



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0401450-2 A**



(22) Data de Depósito: 06/05/2004  
(43) Data de Publicação: 20/12/2005  
(RPI 1824)

(51) Int. Cl<sup>7</sup>.:  
C07C 45/49  
C07C 69/52  
B01J 31/28  
B01J 31/24

(54) Título: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS, PROCESSO DE CONDENSAÇÃO DE ALDEÍDOS, E ADITIVOS QUÍMICOS COMPREENDENDO ALDEÍDOS OU SEUS DERIVADOS**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio Grande do Sul (BR/RS)

(72) Inventor(es): Ricardo Gomes da Rosa, Ana Nery Furlan Mendes, José Ribeiro Gregório

(57) Resumo: "PROCESSO DE PRODUÇÃO ALDEÍDOS, PROCESSO DE CONDENSAÇÃO ALDEÍDOS, E ADITIVOS QUÍMICOS COMPREENDENDO ALDEÍDOS OU SEUS DERIVADOS". A presente invenção se refere a processos de hidroformilação de materiais graxos, tais como óleos vegetais e/ou animais, que ocorrem na presença de um catalisador metálico, sendo o dito metal um metal de transição, e não necessitam de solventes; a presente invenção também se refere a um processo de condensação de aldeídos e a aditivos químicos compreendendo aldeídos ou seus derivados de condensação.

## Relatório Descritivo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS, PROCESSO DE CONDENSAÇÃO DE ALDEÍDOS, E ADITIVOS QUÍMICOS COMPREENDENDO ALDEÍDOS OU SEUS DERIVADOS.

### 5 Campo da Invenção

A presente invenção se relaciona a produção catalítica de aldeídos a partir de materiais graxos, como os ésteres etílicos do óleo de soja e ésteres metílicos e/ou etílicos de outros óleos; de ácidos graxos insaturados obtidos de óleos vegetais e animais e óleos vegetais e/ou animais, mais especificamente 10 óleo de mamona, de soja, de babaçu, buriti e de dendê. Também diz respeito a seu uso, especialmente na produção de biodiesel. A presente invenção diz respeito ainda à condensação de tais aldeídos com diaminas primárias e a produtos condensados obtidos por esse processo.

### 15 Antecedentes da Invenção

A crescente demanda mundial de produtos ecologicamente corretos e biodegradáveis incentiva os pesquisadores a realizarem trabalhos com a utilização de óleos vegetais e animais e de seus derivados na síntese de materiais, até então obtidos através de insumos petroquímicos (Zoebelein, H; 20 *Inform*; 1992; 3; 721). Esses óleos são matérias-primas obtidas de fontes renováveis, em geral apresentam baixa toxidez, formam menor quantidade de resíduos durante a fase de processamento, apresentam baixo custo de produção e os produtos obtidos são geralmente biodegradáveis. Estas características constituem um forte atrativo para sua utilização como matéria- 25 prima na indústria química.

Os referidos óleos e seus derivados podem ser submetidos a diversos processos de modificação química, resultando em produtos de maior valor agregado e com inúmeras aplicações (Gerbase, A.E. *et al*; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 2002; Nordin, N.A.M. *et al*; *J. Mol. Catal.*; 1991; 65; 163; Kandamarachchi, P. *et al*; *J.Mol.Cat.(A):Chemical*; 2002; 184; 65). 30

A presente invenção compreende um processo para a preparação de aldeídos através da hidroformilação de óleos vegetais e animais e de seus derivados, como ácidos e ésteres graxos.

A hidroformilação é basicamente definida como a adição de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) a alquenos. Esta é uma das reações catalíticas em meio homogêneo mais utilizada na indústria, sendo um método simples e limpo para se obter hidrocarbonetos funcionalizados, com uma economia atômica de 100% (Muilwijk, K. *et al*; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 1997; 74(3); 223).

No passado, produtos hidroformilados de óleos naturais e de seus derivados eram preparados através da hidroformilação de ésteres graxos insaturados, conforme discutido por Frankel (*J. Am. Oil Chem. Soc.*; 1968; 46; 113-138). Frankel também relatou a seletividade de sistemas catalíticos para a hidroformilação do oleato de metila utilizando um catalisador de ródio na presença de trifenilfosfina (*J. Am. Oil Chem. Soc.*; 1971; 48; 248-253). A funcionalização destes materiais graxos é de grande interesse, pois, uma vez que a funcionalidade aldeído é introduzida em sua estrutura, tem-se um excelente material de partida para a formação de numerosos compostos, com aplicação em diversas áreas como lubrificantes, plastificantes, formação de uretanas e tintas (Muilwijk, K., *et al*; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; 1997; 74(3); 223).

Existem muitos trabalhos sobre a hidroformilação destes materiais graxos utilizando-se principalmente sistemas catalíticos à base de ródio e cobalto. No entanto, dentre os sistemas empregados, os de ródio foram os que apresentaram melhores resultados em termos de conversão e seletividade, além do que são utilizadas condições reacionais mais brandas do que as necessárias para se realizar a hidroformilação com catalisadores de cobalto.

O complexo hidrocarboniltris(trifenilfosfina)ródio (I)  $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$  foi primeiramente sintetizado por Vaska e posteriormente testado por Wilkinson e colaboradores na hidroformilação de  $\alpha$ -olefinas (Parshall, G. W., Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2ª edição, 1996; Evans, D., *et al*; *J. Chem. Soc. (A)*; 1968; 2660). Este complexo, conhecido comercialmente, é utilizado na

hidroformilação do propeno para a formação de n-butiraldeído (Kalck, P.; *Polyhedron*; 1988; 7; 22-23; 2241). Dentre os sistemas com ródio, o referido composto é o mais estudado, podendo ser utilizado também para a isomerização e hidrogenação de olefinas. O processo aqui tratado utiliza o complexo  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , sintetizado conforme descrito por Wilkinson, como precursor catalítico na reação de hidroformilação de óleos naturais e de seus derivados.

Devido às legislações ambientais estarem se tornando cada vez mais rigorosas, as reações orgânicas e os processos catalíticos requerem a utilização e o desenvolvimento de solventes e tecnologias alternativas. O solvente ideal deveria ter baixa volatilidade, ser química e fisicamente estável, ser reciclável e, eventualmente, fácil de manusear. Nos últimos 20 anos, a água tem se mostrado como novo meio reacional, e tem sido usada como solvente em reações catalíticas industriais. Ver, por exemplo, os documentos US 4,108,905 e US 2001/003785 e o trabalho de Kuntz (Kuntz, E.; *Chemtech*, 1987; 17; 570). Entretanto, sua aplicação é bastante limitada devido à baixa solubilidade dos substratos orgânicos, o que geralmente conduz a baixas taxas reacionais. Uma outra limitação do uso deste solvente na catálise bifásica é a necessidade de modificação dos catalisadores, como no caso da reação de hidroformilação bifásica aquosa de olefinas onde catalisadores de ródio hidrossolúveis, baseados em ligantes fosfina hidroxiladas ou sulfonadas, vêm sendo empregados, conforme mostram os documentos WO 98/30527 e os trabalhos de Goedheit (Goedheit, M. S., *et al. J. Mol. Catal. A Chem.*; 1998; 134;243; Goedheit, M. S., *et al. J. Am. Chem. Soc.*; 2000; 122; 1650). Além disso, a água resultante do processo reacional está contaminada com os complexos catalíticos, o que torna necessário um tratamento apropriado e custoso antes de ser reincorporada ao meio ambiente.

Recentemente, solventes perfluorados demonstraram a sua utilidade em diferentes reações orgânicas catalíticas, como pode-se observar pelo documento EP 959987 e pelo trabalho de Horvath (Horvath, I. T., Rabai, J.; *Science*; 1994; 266; 72). Contudo, em reações catalíticas como no caso das

reações de hidroformilação, ligantes específicos são necessários para que ocorra a solubilização do complexo catalítico na fase perfluorada. Além disto, a decomposição destes solventes a altas temperaturas produz compostos e derivados fluorados, os quais são, freqüentemente detectados na fase dos produtos (Olivier-Bourbigou, H., Magna L.; *J. Mol. Catal. A Chem.*; 2002; 182-183; 419). Além disso, o flúor liberado é um potente oxidante que provoca a corrosão dos reatores de aço inox.

Fluidos supercríticos, como o CO<sub>2</sub>, também foram descritos como solventes alternativos para diferentes reações catalíticas, inclusive em reações de hidroformilação, conforme descrito nos documentos WO 99/50214 e WO 00/01651, assim como o trabalho de Koch (Koch, D., Leitner, W.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1998; 120; 13398) Sua grande estabilidade física e química faz com que esta classe de solventes seja denominada de ecologicamente correta (Beckman, E. J.; *Science*; 1996. 271; 613). Infelizmente, as condições necessárias para sua utilização, bem como a modificação dos complexos catalíticos, limitam muito a sua aplicação.

Diversos outros trabalhos também tratam deste tema (*J. Am. Oil Chem. Soc* **1997**, 74, 223-228; *J. Mol. Cat.* **2002**, 184, 65-71; *J. Am. Oil Chem. Soc* **2002**, 79, 1221-1225; *J. Am. Oil Chem. Soc* **1971**, 48, 248-253; *J. Am. Oil Chem. Soc* **1972**, 49, 10-14 e *J. Am. Oil Chem. Soc* **1977**, 54, 276-278). No entanto, nestes artigos não são utilizados nenhum éster etílico de qualquer origem, nem ésteres metílicos do óleo de mamona ou do ácido ricinoleico, nem óleos ou ésteres de babaçu, buriti ou dendê.

Além do uso de substratos novos, um outro diferencial do processo aqui descrito está na não utilização de solvente para se realizar a funcionalização dos materiais graxos citados anteriormente, evitando assim os problemas mencionados acima.

### **Objeto da Invenção**

É um objeto da presente invenção um processo de produção de aldeídos a partir de uma reação de hidroformilação de material graxo utilizando um catalisador metálico.

5 É um adicional objeto da presente invenção um processo de produção de aldeídos onde não há solvente no meio reacional.

É um adicional objeto da presente invenção o uso de material graxo insaturado como substrato da reação. Mais especificamente, o material graxo insaturado é um éster metílico e/ou etílico de um ácido insaturado, óleo vegetal  
10 e/ou animal.

É ainda um adicional objeto da presente invenção um processo em que ocorre a reação de tais aldeídos com diaminas primárias em uma reação de condensação.

Em ainda um adicional aspecto, os produtos ou subprodutos dos processos da presente invenção, como aldeídos ou seus derivados de condensação, apresentam potencial uso na preparação de combustíveis e de outras composições de uso industrial. É, portanto, um outro objeto da presente invenção proporcionar aditivos químicos compreendendo produtos ou subprodutos dos processos da presente invenção, como aldeídos ou seus  
15 derivados de condensação.  
20

### **Descrição Detalhada da Invenção**

Para efeitos desta invenção, entende-se por "material graxo" os ésteres, especialmente ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos obtidos de óleos vegetais e/ou animais. Para efeitos desta invenção, entende-se por "aditivos químicos" as composições que compreendem os aldeídos da presente invenção, seus derivados de condensação ou ainda subprodutos dos processos da presente invenção. Conforme será detalhado a seguir, os aditivos da presente invenção são úteis no preparo ou aditivação de combustíveis e no  
25 preparo de fármacos.  
30

A proposta básica desta invenção é a utilização de complexos de metais de transição dos grupos 9 e 10, tipicamente ródio, como por exemplo o complexo  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ , como precursores catalíticos na reação de hidroformilação de óleos naturais e de seus derivados, na presença ou não de aditivos como o  $\text{SnCl}_2$  e/ou  $\text{PR}_3$  (R = alquila, hidrogênio ou arila), utilizando um sistema livre de solvente, criando assim um sistema ecologicamente correto. A hidroformilação é conduzida na presença de gás de síntese ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ), sob pressão de 20 a 100 bar, em particular de 40 a 70 bar, em geral na proporção de 2:1 de  $\text{CO}:\text{H}_2$  e em particular na proporção de 1:1  $\text{CO}:\text{H}_2$ . A temperatura geralmente conduzida na faixa de 80-150°C, preferencialmente na faixa de 80-120°C. O uso de excesso de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), geralmente provoca um aumento na seletividade do sistema, usando-se uma proporção de 2 a 20:1 de  $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ , em particular 7:1  $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ .

A seguir são apresentados alguns exemplos típicos da reação de hidroformilação de materiais graxos insaturados, em que o sistema catalítico mencionado anteriormente foi empregado. Faz-se aqui a ressalva de que tais exemplos são apenas ilustrativos, não limitando o escopo da invenção.

A hidroformilação do oleato de metila neste trabalho foi utilizada como um modelo para estudar o comportamento do precursor  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$  na reação de hidroformilação de olefinas internas e de cadeia longa, para, posteriormente, com as condições reacionais otimizadas, realizar a hidroformilação de diferentes ésteres graxos. O procedimento é descrito a seguir.

Transfere-se 0,0218 mmol (0,0213 g) do complexo  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$  e 14,5 mmol de oleato de metila para um reator de aço inox de 100 ml. Este é então fechado, purgado três vezes com hidrogênio e pressurizado com 10 bar de hidrogênio e 10 bar de monóxido de carbono. Com a temperatura mantida em 100°C, após 24 horas sob agitação com barra magnética, o reator é resfriado a temperatura ambiente, despressurizado e aberto. O produto hidroformilado é isolado, através da passagem do produto final em coluna de sílica-gel, e analisado por espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia

de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-<sup>13</sup>C) e cromatografia gasosa (CG). O rendimento em 9(10)-metilformilestearato é de 62%. Alternativamente, o oleato de metila pode ser substituído por ácido oleico ou ricinoleato de metila, ou por outro ácido graxo insaturado ou derivado.

Diversas novas reações foram realizadas variando condições como temperatura, tempo da reação, razão dos gases etc, para averiguar o meio reacional ideal. As reações deste substrato foram realizadas utilizando-se uma razão de ligações duplas:ródio de 745:1. Os resultados obtidos dos diversos experimentos e as demais condições reacionais estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Resultados das reações realizadas com oleato de metila

Reação	T (°C)	t (h)	P (bar)	CO/H <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> /Rh	C (%) <sup>(a)</sup>	S (%) <sup>(a)</sup>	R (%)	FR (h <sup>-1</sup> ) <sup>(b)</sup>
1	80	24	20	1	0	23	65	15	7
2	100	24	20	1	0	63±1	94±1	59±1	19
3	100	48	20	1	0	90±1	80±15	85	14
4	100	24	40	1	0	100±0	55±3	55±3	31
5	100	9	40	1	0	100±0	60±2	60±2	83
6	100	24	40	2	0	100±0	57±3	57±3	31
7	100	24	40	2	7	100±0	82±3	82±3	31
8	100	6	40	2	7	100±0	87±3	87±3	124

<sup>(a)</sup> Calculado por RMN de <sup>1</sup>H;

<sup>(b)</sup> Freqüência de Rotação (FR) calculada como mol de substrato convertido por mol de catalisador por hora (considerando o tempo total do experimento);  
C=conversão; S=seletividade, R=rendimento

A Tabela 1 demonstra que a temperatura de 100°C é melhor que a de 80°C, pois fornece melhores resultados de conversão e seletividade, sob as mesmas condições reacionais. Comparando-se as reações 2 e 3, observa-se que há um aumento na conversão após um aumento do tempo reacional. Isto indica que o sistema catalítico se mantém ativo mesmo por longos períodos. No entanto, a seletividade do sistema não é reprodutível, como pode ser observado na Tabela 1 acima.

Embora as reações com 20 bar de pressão total forneçam resultados satisfatórios, é difícil de se obter a reprodutibilidade das reações,

provavelmente devido à diferença de solubilidade dos gases no meio reacional ou à modificação da cinética da reação causada pelo consumo dos gases. Para minimizar estes problemas, optou-se por trabalhar com uma pressão total mais elevada (40 bar, reações 4-8) com o intuito de realizar-se uma saturação dos gases no sistema reacional e deste modo diminuir os problemas difusionais e/ou cinéticos. Os resultados obtidos mostraram que em todas as reações obtém-se 100% de conversão, com altos valores de seletividade e com elevada reprodutibilidade. Isto indica que a 20 bar tem-se um sério problema difusional ou cinético, que foi minimizado trabalhando-se com uma pressão maior.

Observa-se que a maior quantidade de CO no meio reacional (reações 4-8) não possui influência sobre a conversão e que a seletividade se mantém inalterada. Estes resultados são contrários aos divulgados na literatura, onde um excesso de CO sobre H<sub>2</sub> inibe a hidroformilação devido à formação de espécies inativas para a reação. No entanto, neste trabalho a quantidade de CO não influenciou na conversão e não alterou significativamente os valores de seletividade.

Com as condições da reação 6, decidiu-se realizar alguns testes com um excesso de trifetilfosfina, procurando melhorar a seletividade, já que a conversão é de 100%. Verificou-se que a conversão se mantém igual a 100%, mas a seletividade do sistema tem um aumento de aproximadamente 25%. Diminuindo-se o tempo reacional desta reação, nota-se que 6 horas são suficientes para se obter os mesmos resultados obtidos com 24 horas de reação. Neste caso os resultados obtidos foram melhores, pois obteve-se maior formação do produto hidroformilado como mostra o valor da seletividade.

Conclui-se que a melhora na seletividade das reações 7 e 8, deve-se ao somatório dos efeitos do excesso de fosfina e de CO, que minimizaram as reações paralelas de isomerização e hidrogenação da ligação dupla do oleato de metila, favorecendo a hidroformilação do substrato.

Dos resultados obtidos chega-se a seguinte condição reacional ótima: temperatura 100°C; tempo 6 horas; pressão total 40 bar; proporção CO:H<sub>2</sub> de

2:1; proporção  $\text{PPh}_3:\text{Rh}$  de 7:1 e razão ligações duplas/ródio de 745 (condições da reação 8).

Com as condições reacionais otimizadas, realizou-se a hidroformilação de outros ésteres graxos insaturados, onde os resultados obtidos estão  
5 sumarizados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Resultados das reações de hidroformilação realizadas com diferentes ésteres graxos.

Substrato	T (°C)	t (h)	P (bar)	CO/H <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> /Rh	C (%) <sup>(a)</sup>	S (%) <sup>(a)</sup>	R (%)	FR (h <sup>-1</sup> ) <sup>(b)</sup>
OS	100	6	40	2	7	100±0	87±3	87±3	124
OE	100	6	40	2	7	100±0	93±3	93±3	124
RM	100	6	40	2	7	100±0	23±3	23±3	124

<sup>(a)</sup> Calculado por RMN de <sup>1</sup>H;

10 <sup>(b)</sup> Freqüência de Rotação (FR) calculada como mol de substrato convertido por mol de catalisador por hora (considerando o tempo total do experimento);  
C=conversão; S=seletividade, R=rendimento; OS=óleo de soja; OE=oleato de etila;  
RM= ricinoleato de metila.

15

A tabela 2 demonstra que as condições reacionais otimizadas para o oleato de metila, utilizando-se o precursor catalítico  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ , forneceram excelentes resultados também para outros ésteres graxos insaturados. Além disso, o sistema aplicado neste trabalho utiliza condições  
20 reacionais brandas, aplicáveis sem maiores problemas em escala industrial. Também pelo fato de não utilizar solvente, o torna um sistema ecologicamente correto.

A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que a presente invenção proporciona um sistema capaz de hidroformilar com excelentes rendimentos  
25 qualquer material graxo insaturado, incluindo o oleato de etila e o ricinoleato de metila, dois materiais que ainda não foram estudados e que possuem grande interesse tecnológico.

A hidroformilação do oleato de etila possui aplicação direta na formulação do biodiesel, por melhorar as propriedades combustíveis deste,  
30 pelo aumento do grau de oxigenação.

A hidroformilação do ricinoleato de metila produz, como um subproduto, um anel furano formado a partir da condensação intramolecular entre o grupo

hidroxila presente na cadeia do éster e o grupo aldeído formado na reação de hidroformilação, o que explica os baixos rendimentos obtidos em aldeído para este éster. Tal composto tem potencial aplicação na área de síntese de fármacos. Além disso, não há registros na literatura de estudos da reação de hidroformilação deste substrato.

Após obtenção dos aldeídos, de acordo com o processo acima descrito, os mesmos podem opcional e adicionalmente ser submetidos a uma reação de condensação com diaminas primárias.

As reações de condensação são realizadas com as amostras hidroformiladas, após a passagem destas por coluna de sílica-gel. Em uma reação típica, utiliza-se um balão de fundo redondo, onde dissolve-se a amostra hidroformilada em um solvente, como por exemplo clorofórmio e tolueno. Adiciona-se então uma peneira molecular ativada e em seguida a diamina. A reação inicia mergulhando o balão contendo a mistura reacional em um banho de óleo pré-aquecido em uma temperatura que pode variar de 60°C a 130°C, dependendo do solvente utilizado, permanecendo sob forte agitação e em refluxo por 1 hora.

Terminado o tempo reacional, a solução é resfriada à temperatura ambiente, filtrada e lavada com água destilada. A fase orgânica é separada e lavada com uma solução de cloreto de sódio saturado, usando-se uma proporção em volume de 1:1 em relação ao volume de solvente adicionado à reação. Adiciona-se à fase orgânica cloreto de cálcio seco e depois filtra-se. A solução é transferida para uma cápsula de teflon, onde o solvente é evaporado à temperatura ambiente e o filme formado analisado por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-<sup>13</sup>C), Infravermelho (IV), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Os exemplos a seguir são apresentados em caráter ilustrativo, mas não limitante da reação de condensação de alguns materiais graxos insaturados hidroformilados.

### Exemplos

**Exemplo 1:** Transfere-se 2,3 mmol (,5139 g) de óleo de soja hidroformilado (100% conversão e 83% seletividade), 1,01 mmol (0,1093 g) de 1,4-fenilenodiamina (dianilina) e 5 mL de clorofórmio para um balão de fundo redondo. O balão contendo a mistura reacional é imerso em um banho de óleo pré-aquecido a temperatura de 60°C. A reação é mantida sob refluxo e forte agitação por 1 hora. Após este período a solução é resfriada à temperatura ambiente e lavada com água destilada e com uma solução saturada de cloreto de sódio. O filme obtido a partir da evaporação do solvente é analisado por RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, IV, GPC e DSC.

Na análise de RMN-<sup>1</sup>H percebe-se o desaparecimento parcial do sinal referente aos hidrogênios do grupo aldeído (9,5 ppm) e o aparecimento de um conjunto de sinais entre 6 e 8 ppm, atribuídos aos hidrogênios do anel aromático. Na análise de IV observa-se o aparecimento das seguintes bandas: 1640 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação axial de C=N; 1512 cm<sup>-1</sup> atribuída como sendo da deformação angular simétrica da ligação N-H de amins aromáticas e 831 cm<sup>-1</sup> referente à deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático. Por GPC observa-se a presença de diferentes tamanhos de cadeia e o DSC mostra um pico exotérmico, semelhante a reações de cura de resinas.

**Exemplo 2:** Transfere-se 9,44 mmol (2,1 g) de óleo de soja hidroformilado (100% conversão e 83% seletividade), 4,49 mmol (0,4855 g) de 1,4-fenilenodiamina (dianilina) e 20 mL de tolueno para um balão de fundo redondo. O balão contendo a mistura reacional é imerso em um banho de óleo pré-aquecido a temperatura de 130°C. A reação é mantida sob refluxo e forte agitação por 1 hora. Após este período a solução é resfriada à temperatura ambiente e lavada com água destilada e com uma solução saturada de cloreto de sódio. O filme obtido a partir da evaporação do solvente é analisado por RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, IV, GPC e DSC.

Na análise de RMN-<sup>1</sup>H percebe-se o desaparecimento total do sinal referente aos hidrogênios do grupo aldeído (9,5 ppm) e o aparecimento de um conjunto de sinais entre 6 e 8 ppm, atribuídos aos hidrogênios do anel aromático. Na análise de IV observa-se o aparecimento das seguintes bandas:

5 1640 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação axial de C=N; 1512 cm<sup>-1</sup> atribuída como sendo da deformação angular simétrica da ligação N-H de amins aromáticas e 831 cm<sup>-1</sup> referente à deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático. Por GPC observa-se a presença de diferentes tamanhos de cadeia e o DSC mostra um pico exotérmico, semelhante a reações de cura de resinas.

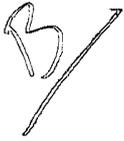
10 Os versados na arte apreciarão que variações nas formas de concretização da invenção, aqui apresentadas meramente como ilustrativas, devem ser compreendidas como dentro do escopo da invenção e das reivindicações anexas.

### Reivindicações

PROCESSO DE PRODUÇÃO ALDEÍDOS, PROCESSO DE CONDENSAÇÃO ALDEÍDOS, E ADITIVOS QUÍMICOS COMPREENDENDO ALDEÍDOS OU SEUS DERIVADOS.

- 5 1- Processo de produção de aldeídos caracterizado por compreender uma etapa de hidroformilação de material graxo catalisada por um catalisador metálico na ausência de solvente.
- 2- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador ser um complexo metálico.
- 10 3- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador metálico ser um metal de transição.
- 4- Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo catalisador ser ródio ou um complexo de ródio.
- 5- Processo, de acordo com qualquer reivindicação acima, caracterizado pelo catalisador ser  $RhHCO(PPh_3)_3$ .
- 15 6- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão  $PPh_3:ródio$  ser igual ou maior que 1.
- 7- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão  $CO:H_2$  ser igual ou maior que 1.
- 20 8- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material graxo ser selecionado do grupo que consiste de ésteres metílicos, ésteres etílicos e mistura dos mesmos.
- 9- Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelos ésteres serem formados a partir de ácidos graxos insaturados.
- 25 10-Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material graxo ser selecionado do grupo que consiste de óleos vegetais, óleos animais e misturas dos mesmos.
- 11-Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que os referidos óleos vegetais são selecionados do grupo que consiste de óleo de soja, óleo de mamona, óleo de babaçu, óleo de buriti, óleo de dendê e
- 30 misturas dos mesmos.

- 12-Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os referidos ésteres são selecionados do grupo que consiste de oleato de etila, ricinoleato de metila e mistura dos mesmos.
- 5 13-Processo de condensação de aldeídos caracterizado por compreender uma reação de condensação com diaminas primárias na presença de solvente apolar.
- 14-Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato do referido solvente apolar ser escolhido do grupo que compreende clorofórmio, tolueno e combinações dos mesmos.
- 10 15-Aditivo químico caracterizado pelo fato de compreender produto ou subproduto obtido pelo processo descrito na reivindicação 1.
- 16-Aditivo químico caracterizado pelo fato de compreender produto ou subproduto obtido pelo processo descrito na reivindicação 13.

**Resumo**

PROCESSO DE PRODUÇÃO ALDEÍDOS, PROCESSO DE CONDENSAÇÃO ALDEÍDOS, E ADITIVOS QUÍMICOS COMPREENDENDO ALDEÍDOS OU SEUS DERIVADOS.

- 5 A presente invenção se refere a processos de hidroformilação de materiais graxos, tais como óleos vegetais e/ou animais, que ocorrem na presença de um catalisador metálico, sendo o dito metal um metal de transição, e não necessitam de solventes; a presente invenção também se refere a um processo de condensação de aldeídos e a aditivos químicos compreendendo
- 10 aldeídos ou seus derivados de condensação.