a necessidade estratégica de desenvolver matrizes de produção independentes e renováveis de combustíveis (CHI et al., 2025).

A catálise desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de processos químicos mais eficientes e sustentáveis. Diversos processos industriais de refino de petróleo, produção de polímeros e síntese de produtos químicos dependem do uso de catalisadores ativos e seletivos para viabilizar transformações químicas de maneira economicamente e energeticamente eficiente (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016). Os catalisadores são amplamente utilizados para otimizar reações químicas, proporcionando rotas com menor energia de ativação e permitindo maior eficiência nos processos industriais (ATKINS et al., 2017). Entre os processos catalíticos de maior relevância industrial, destaca-se a hidroformilação de olefinas. Descoberta por Otto Roelen em 1938, essa reação tem sido amplamente aplicada devido à sua elevada eficiência e versatilidade na transformação de olefinas em compostos de maior valor agregado. Os produtos obtidos por hidroformilação podem ser posteriormente convertidos em diferentes classes de compostos químicos, ampliando o potencial de aplicação dessa rota em processos industriais e no desenvolvimento de produtos renováveis (BEHR; VORHOLT, 2017b).

Paralelamente, diversos países vêm revisando suas políticas energéticas com o objetivo de promover o uso de fontes renováveis e reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Nesse cenário, o bioquerosene de aviação (*Sustainable Aviation Fuel*, SAF) surge como uma alternativa promissora, sendo incentivado por políticas voltadas à ampliação da

participação de fontes renováveis na matriz energética. No Brasil, a biomassa representa uma parcela significativa da geração de energia, havendo incentivos para sua valorização e utilização em aplicações energéticas, como na produção de aditivos de combustíveis (ATADASHI et al., 2013).

Os aditivos são componentes químicos adicionados em pequenas quantidades ao querosene de aviação (QAV) e ao SAF para otimizar propriedades relacionadas à estabilidade, segurança e desempenho do combustível, prevenindo problemas como corrosão, formação de gelo e acúmulo de eletricidade estática (ASTM, 2024). A biomassa, por meio de constituintes como lignina, carboidratos e terpenos, possibilita a obtenção de plataformas químicas capazes de originar produtos de interesse industrial, incluindo combustíveis de aviação (HELWANI et al., 2009). Nesse contexto, os terpenos se destacam como compostos naturais abundantes e renováveis com potencial para aplicação na produção de aditivos de combustíveis.

Além de contribuir para a produção de SAF, o desenvolvimento de rotas catalíticas para transformação de terpenos também está alinhado aos princípios da química verde, especialmente pela redução do uso de solventes e pela utilização de processos mais eficientes e sustentáveis (KONDAMUDI et al., 2011). A utilização de catalisadores sólidos e a ausência de solventes contribuem para a redução da geração de resíduos e para a simplificação operacional dos processos, fatores importantes para a viabilização industrial (RAMOS et al., 2009). Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias voltadas à conversão de terpenos em aditivos para combustíveis de aviação representa uma alternativa promissora para a sustentabilidade do setor energético e para a redução do impacto ambiental associado ao uso de combustíveis fósseis (DEMIRBAS, 2011).

1 OBJETIVO

Otimizar rotas catalíticas para a transformação de compostos terpênicos, como β -pineno e limoneno, em hidrocarbonetos cíclicos saturados com potencial aplicação como aditivos para combustíveis de aviação, a partir de etapas sequenciais de reações catalíticas, como hidroformilação, hidrogenação e desidratação, contribuindo para o desenvolvimento de rotas sintéticas sustentáveis para a transição energética do setor aéreo.

1.1 Objetivos Específicos

- Aplicar a rota sintética de hidroformilação, hidrogenação e desidratação proposta por Avendaño Vilarreal (2021) utilizando o (*R*)-limoneno como material de partida.
- Otimizar as condições reacionais (temperatura, pressão, catalisadores, entre outros) para cada uma das etapas da rota sintética (hidroformilação, hidrogenação e desidratação).
- Avaliar a hidrogenação final dos produtos obtidos a partir da rota sintética de hidroformilação, hidrogenação e desidratação do (*R*)-limoneno e β -pineno, afim de se obter hidrocarbonetos cíclicos saturados com potencial aplicação como aditivos de combustíveis.

2 REFERENCIAIS TEÓRICOS

2.1 O Setor Aeronáutico e a Demanda por Combustíveis Renováveis

O desenvolvimento econômico impulsionado pela Revolução Industrial trouxe avanços inegáveis à sociedade, consolidando, porém, um modelo produtivo cujos problemas ambientais tornaram-se críticos. Diante do impacto negativo sobre a saúde humana e o clima, a busca pelo desenvolvimento sustentável tem exigido novas metodologias produtivas que contemplem os aspectos ambientais (MARION et al., 2017). Nesse cenário, a substituição parcial ou total de derivados de petróleo por alternativas biorrenováveis configura-se como um dos maiores paradigmas científicos e industriais da atualidade.

No setor de transportes, a aviação civil e militar enfrenta um desafio particular. As turbinas aeronáuticas operam sob condições extremas, o que inviabiliza o uso de biocombustíveis convencionais. A solução tecnológica reside no bioquerosene de aviação (BioQAv), um combustível de origem renovável capaz de atuar de forma *drop-in* (substituição direta) ao querosene de aviação fóssil (QAV-1) (FARAH, 2013; KARATZOS et al., 2017). O mercado internacional regulamenta o uso dessas alternativas rigorosamente por meio de normativas como a ASTM D7566, que prevê hidrocarbonetos saturados na faixa de C₉ a C₁₆ (ASTM D7566, 2018; ZHANG; ZHAO, 2015).

A transição para o BioQAv é impulsionada não apenas por questões ecológicas, mas por metas mercadológicas rigorosas estabelecidas pelo programa CORSIA (*Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation*) (SCALDAFERRI, 2019). Apesar de já existirem rotas industriais certificadas, como processos bioquímicos (Synthetic Iso-paraffin from Fermented Hydroprocessed Sugars, SIP) ou hidroprocessamento de ésteres (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids, HEFA), o principal entrave continua sendo a viabilidade econômica frente aos combustíveis fósseis e o alcance das rígidas especificações a frio (SOUZA et al., 2018). Para garantir estabilidade térmica e fluidez adequada em altas altitudes (temperatura de congelamento ≤ -47 °C), a composição do querosene deve incluir hidrocarbonetos cíclicos e ramificados (FARAH, 2013). Consequentemente, a busca por

matérias-primas abundantes e processos de baixo custo que forneçam essas arquiteturas moleculares é imperativa (SCALDAFERRI, 2019).

2.2 Terpenos Naturais como Plataforma Química

Uma estratégia promissora para a obtenção do suprimento de precursores moleculares complexos baseia-se no aproveitamento de compostos terpênicos (ou terpenóides), compostos majoritariamente formados por unidades isoprênicas conjugadas (Figura 1), que apresentam arquiteturas cíclicas naturais altamente propícias para a formulação de aditivos aeronáuticos (IUPAC, 2009).

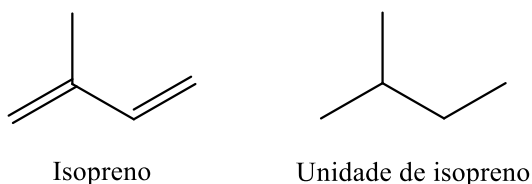


Figura 1 - Molécula de isopreno e sua unidade.

A viabilidade industrial da conversão de terpenos apoia-se na sua imensa disponibilidade como subprodutos agroindustriais. O limoneno, por exemplo, é um monoterpeno amplamente extraído dos óleos essenciais de cascas de laranja e outros *Citrus spp.* (ERASTO; VILJOEN, 2008), tendo sua produção em larga escala consolidada no Brasil desde meados do século XX através do crescimento da indústria de sucos (PENIDO, 2021). Sua estrutura monocíclica contendo duas ligações duplas, aliada ao seu baixo custo, o posiciona como um precursor químico de alto valor agregado (PENIDO, 2021).

Paralelamente, os pinenos (α -pineno e β -pineno) aparecem entre as olefinas naturais mais abundantes do mundo, compondo o óleo de terebintina (SURBURG; PANTEN, 2016). Esse óleo é obtido majoritariamente como coproduto do processo produtivo da celulose (MASTEN; HANEKE, 2002; NIE et al., 2014). O β -pineno, em virtude do seu esqueleto bicíclico,

é estudado em nichos que vão da síntese de fragrâncias (DE FREITAS et al., 2013) ao desenvolvimento de polímeros (GANDINI, 2011).

Contudo, a utilização direta tanto do limoneno quanto do β -pineno como combustíveis é inviabilizada pela presença de insaturações em suas cadeias, o que confere reatividade indesejada ao meio, podendo gerar produtos oxigenados, e oligômeros (PENIDO, 2021). Dessa forma, é necessária a adoção de processos químicos de modificação estrutural, alicerçados nos preceitos da química ambientalmente correta.

2.3 Fundamentos da Catálise no Contexto da Química Sustentável

Historicamente, o desenvolvimento industrial esteve atrelado à exploração fóssil desenfreada, relegando a um segundo plano as severas consequências ambientais geradas. No entanto, o paradigma contemporâneo exige a adoção de metodologias que harmonizem viabilidade econômica com responsabilidade ambiental e social (MARION et al., 2017). É sob esta exigência que a Química Verde emerge, fundamentada em 12 princípios diretrizes que deixaram de representar uma utopia conceitual para se tornarem requisitos práticos no *design* de processos e produtos em escala comercial (ANASTAS; EGHBALI, 2010; CENTI; PERATHONER, 2009; TUCKER, 2006; ZHANG; CUE, 2012).

No cenário de transição energética, a catálise estabelece-se como o alicerce operacional da química sustentável (ANASTAS; KIRCHHOFF; WILLIAMSON, 2001; CENTI; PERATHONER, 2003). Do ponto de vista físico-químico, a catálise é estritamente definida como um fenômeno cinético. Segundo as diretrizes da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a ação catalítica consiste na aceleração da taxa de uma transformação química mediante a inserção de uma substância que, ao final do ciclo reacional, é plenamente regenerada (GOLD, 2014). A atuação do catalisador não altera a termodinâmica global do sistema — ou seja, a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) permanece constante. Em vez disso, o sistema catalítico viabiliza a ocorrência da reação por meio de trajetórias mecanísticas alternativas (Figura 2) que demandam menores energias de ativação ($\Delta G^\ddagger$) (DELOLO, 2018; PENIDO, 2021).

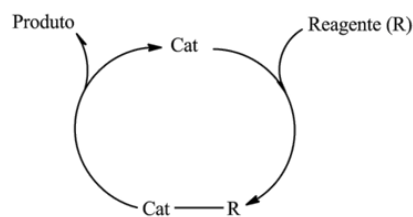


Figura 2 - Esquema simplificado do ciclo catalítico

O domínio desse fenômeno cinético revolucionou a cadeia produtiva global. Atualmente, estima-se que entre 85% e 90% de toda a matriz de produção química industrial dependa de etapas catalíticas (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2007; DUPONT, 2002; JOSHI; BHATNAGAR; RANADE, 2016). O grande trunfo tecnológico dessa abordagem não reside apenas na velocidade com que o equilíbrio químico é atingido, mas também na seletividade para os produtos. O direcionamento seletivo da reação permite que, a partir de um mesmo conjunto de reagentes, obtenha-se majoritariamente um produto com as características e propriedades de interesse. Esse controle estrito minimiza a formação de resíduos secundários e reduz drasticamente os custos energéticos e operacionais associados às complexas etapas de separação e purificação (PENIDO, 2021).

A depender da natureza da transformação, os catalisadores podem operar em sistemas heterogêneos (facilitando a recuperação do sólido em reatores de leito fixo) ou em sistemas homogêneos. A catálise homogênea, amplamente mediada por complexos de metais de transição, ganha destaque especial por promover transformações estruturais altamente seletivas em condições operacionais brandas. Esse comportamento traduz-se em rotas sintéticas com economia atômica, refletindo diretamente na mitigação de rejeitos e na máxima eficiência energética do processo (CORNILIS; HERRMANN, 2003).

Reações fundamentais para a adequação de moléculas naturais, tais como hidroformilações, hidrogenações e desidratações, dependem intrinsecamente do aprimoramento contínuo de catalisadores para transformar compostos biologicamente disponíveis em *commodities* avançadas e combustíveis de alto desempenho (PENIDO, 2021).

2.4 Sequência Catalítica de Homologação Estrutural

Para adequar os monoterpenos (C_{10}) às especificações físico-químicas de misturas de BioQAv, a estrutura molecular deve passar por um aumento no número de carbonos seguido de uma eliminação total de sítios reativos (insaturações). Essa transformação pode ser realizada por intermédio de uma sucessão de reações catalíticas seletivas, apresentadas nos tópicos a seguir.

2.4.1 Hidroformilação

A reação de hidroformilação, descoberta em 1938 por Otto Roelen (FREY, 2014), trata-se do mais antigo processo catalítico homogêneo em escala industrial. A hidroformilação transforma olefinas em aldeídos mediante a reação com gás de síntese (uma mistura de monóxido de carbono, CO, e hidrogênio, H_2) na presença de um complexo metálico ativo (Figura 3) (GUSEVSKAYA; JIMÉNEZ-PINTO; BÖRNER, 2014). Este processo exibe uma 100% de economia atômica, indicando que a totalidade dos átomos precursores é convertida no produto desejado sem geração intrínseca de resíduos (BÖRNER; FRANKE, 2016). Regiosseletivamente, a adição do grupo formila ($-CHO$) segue predominantemente a regra de Keulemans, ocorrendo no carbono menos substituído da insaturação, promovendo a obtenção de compostos lineares (KEULEMANS; KWANTES; BAVEL, 1948). Essa seletividade pode ser modulada por meio de arranjos estéricos e eletrônicos de ligantes ou uso de cocatalisadores (SUN; FRIMPONG; TAN, 2010; DELOLO, 2018). No escopo do desenvolvimento de aditivos, a síntese de aldeídos lineares permite a extensão da cadeia terpênica, originando aldeídos de base C_{11} .

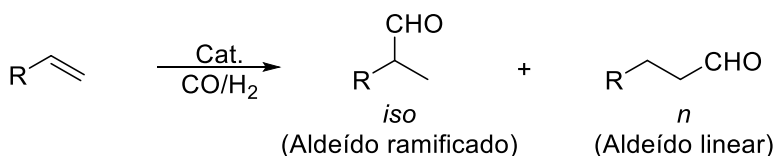


Figura 3- Reação de hidroformilação.

Os aldeídos resultantes da hidroformilação são altamente valorizados na indústria, servindo como intermediários para a produção de diversos compostos químicos. Eles podem ser transformados em álcoois via reações de hidrogenação, ácidos carboxílicos via oxidação

ou aminas por aminação redutiva, entre outros produtos (Figura 4). Esses produtos derivados podem ainda ser convertidos em outros produtos, como a desidratação de álcoois para obtenção de olefinas ou esterificação de ácidos carboxílicos para formar ésteres. A versatilidade da hidroformilação torna esse processo um pilar importante para a produção de compostos químicos renováveis e para o desenvolvimento de biocombustíveis avançados (CORNILS et al., 2017).

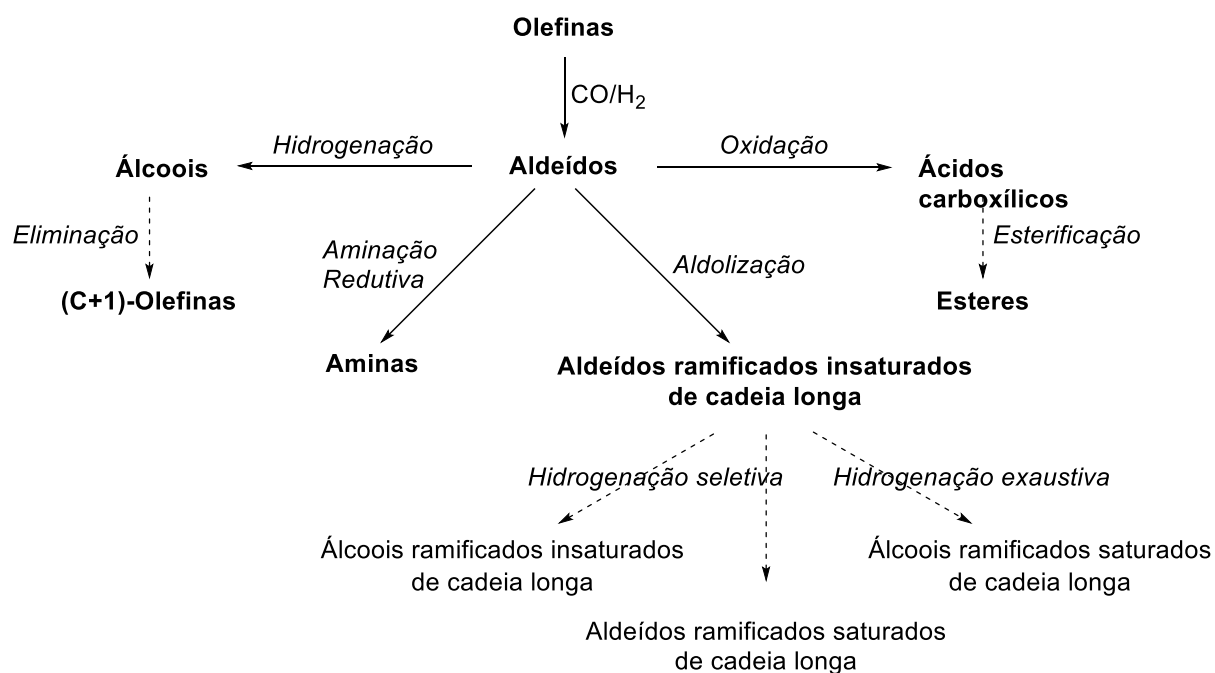


Figura 4 - Produtos derivados da transformação de aldeídos (CORNIL et al., 2017).

2.4.2 Hidrogenação

Substâncias complexas derivadas da biomassa, embora apresentem estruturas carbônicas cíclicas altamente desejáveis para otimizar o desempenho a frio de combustíveis, são frequentemente limitadas por sua elevada reatividade e instabilidade química. A hidrogenação surge, portanto, como a ferramenta molecular indispensável para reduzir a energia livre de Gibbs do sistema, convertendo ligações π instáveis presentes em grupos carbonila (aldeídos e cetonas) e hidrocarbonetos insaturados em ligações σ quimicamente estáveis, com conversão e seletividade elevadas (CHEN; CHEN; LI, 2017).

Na hidrogenação, a presença de uma fase ativa metálica possibilita a inserção de hidrogênio molecular no substrato. Industrialmente, a transição para sistemas heterogêneos (como metais suportados em carvão, a exemplo de Ru/C ou Pt/C) é favorecida, pois facilita a recuperação do catalisador e a viabilidade do fluxo em reatores de leito fixo (PENIDO, 2021). O mecanismo interfacial proposto por Ertl et al. (2008) descreve que o processo acontece pela quebra homolítica da molécula de H₂, seguida pela quimiossorção das espécies metálicas e sua inserção gradual na cadeia orgânica adsorvida como mostrado na Figura 5.

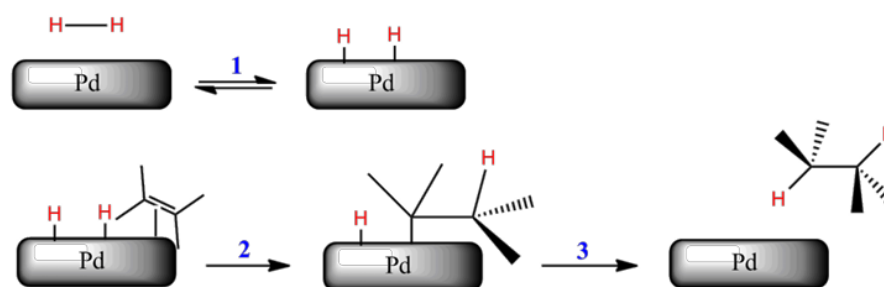


Figura 5 - Proposta de mecanismo da hidrogenação utilizando catálise heterogênea

Para aplicações industriais voltadas à produção de *commodities* e biocombustíveis em larga escala, a hidrogenação via catálise heterogênea estabelece uma clara predominância técnica (PENIDO, 2021). A preferência por catalisadores sólidos reside na simplificação operacional dos processos, permitindo a separação mecânica imediata da fase ativa por técnicas de filtração em sistemas de batelada, ou a operação contínua em reatores de leito fixo empacotados, onde o fluxo de produtos é direcionado diretamente para as etapas subsequentes de purificação (PENIDO, 2021). Nesses sistemas, metais nobres de transição (como paládio, Pd, ou platina, Pt) são depositados sobre suportes inorgânicos de alta porosidade e elevada área superficial, tais como carvão ativado, alumina e zeólitas, maximizando a exposição e a dispersão dos sítios ativos disponíveis para o substrato (PENIDO, 2021).

2.4.3 Desidratação

A síntese de bio-hidrocarbonetos aptos a compor matrizes de querosene de aviação exige, invariavelmente, a eliminação de heteroátomos da estrutura precursora. A desidratação catalítica atua como a ferramenta primária para essa transição, consistindo na clivagem simultânea das ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio vicinal, culminando na extrusão de uma molécula de água (AQUINO, 1989).

Do ponto de vista mecanístico e termodinâmico, o processo de desidratação de álcoois sobre superfícies sólidas apresenta vias reacionais concorrentes. A transformação pode prosseguir via eliminação intramolecular, gerando a olefina correspondente, ou por meio de uma condensação intermolecular envolvendo duas moléculas distintas de álcool, o que resulta na formação de éteres e água (AQUINO, 1989). Para o *design* de aditivos de aviação, a via intramolecular é rigorosamente prioritária. A formação de éteres é indesejada, uma vez que a permanência do oxigênio na rede molecular compromete não apenas a densidade energética do combustível, mas também sua estabilidade termo-oxidativa sob as condições extremas de operação de uma turbina.

Para direcionar a seletividade da reação exclusivamente para a formação de olefinas, os parâmetros cinéticos e o ambiente reacional devem ser meticulosamente controlados. A condução do processo em fase vapor e sob regime de altas temperaturas (frequentemente superiores a 200 °C) favorece entropicamente a via de eliminação em detrimento da substituição intermolecular. Ademais, a presença de um catalisador sólido provido de propriedades ácidas é o fator determinante para a ativação do grupo hidroxila, que é um mau grupo abandonador. (AVENDAÑO, 2021)

Historicamente, a utilização de óxidos inorgânicos em reações de desidratação constitui um dos marcos fundacionais da catálise heterogênea. A percepção da ação desidratante da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que levou à própria cunhagem empírica do termo "olefina" no final do século XVIII, foi sistematicamente fundamentada nos primórdios do século XX por pesquisadores como Ipatieff, Sabatier, Senderens e Mailhe (AQUINO, 1989). Esses estudos clássicos comprovaram a elevada eficácia dos sítios ácidos presentes na superfície do alumínio para a remoção de água estrutural (AQUINO, 1989).

3 PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento dos bioaditivos de querosene de aviação foi realizado em etapas sequenciais de transformação catalítica do terpeno precursor, abrangendo reações de hidroformilação, hidrogenação e desidratação como proposto por Avendaño Villarreal (2021) conforme mostra a (Figura 6). Os resultados das condições otimizadas nesse trabalho estão presentes no anexo C, com uma etapa adicional para reduzir os acenos resultantes em alcanos. Os produtos obtidos em cada etapa foram caracterizados, conforme detalhado nas subseções a seguir. Os produtos obtidos nas reações executadas foram nomeados como 1a 1b 1c ... 1n.

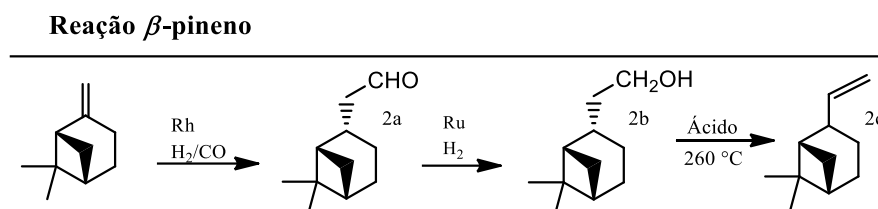


Figura 6 - Rota de síntese do alceno análogo derivado do β -pineno

3.1 Materiais e Infraestrutura

3.1.1 Reagentes Químicos

Para a síntese proposta, utilizaram-se o (-)- β -Pineno ($\geq 99\%$), e o (*R*)-Limoneno (97%), ambos Sigma Aldrich, previamente purificados e desgaseificados. Na etapa de hidroformilação, foram usados como precursor catalítico o Dicarbonil(acetilacetionato)ródio(I) – Rh(acac)(CO)₂ (Sigma Aldrich), em conjunto com o ligante fosforado TBPP (tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito) (Sigma Aldrich), responsável por modular a seletividade e estabilizar o centro metálico. Para a etapa subsequente de hidrogenação do aldeído formado, foram aplicado catalisadores heterogêneos de metais de transição suportados em carvão ativado, como Pd/C, Ru/C e Pt/C (todos Sigma Aldrich) contendo 5% m/m de teor do metal. A etapa final de

desidratação dos álcoois foi conduzida em fluxo contínuo utilizando γ -alumina (Al_2O_3) como catalisador sólido, acompanhada de carbeto de silício (SiC) como material de empacotamento.

Os gases utilizados em todas as etapas apresentaram grau de pureza elevado, Hidrogênio 99,999% (Air Products); monóxido de carbono 99,5% (White Martins), O gás de síntese (H_2/CO) foi empregado na razão molar H_2/CO de 2:1 para a carbonilação, enquanto o hidrogênio H_2 foi utilizado nas etapas de redução. O argônio (Air Products) foi usado como gás inerte para técnicas em atmosfera inerte e como gás de arraste nos experimentos conduzidos em fase vapor.

3.1.2 Equipamentos e Infraestrutura

Para a realização dos experimentos, foram usados reatores Parr de alta pressão para as reações de hidroformilação e hidrogenação. O acompanhamento cinético dessas reações foi realizado monitorando-se a pressão do reator por meio de transdutores de pressão acoplados a registradores (tipo Fieldlogger).

Para a reação de desidratação, utilizou-se um forno tubular Lindberg/Blue M (modelo TF55035A-1) com controlador digital de temperatura, integrado a um controlador de fluxo de massa (modelo 247D) para a regulação do fluxo de gases. A alimentação do substrato foi controlada por uma bomba de seringa kd Scientific (KDS, modelo 100). A manipulação de reagentes sob atmosfera inerte foi conduzida com o auxílio de uma caixa de luvas (*glove box*) MBRAUN (modelo Unilab) e do emprego de técnicas de Schlenk.

As pesagens dos reagentes foram realizadas em uma balança analítica SHIMADZU AUW220D e Mettler Toledo AB54, devidamente calibradas sendo ambas as balanças com cinco casas de precisão.

3.2 Métodos

3.2.1 Hidroformilação do (*R*)-limoneno

As reações de hidroformilação foram conduzidas em reatores de aço inoxidável equipados com sistemas de monitoramento de pressão e temperatura. A solução reacional composta pelo substrato (*R*)-limoneno (62 mmol; 10,0 mL), o padrão interno undecano (2,37 mmol), o precursor catalítico Rh(acac)(CO)₂ (4,03 mg) e o ligante TBPP (tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito) (802 mg) foi preparada em atmosfera inerte (caixa de luvas) e transferida ao reator via técnicas de Schlenk. O sistema foi pressurizado com gás de síntese a 80 bar (CO/H₂ = 1:2) e mantido a 60 °C por 16 horas.

Para a condução dos ensaios de reciclo do sistema catalítico homogêneo, ao término da reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e parcialmente despressurizado em capela de exaustão. A fim de mitigar a entrada de oxigênio no meio reacional, manteve-se uma pressão residual de 2 bar; o alívio final da pressão foi realizado sob atmosfera de argônio com o auxílio de uma linha de Schlenk. Subsequentemente, o produto foi purificado por destilação a vácuo ($5,0 \times 10^{-2}$ mbar, 80 °C). O complexo catalítico remanescente no fundo do reator foi mantido sob atmosfera, o qual foi carregado com uma nova alíquota de limoneno (10,0 mL $\approx$ 62 mmol) para o início do ciclo subsequente.

3.2.2 Hidrogenação do aldeído 1a

As reações de hidrogenação foram conduzidas em reatores de aço inoxidável equipados com sistemas de monitoramento de pressão e temperatura. O sistema reacional composto pelo substrato (128 mmol) e pelo respectivo catalisador (10% m/m) foi introduzido no interior do reator e submetido a sucessivos ciclos de purga com gás hidrogênio (H₂) para a completa remoção de contaminantes atmosféricos. O sistema foi então pressurizado com H₂ e mantido sob diferentes condições sistemáticas de pressão e temperatura por um período de 16 horas, visando a avaliação e otimização dos parâmetros reacionais. A remoção do

catalisador heterogêneo e a purificação do produto foram realizadas mediante uma etapa de destilação a vácuo ($5,0 \times 10^{-2}$ mbar, 80 °C).

3.2.3 Desidratação do Álcool 1d

A etapa de desidratação foi conduzida em um reator tubular de leito fixo (aço inox 316) operando em regime de fluxo contínuo. O leito catalítico composto por uma camada central de γ -alumina (Al_2O_3) e por camadas adjacentes de carbeto de silício (SiC) atuantes como material de empacotamento e zona de pré-aquecimento foi montado no interior do reator como mostrado na Figura 7:

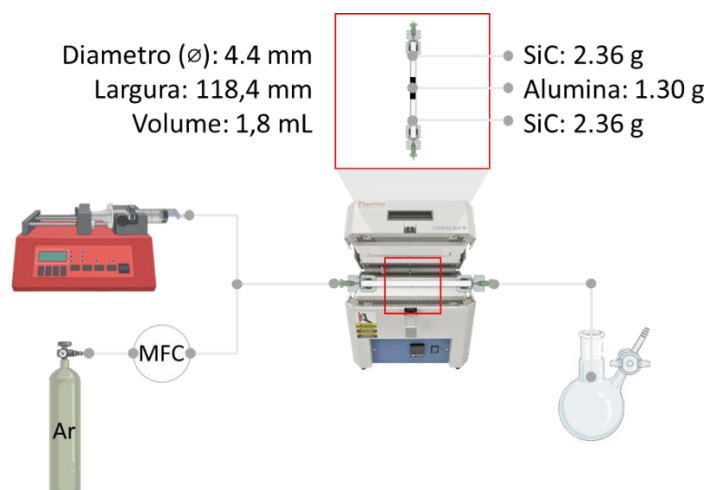


Figura 7 - Sistema de desidratação de álcoois.

Previamente à reação, o sistema foi estabilizado termicamente sob fluxo de argônio (Ar), usando um controlador de fluxo de massa (MKS). O substrato foi alimentado ao sistema via bomba de infusão de precisão e arrastado pelo fluxo de Ar através do leito catalítico a sob temperatura de 260 °C.

3.2.4 Hidrogenação Final

As reações de hidrogenação final foram conduzidas em reatores de aço inoxidável equipados com sistemas de agitação magnética e de monitoramento de pressão e temperatura. A mistura reacional composta pelos produtos olefinicos provenientes da etapa de desidratação e pelo catalisador Pd/C (5% de metal suportado; carga de 1% m/m em relação ao substrato) foi introduzida no interior do reator (10 mL) e submetido a sucessivos ciclos de purga com gás hidrogênio (H_2) para a completa remoção de contaminantes atmosféricos. O sistema foi pressurizado com gás hidrogênio (H_2) a 20 bar e mantido a 40 °C por 2 horas, garantindo a obtenção do hidrocarboneto saturado final C^{11} por meio da saturação completa das ligações duplas remanescentes. A remoção do catalisador heterogêneo e a purificação do produto foram realizadas mediante uma etapa de destilação a vácuo ($5,0 \times 10^{-2}$ mbar, 80 °C).

3.2.5 Caracterização e quantificação

A caracterização química e a determinação da pureza dos produtos foram realizadas em um equipamento SHIMADZU CG-2010 – PLUS operando no método de ionização por impacto elétrons (IE) a 70 eV, com coluna capilar apolar Rtx®-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) e o mesmo programa utilizado na análise por CG, com alteração no gás de arraste, que neste caso é hélio.

Alíquotas das reações foram analisadas por cromatografia a gás (CG) utilizando um equipamento SHIMADZU CG-2010 – PLUS com coluna capilar polar RTx-Wax (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) ou com coluna capilar apolar RTx® - 5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) e detector de ionização em chama (FID), ao final de cada experimento. Os cálculos de conversões, seletividades e rendimentos foram baseados no substrato convertido, com auxílio do padrão interno. Nos casos em que houve diferença no balanço de massa, esta foi atribuída a produtos de alto peso molecular (oligômeros) não detectáveis por CG.

Como técnica adicional de caracterização foi usada a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 400 MHz, pertencentes ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – LAREMAR, Departamento de Química/UFMG. Para a realização dos experimentos foi utilizado CDCl_3 como solvente deuterado.

Os cálculos de conversão e seletividade, rendimento da reação e global foram feitos com base nas áreas dos picos referentes a cada composto no cromatograma, corrigidos pela área do padrão interno conforme ilustram as equações a seguir:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{S_i - \left(\frac{P_i * S}{P}\right)}{S_i} * 100$$

Onde S_i e P_i são, respectivamente, a área do substrato e a área do padrão interno na alíquota de 0 horas. S e P são, respectivamente, a área do substrato e a área do padrão interno na alíquota a ser calculada

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\left(\frac{P_i * A}{P}\right)}{S_i - \left(\frac{P_i * S}{P}\right)} * 100$$

onde A_i é a área do produto i no cromatograma.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Conversão (\%)} * \text{Seletividade (\%)}}{100}$$

$$\text{Rendimento Global (\%)} = \frac{R_1 * R_2 * R_3 \dots R_n}{100^{n-1}}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Hidroformilação

A rota sintética aplicada neste trabalho foi originalmente desenvolvida para o β -pineno. O β -pineno caracteriza-se por um esqueleto bicíclico rígido que abriga apenas uma ligação dupla, de caráter exocíclico. Ao ser submetido à reação de hidroformilação, essa única insaturação é consumida, gerando um aldeído cujo sistema de anéis já se encontra totalmente saturado, o que simplifica de forma direta as etapas subsequentes de redução. Em contraste, o (*R*)-limoneno possui uma estrutura monocíclica contendo duas ligações duplas quimicamente distintas: uma no grupo isopropenila e uma endocíclica.

Com base no êxito da aplicação do processo (composto pelas etapas de hidroformilação, hidrogenação e desidratação) ao β -pineno, desenvolvido por Avendaño Villarreal (2021), a primeira etapa desta sequência consistiu na reação de hidroformilação. Essa transformação específica já foi objeto de investigação em estudos anteriores utilizando o limoneno como substrato (AVENDAÑO VILLARREAL, 2021; SMITH et al., 2020), onde as condições otimizadas para hidroformilação do limoneno ao produto 1a (Figura 8), são (*R*)-Limoneno (62 mmol), undecano (2,37 mmol – padrão interno), precursor catalítico $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ($2,0 \times 10^{-3}$ mmol) ($[\text{Rh}] = 0,025$ mol%), ligante (1,24 mmol: TBPP = $[(2,4\text{-di-}t\text{buPhO})_3\text{P}]$), 80 bar ($\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$), temperatura 60 °C, 16 h. É importante destacar que, sob as condições empregadas, apenas a ligação dupla C=C externa ao anel foi hidroformilada, mantendo-se intacta a ligação dupla endocíclica.

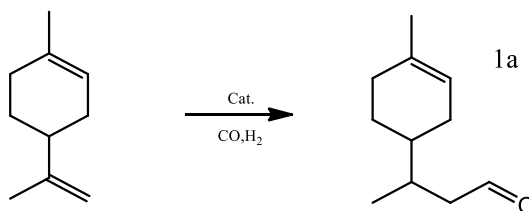
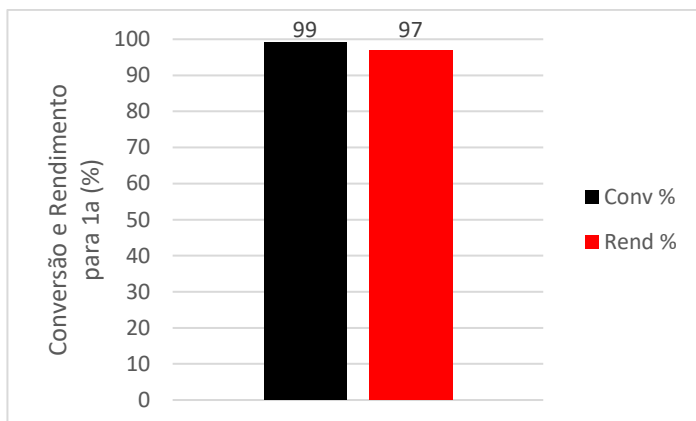


Figura 8 - Hidroformilação do (*R*)-Limoneno

A hidroformilação do (*R*)-limoneno (Figura 8) nas condições otimizadas usadas para o β -pineno apresentou uma conversão inicial de 99%, com rendimento de 97% para os isômeros *cis/trans* (Gráfico 1) do aldeído desejado, logo não houve necessidade de mudança nas condições reacionais. Dessa forma o foco dessa etapa foi o reciclo do sistema catalítico

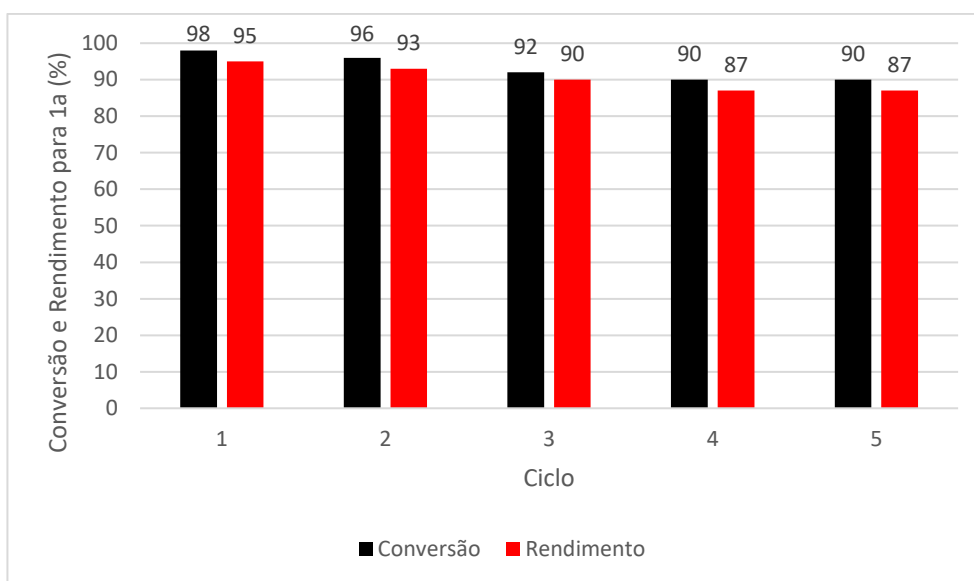
Gráfico 1: Hidroformilação (*R*)-limoneno



Condições de reação: (*R*)-Limoneno (62 mmol), undecano (2,37 mmol – padrão interno), precursor catalítico [Rh(acac)(CO)₂] (2,0x10⁻³ mmol) ([Rh] = 0,025 mol%), ligante (1,24 mmol: TBPP = [(2,4-di-tbuPhO)₃P]), 80 bar (CO:H₂ = 2:1), temperatura 60 °C, 16 h.

Conforme apresentado no Gráfico 2, após cinco ciclos consecutivos, observou-se apenas uma leve redução na conversão, estabilizando-se em um excelente patamar de 90% de conversão e 87% de rendimento a partir do quarto ciclo. Este platô de estabilidade comprova que a espécie catalítica ativa não sofre desativação contínua ao longo dos ensaios, demonstrando a robustez do sistema catalítico em condições de escala relevante e sua estabilidade térmica.

Gráfico 2: Reciclo Hidroformilação (*R*)-limoneno



Condições de reação: (*R*)-Limoneno (62 mmol), undecano (2,37 mmol – padrão interno), precursor catalítico [Rh(acac)(CO)₂] (2,0x10⁻³ mmol) ([Rh] = 0,025 mol%), ligante (1,24 mmol: TBPP = [(2,4-di-tbuPhO)₃P]), 80 bar (CO:H₂ = 2:1), temperatura 60 °C, 16 h.

A leve perda de atividade observada entre o primeiro e o terceiro ciclo reflete a acomodação esperada para processos homogêneos submetidos à separação térmica. Esse declínio inicial de 8% na conversão pode estar associado ao estresse térmico imposto pela destilação (que pode promover a dissociação parcial de ligantes), à remoção temporária da atmosfera estabilizadora do gás de síntese durante o isolamento do aldeído, e às perdas volumétricas mecânicas inerentes ao reciclo do fundo de destilação para o reator.

Contudo, a superação do desafio de separação por destilação sem inviabilizar o sistema valida o processo, confirmando a robustez da rota empregada. Após a etapa de purificação, obteve-se um aldeído com 98% de pureza, o qual foi utilizado como substrato na etapa seguinte da sequência de homologação.

4.2 Hidrogenação

Como o derivado do β -pineno não possui insaturações adicionais no anel, a sua etapa de redução ocorre de forma mais direta. O aldeído obtido a partir da hidroformilação do (*R*)-limoneno, por outro lado, apresenta uma insaturação endocíclica remanescente. Essa

diferença estrutural traz novos desafios de seletividade ao processo, já que possibilita a ocorrência de rotas reacionais competitivas e a potencial formação teórica de até três produtos distintos, conforme ilustrado na Figura 9.

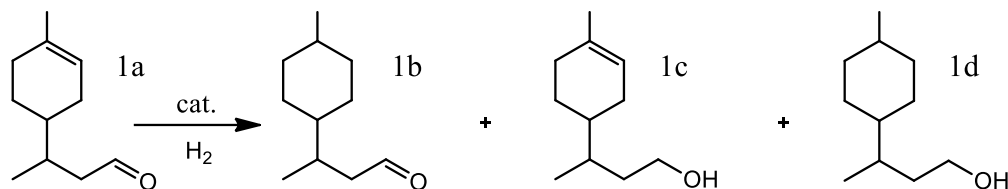


Figura 9 - Hidrogenação produto 1a

Visando o controle da seletividade, as reações de hidrogenação do aldeído insaturado foram conduzidas em reatores de alta pressão. Empregaram-se catalisadores heterogêneos compostos por metais de transição suportados em carvão (Pd/C, Ru/C ou Pt/C, a 5% m/m de fase ativa).

4.2.1 Efeito da Temperatura

4.2.2 Efeito da Pressão

4.2.3 Efeito do Catalisador e Seleção das Condições Otimizadas

4.3 Desidratação

Os ensaios foram conduzidos em três ciclos sucessivos empregando o mesmo leito catalítico, com o objetivo de avaliar a estabilidade do sistema e monitorar uma possível desativação da alumina ao longo do tempo. Os resultados obtidos para a etapa de

desidratação do álcool saturado **1d** (Figura 10) demonstram elevada eficiência do sistema catalítico empregado, com conversões superiores a 90% em todos os experimentos realizados.

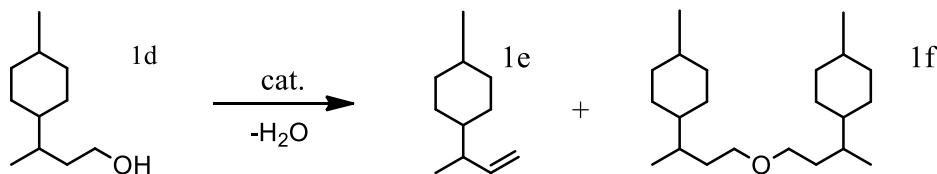
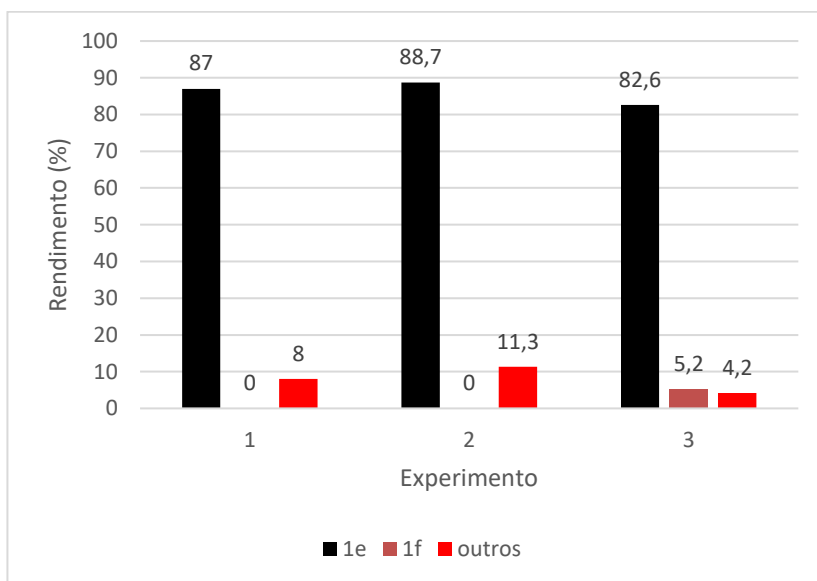


Figura 10 - Desidratação álcool **1d**

O experimento 2 apresentou conversão quantitativa do substrato, atingindo <99% a 260 °C, indicando que as condições empregadas foram suficientes para promover a ativação do álcool sobre a superfície catalítica e favorecer a eliminação de água.

A elevada conversão observada sugere que o tempo de residência imposto pelo fluxo de alimentação do substrato, aliado à temperatura reacional utilizada, proporcionou condições adequadas para a ocorrência da desidratação em fase gasosa.

Gráfico 6: Desidratação álcool **1d**



A seletividade da reação mostrou-se fortemente direcionada para a formação do alceno **1e**, obtido com rendimentos entre 82,6% e 88,7%, sendo este o principal produto da reação em todos os ensaios (Gráfico 6). Esses resultados indicam que a desidratação intramolecular foi favorecida nas condições estudadas, evidenciando que a γ -alumina apresenta atividade adequada para promover a eliminação da hidroxila em forma de água

sem favorecer significativamente as reações secundárias. A predominância do produto olefínico também sugere que a temperatura de 260 °C foi suficiente para favorecer mecanismos de eliminação, reduzindo a ocorrência de processos competitivos.

A formação do éter **1f** ocorreu em quantidades reduzidas, atingindo no máximo 5,2% no Experimento 3 e sendo inexistente nos Experimentos 1 e 2. A baixa formação desse subproduto indica que a desidratação intermolecular foi pouco favorecida nas condições avaliadas. Esse comportamento pode estar relacionado à operação em fluxo contínuo e à elevada diluição do sistema pelo fluxo de argônio, fatores que reduzem o contato intermolecular entre moléculas do álcool e dificultam a formação de éteres simétricos. Além disso, temperaturas mais elevadas tendem a favorecer a formação de alcenos em detrimento da formação de éteres, contribuindo para a seletividade observada.

Os produtos classificados como “outros”, presentes em proporções entre 4,2% e 11,3% corresponde a múltiplos picos minoritários no cromatograma que não puderam ser individualmente elucidados devido à sua baixa concentração. Considerando as condições reacionais severas (260 °C, suporte ácido) e a reatividade intrínseca dos terpenos, podem estar associados à formação de isômeros de dupla ligação, rearranjos estruturais ou pequenas quantidades de produtos oriundos de craqueamento térmico secundário, e oligomerização. A presença relativamente baixa desses compostos evidencia que as condições reacionais utilizadas apresentam boa seletividade para o produto de interesse, minimizando transformações paralelas indesejadas.

De maneira geral, a proximidade entre os resultados obtidos nos três experimentos evidencia boa estabilidade do sistema catalítico e adequada reprodutibilidade do método empregado. A manutenção de elevadas conversões e seletividade para o alceno **1e** demonstra que o processo de desidratação em fluxo contínuo utilizando γ -alumina constitui uma estratégia eficiente para obtenção do intermediário olefínico desejado, etapa fundamental para a sequência de transformação catalítica proposta neste trabalho.

4.4 Hidrogenação final

A etapa final para a obtenção dos aditivos consistiu na hidrogenação catalítica dos intermediários olefínicos provenientes da desidratação. Nesta fase, além do produto derivado do (*R*)-limoneno (composto **1e**), avaliou-se simultaneamente a hidrogenação do alceno análogo derivado do β -pineno composto **2c** precursor que foi sintetizado no laboratório segundo a metodologia descrita por Avendaño Villarreal (2021) (Figura 6).

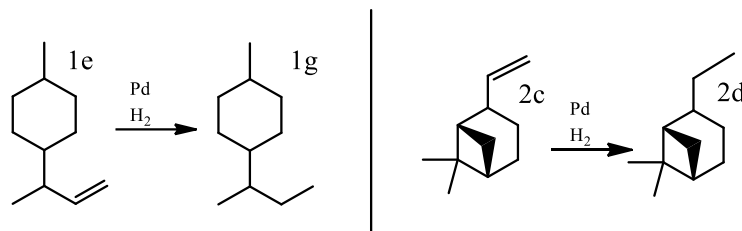
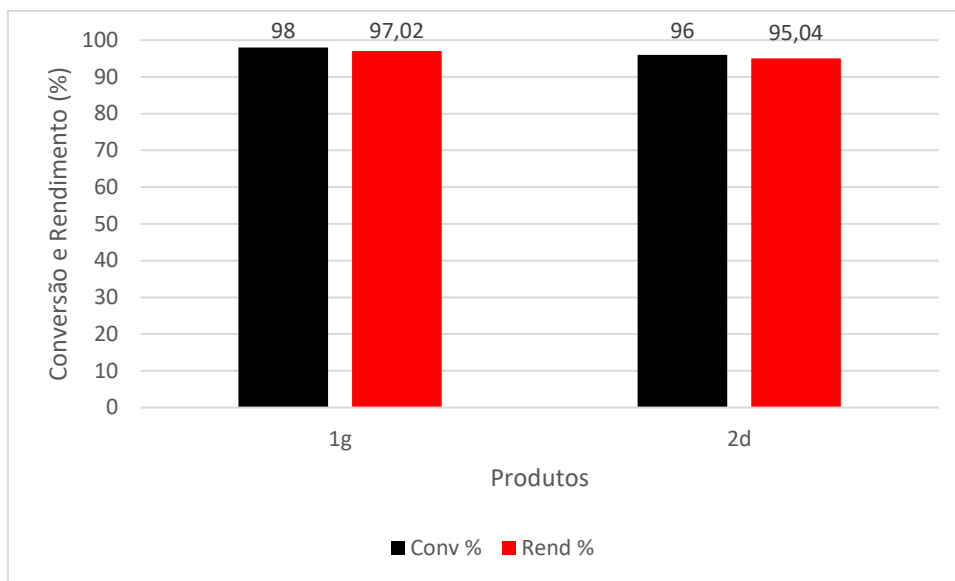


Figura 11 - Hidrogenação dos intermediários olefínicos

O objetivo comum a ambos os substratos visou a saturação completa das insaturações presentes nas moléculas, buscando a obtenção de hidrocarbonetos cíclicos com características mais adequadas para aplicação como aditivos em combustíveis de aviação. Apesar de a hidrogenação de ligações duplas ser uma transformação amplamente estabelecida na literatura, a otimização desta etapa buscou aliar elevada conversão a condições operacionais relativamente brandas, reduzindo o consumo energético e aumentando a viabilidade do processo. A avaliação cromatográfica demonstrou que o sistema apresentou altíssima atividade para ambas as arquiteturas moleculares. Em apenas 2 horas de reação, obteve-se conversão de 98% para o derivado do (*R*)-limoneno e de 96% para o derivado do β -pineno (Gráfico 7). O elevado grau de conversão obtido em curto intervalo de tempo mostra a alta atividade do sistema empregado frente a diferentes substratos terpênicos, demonstrando que as condições utilizadas foram suficientes para promover a hidrogenação eficiente das insaturações remanescentes.

Gráfico 7 - Hidrogenação dos alcenos obtidos



Condições de reação: *Alceno 1e* (62 mmol), undecano (2,37 mmol – padrão interno), 1 % m/m Pd/C(5%) 20 bar H₂, temperatura 40 °C, 2 h.

A elevada eficiência observada pode ser atribuída à reconhecida capacidade do Pd/C em promover a ativação dissociativa do hidrogênio molecular e a subsequente adsorção das ligações olefinicas sobre a superfície metálica, favorecendo a rápida conversão. Além disso, a utilização de condições moderadas de temperatura e pressão demonstra que o sistema apresenta elevada atividade mesmo sob condições menos severas, fator relevante do ponto de vista energético e operacional.

A obtenção de hidrocarbonetos totalmente saturados é particularmente importante para a aplicação pretendida, uma vez que compostos saturados tendem a apresentar maior estabilidade oxidativa e menor suscetibilidade a reações paralelas durante o armazenamento e a utilização do combustível. Essas características são desejáveis para componentes destinados à formulação de misturas com QAV-1, especialmente em aplicações aeronáuticas, nas quais estabilidade térmica e química são parâmetros relevantes.

Após a reação, os produtos finais foram purificados por destilação a vácuo, etapa necessária para remoção de impurezas residuais e adequação das amostras para os ensaios posteriores de desempenho como aditivos em querosene de aviação. Os resultados obtidos demonstram que a etapa de hidrogenação final foi altamente eficiente e versátil, permitindo a

obtenção dos produtos alvo para ambas as rotas de homologação sob condições operacionais idênticas e relativamente brandas.

5 CONCLUSÃO

A sequência de homologação catalítica aplicada ao (*R*)-limoneno demonstrou ser uma estratégia altamente eficiente, robusta e tecnologicamente viável para a síntese de hidrocarbonetos cíclicos saturados de elevado valor agregado. A integração bem-sucedida das quatro etapas catalíticas mostrou viabilidade técnica, resultando em um excelente rendimento global de 78,4% para a obtenção do hidrocarboneto saturado alvo. Ademais, o desenvolvimento desta rota atendeu plenamente aos preceitos da Química Verde e do aproveitamento sustentável de biomassa, viabilizando transformações moleculares complexas na ausência de solventes e sob regimes operacionalmente otimizados.

Na etapa inicial de hidroformilação, o sistema homogêneo de ródio exibiu uma quimioseletividade excepcional, funcionalizando de forma restrita a ligação dupla exocíclica do terpeno. Os ensaios de reciclo comprovaram a estabilidade térmica e a robustez do complexo catalítico frente aos processos de separação por destilação, mitigando um dos principais gargalos econômicos e operacionais associados à catálise homogênea industrial ao manter elevados patamares de conversão e rendimento após múltiplos ciclos consecutivos.

A etapa subsequente de redução apontou que a seletividade dos catalisadores heterogêneos é estritamente dependente da natureza do sítio ativo metálico e dos parâmetros de pressão e temperatura. O catalisador de Pt/C destacou-se como o sistema bifuncional mais adequado para o escopo do projeto, promovendo tanto a redução da carbonila quanto a saturação do ciclo orgânico em condições moderadas, gerando um intermediário saturado quimicamente estável e blindado contra reações paralelas nas etapas seguintes.

Os experimentos de desidratação conduzidos em sistema de fluxo contínuo sobre alumina demonstraram excelente reprodutibilidade e direcionamento para alceno desejado.

Por fim, a hidrogenação final mediada por Pd/C encerra com sucesso o fechamento da rota sintética, demonstrando versatilidade e alta atividade catalítica frente a diferentes arquiteturas moleculares ao converter eficientemente tanto os intermediários derivados do (*R*)-limoneno quanto os do β -pineno em condições brandas e curtos intervalos reacionais.

O isolamento destas frações purificadas em escala laboratorial estabelece uma base química sólida para os desdobramentos futuros deste projeto, os quais contemplam a realização de ensaios de desempenho físico-químico (como ponto de congelamento e

viscosidade cinemática) em misturas com o QAV-1, essenciais para homologar a eficiência operacional destas moléculas ramificadas como aditivos e consolidar sua aplicação na transição energética do setor aeronáutico.

Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias voltadas à conversão de terpenos em aditivos para combustíveis de aviação representa uma alternativa promissora para a sustentabilidade do setor energético e para a redução do impacto ambiental associado ao uso de combustíveis fósseis.

Otimizar rotas catalíticas para a transformação de compostos terpênicos, como β -pineno e limoneno, em hidrocarbonetos cíclicos saturados com potencial aplicação como aditivos para combustíveis de aviação, a partir de etapas sequenciais de reações catalíticas, como hidroformilação, hidrogenação e desidratação, contribuindo para o desenvolvimento de rotas sintéticas sustentáveis para a transição energética do setor aéreo.

REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P.; EGHBALI, N.** Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C.** Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1–2, p. 3–13, 2001.
- AQUINO, Arislete.** *Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina*. 1989. 105 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1989.
- ASTM D7566.** *Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*. 2018. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D7566.htm>.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R.** High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 1999-2008, 2013.
- AVENDAÑO VILLARREAL, Jesus Alberto.** *Sistemas catalíticos para a metátese, carbonilação e hidrogenação de substratos de origem natural*. 2021. 209 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Belo Horizonte, 2021.
- BEHR, Arno; SEIDENSTICKER, Thomas.** *Chemistry of Renewables*. Springer, 2020. p. 35-43.
- BEHR, Arno; VORHOLT, Andreas J.** *Homogeneous Catalysis with Renewables*. 1. ed. [S.l.]: Springer International Publishing, 2017b.
- BÖRNER, Arminand; FRANKE, Robert (ORG.).** *Hydroformylation: fundamentals, processes, and applications in organic synthesis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. DOI: 10.1002/9783527677931. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527677931>.
- CENTI, G.; PERATHONER, S.** Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*, v. 77, n. 4, p. 287–297, 2003.

CENTI, G.; PERATHONER, S. From Green to Sustainable Industrial Chemistry. In: *Sustainable Industrial Chemistry*. [S.l.: s.n.]. p. 1–72, 2009.

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

CHI, X.; et al. Research on the volatility spillover effects of geopolitical conflict risks on international shipping and crude oil markets. *Frontiers in Marine Science*, v. 12, 2025.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

CORNILS, B.; HERRMANN, W. A. Concepts in homogeneous catalysis: The industrial view. *Journal of Catalysis*. Anais... 2003.

CORNILS, Boy et al. Hydroformylation. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. p. 23–90.

DE FREITAS, Marina C et al. Synthesis of Fragrance Compounds from Biorenewables: Tandem Hydroformylation–Acetalization of Bicyclic Monoterpenes. *ChemCatChem*, v. 5, n. 7, p. 1884–1890, 1 jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201200948>.

DELOLO, Fábio. *Hidroformilação de álcoois biorrenováveis catalisada por complexo de ródio*. 2018. 96 p. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

DEMIRBAS, A. *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. Springer, 2009.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1), 17-28, 2011.

DHARMA, S. et al. Optimization of biodiesel production process for mixed *Jatropha curcas*-*Ceiba pentandra* biodiesel using response surface methodology. *Energy Conversion and Management*, 115, 178-190, 2016.

DUPONT, Jairton. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. *Química Nova*, v. 25, p. 12–13, 2002. DOI: 10.1590/S010040422002000800003.

Disponível

em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422002000800003&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

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

ERTL, Gerhard et al. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. v. 2. DOI: 10.1002/9783527610044. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527610044>.

ERYTHROPEL, Hanno et al. The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 Principles. *Green Chemistry*, 20(9), 1929–1961, 2018.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2013.

FREY, G. D. 75 Years of oxo synthesis - The success story of a discovery at the OXEA Site Ruhrchemie. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014.

GANDINI, Alessandro. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chemistry*, v. 13, n. 5, p. 1061–1083, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C0GC00789G>.

GOLD, V. *International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology*. Iupac, p. 1670, 2014.

GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; DOS SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Quim. Nova*, v. 40, n. 6, 650-655, 2017.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, 363(1-2), 1-10, 2009.

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

KARATZOS, Sergios et al. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

KEULEMANS, A. I. M.; KWANTES, A.; BAVEL, T. H. V. A. N. PRODUCTS OBTAINED FROM OLEFINS AND. v. 67, p. 298–308, 1948.

KONDAMUDI, N., MOHAPATRA, S. K., MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(24), 11757-11760, 2011.

MARION, P. et al. Sustainable chemistry: how to produce better and more from less? *Green Chem.*, 2017.

MASTEN, Scott; HANEKE, Karen E. *Turpentine (Turpentine Oil, Wood Turpentine, Turpentine, Sulfite Turpentine)*. Disponível em: https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/turpentine_508.pdf.

NIE, Genkuo et al. HPW/MCM-41 catalyzed isomerization and dimerization of pure pinene and crude turpentine. *Catalysis Today*, v. 234, p. 271–277, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113006627>.

PENIDO, Ricardo. *Obtenção de solventes para hidroformilação a partir de matéria-prima biorrenovável*. 2021. 82 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100(1), 261-268, 2009.

Sigma-Aldrich Brasil. Catálogos de catalisadores Pt/C (5%) e Ru/C (5%). Acesso em: 7 jun. 2026.

SMITH, B. R. et al. Hydrogenation of Functionalized Cyclic Olefins using Supported Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 3, p. 50-65, 2020.

SOUZA, Lorena Mendes De et al. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 98, n. April, p. 426–438, 2018.

SUN, X.; FRIMPONG, K.; TAN, K. L. Synthesis of quaternary carbon centers via hydroformylation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 34, p. 11841–11843, 2010.

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

TUCKER, J. L. Green chemistry, a pharmaceutical perspective. *Organic Process Research and Development*, v. 10, n. 2, p. 315–319, 2006.

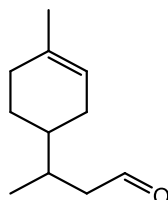
ZHANG, J.; CUE, B. W. Green Process Chemistry in the Pharmaceutical Industry: Recent Case Studies. *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry*, n. December, p. 631–658, 2012.

ZHANG, Jingjing; ZHAO, Chen. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. *Chemical Communications*, v. 51, n. 97, p. 17249–17252, 2015.

ZHAO, Xianhui et al. Catalytic cracking of camelina oil for hydrocarbon biofuel over ZSM5-Zn catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 139, p. 117–126, 2015.

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

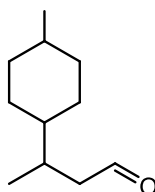
Composto 1a



Exact Mass: 166,14

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 166(0,2) [M^+], 93.05 (100), 67.05 (99.8), 95.05 (54.7), 68.05 (50.3), 79.05 (49.1), 92.05 (44.4), 55.05 (42.8), 91.05 (35.8), 53.05 (33.1), 77.00 (31.5); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 9.75 (t, J = 1.8 Hz, 1H, CHO), 5.38 (br s, 1H, CH=C), 2.48 – 2.30 (m, 2H, CH_2CHO), 2.15 – 1.95 (m, 3H, H alílicos do anel e CH da cadeia lateral), 1.90 – 1.70 (m, 4H, H_2 e H_6 do anel), 1.70 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=C}$), 1.65 – 1.30 (m, 4H, H_3 e H_5 do anel), 0.95 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 203.1 (CHO), 139.2 (Cq, C=C), 123.8 (CH, C=C), 46.3 (CH_2CHO), 39.8 (CH), 37.4, 34.2, 31.8, 29.6, 26.8 (CH_2 do anel), 22.5 ($\text{CH}_3\text{-C=C}$), 18.4 (CHCH_3).

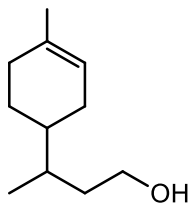
Composto 1b



Exact Mass: 168,15

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168(0,5) [M^+], 55.05 (100), 95.05 (42.3), 124.10 (34.4), 67.05 (27.4), 97.10 (26.3), 81.05 (26.0), 69.05 (17.7), 68.05 (17.5); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 9.76 (t, J = 1.8 Hz, 1H, CHO), 2.45 – 2.28 (m, 2H, CH_2CHO), 1.85 – 1.60 (m, 5H, CH da cadeia lateral e H axiais do anel), 1.55 – 1.15 (m, 8H, H do anel e CH_2 da cadeia lateral), 0.92 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH_3 do anel), 0.89 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 203.3 (CHO), 46.5 (CH_2CHO), 42.3, 38.8, 35.9, 34.4, 32.7, 30.5, 28.6, 27.9 (carbonos saturados), 22.8 (CH_3 do anel), 18.6 (CHCH_3).

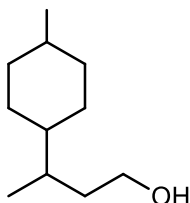
Composto 1c



Exact Mass: 168,15

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168(0,2) [M^+], 67.10 (100), 55.10 (88.0), 69.10 (76.8), 81.10 (55.8), 82.10 (52.4), 109.10 (47.9), 123.10 (34.4), 97.10 (32.1), 95.10 (31.7), 96.10 (21.1); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 5.37 (br s, 1H, CH=C), 3.63 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂OH), 2.05 – 1.85 (m, 3H, H alílicos do anel e CH da cadeia lateral), 1.85 – 1.65 (m, 4H, H₂ e H₆ do anel), 1.70 (s, 3H, CH₃–C=C), 1.60 – 1.25 (m, 6H, CH₂CH₂OH e H₃/H₅ do anel), 1.20 (br s, 1H, OH), 0.94 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CHCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 139.0 (Cq, C=C), 123.6 (CH, C=C), 63.1 (CH₂OH), 40.1, 37.8, 35.3, 32.1, 30.4, 27.2, 25.8, 22.6 (CH₃–C=C), 18.3 (CHCH₃).

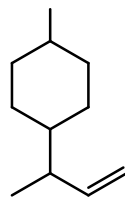
Composto 1d



Exact Mass: 170,17

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 170(0,2) [M^+], 55.05 (100), 97.10 (39.4), 81.05 (34.3), 124.10 (30.0), 95.05 (23.9), 96.10 (21.5), 69.05 (20.0), 56.05 (18.8), 67.05 (17.0); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 3.62 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH₂OH), 1.85 – 1.72 (m, 2H, H₂ e H₆ do anel, axiais), 1.70 – 1.58 (m, 3H, H_{3ax}, H_{5ax} e H₄ do anel), 1.58 – 1.45 (m, 3H, CH₂CH₂OH e H_{3eq}/H_{5eq}), 1.45 – 1.35 (m, 2H, H₂ e H₆ equatoriais e OH), 1.35 – 1.20 (m, 2H, CH₂CH₂OH e H do anel), 1.20 – 1.00 (m, 2H, H₁ do anel e outro H do anel), 0.95 – 0.85 (m, 6H, CH₃ do anel e CHCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 63.2 (CH₂OH), 42.1, 39.0, 36.2, 34.8, 33.5, 31.0, 29.2, 27.8, 22.7 (CH₃ do anel), 18.4 (CHCH₃).

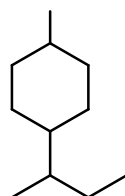
Composto 1e



Exact Mass: 152,16

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152(0,2) [M^+], 67.05 (100), 95.05 (82.6), 94.05 (73.0), 79.05 (52.7), 93.05 (39.5), 55.05 (35.7), 53.05 (23.6), 77.05 (23.3), 135.10 (19.2), 108.05 (18.8); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 5.82 (ddt, J = 17.1, 10.2, 6.8 Hz, 1H, CH=), 5.05 (dd, J = 17.1, 1.5 Hz, 1H, =CHH), 4.94 (dd, J = 10.2, 1.5 Hz, 1H, =CHH), 2.10 – 1.90 (m, 1H, CH ligado à dupla), 1.85 – 1.10 (m, 10H, H do anel), 1.02 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃), 0.89 (d, J = 6.4 Hz, 3H, CH₃ do anel); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 142.8 (CH), 114.3 (CH₂), 42.0, 38.6, 36.5, 34.8, 33.4, 31.2, 28.8, 22.5, 18.7.

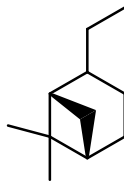
Produto hidrogenado



Exact Mass: 154,17

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154(0,2) [M^+], 55.10 (100), 97.10 (68.5), 96.10 (35.3), 69.10 (32.7), 81.10 (29.4), 56.10 (20.5); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 1.80 – 1.55 (m, 2H, CH do sec-butil e H do anel), 1.55 – 1.10 (m, 12H, CH₂ do anel e da cadeia lateral), 0.95 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃ do anel), 0.89 (d, J = 6.7 Hz, 3H, CHCH₃), 0.86 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 41.8, 38.5, 36.2, 34.7, 33.8, 31.0, 28.4, 27.5, 22.8, 18.9, 12.2.

Produto beta-hidrogenado



Exact Mass: 152,16

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152(0,2) [M^+], 67.10 (100), 55.10 (85.9), 69.10 (64.0), 82.10 (55.8), 81.10 (50.7), 109.10 (50.0), 123.10 (33.7), 95.10 (30.2), 97.10 (20.9), 96.10 (18.1); ^1H NMR (400 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 2.05 – 1.85 (m, 1H, CH ligado ao grupo etila), 1.80 – 1.20 (m, 7H, prótons do sistema bicíclico), 1.15 – 1.00 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.01 (s, 3H, CH_3 geminal), 0.92 (s, 3H, CH_3 geminal), 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, Clorofórmio-d, 25 °C): δ 49.2, 46.8, 43.5, 40.7, 38.4, 35.9, 31.8, 28.5, 26.2, 24.8, 12.3.

ANEXO B – TABELA RESUMO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 1: Parâmetros reacionais e distribuição de produtos na otimização da temperatura para a hidrogenação do aldeído 1a.

Experimento	Catalisador	Tempo	Temperatura	Pressão de H ₂	Conversão	Seletividade 1b	Seletividade 1c	Seletividade 1d
1	Ru/C (5%)	16 h	80 °C	40 bar	<99%	0%	0%	<99%
2	Ru/C (5%)	16 h	40 °C	40 bar	<99%	0%	55%	45%

Tabela 2: Parâmetros reacionais e distribuição de produtos na otimização da pressão de H₂ para a hidrogenação do aldeído 1a.

Experimento	Catalisador	Tempo	Temperatura	Pressão de H ₂	Conversão	Seletividade 1b	Seletividade 1c	Seletividade 1d
1	Ru/C (5%)	16 h	40 °C	40 bar	<99%	0%	55%	45%
2	Ru/C (5%)	16 h	40 °C	20 bar	<99%	0%	57%	43%
3	Ru/C (5%)	16 h	40 °C	10 bar	93,90%	1%	92%	7%

Tabela 3: Avaliação do desempenho de diferentes catalisadores heterogêneos suportados em carvão na hidrogenação do aldeído 1a.

Experimento	Catalisador	Tempo	Temperatura	Pressão de H ₂	Conversão	Seletividade 1b	Seletividade 1c	Seletividade 1d
1	Pt/C (5%)	16 h	40 °C	40 bar	<99%	0	24	76
2	Ru/C (5%)	16 h	40 °C	40 bar	<99%	0	55	45
3	Pd/C (5%)	16 h	40 °C	40 bar	<99%	93	7	0

Tabela 4: Desidratação álcool 1d

Desidratação				
Exp	Fluxo Subs. (mL.h ⁻¹)	Fluxo Ar (mL.min ⁻¹)	T (°C)	^b Conv. %
1	1	40	260	95
2	1	40	260	100
3	1	40	260	92