



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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

PI 04013743
PI 04013743

CARTA PATENTE N.º PI 0401374-3

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0401374-3

(22) Data do Depósito : 10/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 10/01/2006

(51) Classificação Internacional : B01J 23/16; B01J 23/84; C07C 35/28; C07C 49/553

(54) Título : PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR OXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

(73) Titular : Universidade Federal de Minas Gerais, CGC/CPF: 17217985000104. Endereço: Av. Antonio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil (BR/MG).

(72) Inventor : Rochel Monteiro Lago, Professor(a). Endereço: Rua Castelo de Obitos, 152/301, Castelo, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Elena Vitalievna Goussevskaia, Professora. Endereço: Avenida Cel. José Dias Bicalho, 420/302, São Luiz, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Jose Domingos Frabris, Professor(a). Endereço: Rua Irmãos Kennedy, 249/202, Cidade Nova, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Patrícia Alejandra Robles Dutenhefner, Química. Endereço: Rua General Aranha, 452/101, Jaraguá, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Luciano Menini, Estudante. Endereço: Avenida Isabel Bueno, 866/104, Jaraguá, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.; Marcio Jose da Silva, Estudante. Endereço: Avenida Marte, 748/303, Jardim Riacho, Contagem, Minas Gerais, Brasil.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 10/03/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 8 de Outubro de 2013.

Assinado digitalmente por_
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

"PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO"

A presente invenção compreende um processo para a obtenção de derivados oxigenados do beta-pineno que possuem alto valor agregado, tais como: mirtenal, mirtenol, pinocarveol e pinocarvona a partir da oxidação do beta-pineno com dioxigênio ou peróxido de hidrogênio como oxidantes finais. O aspecto inovador deste processo é o uso de catalisadores heterogêneos baseados em óxidos de metais de transição. Estes catalisadores heterogêneos são de fácil separação dos produtos de reação através de processos simples, permitindo sua recuperação e reutilização. O processo pode ser realizado na ausência de solvente, não sendo este um fator limitante, uma vez que outros solventes podem ser utilizados, solventes orgânicos preferencialmente. O fato de o processo proceder em sistema livre de solvente também lhe confere um aspecto inovador.

É conhecida a importância que os derivados oxigenados de monoterpenos de origem natural tem em relação às suas aplicações na indústria de química fina. São inúmeras as patentes nas quais estes compostos estão aplicados como aromas, odorantes, repelentes, antiinflamatórios, na indústria veterinária, farmacêutica, alimentícia, não limitantes. Em busca realizada nos bancos de patentes foram encontradas as seguintes patentes: (GB1214139, International Flavors & Fragrances Corporation 1970), (GB1256734, Laboratoires de L'ozo Thine, 1971), (EP1072673, Procter & Gamble, 2001), (US6306818, Givaudan Roure International AS, 2001), (US6203786, Webster, F., Teale Stephen, Czokajlo, D., 2001), (US6387861, Unilever Home & Personal Care USA, 2002), (WO03015522, Hoi-Seon, L., 2003), (US6677491, Procter & Gamble, 2004) as quais comprovam as aplicações industriais de alguns derivados oxigenados de monoterpenos, como o mirtenal, mirtenol, pinocarveol e pinocarvona e no entanto, estes compostos, não existem em quantidades significantivas na natureza, sendo necessária a sua preparação por processos industriais, porém os vários processos convencionais para obtenção desses derivados terpênicos apresentam diversas dificuldades tais como: (i) baixo rendimento, (ii) baixa seletividade, (iii) dificuldade em separar os produtos, (iv) dificuldade em separar o catalisador e reutilizá-lo (v) complexidade técnica, principalmente pelo fato de que, a maioria destes processos envolvem reações homolíticas, gerando uma diversidade muito extensa de produtos em uma mesma reação, o que dificulta a separação dos produtos de interesse. Em geral estes

processos apresentam baixas conversões dos substratos. Em alguns processos, além da dificuldade de retirada dos produtos do meio da reação, envolvendo etapas de destilação e até de saponificação, o catalisador não é recuperável, sendo descartado com os rejeitos gerados nas reações. Embora os processos apresentem

5 determinadas dificuldades, ainda assim, o valor agregado aos derivados oxigenados dos monoterpenos lhes confere um elevado papel no setor da química fina. Dessa maneira, avanços nesse setor são de grande importância para solucionar os problemas tecnológicos ainda existentes

No estado da técnica são encontrados diferentes processos para a

10 conversão de monoterpenos em seus derivados oxigenados. Alguns são mencionados a seguir:

(a) a autooxidação de terpenos e posterior decomposição de seus peróxidos utilizando soluções alcalinas, formando diversos produtos, o que gera várias etapas de separação (Glidden Co, Improvements in or relating to treatment of

15 terpene autoxidation, **GB761686**, 1956).

(b) produção de pinocarveol pela oxidação de uma mistura de pinenos com peróxido de hidrogênio na presença de dióxido de selênio (International Flavors & Fragrances, sem título, **GB1209878**, 1970).

(c) oxidação de óleo terpenóico na presença de radiação UV e como

20 promotores uma combinação de diversos sais orgânicos ou complexos solúveis formando diversos derivados oxigenados (Laboratoires De L'Ozothine, sem título, **GB1256734**, 1971./ Process for the accelerated obtaining of the oxides using ultraviolet light, **US1969000799520**, 1972)

(d) preparação de verbenona, mirtenal e pinocarveol pela oxidação de

25 uma mistura de terpenos na presença de sais solúveis de cromo, colbato e outros (Enrico Corvi Mora, Davide Vegezzi, Method for the preparation of verbenone, myrtenal and pinocarveol and their therapeutical use, **US4190675**, 1980/ Enrico Mora, Process for the preparation of verbenone and myrtenal and therapeutical uses thereof, **GB1585831**, 1981/ Enrico Corvi Mora, Davide Vegezzi, Pinocarveol, verbenone and

30 myrtenla, **AU7630281**, 1982/ **CA1129885**, 1982).

(e) preparação do pinocarveol a partir do rearranjo catalítico do epóxido de alfa-pineno na presença de alcoolato de alumínio (Hoescht AG, Process for the preparation of pinocarveol, **DE3143227**, 1983).

(f) preparação de mirtenol a partir da oxidação do alfa-pineno com

35 dióxido de selênio (Inst Khim Nauchnogo Tsent, **RU2176994**, 2001).

Em relação ao estado da arte, as publicações existentes em relação aos processos para obtenção do mirtenal, trans-pinocarveol, pinocarvona e mirtenol abrangem as reações de oxidação de terpenos catalisada por sais de cobalto ou cromo solúveis, às vezes utilizando brometos como promotores. Esses processos

5 apresentam uma baixa seletividade para tais produtos, não ultrapassando 20%. Ainda mais, por tratarem-se de reações em fase homogênea, torna-se difícil recuperar o catalisador após a destilação dos produtos (Gomes, M. F. T e Antunes, O. A. C, Autoxidation of limonene, alpha-pinene e beta-pinene by dioxygen catalyzed by $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Br}$, J. Mol. Catal.: 121, 145-155, 1997).

10 Praticamente todos os processos, utilizam catalisadores solúveis e na grande maioria dos processos ocorre a formação de um número elevado de produtos, o que aumenta a complexidade técnica do processo

A invenção aqui descrita tem como objetivo solucionar alguns dos problemas tecnológicos ainda existentes no estado da técnica ao apresentar um

15 processo com diferencial inovador relacionado à recuperação do catalisador, simplificando o processo. Assim, os aspectos inovadores da presente invenção são: (i) os catalisadores desenvolvidos são heterogêneos, insolúveis no meio reacional, e portanto de fácil separação, remoção e reutilização, (ii) embora não limitante, a reação não necessita de solvente, sendo realizada no substrato puro o que significa

20 uma simplificação do processo, evitando a separação do solvente, reduzindo os custos operacionais, (iii) a reação apresenta alta seletividade e rendimentos para derivados oxigenados de alto valor agregado.

Desta maneira, um eficiente e econômico processo para a obtenção de derivados de alto valor agregado a partir do beta-pineno foi desenvolvido e pode ser

25 melhor entendido através dos exemplos a seguir que não são limitantes:

Exemplo 1) A suspensão da magnetita Fe_3O_4 foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C em atmosfera de dioxigênio (1 MPa) durante 24 horas. A conversão de beta-pineno foi ca. 12% e um rendimento de 11% dos produtos: *trans*

30 pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 1 : 1 : 1 : 1).

Exemplo 2) A suspensão da magnetita dopada com manganês: $\text{Fe}_{2.79}\text{Mn}_{0.21}\text{O}_4$ foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C em atmosfera de dioxigênio (1 MPa) durante 24 horas. A conversão de beta-pineno foi ca. 20% e um

rendimento de 18% dos produtos: *trans* pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 0,5 : 1 : 1 : 1).

Exemplo 3:) A suspensão da magnetita dopada com cobalto: $\text{Fe}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_4$ foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C em atmosfera de dioxigênio (1 MPa) durante 24 horas. A conversão de beta-pineno foi ca. 30% e um rendimento de 28,5% dos produtos: *trans* pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 0,5 : 1 : 1 : 1).

Exemplo 4:) A suspensão da magnetita dopada com cobalto: $\text{Fe}_{2.37}\text{Co}_{0.63}\text{O}_4$ foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C em atmosfera de dioxigênio (1 MPa) durante 24 horas. A conversão de beta-pineno foi ca. 30% e um rendimento de 27,5% dos produtos: *trans* pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 0,4 : 1 : 0,7 : 1).

Exemplo 5:) A suspensão da magnetita dopada com cobalto: $\text{Fe}_{2.62}\text{Co}_{0.38}\text{O}_4$ foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C em atmosfera de dioxigênio (1 MPa) durante 24 horas. A conversão de beta-pineno foi ca. 40% e um rendimento de 36% dos produtos: *trans* pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 1 : 1 : 1 : 1).

Exemplo 6) A suspensão da magnetita Fe_3O_4 foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C e utilizou-se o peróxido de hidrogênio (35%), 1 equiv., como oxidante final. A conversão de beta-pineno foi ca. 11% e um rendimento de 10% dos produtos: *trans* pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 1 : 1 : 1 : 1).

Exemplo 7) A suspensão da magnetita $\text{Fe}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_4$ foi colocada em contato com 10,0 g de beta-pineno em um reator de vidro (1% peso/peso). A mistura foi agitada na temperatura 60°C e utilizou-se o peróxido de hidrogênio (35%), 1 equiv., como oxidante final. A conversão de beta-pineno foi ca. 30% e um rendimento de 27,5% dos produtos: *trans* pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal (em proporções 0,8 : 1 : 1 : 1,4).

REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO" caracterizado pela utilização de óxidos de metais de transição
5 como catalisadores heterogêneos, insolúveis no meio reacional.

2. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal utilizado é o ferro, ou cobalto, ou manganês, ou níquel, ou cromo, ou vanádio,
10 ou molibdênio, ou tungstênio ou uma mistura deles.

3. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato do referido metal ser preferencialmente ferro, cobalto ou manganês.

15 4. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela utilização de dióxigênio ou peróxido de hidrogênio como oxidante final.

20 5. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo ser realizado com substrato puro, sem necessidade de adição de solvente, não limitante.

25 6. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo ser realizado utilizando-se solventes.

30 7. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do referido solvente ser preferencialmente solvente orgânico.

8. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o processo ocorrer em temperatura que pode variar de 20°C a 100°C.

9. "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO", de acordo com a reivindicação 1 e 8, caracterizado pelo uso de temperatura preferencialmente de 40-80°C.

RESUMO

“PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DERIVADOS OXIGENADOS DO BETA-PINENO PELA SUA OXIDAÇÃO CATALISADA POR ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO”

5 A presente invenção compreende um processo para a obtenção de derivados oxigenados do beta-pineno de alto valor agregado, tais como: mirtenal, mirtenol, pinocarveol e pinocarvona a partir da oxidação do beta-pineno com dioxigênio ou peróxido de hidrogênio como oxidantes finais. O aspecto inovador deste processo é o uso de catalisadores heterogêneos baseados em óxidos de

10 metais de transição. Estes catalisadores heterogêneos são de fácil separação dos produtos de reação através de processos simples, permitindo sua recuperação e reutilização. O processo pode ser realizado na ausência de solvente, não sendo este um fator limitante, outros solventes podem ser utilizados, preferencialmente solventes orgânicos. A reação apresenta alta seletividade e rendimentos para derivados

15 oxigenados de alto valor agregado.