

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
BARBARA SILVA MENDONÇA

**USO DE SUPERÁCIDO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DA
TEREBENTINA**

São Bernardo do Campo

2022

BARBARA SILVA MENDONÇA

**USO DE SUPERÁCIDO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DA
TEREBENTINA**

Dissertação apresentada ao Centro
Universitário FEI como parte dos
requisitos necessários para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.
Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Cella.

São Bernardo do Campo

2022

Silva Mendonça, Barbara.

USO DE SUPERÁCIDO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DA
TEREBENTINA / Barbara Silva Mendonça. São Bernardo do Campo,
2022.

65 p.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella.

1. Pineno. 2. Terebentina. 3. Acetato de α -terpenila. I. Cella, Rodrigo,
orient. II. Título.

Aluno: Barbara Silva Mendonça

Matrícula: 420103-4

Título do Trabalho: USO DE SUPERÁCIDO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DA TERESENTINA.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella

Data da realização da defesa: 17/03/2022

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

Aluna foi aprovada por unanimidade. _____

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Cella	Ass.: _____
Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos	Ass.: _____
Prof. Dr. Hugo de Campos Braga	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico esse trabalho à minha irmã
Maria Clara, que diariamente me
inspira a ser uma pessoa melhor.

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer aos meus pais, Eder e Angela, por me ensinarem desde criança a importância da família e o poder transformador da educação. À minha avó, Maria, por todo o amor e cuidado despendido na minha criação. À minha irmã, Maria Clara, por acreditar em mim e me incentivar em todas as situações. Ao meu noivo, Samuel pelo apoio emocional diário sem o qual toda essa trajetória não seria possível.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Cella, pela oportunidade do desenvolvimento desse projeto, pelo conhecimento compartilhado, pelo profissionalismo, pela confiança e por todo suporte e compreensão.

Ao Prof. Dr. Jesus Marcelo Pena pelos conhecimentos fornecidos e pelo auxílio no desenvolvimento desse projeto.

A todos os professores do curso de mestrado que proporcionaram o conhecimento e amadurecimento necessário para a realização desse trabalho.

Aos funcionários do Centro de Laboratórios Químicos da FEI pela incansável dedicação e auxílio durante toda a trajetória.

Ao Centro Universitário FEI pela infraestrutura e recursos disponíveis.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo otimizar as condições de síntese do acetato de α -terpenila em uma rota direta e alternativa, a partir da esterificação do α e β -pineno presentes na terebentina. O acetato de α -terpenila é amplamente utilizado nas indústrias de perfumaria, farmacêutica e alimentícia por se tratar de um agente aromatizante sintético. O acetato de α -terpenila possui também ação antibacteriana, anti-infecciosa, antinociceptiva e antioxidante, além de acelerar a vasoconstrição e neutralizar os odores gerados pela transpiração. A reação estudada acontece sob catalise homogênea na presença de ácido acético como solvente, sendo assim iniciou-se o estudo fazendo uso de diferentes catalisadores ácidos. Utilizando o cromatógrafo gasoso associado ao espectrômetro de massas pôde-se avaliar os resultados de conversão do pineno e a seletividade em relação ao produto de interesse e concluiu-se que o ácido fluorantimônio apresentou os melhores índices dentre os catalisadores testados. Em seguida buscou-se aprimorar as condições de reação utilizando o ácido fluorantimônio como catalisador. Comparou-se a utilização de agitação magnética e ondas sonoras e os resultados alcançados foram semelhantes no mesmo tempo reacional, sendo assim optou-se por seguir o estudo utilizando apenas a agitação magnética. A fim de alcançar a quantidade mínima de catalisador, uma vez que se trata de um superácido, estudou-se reações com diferentes cargas de catalisador e concluiu-se que a reação apresentou bons resultados, em dois casos. No primeiro caso utilizou-se uma carga de 0,5 mol% de catalisador com diluição de 1 mol/L e alcançou-se a conversão média de 99% e seletividade média de 50% em 40 minutos de reação. No segundo caso utilizou-se carga de 0,2 mol% de catalisador com diluição de 2 mol/L, e em 120 min de reação alcançou-se a conversão média de 96% e seletividade média de 57%. Para ambos os casos as reações foram analisadas ao longo do tempo, e a partir da retirada de amostra em intervalos pré-estipulados observou-se um comportamento diretamente proporcional para a conversão e inversamente proporcional a seletividade. Ou seja, com o passar do tempo a conversão aumenta enquanto a seletividade diminui devido as reações secundárias que ocorrem com o produto formado ainda na presença do catalisador. Por último, testou-se a influência da temperatura em dois cenários de aquecimento, ambos com a concentração de 1 mol/L e constatou-se que logo nos primeiros 20 min de reação a conversão já era total. No primeiro caso a carga de catalisador foi de 0,5 mol%, a reação ocorreu à 50°C e a seletividade alcançou o índice médio máximo de 26%. Já no segundo caso, no qual

utilizou-se 0,2 mol% de carga de catalisador e o meio reacional foi mantido à 80°C, o índice de seletividade máximo foi de apenas 6%. A partir dessa análise descarta-se a necessidade do aquecimento uma vez que os resultados de seletividade em relação ao produto de interesse à temperatura ambiente são mais expressivos.

Palavras-chaves: Pineno. Terebentina. Acetato de α -terpenila.

ABSTRACT

This study has the objective of optimizing the synthesis conditions of α -terpinyl acetate in an alternative one-step route, from the esterification of α and β -pinene present in the turpentine. The α -terpinyl acetate is broadly used in the perfumery, pharmaceutical and food industries because it is a synthetic flavoring agent. The α -terpenyl acetate also has antibacterial, anti-infective, antinociceptive and antioxidant action, in addition to accelerating vasoconstriction and neutralizing odors generated by perspiration. The studied reaction happens under homogeneous catalysis in the presence of acetic acid as a solvent, therefore the study began using different acid catalysts. Using gas chromatography associated with the mass spectrometer, it was possible to evaluate the results of the conversion of pinene and the selectivity in relation to the product of interest, and it was concluded that the fluoroantimonic acid presented the best indexes among the catalysts tested. Then, it was sought to improve the reaction conditions using fluoroantimonic acid as a catalyst. The use of magnetic agitation and sound waves was compared and the results achieved were similar in the same reaction time, so it was decided to continue the study using only magnetic agitation. In order to reach the minimum amount of catalyst, since it is a superacid, reactions with different catalyst charges were studied and it was concluded that the reaction presented good results in two cases. In the first case, a load of 0.5 mol% of catalyst was used with a dilution of 1 mol/L, an average conversion of 99% and an average selectivity of 50% were achieved in 40 minutes of reaction. In the second case, a load of 0.2 mol% of catalyst was used with a dilution of 2 mol/L, and in 120 min of reaction, an average conversion of 96% and an average selectivity of 57% was reached. For both cases, the reactions were analyzed over time from the sample withdrawal at pre-specified time intervals and a behavior directly proportional to the conversion and inversely proportional to the selectivity was observed, that is, over time, the conversion increases while the selectivity decreases due to secondary reactions that occur with the product formed still in the presence of the catalyst. Finally, the influence of temperature was tested in two heating scenarios, both with a concentration of 1 mol/L and it was found that in the first 20 min of reaction the conversion was already complete. In the first case, the catalyst load was 0.5 mol%, the reaction took place at 50°C and the selectivity reached the maximum average index of 26%. In the second case, in which 0.2 mol% of catalyst load was used and the reaction was kept at 80°C, the maximum selectivity index was only 6%. From this analysis, the

need for heating was discarded since the results of selectivity in relation to the product of interest at room temperature are more expressive.

Keywords: Pinene. Turpentine. α -terpinyl acetate

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química dos principais terpenos encontrados na terebentina	19
Figura 2 – Estrutura química do isopreno.....	20
Figura 3 – Mecanismo da reação de hidratação de pineno via catálise ácida	22
Figura 4 – Reação de esterificação simplificada	22
Figura 5 – Mecanismo da reação de esterificação	23
Figura 6 – Reação de esterificação desejada	23
Figura 7 – Principais produtos da esterificação direta dos pinenos fazendo uso de ácido acético e catalisador ácido	24
Figura 8 – Síntese do ácido iônico líquido $[PAC\ 18n]^+[R]^-$	25
Figura 9 – Comparação entre energia de ativação com e sem catalisador	30
Figura 10 – Reações no banho ultrassônico	34
Figura 11 – Sistema de agitação mecânica	34
Figura 12 – Média de resultados de conversão e seletividade coletados em 40 minutos de reação	41
Figura 13 – Média de resultados de conversão e seletividade ao longo do tempo	42
Figura 14 – Média de resultados de conversão e seletividade ao longo do tempo para reações sob aquecimento	43
Figura 15 - Cromatograma do meio reacional no início da reação	51
Figura 16 - Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação	52
Figura 17 - Cromatograma do meio reacional no início da reação	53
Figura 18 - Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação	54
Figura 19 - Cromatograma do meio reacional no início da reação	55
Figura 20 - Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação	56
Figura 21 - Cromatograma do produto reacional com 120 minutos de reação	57
Figura 22 - Cromatograma do meio reacional no início da reação	58
Figura 23- Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação	59
Figura 24 - Cromatograma do meio reacional no início da reação	60
Figura 25 - Cromatograma do produto reacional com 120 minutos de reação	61
Figura 26 - Cromatograma do meio reacional no início da reação	62
Figura 27- Cromatograma do produto reacional com 20 minutos de reação sob aquecimento	63

Figura 28 - Cromatograma do meio reacional no início da reação 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – O efeito de diferentes catalisadores no resultado da esterificação	26
Tabela 2 – Conversão e seletividade do acetato de α -terpenila	27
Tabela 3 – Reação de α -pineno com ácido acético glacial	28
Tabela 4 - Reação de α -pineno com ácido acético aquoso	28
Tabela 5 – Reagentes básicos utilizados	32
Tabela 6 – Catalisadores analisados	32
Tabela 7 – Variação de catalisadores ácidos	37
Tabela 8 – Variação da pureza dos catalisadores ácidos e condições de reação	38
Tabela 9 – Variação da carga de catalisador em reações de 10 minutos	39
Tabela 10 – Variação da carga de catalisador em reações de 40 minutos	40

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
CG/MS	Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas
E1	Eliminação de primeira ordem
H+	Próton
Hz	Hertz
H	Horas
min	Minuto(s)
mL	Mililitro(s)
mmol	Milimol
g	Gramas(s)
PTSA	Ácido P-Toluenossulfônico
MSA	Ácido Metanossulfônico
CAA	Ácido Cloroacético
TFAA	Ácido Trifluoroacético

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	16
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	RESINA	18
3.1.1	Terebentina	19
3.2	TERPENOS	20
3.3	ACETATO DE α -TERPENILA	21
3.3.1	Hidratação do α e β-pineno	21
3.3.2	Esterificação	22
3.3.3	Esterificação do α-terpineol utilizando superácidos como catalisador	24
3.3.4	Síntese do acetato de terpenila a partir de pineno	25
3.4	SUPER ÁCIDOS	29
3.5	CATÁLISE.....	29
3.6	SONOQUÍMICA.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	MATERIAIS.....	32
4.1.1	Reagentes básicos.....	32
4.1.2	Catalisador.....	32
4.1.3	Equipamentos.....	33
4.2	METODOLOGIA.....	33
4.2.1	Análise da performance catalisador.....	33
4.2.2	Condição ideal.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	ANÁLISE DA PERFORMANCE DO CATALISADOR.....	36
5.2	CONDIÇÃO IDEAL.....	38
5.2.1	Quantidade de catalisador.....	38
5.2.2	Quantidade de solvente.....	40
5.2.3	Temperatura.....	42
6	CONCLUSÕES.....	44
	REFERÊNCIAS.....	46

**APÊNDICE A - CROMATOGRAMA DO PRODUTO REACIONAL
DA ESTERIFICAÇÃO DA TEREBENTINA..... 50**

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O acetato de α -terpenila é um composto utilizado em larga escala mundialmente como agente aromatizante sintético e apresenta ação antibacteriana, anti-infecciosa, antinociceptiva e antioxidante, além de acelerar a vasoconstrição e neutralizar os odores gerados pela transpiração (BAUER et al., 1990). Sendo assim o acetato de α -terpenila tem diversas aplicações nas indústrias farmacêutica, alimentícia, de produtos de limpeza e de perfumaria (SETHI et al., 2005). A síntese do acetato de α -terpenila é feita a partir do pineno. A terebentina, é a fração volátil da goma-resina extraída de árvores do tipo coníferas, constituída principalmente da mistura isomérica de α e β - pineno além de outros hidrocarbonetos terpênicos cíclicos e acíclicos e de seus derivados oxigenados, podendo ser assim matéria prima para a síntese do acetato de α -terpenila (SETHI et al., 2005).

Industrialmente, o acetato de α -terpenila é sintetizado em duas etapas, a primeira é a hidratação do óleo de terebentina com ácidos minerais líquidos gerando o álcool α -terpineol e a segunda é a esterificação deste álcool com ácido anidro acético na presença de catalisadores ácidos (ZHANG, 2014). Diversas pesquisas estão sendo realizadas para desenvolver uma rota de esterificação direta para a síntese do acetato de α -terpenila fazendo uso de diferentes catalisadores (LU LI et al., 2013; ShiWei Liu et al., 2008; Wijayati et al., 2019; Gainsford et al., 2001; Yadav et al., 2009). Essa reação gera produtos de esterificação e produtos de rearranjo, apresentando, de forma geral, baixa seletividade em relação ao produto desejado: o acetato de α -terpenila.

Tendo em vista a preocupação com o desenvolvimento sustentável é importante focar esforços na busca por matérias primas renováveis. A goma-resina, da qual é extraída a terebentina, é uma matéria prima renovável, cuja extração causa pouco impacto ambiental quando feita de forma efetiva e tem o potencial de gerar diferentes produtos químicos de grande valor agregado. Atualmente, o Brasil ocupa o segundo lugar na produção mundial de goma-resina, ficando atrás apenas da China (AGUIAR; SHIMIZU; SOUZA, 2018). Nesse cenário, surge a necessidade de otimização dos processos que utilizam a goma-resina, ou parte dela, como matéria prima.

2 OBJETIVOS

Os itens 2.1 e 2.2 expõem, respectivamente, o objetivo geral e os objetivos específicos desse estudo.

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral otimizar as condições de síntese do acetato de α -terpenila, em uma etapa, a partir da reação de acetilação dos pinenos presentes na terebentina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos do presente estudo destaca-se:

- a) Analisar a atuação de diferentes catalisadores ácidos na reação de acetilação da terebentina em relação a conversão dos reagentes e seletividade do produto desejado: acetato de α -terpenila.
- b) Analisar de que forma o uso de agitação magnética, a variação de temperatura e imersão em ondas sonoras influenciam na conversão e na seletividade da reação de acetilação estudada.
- c) Determinar a condição ideal em relação a quantidade de catalisador e solvente para a reação de acetilação da terebentina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse tópico serão abordados diferentes conceitos teóricos que embasam o desenvolvimento dessa pesquisa.

3.1 RESINA

As resinas têm origem vegetal e são compostas por terpenos, ácidos resinosos, ácidos graxos, ésteres e outros compostos neutros associados (BRITO et al., 1978). As resinas podem ser encontradas em qualquer órgão ou tecido das plantas, embora sejam geralmente produzidas em cavidades especiais ou canais intercelulares. (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005)

Apenas as coníferas são consideradas árvores resiníferas por possuírem canais de resina em sua estrutura anatômica. Esses canais são responsáveis por conduzir a resina, ou seja, o conjunto de extrativos ricos em energia, até as regiões de necessidade da planta. Apesar disso, somente a extração da resina dos *Pinus* é economicamente viável.

As resinas podem ser classificadas em quatro grandes grupos de acordo com sua composição e características físicas da seguinte forma: (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005).

- Resinas verdadeiras: são duras, quebradiças e insolúveis em água;
- Gomas-resinas: misturas naturais de goma e resina que se emulsionam com água, podendo ou não ter óleo essencial em sua composição;
- Oleoresinas: mistura de resina e óleo essencial;
- Bálsamos: compostos de resinas, ácidos aromáticos e ésteres.

A extração da resina pode ser feita de três maneiras listadas a seguir: (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005).

1. Goma-resina ou resina natural (Gum resin): a extração, conhecida com resinagem, é feita com as árvores vivas a partir de cortes sucessivos em sua casca. A resina escorre e é coletada em um recipiente;
2. Processo Wood: a extração é feita após o abate das árvores. Os tocos são reduzidos a cavacos e a resina é extraída utilizando vapor e solvente;
3. Tall Oil: Subproduto da transformação da madeira em celulose pelo processo sulfatado (kraft).

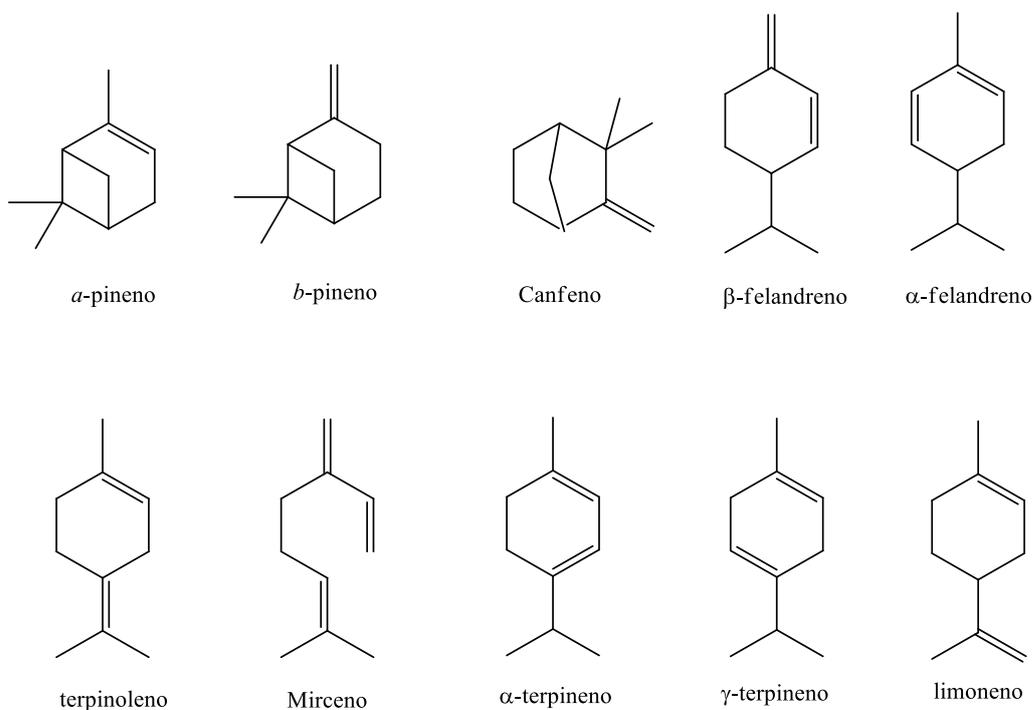
As resinas após serem extraídas são lavadas para retirada de resíduos e em seguida destiladas. Estas resinas apresentam uma parte volátil denominada Terebentina, que será

tratada na próxima seção, e uma parte sólida denominada Breu. O Breu, também conhecido como colofônia, representa de 60 a 85% da resina (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005) e é composto basicamente de ácidos sinosos, que são ácidos monocarboxílicos de fórmula molecular típica $C_{20}H_{30}O_2$, podendo ocorrer também: hidrocarbonetos, esteróides, álcoois e ésteres orgânicos, além de impurezas inorgânicas. O breu e seus derivados têm usos diversificados tais como: na formulação de cola para papel, tintas e vernizes, lubrificantes, na floração de minérios, na produção de borracha sintética, entre outros (ASSUMPCÃO; JORDÃO, 1983).

3.1.1 Terebentina

A terebentina é a parte volátil da resina obtida pela destilação. Trata-se de um líquido amarelado e oleoso, insolúvel em água, porém solúvel em álcool, ácido acético glacial, clorofórmio e éter. Essa fração volátil é composta principalmente de hidrocarbonetos terpênicos cíclicos e acíclicos e de seus derivados oxigenados. A figura 1 mostra a estrutura química dos principais isômeros contidos na terebentina. Nas terebentinas comerciais nacionais predominam os pinenos que correspondem a cerca de 90% da mistura (ASSUMPCÃO; JORDÃO, 1983; HOMA, 1983).

Figura 1 – Estrutura química dos principais terpenos encontrados na terebentina



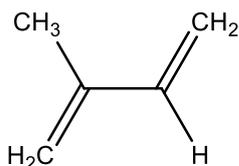
Dentre as principais utilizações da terebentina destaca-se: uso como solvente, essência e fragrância para perfumaria, inseticida e na produção de resinas terpênicas, que por sua vez, são utilizadas principalmente na preparação de colas e adesivos (ASSUMPCÃO; JORDÃO, 1983).

3.2 TERPENOS

Os terpenos são uma classe de compostos hidrocarbonetos estruturados em blocos de cinco carbonos (C_5) denominado isopreno (C_5H_8) (LOOMIS, 2014) e representado na figura 2 a seguir. Os terpenos são classificados conforme o número de unidades de isopreno (n) presente na molécula, como nos exemplos abaixo:

- Hemiterpenos ($n = 1, C_5$)
- Monoterpenos ($n = 2, C_{10}$),
- Sesquiterpenos ($n = 3, C_{15}$),
- Diterpenos ($n = 4, C_{20}$),
- Sesterpenos ($n = 5, C_{25}$),
- Triterpenos ($n=6, C_{30}$),
- Tetraterpenos ($n = 8, C_{40}$),
- Politerpenos ($n > 8, > C_{40}$).

Figura 2 – Estrutura química do isopreno



Fonte: Autor

Os terpenos são encontrados em óleos essenciais produzidos por plantas, e se apresentam como uma mistura complexa, com alta atividade antimicrobiana. As duas principais fontes de terpenos são as resinas extraídas de coníferas e os óleos essenciais obtidos a partir de cítricos. Industrialmente, os terpenos são matéria prima para a síntese de produtos químicos utilizados como aromatizantes e fragrâncias, principalmente na indústria de cosméticos e farmacêutica. Processos catalíticos são desenvolvidos e aprimorados para a síntese desses produtos de grande valor agregado a partir dos terpenos (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; KOLICHESKI, 2006; SILVESTRE; GANDINI,

2008). Este projeto busca estudar o processo de acetilação dos terpenos α e β -pineno, principais componentes da terebentina, para a síntese do acetato de α -terpenila.

3.3 ACETATO DE α -TERPENILA

O acetato de α -terpenila é considerado um produto químico fino utilizado em larga escala como aromatizante e modificador pelas indústrias farmacêuticas, alimentares, de cosméticos e perfumaria e também na produção de materiais de limpeza, especialmente nos tipos de lavanda e bergamota. (SETHI et al., 2005). O acetato de α -terpenila possui ação antibacteriana, anti-infecciosa, antinociceptiva e antioxidante, além de acelerar a vasoconstrição e neutralizar os odores gerados pela transpiração. (BAUER et al., 1990)

De forma geral, industrialmente o acetato de α -terpenila é obtido a partir do α -terpineol em contato com ácido acético ou anidrido acético através de uma reação de esterificação. O álcool α -terpineol, por sua vez, é sintetizado a partir da reação de hidratação do α e β -pineno contidos na terebentina. Nos dois itens a seguir essas reações serão expostas com maior detalhamento (ZHANG, 2014).

3.3.1 Hidratação do α e β -pineno

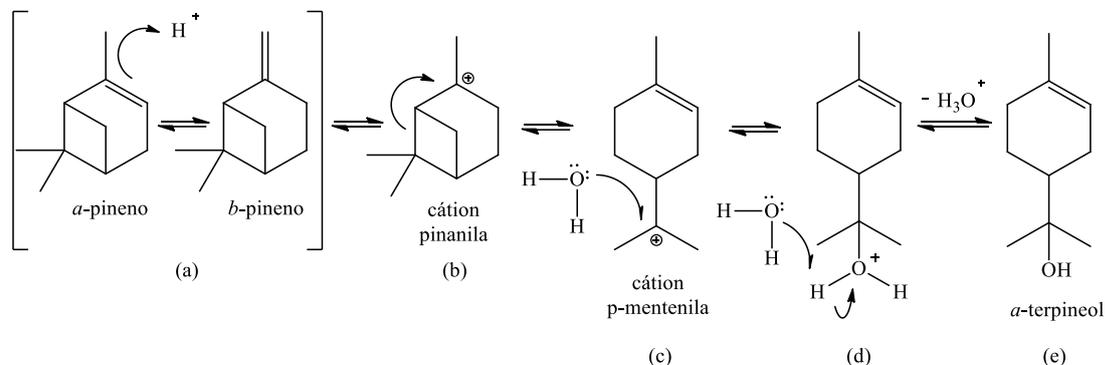
A reação de hidratação consiste na adição nucleofílica de uma molécula de água em um alceno, na presença de um catalisador ácido. A catálise auxilia a reação formando o carbocátion que é uma espécie mais reativa frente ao ataque do nucleófilo fraco água. A figura 3 demonstra o mecanismo da reação de hidratação para a formação do α -terpineol. Inicialmente, há a protonação da dupla ligação (a) formando um carbocátion. Em seguida há a movimentação de um par de elétrons de uma ligação simples do anel de ciclobutano em direção à carga positiva (b). O novo carbocátion formado sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de água (c), seguida pela desprotonação do grupo $-\text{OH}_2^+$ (d), dando origem ao α -terpineol (e) (SELL, 2003).

A reação de hidratação é reversível pelo mecanismo de eliminação E_1 . Tanto a hidratação quanto a desidratação acontecem na presença de catalisador ácido e para controlar a reação é interessante utilizar ácido diluído para a hidratação e concentrado para desidratação, deslocando assim o equilíbrio da reação. (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

A hidratação dos pinenos, por ser uma reação em catálise ácida, leva à formação de uma mistura complexa de compostos, sendo os principais: α -terpineol, limoneno e terpinoleno. Isso ocorre pois além da hidratação responsável por gerar os álcoois

terpênicos, também ocorrem reações de desidratação e reações competitivas de isomerização (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; ROCHA, 2008).

Figura 3 – Mecanismo da reação de hidratação de pineno via catálise ácida.

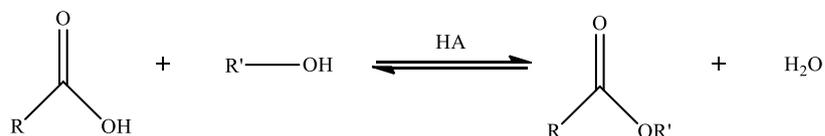


Fonte: Adaptado de Sell, 2003, p. 63.

3.3.2 Esterificação

De forma geral, a esterificação ocorre quando ácidos carboxílicos reagem com álcoois sob catálise ácida gerando ésteres através de uma reação de condensação, conforme figura 4 abaixo.

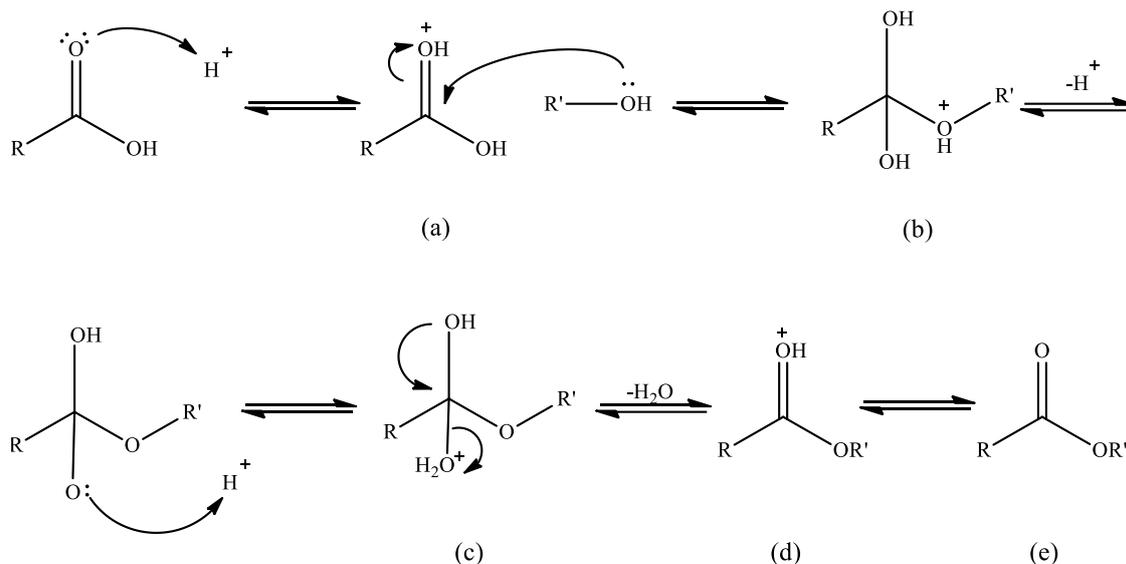
Figura 4 – Reação de esterificação simplificada.



Fonte: Adaptada de SOMOLONS, FRYHLE, 2009, p.100.

Na figura 5 vemos o detalhamento do mecanismo mais comum do processo de esterificação. Inicialmente o ácido carboxílico aceita um próton do catalisador ácido forte (a). O álcool ataca o grupo carbonila protonado gerando um intermediário tetraédrico (b), e na sequência um átomo de oxigênio perde e o outro ganha um próton (c). Há então a perda de uma molécula de água gerando um éster protonado (d) que após a transferência de um próton para uma base gera o éster (e).

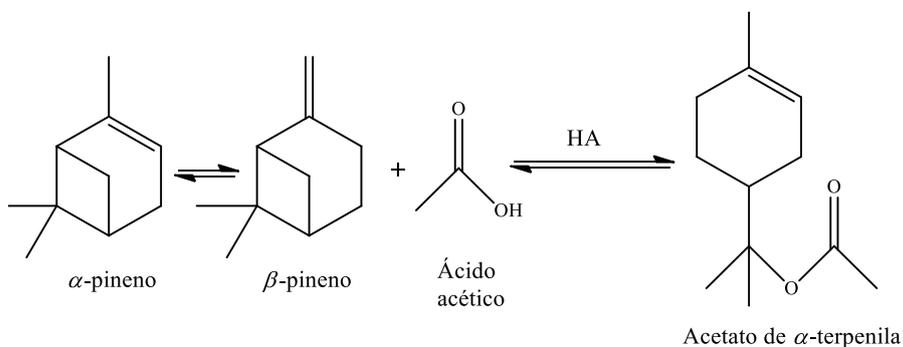
Figura 5 – Mecanismo da reação de esterificação



Fonte: Adaptado de SOMOLONS, FRYHLE, 2009, p.100.

Neste projeto tem-se o objetivo de sintetizar o acetato de α -terpenila a partir do pineno (α e β) em uma rota direta e diferente da convencional, ou seja, sem a formação do álcool α -terpineol, segundo a figura 6 exposta abaixo.

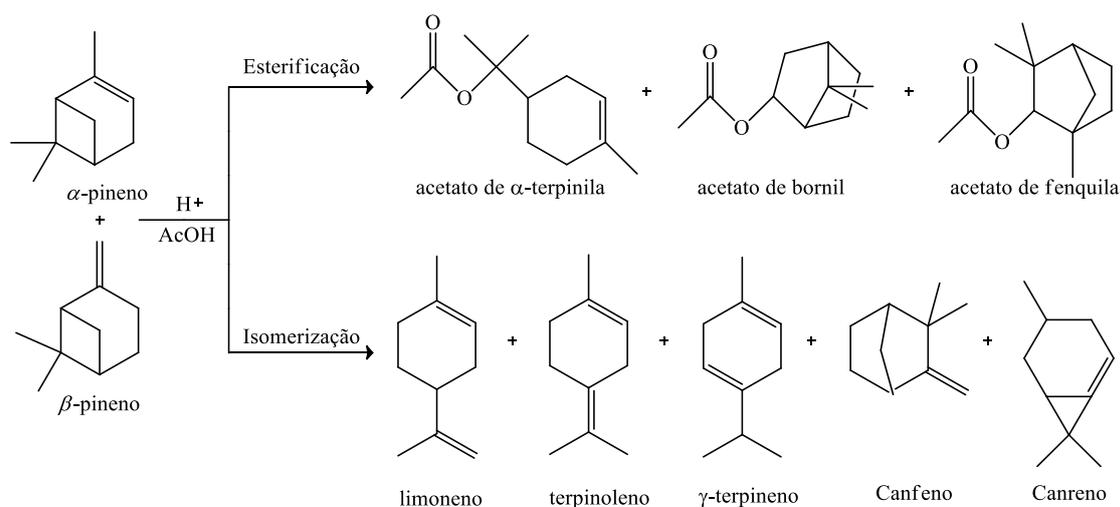
Figura 6 – Reação de esterificação desejada



Fonte: Adaptada de SALVADOR, 2017, p.5.

Contudo o grande desafio da reação está justamente na obtenção de alta seletividade em relação ao produto de interesse, devido à possibilidade de ocorrência de reações competitivas no meio reacional (LU LI at. Al.,2013; ShiWei Liu at al.,2008; Wijayati at. al.,2019; Gainsford at. al., 2001; Yadav at. al., 2009). Na presença de ácido acético e catalisador ácido duas séries de produtos são formados: produtos de esterificação e produtos de rearranjo como é possível observar na figura 7 a seguir.

Figura 7 – Principais produtos da esterificação direta dos pinenos fazendo uso de ácido acético e catalisador ácido



Fonte: Autor.

3.3.3 Esterificação do α -terpineol utilizando superácidos como catalisador

Como foi citado anteriormente, o processo usual para a síntese do acetato de α -terpenila a partir da terebentina consiste em duas etapas tendo como intermediário o álcool terpineol. Este processo, normalmente, é catalisado por ácido sulfúrico concentrado e causa grande poluição ambiental devido as águas residuais geradas. Como alternativa a esse processo, diversos estudos foram realizados buscando condições ideais para a síntese do acetato de α -terpenila a partir do álcool terpineol utilizando diferentes tipos de catalisadores superácidos. Serão apresentados a seguir breves resumos dos resultados alcançados em algumas dessas pesquisas que embasam o presente estudo.

Zhao Qianrong (2006) preparou o superácido $SO_4^{2-}/SnO_2 - TiO_2$ pelo método sol-gel e o utilizou como catalisador com carga de 1,8% em massa. A reação ocorreu por 5h à $40^\circ C$ e com proporção molar de 1:1,8 entre o terpineol e anidrido acético, e pôde assim alcançar um rendimento de 98,7% e seletividade de 88,9%.

Guo Haifu (2007) utilizou o superácido $SO_4^{2-}/SnO_2 - CeO_2$ como catalisador e alcançou, respectivamente, um rendimento e uma seletividade em relação ao acetato de α -terpenila de 98,3 e 82,4%. Para alcançar tais resultados a reação ocorreu por 3h30min à $50^\circ C$ uma carga de 3% em massa de catalisador e proporção molar de 1:1,2 entre o terpineol e anidrido acético.

Li Shumin (2009) utilizou uma carga de 2% em massa do superácido $SO_4^{2-}/ZrO_2 - SnO_2 - Nd_2O_3$ e uma proporção molar de 1:1,5 entre o terpineol e anidrido acético. A

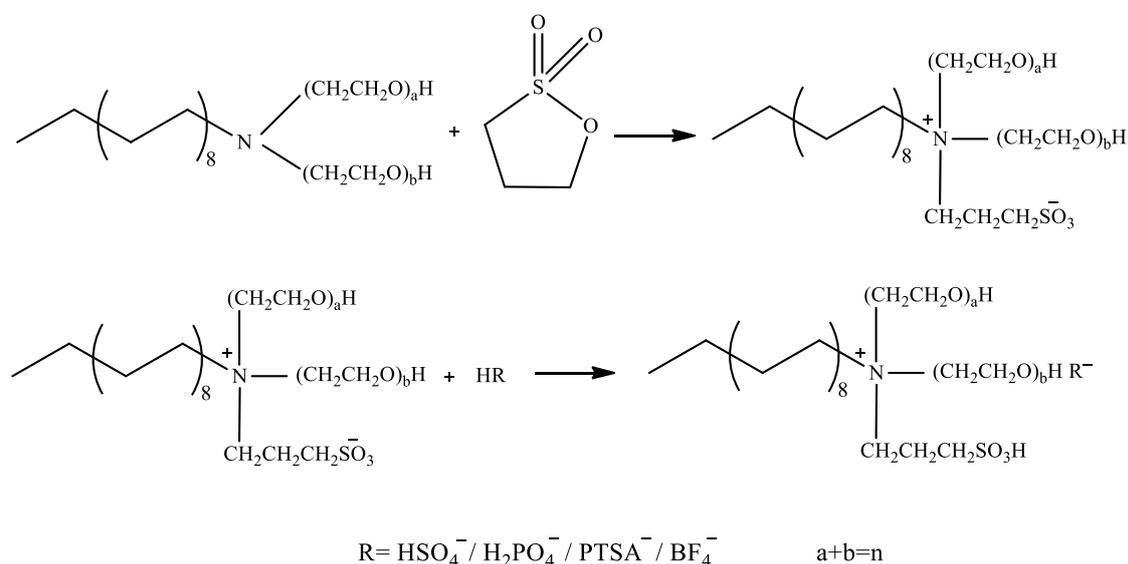
reação ocorreu por 5h à 50°C e o rendimento em relação ao acetato de terpenila foi de 92,9%.

3.3.4 Síntese do acetato de terpenila a partir de pineno

Os dois estudos expostos a seguir fizeram uso de líquidos iônicos como catalisador para a síntese direta do acetato de terpenila a partir do pineno e constataram a eficiência do método e da separação e reciclagem do catalisador.

Lu Li et al. (2013) sintetizaram diferentes líquidos iônicos utilizando etoxilatos de octadecilaminônia como cátions, segundo o esquema da figura 8, e os utilizou para catalisar a síntese direta do acetato de terpenila a partir do α -pineno, na presença de ácido acético. Determinou-se que o $[\text{PAC 1815}]^+[\text{BF}_4]^-$ apresentou a maior capacidade catalítica. O rendimento alcançado em relação ao acetato de terpenila, na condição ideal, foi de 35,7% no primeiro uso do catalisador e sofreu uma pequena queda após a reutilização do catalisador pela quinta vez alcançando um rendimento de 32%. A condição ideal consiste em 10h de reação à 30°C e a proporção molar entre o α -pineno, catalisador e ácido acético foi de 1:0,06:4.

Figura 8 – Síntese do ácido iônico líquido $[\text{PAC 18n}]^+[\text{R}]^-$



Fonte: LU LI et al. (2012).

ShiWei Liu et al. (2008) estudou diferentes líquidos iônicos como catalisadores para a síntese direta do acetato de terpenila. Na tabela 1 abaixo observa-se a conversão e seletividade em relação ao produto de interesse alcançadas com diferentes catalisadores

nas seguintes condições: 0,05 mol de α -pineno, 0,05 mol Ácido cloroacético, 0,15 mol de ácido acético e 0,001 mol de catalisador. A reação ocorreu por 10h à 30°C. Na tabela 1 é possível observar que os catalisadores $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-min}]\text{H}_2\text{PO}_4$ e $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NEt}_3]\text{H}_2\text{PO}_4$ apresentam a maior seletividade em relação ao acetato de terpenila sendo, respectivamente, 30,8 e 26,5%, contudo nessas reações a conversão é parcial: respectivamente, 74,5% e 83,7%. Ao analisar o catalisador $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NEt}_3]\text{HSO}_4$ percebe-se conversão quase completa (97,6%) porém o índice de seletividade alcançando foi de apenas 5,6%. A reutilização do catalisador se mostra viável uma vez que na quinta utilização do $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NEt}_3]\text{HSO}_4$ a conversão decaiu para 91,4 e a seletividade se manteve. Já ao reutilizar o $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NEt}_3]\text{H}_2\text{PO}_4$ cinco vezes os índices de conversão e seletividades alcançaram respectivamente, 80,5 e 26%.

Tabela 1 - O efeito de diferentes catalisadores no resultado da esterificação ^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	Sem catalisador	7,1	9,4	90,6
2	H ₂ SO ₄	99,2	4,7	95,3
3	H ₃ PO ₄	46,1	12,6	87,4
4	[C ₄ min] HSO ₄	73,4	6,9	93,1
5	[C ₄ min] H ₂ PO ₄	66,1	26,3	73,3
6	$[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-min}]\text{HSO}_4$	95,9	2,2	97,8
7	$[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-min}]\text{H}_2\text{PO}_4$	74,5	30,8	69,2
8	$[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NEt}_3]\text{HSO}_4$	97,6	5,6	94,4
9	$[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-NEt}_3]\text{H}_2\text{PO}_4$	83,7	26,5	73,5

^aCondições: 0,05 mol de α -pineno, 0,05 mol Ácido cloroacético, 0,15 mol de ácido acético e 0,001 mol de catalisador. 10 horas de reação à 30°C.

Fonte: Adaptado de ShiWei Liu at al. (2008).

Os três estudos citados a seguir utilizaram zeólitos como catalisadores para a síntese direta do acetato de terpenila.

Wijayati et al. (2019) estudou diferentes zeólitos como catalisadores heterogêneos para a síntese do acetato de α -terpenila. Foi utilizado zeólito natural (ZA), zeólito Zr-natural (Zr/ZA) e zeólito Y (H/ZY), sendo que o último foi o que apresentou melhor eficiência catalítica. A tabela 2 abaixo expõe os resultados de conversão do α -pineno e seletividade em relação ao acetato de α -terpenila para os diferentes catalisadores utilizados. A reação ocorreu por 4h à 40°C nas seguintes condições: 1g de α -pineno, 10 mL de anidrido acético, 10 mL de diclorometano, 5 mL de água destilada e 0,5 g de catalisador.

Tabela 2 - Conversão e seletividade do acetato de α -terpenila^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	H/ZY	52,83	61,38	38,62
2	H/ZA	28,77	30,41	69,59
3	Zr/ZA	23,53	24,64	75,36

Condições: 1 g de α -pineno, 10 mL de anidrido acético, 10 mL de diclorometano, 5 mL de água destilada e 0,5 g de catalisador. 4h de reação à 40°C.

Fonte: Adaptado de Wijayati et al. (2019).

Gainsford et al. (2001) utilizou H-beta zeólitos como catalisador para a reação de síntese do acetato de α -terpenila. Foi utilizado 1g de α -pineno, 10 mL de ácido acético glacial, 0,5 g de catalisador e a reação ocorreu por 24h à 20°C. Nessas condições alcançou-se 29% de rendimento em relação ao acetato de α -terpenila. O estudo também concluiu que o aumento de temperatura gera decaimento no rendimento, e que o catalisador pode ser reciclado.

Yadav et al. (2009) estudou a modificação de beta zeólitos por troca iônica com cátions metálicos como: prata (Ag), lantânio (La), cério (Ce), ferro (Fe), cobalto (Co), manganês (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e estrôncio (Es). Esses zeólitos foram utilizados como catalisadores para a síntese do acetato de α -terpenila a partir do α -pineno em duas condições: uma utilizando ácido acético glacial (tabela 3) e outra utilizando ácido acético aquoso (tabela 4). Na tabela 3 e 4 abaixo são expostos os resultados de conversão e seletividade para ambos os casos. Para o preparo da reação foi utilizado 2 mL de α -pineno, 0,1 g de catalisador, 10 mL de ácido acético e a reação ocorreu por 24h à 50°C.

Tabela 3 - Reação de α -pineno com ácido acético glacial ^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	Li-beta	70	12	88
2	Cu-beta	100	3	97
3	La-beta	86	6	94
4	Ce-beta	87	4	96
5	Mn-beta	91	4	96
6	Co-beta	89	6	94
7	Zn-beta	95	4	96
8	Sr-beta	79	4	96
9	Ni-beta	94	5	95
10	Fe-beta	81	2	98
11	H-beta	93	2	98

Condições: 2 mL de α -pineno, 0,1 g de catalisador, 10 mL de ácido acético glacial. 24h de reação à 50°C.

Fonte: Adaptado de Yadav et. al. (2009).

Tabela 4 - Reação de α -pineno com ácido acético aquoso ^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	Li-beta	82	9	91
2	Cu-beta	95	5	95
3	La-beta	87	4	96
4	Ce-beta	89	4	96
5	Mn-beta	87	4	96
6	Co-beta	93	6	94
7	Zn-beta	93	4	96
8	Sr-beta	58	4	96
9	Ni-beta	90	3	97
10	Fe-beta	90	3	97
11	H-beta	96	3	97

Condições: 2 mL de α -pineno, 0,1 g de catalisador, 10 mL de ácido acético aquoso. 24h de reação à 50°C.

Fonte: Adaptado de Yadav et. al. (2009).

3.4 SUPER ÁCIDOS

O termo “superácido” foi utilizado pela primeira vez na literatura em 1927, por Hall e Conant, referindo-se à ácidos com uma acidez maior do que o ácido sulfúrico puro. Geralmente, o preparo de um superácido consiste na combinação de ácidos de Lewis fortes com ácidos de Brønsted fortes. Os superácidos são utilizados na indústria petroquímica, especialmente em reações Friedel-Crafts para alquilação ou acilação de compostos aromáticos (HALL, CONANT, 1927).

Dentre os principais superácidos destaca-se o ácido trifluorometanossulfônico, o ácido fluorossulfúrico e principalmente o ácido fluorantimônio (HSbF_6), que é 10^{16} vezes mais forte que o H_2SO_4 , sendo assim, o ácido mais forte conhecido. Na utilização do HSbF_6 , que também pode ser escrito como SbF_5 / HF , há a liberação do H^+ e o F^- se liga ao SbF_5 formando o ânion SbF_6^- , que por sua vez é mais estabilizado doando seu próton, o que resulta na acidez extrema do HSbF_6 .

3.5 CATÁLISE

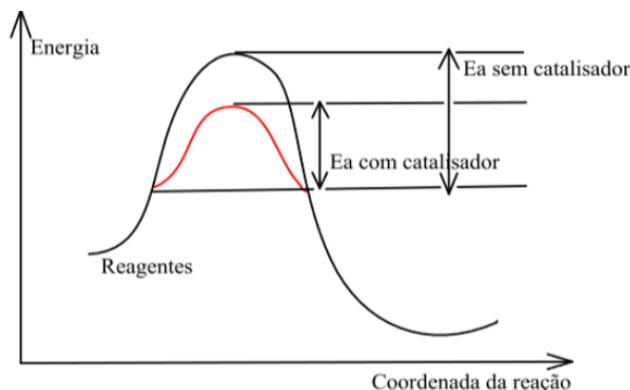
Sabe-se que em processos industriais buscam-se formas de operações que otimizem o rendimento e a qualidade do produto diminuindo os custos envolvidos. Sendo assim é indispensável o uso de catalisadores.

A energia de ativação (E_a) é a energia mínima necessária para que uma reação química se inicie. O uso de catalisadores aumenta a velocidade de reação pela diminuição da energia de ativação, mas não afeta a constante de equilíbrio. Ou seja, o catalisador aumenta a velocidade na qual um produto é formado, mas não afeta a quantidade de produto (BRUICE, 2006a). Isso ocorre porque o mecanismo da reação é modificado e caminhos alternativos, que envolvem menor energia, são fornecidos a partir da adição do catalisador (DIAS et al, 2012). Na figura 9 vê-se a comparação entre a energia de ativação de uma reação com catalisador (linha vermelha) e sem catalisador (linha preta).

Os catalisadores são classificados em dois grupos: homogêneo (ou monofásico) e heterogêneo (polifásico). Na catalise heterogênea há formação de diferentes fases no sistema e a reação acontece na interface entre elas, ou seja, na superfície do catalisador. O uso de catalisadores heterogêneos é comum na indústria petroquímica e de alimentos, e a separação do catalisador após a reação ocorre de forma mais simples do que no uso de catalisadores homogêneos. Na catalise heterogênea o catalisador e os reagentes estão na mesma fase o que ocasiona maior rendimento das reações devido a melhor interação

entre eles, porém apresenta maior dificuldade de separação do catalisador após o acontecimento da reação. (DIAS et al, 2012).

Figura 9 -Comparação entre energia de ativação com e sem catalisador



Fonte: DIAS et al, 2012, p.842

3.6 SONOQUÍMICA

A sonoquímica é uma técnica simples e eficiente com diversas aplicações. Atualmente, a sonoquímica está comumente associada a conceitos da química verde uma vez que seu uso implica na redução do consumo de energia e do uso de produtos químicos perigosos, além de proporcionar maiores índices de seletividade e rendimento. (CELLA, STEFANI, 2008)

O princípio de funcionamento da sonoquímica consiste na variação de pressão gerada pelas ondas ultrassônicas que ocasionam a cavitação no meio reacional, ou seja, há a formação e implosão de microbolhas de forma cíclica. A implosão dessas microbolhas resulta em um aumento de pressão (aproximadamente 105 MPa) e temperatura (entre 1000 e 3000K), gerando um fluxo turbulento que por sua vez tende a aumentar a transferência de massa na reação (BARBOZA; SERRA, 1992).

Em escala laboratorial utiliza-se predominantemente dois sistemas: o banho de ultrassom e a imersão de sonda ultrassônica que geralmente operam a uma frequência de 20 ou 35 kHz. O mecanismo de ambos os equipamentos é similar, sendo constituído de um gerador elétrico e um transdutor de materiais piezelétricos capaz de converter a energia elétrica em ultrassônica.

O banho ultrassônico consiste em um reservatório com água que propaga as ondas de ultrassom geradas pelos transdutores acoplados na parte externa do banho. A mistura reacional é imersa no banho recebendo assim ondas de ultrassom, porém com menor presença de cavitação devido a interface entre a água e o recipiente de vidro. Uma

desvantagem do uso do banho de ultrassom é o fato do campo ultrassônico formado não ser uniforme, contudo esse método é popular pelo baixo custo envolvido e a confiabilidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos itens 4.1 e 4.2 abaixo serão descritos os reagentes, equipamentos e metodologias que foram adotados nesse trabalho.

4.1 MATERIAIS

Neste item serão abordados os reagentes básicos utilizados e os diferentes catalisadores a serem analisados.

4.1.1 Reagentes básicos

A tabela 5 mostra os reagentes básicos utilizados na reação de acetilação estudada. A terebentina e o ácido acético são as matérias primas do processo. O *n*-hexadecano funciona como um padrão interno da reação. Para interromper as reações em intervalos pré-estipulados, utilizou-se bicarbonato de sódio como neutralizador dos ácidos. O acetato de etila foi utilizado para separar as fases do meio reacional.

Tabela 5 – Reagentes básicos utilizados

Reagente	Descrição	Origem	Pureza
Terebentina	Reagente	Socer RB	99,5
Ácido acético	Reagente	Neon	≥ 99,8
<i>n</i> -hexadecano	Padrão interno	Sigma- aldrich	≥ 99%
Acetato de etila	Extração líquido-líquido	Neon	≥ 99,5%
Bicarbonato de sódio	Neutralizante	Neon	≥ 99%

Fonte: Autor

4.1.2 Catalisador

Inicialmente, testou-se diferentes tipos de catalisadores ácidos listados na tabela 6 abaixo:

Tabela 6 – Catalisadores analisados

Ácido	Origem	Pureza
Nítrico	Ensure	65%
Sulfúrico	Neon	95% - 98%
Fluorantimônio	Sigma- aldrich	100%
Fluorantimônio hexahidratado	Sigma- aldrich	100%
Trifluoroacético	Sigma- aldrich	≥ 99%
Cloroacético	Sigma- aldrich	≥ 99%
Metanossulfônico	Sigma- aldrich	≥ 99%
P-Toluenossulfônico	Sigma- aldrich	≥ 98,5%

Fonte: Autor

4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados estão listados a seguir:

- a) Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/MS) da empresa Shimadzu®, modelo GCMS-QP2010 Ultra;
- b) Banho de ultrassom modelo Ultracleaner-1600A da marca UNIQUE.

4.2 METODOLOGIA

A análise foi dividida em dois momentos, inicialmente estudou-se diversos catalisadores a fim de determinar o que melhor se adequava ao estudo proposto, e na sequência analisou-se as condições ideais para a utilização desse ácido, como exposto nos itens a seguir.

4.2.1 Análise da performance do catalisador

Na parte inicial do projeto o ácido acético passa por uma destilação simples a fim de garantir maior pureza e reduzir a umidade. O ácido acético foi adicionado em um balão de fundo redondo acoplado a uma chapa de aquecimento e um condensador. Inicialmente retirou-se a água do sistema devido a maior volatilidade e em um segundo momento coletou-se o ácido acético anidro, deixando as possíveis impurezas no corpo de fundo.

Para a preparação do meio reacional adicionou-se 1 g de terebentina e aproximadamente 4 gotas de *n*-hexadecano em um balão de 25 mL de fundo redondo com duas bocas. Retirou-se, com o auxílio de uma pipeta, cerca de 4 gotas da mistura. Esta alíquota foi transferida para um frasco âmbar com tampa do tipo septo de 1,5 ml. Após a adição o restante do frasco foi preenchido com acetato de etila e analisado no CG/MS. Essa alíquota corresponde ao início da reação.

Em seguida adicionou-se no meio reacional, com uma seringa, 3,5 mL de ácido acético e um dos catalisadores da tabela 2, seguindo a proporção de 50 mol%. Com o intuito de reduzir a umidade do ar presente no interior do balão, o sistema foi acoplado no fluxo de nitrogênio e então colocado no banho ultrassônico, como mostra a figura 10. Os esforços para reduzir a umidade na reação se fazem necessários uma vez que, como visto anteriormente, a presença de água propicia a hidratação dos pinenos gerando o álcool, que nesse caso não é um produto de interesse.

Em intervalos de tempo pré-estabelecidos foram retiradas, com uma pipeta, cerca de 4 gotas do meio reacional. Essa amostra foi transferida para um tubo de ensaio contendo cerca de 3 ml da solução de $\text{NaHCO}_3(\text{sat.})$, a fim de neutralizar o ácido ainda

presente. Na sequência adicionou-se no tubo de ensaio cerca de 3 ml de acetato de etila para garantir a separação das fases orgânica e aquosa. Após a adição e agitação manual ocorreu a separação de fases, e com uma pipeta retirou-se 1,5 ml da fração orgânica da mistura que foi transferida para o frasco âmbar com tampa do tipo septo e analisada no CG/MS. Dessa forma pôde-se analisar a evolução das reações ao longo do tempo.

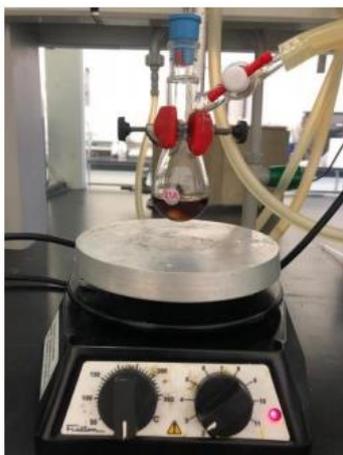
Figura 10 – Reações no banho ultrassônico



Fonte: Autor

A fim de analisar a efetividade do uso de ondas sonoras, o banho ultrassônico foi substituído por agitação magnética, possibilitando a comparação dos resultados de seletividade e conversão para cada uma das técnicas aplicadas. Nesse caso adicionou-se a barra magnética ao balão que por sua vez foi colocado sobre a chapa magnética promovendo assim a agitação, como é possível observar na figura 11.

Figura 11- Sistema de agitação mecânica



Fonte: Autor

4.2.2 Condição ideal

Nessa segunda parte do projeto utilizou-se o ácido Fluorantimônio como catalisador em diversas reações com o objetivo de determinar uma condição otimizada para o processo, tanto em relação à quantidade de catalisador quanto em relação à diluição, ou seja, quantidade de solvente. Os testes foram feitos utilizando tanto o banho de ultrassom quanto a agitação magnética à temperatura ambiente e com aquecimento.

Inicialmente, preparou-se uma solução do ácido Fluorantimônio com ácido acético. O preparo dessa solução é necessário uma vez que as quantidades de ácido Fluorantimônio utilizadas são muito pequenas (7 a 100 mg) dificultando assim a medida de volume ou pesagem do mesmo. Para o preparo da solução pesou-se em um balão de 25 mL cerca de 100 mg do ácido Fluorantimônio e com o auxílio de uma seringa adicionou-se 10 mL de ácido acético, fechou-se o balão e o sistema de fluxo de nitrogênio foi acoplado a ele. É importante ressaltar a necessidade do uso de equipamento de segurança e do manuseio da solução na capela por se tratar de um superácido.

O preparo do meio reacional e a retirada das amostras aconteceu da mesma forma exposta no item anterior, porém variou-se a quantidade de catalisador e solvente segundo as condições pré-estabelecidas para análise, como será exposto nas tabelas e gráficos do item 5.2 desse trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os itens a seguir promovem uma discussão acerca dos resultados alcançados nas diferentes condições testadas.

5.1 ANÁLISE DA PERFORMANCE DO CATALISADOR

Iniciou-se o estudo buscando determinar o catalisador mais adequado para a reação entre o ácido acético e a terebentina. Utilizou-se uma condição padrão, na qual 1 g de terebentina (7,35 mmol) foi dissolvida em 3,5 mL de ácido acético, promovendo uma concentração de 2 mol/L no meio reacional. A carga do catalisador foi de 50 mol% e o sistema foi mantido sob uma atmosfera de gás nitrogênio e imerso no banho de ultrassom por 30 minutos, à temperatura ambiente (MURAKAMI, 2020). Os testes foram feitos no mínimo em duplicata. A tabela 7 mostra os resultados da análise via CG/MS, exibindo os índices médios de conversão da reação e de seletividade em relação ao produto em análise: o acetato de α -terpenila. Os demais produtos formados foram agrupados como “outros”.

O *n*-hexadecano, que foi adicionado inicialmente no meio reacional, não participa da reação, sendo necessário apenas para possibilitar o cálculo de conversão. A conversão foi calculada a partir da proporção das áreas determinadas via CG/MS entre os pinenos (α e β) e o *n*-hexadecano no início da reação (índice zero) e no tempo estipulado (índice *t*) segundo a equação a seguir. Os cromatogramas dos produtos reacionais gerados estão expostos no apêndice A.

$$\text{Conversão} = 1 - \left[\frac{\left(\frac{\text{Área } \alpha \text{ pineno}_t + \text{Área } \beta \text{ pineno}_t}{\text{Área } n \text{ hexadecano}_t} \right)}{\left(\frac{\text{Área } \alpha \text{ pineno}_0 + \text{Área } \beta \text{ pineno}_0}{\text{Área } n \text{ hexadecano}_0} \right)} \right]$$

Já a seletividade é calculada pela proporção entre a área do produto em análise e a área total dos produtos formados em um certo tempo, como demonstra a equação a seguir:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Área acetato de } \alpha \text{ terpenila}_t}{\text{Área total dos produtos formados}_t}$$

Na tabela 7 vê-se que as reações que fazem uso dos ácidos nítrico (Entrada 1, tabela 7), sulfúrico (Entrada 2, tabela 7) e fluorantimônio (Entrada 3, tabela 7) apresentaram conversão total da matéria prima após 30 minutos de reação. O uso do ácido fluorantimônio proporcionou uma seletividade de 25% em relação ao acetato de α -terpenila, sendo esse o maior índice de seletividade entre os três ácidos que

proporcionaram conversão total. A reação com ácido nítrico apresenta uma seletividade de 15% enquanto na reação com ácido sulfúrico não há formação do acetato de α -terpenila, neste caso a maior parte dos produtos formados foram poliméricos. O ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA) (Entrada 4, tabela 7) e o ácido metilssulfônico (MSA) (Entrada 5, tabela 7) apresentam valores significativos de seletividade, porém houve apenas a conversão parcial da matéria prima, sendo os índices respectivamente 81% e 63%. A reação utilizando ácido monocloroacético (CAA) (Entrada 6, tabela 7) não formou o produto de interesse e com o uso do ácido trifluoroacético (TFAA) (Entrada 7, tabela 7) tanto a conversão quanto a seletividade foram baixas, respectivamente 15 e 7%.

Tabela 7 - Variação de catalisadores ácidos^a

Entada	Catalisador	Conversão ^b (%)	Seletividade (%) ^b	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	HNO ₃ (60%)	100	15	85
2	H ₂ SO ₄ conc.	100	0	100
3	HSbF ₆ .6H ₂ O	100	25	75
4	PTSA	81	21	79
5	MSA	63	30	70
6	CAA	90	0	100
7	TFAA	15	7	93

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); Catalisador ácido (3,675 mmol; 50 mol%); 30 minutos de sonificação. ^b Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

Visto que o ácido fluorantimônio apresentou o melhor resultado associado de conversão e seletividade, e que com 30 min de reação a conversão já era total, a tabela 8 mostra uma visão mais detalhada, a partir da análise das amostras retiradas com 10 min de reação.

Após 10 minutos de reação sob efeito das ondas sonoras toda a matéria prima já havia sido convertida e a seletividade em relação ao acetado de α -terpenila foi de 35% (Entrada 1, Tabela 8), superando assim o índice alcançado no fim dos 30 min que foi de 25% (Entrada 3, Tabela 7). Esse comportamento demonstra uma tendência de isomerização e formação de subprodutos com o decorrer do tempo reacional. A fim de analisar a eficiência do uso das ondas sonoras decidiu-se testar a reação em duas

condições: imersa no banho de ultrassom e sob agitação magnética. Para essas análises utilizou-se o ácido fluorantimônio puro e hidratado.

Observou-se que para os três testes realizados a seletividade e a conversão obtiveram valores similares. O ácido fluorantimônio puro sob agitação magnética (entrada 3, tabela 8) apresentou conversão de 100% e seletividade ligeiramente superior aos demais, 39%.

Tabela 8 - Variação da pureza dos catalisadores ácidos e condições de reação^a

Entrada	Catalisador	Condição	Conversão ^b (%)	Seletividade (%) ^b	
				acetato de α -terpenila	Outros
1	HSbF ₆ .6H ₂ O	Ultrassom	100	35	65
2	HSbF ₆ .6H ₂ O	Agitação magnética	98	37	63
3	HSbF ₆ Puro	Agitação magnética	100	39	61

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); Catalisador ácido (3,675 mmol; 50 mol%); 10 minutos de reação. ^b Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

5.2 CONDIÇÃO IDEAL

Nos tópicos a seguir serão discutidas as condições ideais em relação à carga de HSbF₆, à concentração do meio e à temperatura para a reação estudada.

5.2.1 Quantidade de catalisador

Uma vez que o ácido Fluorantimônio puro, apresentou melhor atividade catalítica nos testes anteriores, novas reações foram feitas variando-se a quantidade de solvente e de catalisador no meio reacional com o objetivo de encontrar a condição ideal para o sistema. A tabela 9 indica as médias de conversão e seletividade alcançadas após 10 min de reação, variando a quantidade de catalisador adicionada na mistura reacional. Com a redução da quantidade de catalisador para 10 mol% e 5 mol% (respectivamente, entrada 2 e 3, tabela 9) nota-se uma pequena redução nos resultados de conversão, que assumem, respectivamente, os valores de 96 e 95% enquanto a seletividade em relação ao acetato de α -terpenila aumenta (sendo 51% na entrada 2 e 50% na entrada 3). Ao diminuir ainda

mais a quantidade de catalisador adicionado percebe-se um comportamento similar. Utilizando 1 mol% e 0,5 mol% de catalisador têm-se conversões de 85 e 86% respectivamente, enquanto a seletividade aumenta para 53% (entrada 4, tabela 9) e 61% (entrada 5, tabela 9).

Tabela 9 - Variação da carga de catalisador em reações de 10 minutos.^a

Entada	Carga de HSbF ₆ (mol%)	Conversão ^b (%)	Seletividade (%) ^b	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	50	100	39	61
2	10	96	51	49
3	5	95	50	50
4	1	85	53	47
5	0,5	86	61	39

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); 10 minutos de reação. ^b Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

O resultado de seletividade para a reação com carga de 0,5 mol% de catalisador foi o mais alto alcançado até o presente momento. Isso acontece, provavelmente, porque com a menor quantidade de catalisador também há menos reações secundárias que geram produtos de não interesse nesse caso. Contudo, a conversão sofreu uma queda significativa e na tentativa de aumentar esse índice repetiu-se os testes com a carga de 0,5 mol% de catalisador, mas dessa vez a reação ocorreu por 40 min. A entrada 1 da tabela 10 mostra que aumentando o tempo reacional a conversão também aumentou alcançando o índice de 98%, enquanto a seletividade foi de 42%, ou seja, com a carga de 0,5 mol% de catalisador e 40 min de reação alcança-se resultados similares aos vistos com a carga de 50 mol% de catalisador e 10 min de reação.

Testou-se também uma carga ainda menor de catalisador: 0,2 mol% (entrada 2, tabela 10), e apesar da alta seletividade (60%), e mesmo com 40 min de reação a conversão foi de 84%.

Sendo assim optou-se por analisar a variação da diluição da reação, para as duas condições de carga de catalisador que apresentaram melhor comportamento, ou seja, 0,5 e 0,2 mol%, ambas conduzidas à temperatura ambiente.

Tabela 10 - Variação da carga de catalisador em reações de 40 minutos^a

Entada	Carga de HSbF ₆ (mol%)	Conversão ^b (%)	Seletividade (%) ^b	
			Acetato de α -terpenila	Outros
1	0,5	98	42	58
2	0,2	84	60	40

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); 40 minutos de reação. ^b Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

5.2.2 Quantidade de solvente

Os testes feitos até então faziam uso de 3,5 mL de ácido acético, ou seja, trata-se de um meio reacional com a diluição de 2 mol/L. A fim de estudar a influência da quantidade de solvente repetiu-se os ensaios com cargas de 0,5 e 0,2 mol% de catalisador, porém diluindo as misturas a partir da adição de uma maior quantidade de ácido acético. Os resultados estão expostos no gráfico da figura 12 abaixo. As linhas pretas correspondem à carga de 0,5 mol% de catalisador e as coloridas à carga de 0,2 mol%. As linhas preenchidas indicam a conversão enquanto as tracejadas indicam a seletividade. Entre parênteses tem-se o desvio padrão para cada ponto.

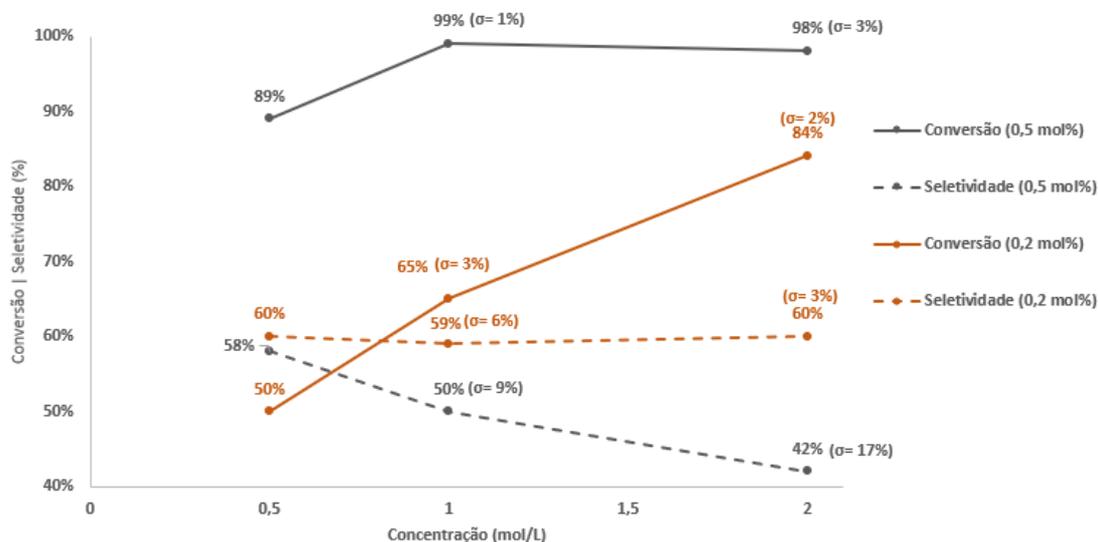
Como pode-se ver na figura 12 para a carga de 0,5 mol% de catalisador (linhas pretas) e diluindo a reação até 1,0 mol/L há uma constância no valor da conversão (99%) e um aumento na seletividade em relação ao acetato de α -terpenila (50%). Uma nova diluição de 0,5 mol/L foi feita e com isso a conversão sofreu uma queda de 10 pontos percentuais (89%) enquanto a seletividade aumentou novamente (58%). Já para a carga de 0,2 mol% de catalisador (linhas coloridas), com a diluição até 1,0 mol/L vê-se uma queda brusca na conversão (65%) enquanto a seletividade permanece praticamente constante (59%). O mesmo acontece para a diluição de 0,5 mol/L, na qual a conversão foi de 50% e a seletividade de 60%.

O aumento da seletividade associado a diluição da solução para a carga de 0,5 mol% de catalisador pode ser justificado pela diminuição da possibilidade de contato entre o catalisador e o acetato de α -terpenila, evitando assim reações secundárias.

Já que com o aumento do tempo reacional obteve-se melhores resultados para as reações contendo 0,2 e 0,5 mol% de catalisador optou-se então por analisar essas reações ao longo do tempo e assim entender o seus perfis. Para a carga de 0,2 mol% de catalisador observa-se, na figura 12, os melhores resultados com a diluição de 2 mol/L. Já para carga

de 0,5 mol% de catalisador observa-se resultados mais satisfatórios com a diluição de 1 mol/L.

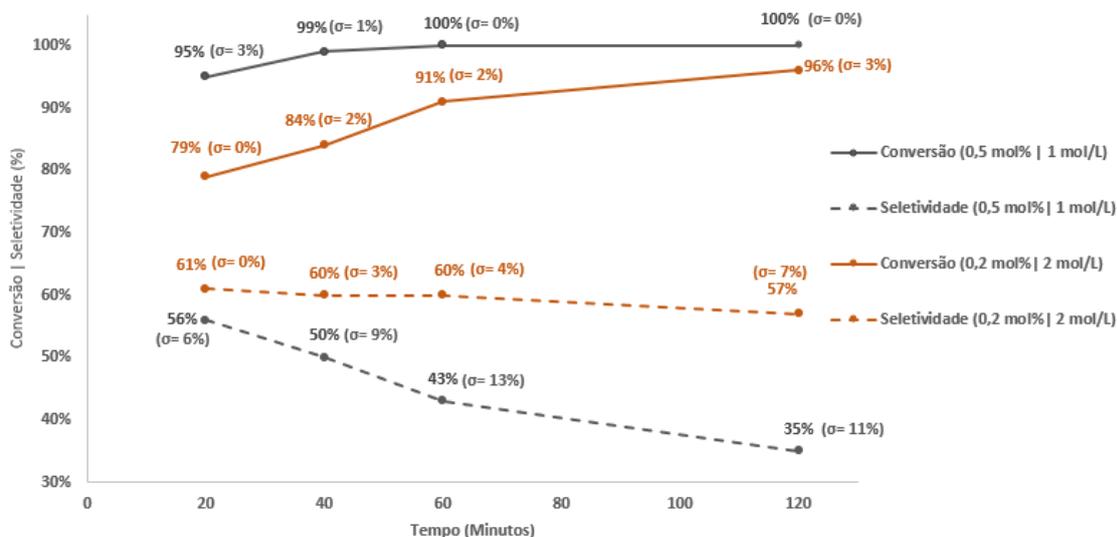
Figura 12 - Média de resultados de conversão e seletividade coletados em 40 minutos de reação^a



^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); 40 minutos de reação. Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

A figura 13 abaixo mostra os resultados médios de conversão e seletividade, nessas condições, ao longo do tempo, bem como os desvios padrões associados. Na figura 13 as linhas pretas correspondem à carga de 0,5 mol% de catalisador e as coloridas à carga de 0,2 mol%, sendo que as linhas preenchidas indicam a conversão enquanto as tracejadas indicam a seletividade.

No gráfico é possível observar o comportamento similar entre as duas condições. Com o passar do tempo observa-se o avanço da conversão, sendo que para a carga de 0,5 mol% e diluição de 1 mol/L a conversão já é total em uma hora de reação enquanto para a carga de 0,2 mol% e diluição de 2 mol/L a conversão atinge 96% após 2h. A seletividade apresenta um comportamento de queda ao longo do tempo para ambos os casos, devido as reações secundárias que podem ocorrer com o produto formado contido no meio reacional ainda na presença do catalisador.

Figura 13 - Média de resultados de conversão e seletividade ao longo do tempo^a

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

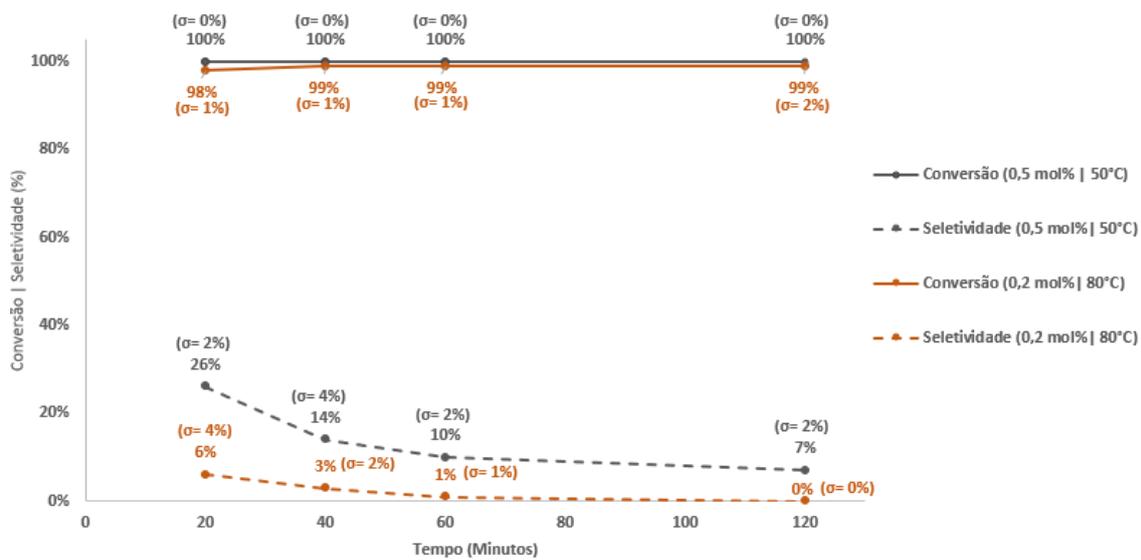
5.2.3 Temperatura

Para analisar a influência da temperatura estudou-se dois cenários de aquecimento, baseando-se na literatura, e os resultados estão expostos na figura 14 a seguir. No primeiro cenário foi usada uma carga de 0,5 mol% do HSbF₆, como catalisador e uma concentração de 1 mol/L. O meio reacional foi colocado em um banho de óleo de silicone cuja temperatura foi mantida em 50°C ao longo do processo. Esse cenário é representado na figura 14 pelas linhas pretas. Nota-se a conversão total já nos primeiros 20 minutos de reação, ponto no qual a seletividade em relação ao acetato de α -terpenila é máxima, assumindo o valor de 26%. Com o passar do tempo reacional a seletividade tende a cair sendo apenas 7% após 2h de reação.

No segundo cenário utilizou-se 0,2 mol% do HSbF₆, a mesma concentração de 1 mol/L e o banho de óleo foi mantido em 80°C. Em 20 minutos de reação a conversão média foi de 98% e a seletividade em relação ao acetato de α -terpenila de apenas 6% com tendência de queda ao longo do tempo, sendo que ao final de duas horas não há o produto de interesse no meio reacional.

Analisando especificamente o ponto de 40 minutos e comparando com os resultados apresentados na figura 12 exposta anteriormente, entende-se que o aquecimento não foi vantajoso para a reação já que os resultados de seletividade à temperatura ambiente superam ambos os cenários de aquecimento.

Figura 14 - Média de resultados de conversão e seletividade ao longo do tempo para reações sob aquecimento^a



^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7,35 mL; concentração de 1 mol/L); Determinado via CG-MS, média de pelo menos dois experimentos.

6 CONCLUSÕES

Nesse estudo foram avaliadas diversas condições para a síntese direta do acetato de α -terpenila. Inicialmente utilizou-se diversos catalisadores, na proporção de 50 mol% e as reações ocorreram no banho de ultrassom. O ácido fluorantimônio hidratado apresentou os melhores resultados em relação a conversão e seletividade do produto de interesse. Na sequência analisou-se a influência da pureza do ácido e o uso da agitação magnética como substituto ao banho de ultrassom. Pôde-se constatar que a reação que fazia uso do ácido fluorantimônio puro sob agitação magnética apresentou resultados superiores as demais condições. Sendo assim descartou-se o uso do banho de ultrassom, uma vez que industrialmente ocasionaria aumento de custos sem gerar ganhos de seletividade e conversão.

Para otimizar as condições da reação analisou-se a redução da carga de catalisador e diferentes cenários de diluição. Avaliou-se que duas condições específicas, ambas sob agitação magnética à temperatura ambiente, apresentaram melhores resultados com o tempo reacional de 40 minutos. O primeiro cenário diz respeito a uma carga de 0,5 mol% de catalisador e uma diluição de 1 mol/L, no qual a conversão foi de 99% e a seletividade de 50% para o acetato de α -terpenila. Já no segundo cenário utilizou-se 0,2 mol% de catalisador e diluição de 2 mol/L, gerando uma conversão de 84% e seletividade de 60%. Para os dois cenários expostos estudou-se o comportamento da reação ao longo do tempo e para isso foram retiradas amostras em 20, 40, 60 e 120 min. Ambas as reações apresentaram comportamentos semelhantes, a conversão aumenta com o passar do tempo e a seletividade tende a diminuir, isso se explica pela existência de reações secundárias que ocorrem com o produto formado ainda na presença do catalisador. Para o cenário de 0,5 mol% de catalisador e diluição de 1 mol/L, o resultado exposto anteriormente no tempo reacional de 40 min é o mais otimizado, uma vez que a conversão é quase completa e a seletividade demonstra uma tendência de queda abrupta com o passar do tempo. Já para o cenário de 0,2 mol% de catalisador e diluição de 2 mol/L é vantajoso um maior tempo reacional. Com 2 horas de reação, a conversão é de 96% e a seletividade atinge 57%.

Com base na literatura, estudou-se o efeito da temperatura também em duas condições de aquecimento ao longo do tempo. Para uma carga de 0,5 mol% de catalisador e uma diluição de 1 mol/L à 50 °C tem-se em 40 minutos a conversão completa da matéria prima e uma seletividade de 14%. O resultado de seletividade é inferior ao que foi alcançado com as mesmas condições à temperatura ambiente (50%). A segunda condição

testada com carga de 2 mol% de catalisador e diluição de 1 mol/L à 80°C também não se mostra vantajosa já que a conversão máxima alcançada em relação ao produto de interesse foi de 6%. Sendo assim o aquecimento se mostrou desnecessário bem como o uso do banho de ultrassom citado anteriormente.

Com esse trabalho pôde-se aperfeiçoar as condições para a síntese do acetato de α -terpenila a partir da terebentina catalisada por um superácido. As condições otimizadas alcançadas fazem uso de quantidades mínimas do ácido fluorantimônio com baixo tempo reacional, descartam o uso do banho de ultrassom e de aquecimento, e apresentam resultados interessantes tendo assim alta aplicabilidade industrial.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. V. de; SHIMIZU, J. Y.; SOUSA, V. A. de. Goma resina: um mercado em franca expansão. **Campo & Negócios**, Florestas, p. 36-37, 2018.
- ASSUMPCÃO, R. M. V; JORDÃO, M. C. S. Qualidade da resina de coníferas. **Silvicultura**, São Paulo, v. 8, n. 33, p.14-22, 1983.
- BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-Som (I): Influência do Ultra-Som na Química. **Química Nova**, v. 15, n. 4, p.302-316, jun. 1992.
- BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. Common Fragrance and Flavor Materials. 2° ed. VCH Publishers, 1990
- BRITO, J. O. et al. **Resinagem e qualidade de resinas de pinheiros tropicais: I.** comparações entre espécies e época de resinagem. Circular Técnica IPEF, Piracicaba, n. 35, p. 1-20, 1978.
- BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4° ed. v. 1. Pearson Prentice Hall, 2006.
- CELLA, R.; STEFANI, H.A. Ultrasound in heterocyclic chemistry: **Tetrahedron**, v. 65, p.2619, 2008.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 6, p.2411-2502, jun. 2007.
- DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica, **Revista Virtual de Química**, v. 4, p. 840-871, 2012.
- GAINSFORD G.J.; HOSIE C.F.; WESTON R.J. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 269-277, 2001.

GOODWIN, T. J. **Scale-up Considerations in Sonochemistry**. In: MASON, T. J. *Sonochemistry: The Uses Of Ultrasound in Chemistry*. London: Cambridge, 1990b. Cap. 11, p.138-151.

GUO, H.F.; ZHU, Z.F.; YAN, P.; WU, Y.N.; LI, S.M.; WANG L.Y. **Petrochem. Technol.**, v. 36, p. 565-569. 2007.

HALL, N.F.; CONANT, J.B. A study of superacid solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 49, p. 3047, 1927.

HOMA, M. Considerações técnicas e potencialidade da produção de derivados e resinas de Pinus. **Silvicultura**, v. 8, n. 33, p.61-65, 1983.

KOLICHESKI, M. B. **Síntese do mirceno a partir da isomerização térmica do β -pineno**. 2006. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

KRONKA, F. J. do N.; BERTOLANI, F.; PONCE, R. H. Resinagem. **A cultura do Pinus no Brasil**. São Paulo: SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2005. cap. 5, p.70-81.

LI, L.; LIU, S.; SHI, Y.; YU, S.; C. XIE, QI C.; **Res. Chem. Intermed.**, v. 39, p. 2095-2105, 2013.

Li, S.M.; GUO, H.F.; WU, Y.N.; YAN, P.; LI, X.; WANG, L.Y.; ZHOU Q.B.; **Chin.J.Appl. Chem.** V. 26, p. 576-581, 2009.

LIU, S.; XIE, C.; YU, S.; LIU, F.; JI, K. **Catalysis Communication**, v. 9, p. 1634-1638, 2008.

LOOMIS, W. D.; CROTEAU, R. **Biochemistry of Terpenoids. Lipids: Structure and Function: The Biochemistry of Plants**. V. 4, p. 364-410., 2014.

MURAKAMI, V. T.; **Estudo do efeito de ultrassom em reações de hidratação de pinenos.** 2020. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, São Bernardo do Campo, 2020.

ROCHA, K. A. da S. **Utilização do heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ como catalisador em processos de valorização de compostos terpênicos.** 2008. 161 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química), Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SALVADOR, V. T. **Estudo de reações de hidratação de pinenos utilizando resinas iônicas.** 2019. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2019.

SELL, C. S. **A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry.** 1st ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003.

SETHI V. K. et al. **An improved process for the preparation of the terpineol esters.** IN n. 217138, 18 jul. 2000, 5 ago. 2005.

SILVESTRE, A. J. D.; GANDINI, A. **Terpenes: Major Sources, Properties and Applications.** In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2008. p. 17-38.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica.** 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

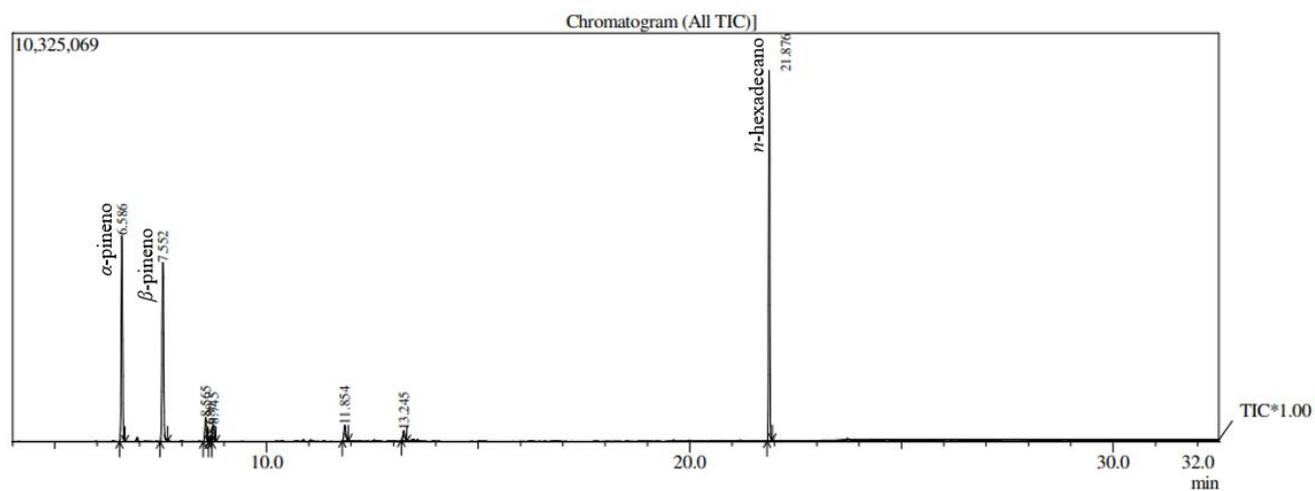
YADAV, M.K.; PATIL, M.V.; JASRA, R.V. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** v. 297, p. 101-109, 2009.

WIJAYATI, N.; KUSUMASTUTI, E.; ALIGHIRI, D.; ROHMAWATI, B.; LUSIANA, R.A. **Oriental Journal of chemistry,** v. 35, p. 399-403, 2019.

ZHANG, X. **Indian J. Organic Chemistry,** v. 10, p. 176-178, 2014.

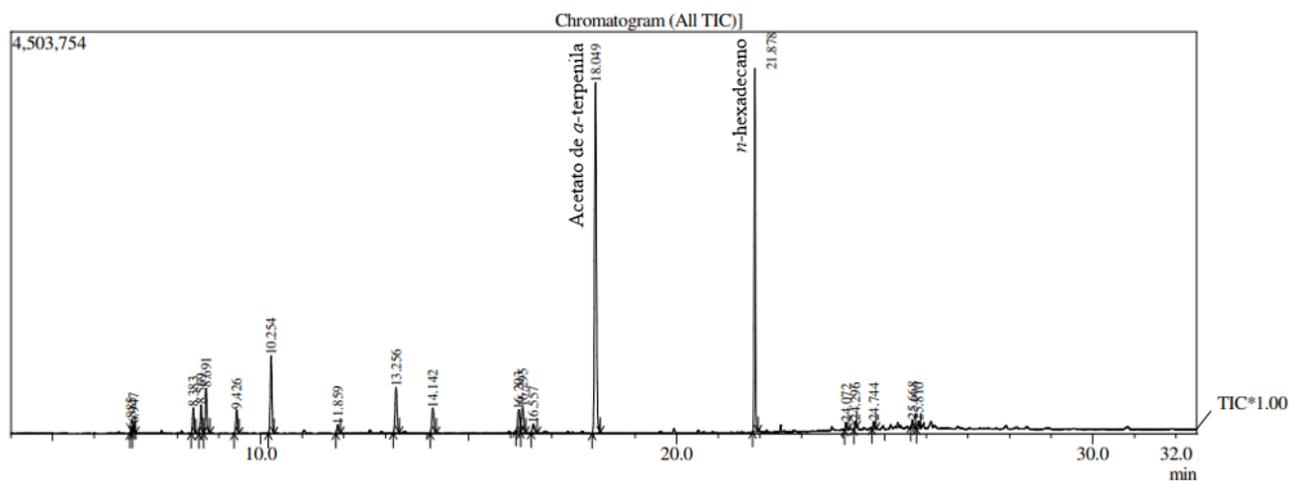
ZHAO, Q.R.; WU, C.H.; BI, Y.M., DU, X.; YANG, S.Y. **Chin. J. Synth. Chem.**, v. 14, p. 290-292, 2006.

**APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DO PRODUTO REACIONAL DA
ESTERIFICAÇÃO DA TEREBENTINA**

Figura 15 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

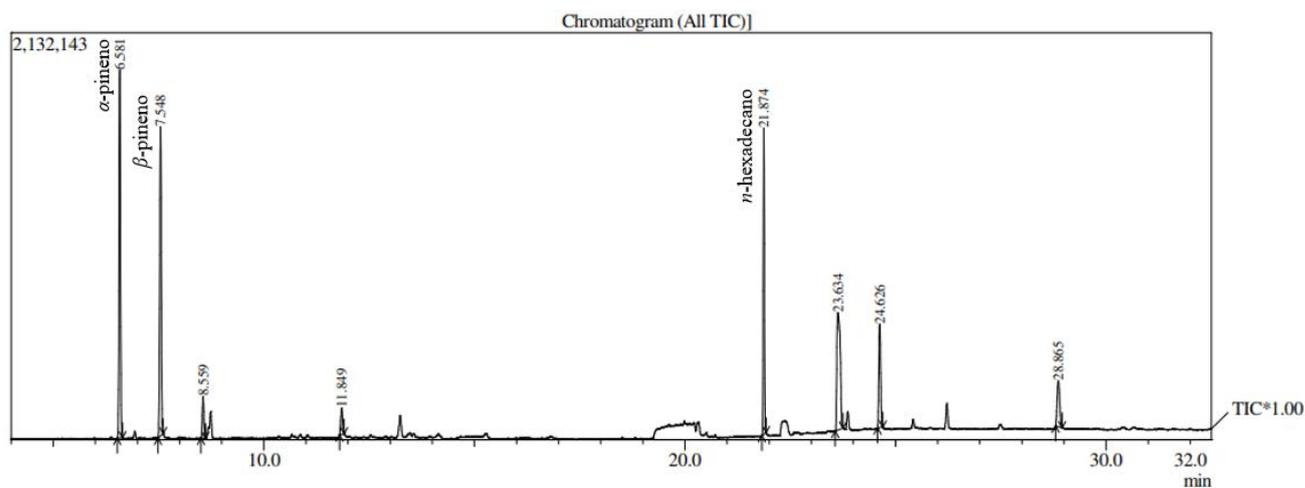
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Peak Report TIC						
				Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.586	6.525	6.655	12259512	26.76	5186225	24.85	2.36		
2	7.552	7.485	7.660	11889007	25.96	4510279	21.61	2.64		
3	8.565	8.510	8.625	1556161	3.40	615841	2.95	2.53		
4	8.680	8.630	8.710	473401	1.03	154969	0.74	3.05		
5	8.745	8.710	8.805	1159535	2.53	429910	2.06	2.70	V	
6	11.854	11.795	11.935	1243980	2.72	386808	1.85	3.22		
7	13.245	13.190	13.315	843125	1.84	250227	1.20	3.37		
8	21.876	21.825	21.950	16381249	35.76	9338408	44.74	1.75		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); HSbF6 (0,5mol%).

Figura 16 - Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação^a

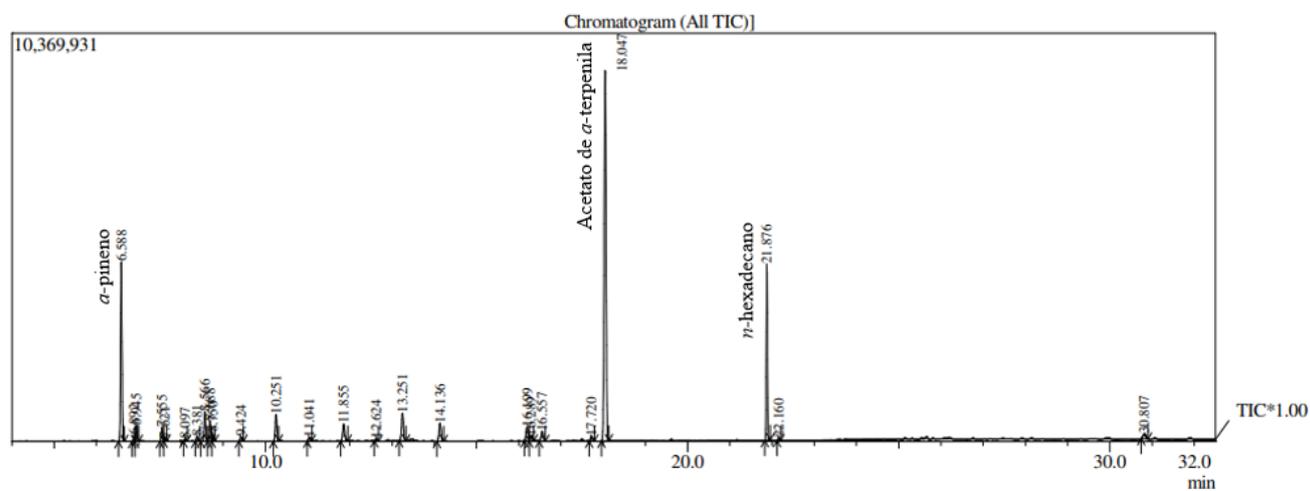
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.885	6.855	6.920	147726	0.46	51150	0.42	2.89		
2	6.947	6.920	6.995	239813	0.75	103276	0.84	2.32	V	
3	8.383	8.330	8.445	727638	2.29	286372	2.34	2.54		
4	8.569	8.515	8.630	801275	2.52	317400	2.59	2.52		
5	8.691	8.630	8.785	1372517	4.31	500149	4.09	2.74		
6	9.426	9.370	9.490	701823	2.21	265516	2.17	2.64		
7	10.254	10.185	10.325	2473721	7.77	861910	7.04	2.87		
8	11.859	11.805	11.920	291307	0.92	95374	0.78	3.05		
9	13.256	13.185	13.330	1647845	5.18	507616	4.15	3.25		
10	14.142	14.075	14.220	972706	3.06	279919	2.29	3.47		
11	16.203	16.140	16.250	823566	2.59	237518	1.94	3.47		
12	16.295	16.250	16.370	961813	3.02	274808	2.25	3.50	V	
13	16.557	16.500	16.650	359067	1.13	93136	0.76	3.86		
14	18.049	17.965	18.170	12250600	38.50	3907702	31.94	3.13		
15	21.878	21.825	21.955	7113199	22.36	4048708	33.09	1.76		
16	24.072	24.035	24.130	168623	0.53	83111	0.68	2.03		
17	24.296	24.260	24.330	155360	0.49	79870	0.65	1.95		
18	24.744	24.695	24.795	190919	0.60	77975	0.64	2.45		
19	25.668	25.625	25.730	199591	0.63	79864	0.65	2.50		
20	25.810	25.765	25.860	217395	0.68	83383	0.68	2.61		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); HSbF6 (0,5mol%).

Figura 17 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

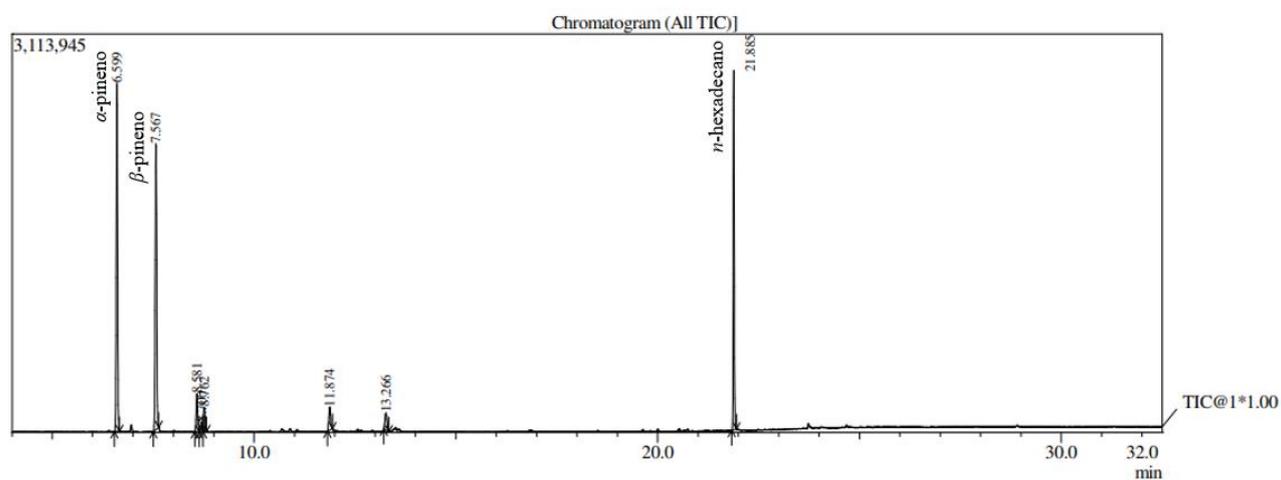
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.581	6.520	6.645	4453069	24.44	1911667	27.90	2.33		
2	7.548	7.485	7.610	4110494	22.56	1605660	23.44	2.56		
3	8.559	8.510	8.615	546775	3.00	217727	3.18	2.51		
4	11.849	11.800	11.910	410175	2.25	137687	2.01	2.98		
5	21.874	21.830	21.925	2721609	14.94	1589128	23.20	1.71		
6	23.634	23.570	23.755	3366365	18.48	610141	8.91	5.52		
7	24.626	24.570	24.695	1610400	8.84	539393	7.87	2.99		
8	28.865	28.800	28.955	1001789	5.50	239631	3.50	4.18		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); HSbF6 (0,2mol%).

Figura 18 - Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação^a

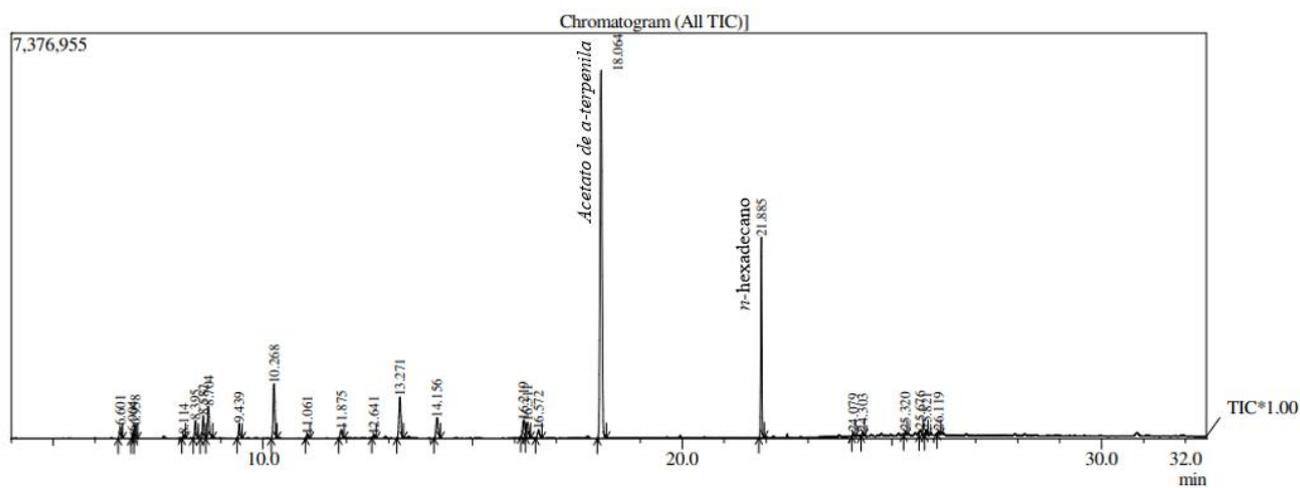
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.588	6.520	6.660	10780983	16.30	4551274	18.50	2.37		
2	6.892	6.845	6.910	340521	0.51	148675	0.60	2.29		
3	6.945	6.910	7.005	988528	1.49	398723	1.62	2.48	V	
4	7.555	7.500	7.595	928552	1.40	363475	1.48	2.55		
5	7.621	7.595	7.660	146741	0.22	68874	0.28	2.13	V	
6	8.097	8.065	8.145	119314	0.18	53155	0.22	2.24		
7	8.381	8.335	8.445	316067	0.48	116477	0.47	2.71		
8	8.566	8.470	8.630	1954554	2.96	756979	3.08	2.58		
9	8.688	8.630	8.730	1539678	2.33	520116	2.11	2.96		
10	8.750	8.730	8.805	446124	0.67	204319	0.83	2.18	V	
11	9.424	9.375	9.480	311969	0.47	119709	0.49	2.61		
12	10.251	10.185	10.320	1941609	2.94	680544	2.77	2.85		
13	11.041	10.995	11.100	240454	0.36	85188	0.35	2.82		
14	11.855	11.785	11.955	1439205	2.18	433061	1.76	3.32		
15	12.624	12.585	12.685	147057	0.22	51348	0.21	2.86		
16	13.251	13.175	13.335	2321725	3.51	703706	2.86	3.30		
17	14.136	14.065	14.220	1629962	2.46	465213	1.89	3.50		
18	16.199	16.130	16.250	1259734	1.90	358248	1.46	3.52		
19	16.289	16.250	16.355	427284	0.65	126109	0.51	3.39	V	
20	16.557	16.490	16.635	884996	1.34	247507	1.01	3.58		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); HSbF6 (0,2mol%).

Figura 19 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

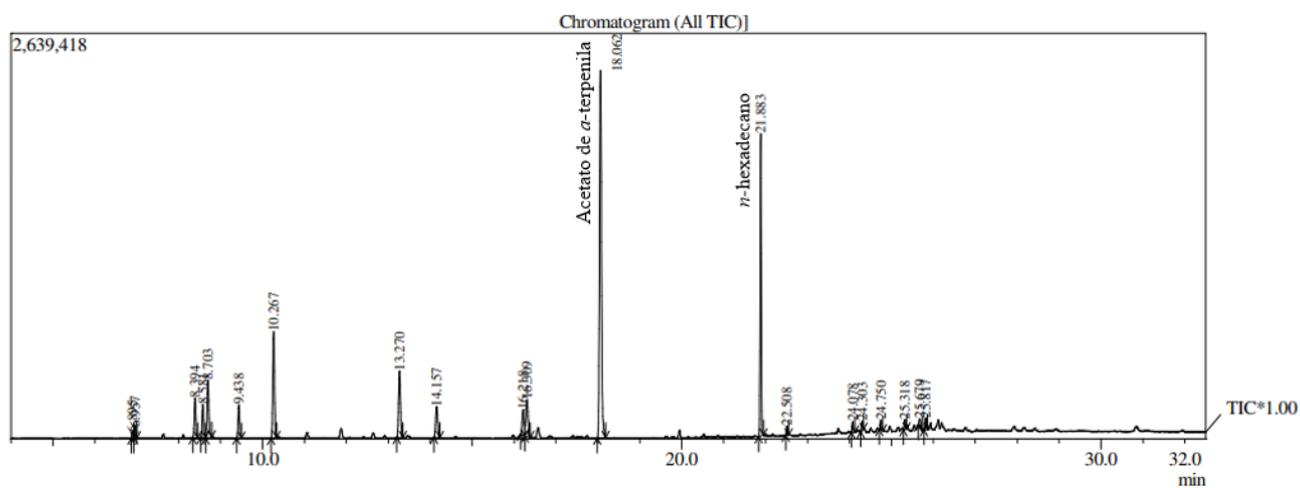
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.599	6.535	6.665	6286908	32.70	2708429	31.48	2.32		
2	7.567	7.500	7.635	5653006	29.40	2223882	25.85	2.54		
3	8.581	8.530	8.640	738356	3.84	293902	3.42	2.51		
4	8.700	8.640	8.730	231263	1.20	75595	0.88	3.06		
5	8.762	8.730	8.820	507312	2.64	190760	2.22	2.66	V	
6	11.874	11.815	11.940	571761	2.97	179516	2.09	3.19		
7	13.266	13.210	13.335	448771	2.33	133928	1.56	3.35		
8	21.885	21.835	21.950	4791080	24.92	2796851	32.51	1.71		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF6 (0,5mol%).

Figura 20 - Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação^a

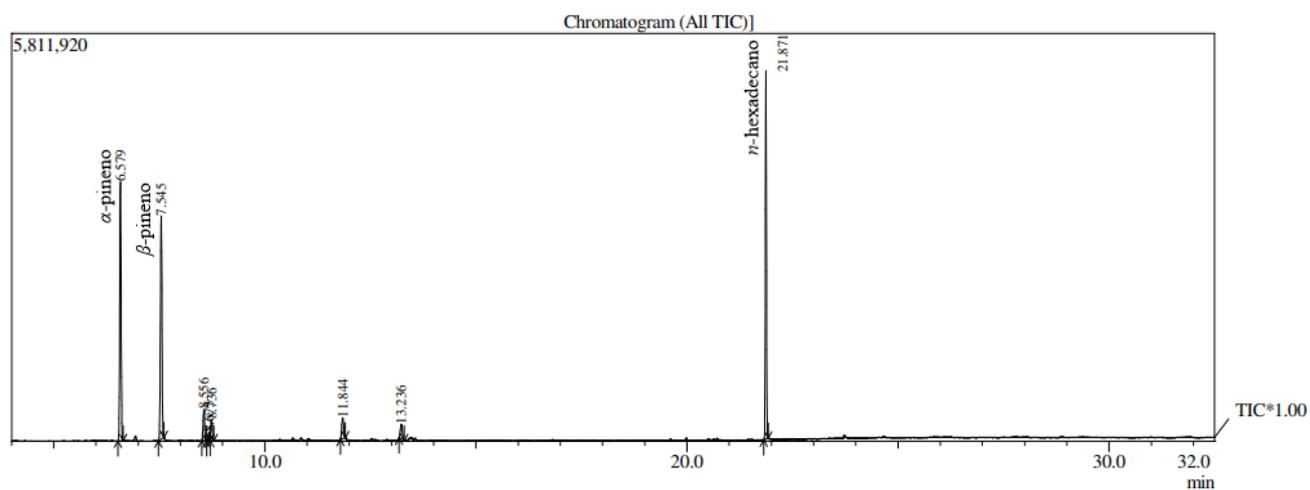
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.601	6.550	6.655	511177	1.16	219316	1.36	2.33		
2	6.904	6.860	6.925	253866	0.58	110759	0.69	2.29		
3	6.958	6.925	7.015	541224	1.23	220641	1.37	2.45	V	
4	8.114	8.070	8.165	146264	0.33	61742	0.38	2.37		
5	8.395	8.340	8.460	820490	1.86	320362	1.99	2.56		
6	8.582	8.510	8.640	1030304	2.34	407587	2.53	2.53		
7	8.704	8.640	8.810	1697536	3.86	575995	3.58	2.95		
8	9.439	9.380	9.505	727103	1.65	271995	1.69	2.67		
9	10.268	10.200	10.340	2790949	6.34	987146	6.13	2.83		
10	11.061	11.015	11.120	187038	0.43	64859	0.40	2.88		
11	11.875	11.810	11.945	522043	1.19	162704	1.01	3.21		
12	12.641	12.595	12.705	170816	0.39	56346	0.35	3.03		
13	13.271	13.195	13.355	2458902	5.59	747337	4.64	3.29		
14	14.156	14.085	14.235	1303815	2.96	373364	2.32	3.49		
15	16.219	16.150	16.265	1088815	2.47	308696	1.92	3.53		
16	16.311	16.265	16.385	965655	2.19	276248	1.72	3.50	V	
17	16.572	16.505	16.655	550586	1.25	149766	0.93	3.68		
18	18.064	17.975	18.190	20853362	47.39	6683322	41.50	3.12		
19	21.885	21.830	21.960	6315534	14.35	3640250	22.61	1.73		
20	24.079	24.045	24.130	138199	0.31	69940	0.43	1.98		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF6 (0,5mol%).

Figura 21 - Cromatograma do produto reacional com 120 minutos de reação^a

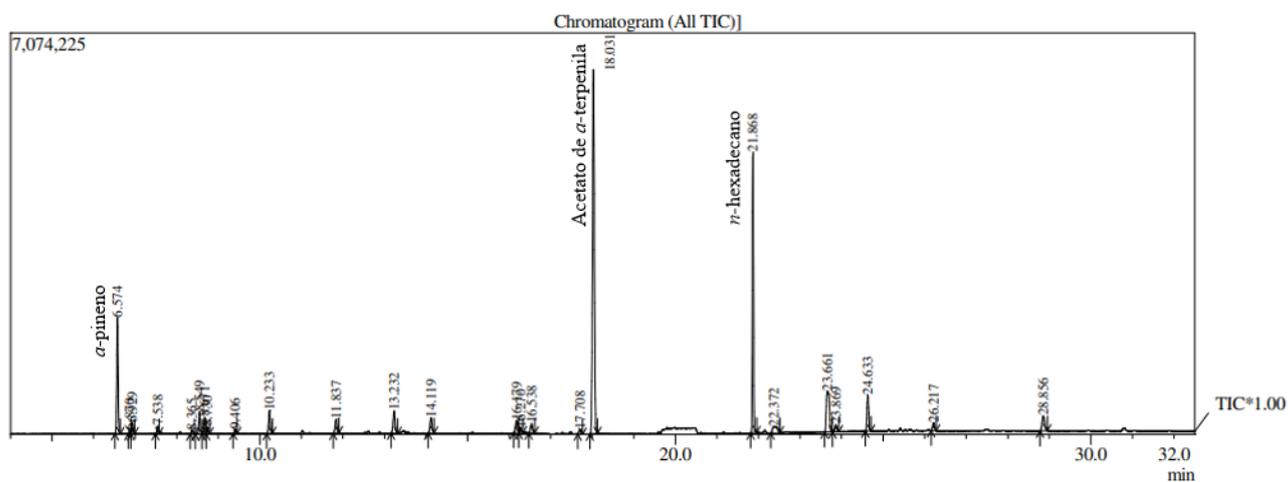
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.895	6.870	6.935	111939	0.55	36735	0.48	3.05		
2	6.957	6.935	7.005	149749	0.73	67442	0.88	2.22	V	
3	8.394	8.340	8.455	654602	3.20	260352	3.40	2.51		
4	8.581	8.530	8.640	534129	2.61	213784	2.79	2.50		
5	8.703	8.645	8.790	1030380	5.04	369715	4.83	2.79		
6	9.438	9.385	9.495	568215	2.78	214970	2.81	2.64		
7	10.267	10.200	10.335	1925762	9.42	686825	8.96	2.80		
8	13.270	13.205	13.345	1386590	6.78	431107	5.63	3.22		
9	14.157	14.095	14.230	691279	3.38	198918	2.60	3.48		
10	16.218	16.160	16.260	551342	2.70	165043	2.15	3.34		
11	16.309	16.260	16.385	835129	4.08	238659	3.11	3.50	V	
12	18.062	17.985	18.185	7604072	37.19	2377294	31.03	3.20		
13	21.883	21.835	21.950	3453772	16.89	1956821	25.54	1.76		
14	22.508	22.475	22.545	98066	0.48	59372	0.77	1.65		
15	24.078	24.045	24.130	138071	0.68	67922	0.89	2.03		
16	24.303	24.265	24.335	114539	0.56	58490	0.76	1.96		
17	24.750	24.710	24.795	145882	0.71	66261	0.86	2.20		
18	25.318	25.285	25.360	124032	0.61	61865	0.81	2.00		
19	25.679	25.640	25.745	144509	0.71	56580	0.74	2.55		
20	25.817	25.775	25.865	185262	0.91	73656	0.96	2.52		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF6 (0,5mol%).

Figura 22 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

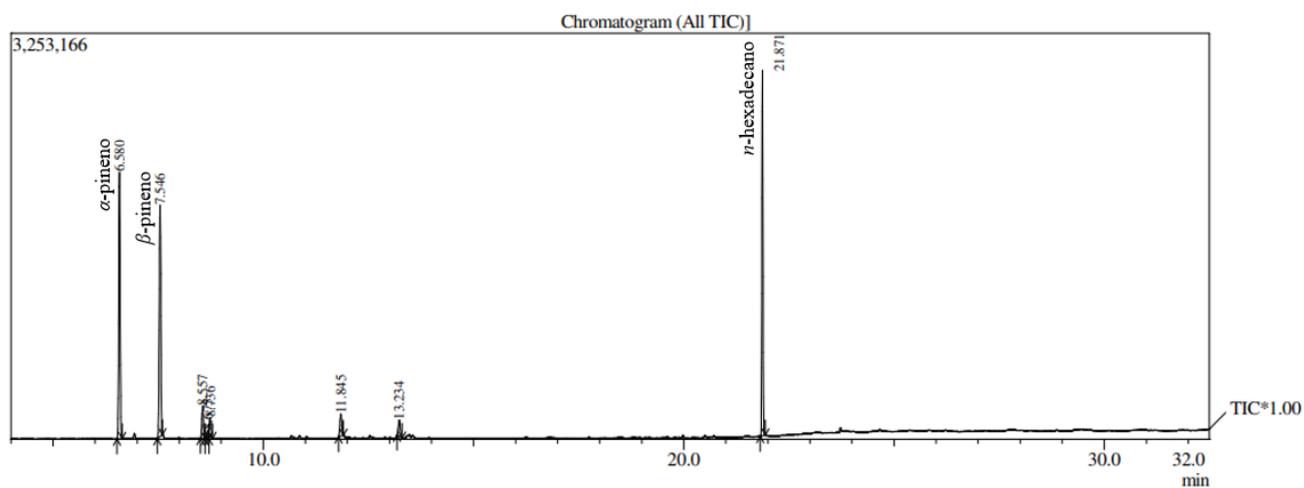
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.579	6.520	6.645	8571988	29.11	3684504	27.38	2.33		
2	7.545	7.480	7.610	8100070	27.51	3174559	23.59	2.55		
3	8.556	8.505	8.615	1117440	3.80	440532	3.27	2.54		
4	8.675	8.620	8.705	346063	1.18	113171	0.84	3.06		
5	8.736	8.705	8.790	769206	2.61	297538	2.21	2.59	V	
6	11.844	11.790	11.905	903610	3.07	296315	2.20	3.05		
7	13.236	13.180	13.300	718791	2.44	213616	1.59	3.36		
8	21.871	21.820	21.930	8914866	30.28	5237561	38.92	1.70		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF6 (0,2mol%).

Figura 23- Cromatograma do produto reacional com 40 minutos de reação^a

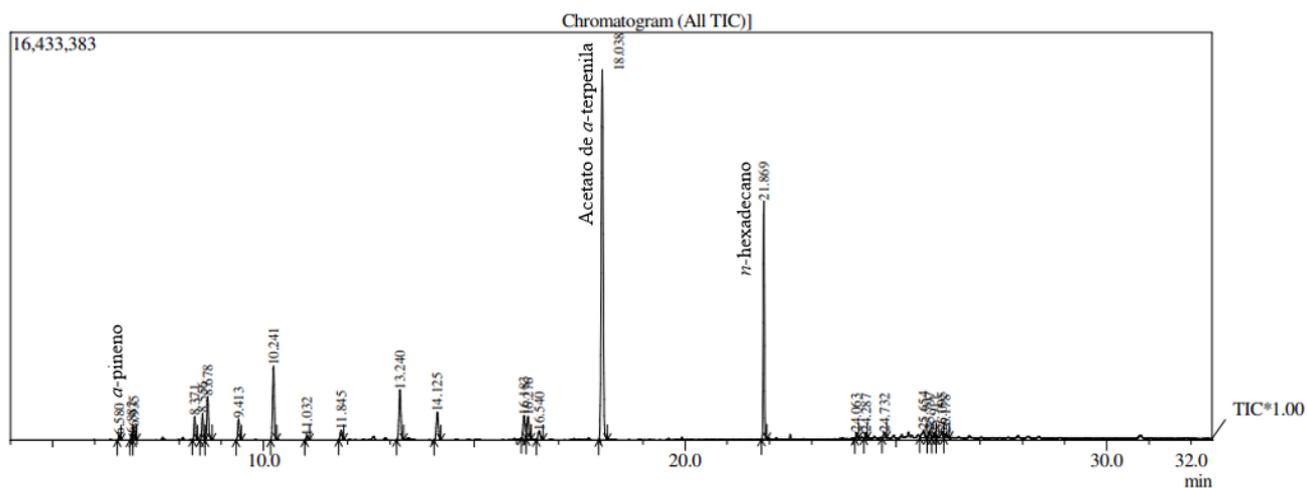
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.574	6.510	6.640	4774020	9.36	2040817	11.02	2.34		
2	6.870	6.835	6.895	158009	0.31	63673	0.34	2.48		
3	6.929	6.895	6.985	457923	0.90	189600	1.02	2.42	V	
4	7.538	7.485	7.580	338509	0.66	131038	0.71	2.58		
5	8.365	8.320	8.425	168620	0.33	63964	0.35	2.64		
6	8.549	8.445	8.610	1024227	2.01	395929	2.14	2.59		
7	8.671	8.610	8.710	837255	1.64	289487	1.56	2.89	V	
8	8.730	8.710	8.795	285832	0.56	117636	0.64	2.43	V	
9	9.406	9.360	9.455	179690	0.35	68701	0.37	2.62		
10	10.233	10.165	10.300	1139674	2.23	406754	2.20	2.80		
11	11.837	11.770	11.905	768278	1.51	242665	1.31	3.17		
12	13.232	13.155	13.320	1311688	2.57	393066	2.12	3.34		
13	14.119	14.050	14.195	915394	1.79	266426	1.44	3.44		
14	16.179	16.110	16.235	770848	1.51	213214	1.15	3.62		
15	16.270	16.235	16.335	247697	0.49	76997	0.42	3.22	V	
16	16.538	16.475	16.615	567776	1.11	163797	0.88	3.47		
17	17.708	17.650	17.770	255244	0.50	81714	0.44	3.12		
18	18.031	17.945	18.125	19843794	38.89	6397266	34.54	3.10		
19	21.868	21.815	21.955	8590294	16.84	4929107	26.61	1.74		
20	22.372	22.295	22.515	886864	1.74	113606	0.61	7.81		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF6 (0,2mol%).

Figura 24 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

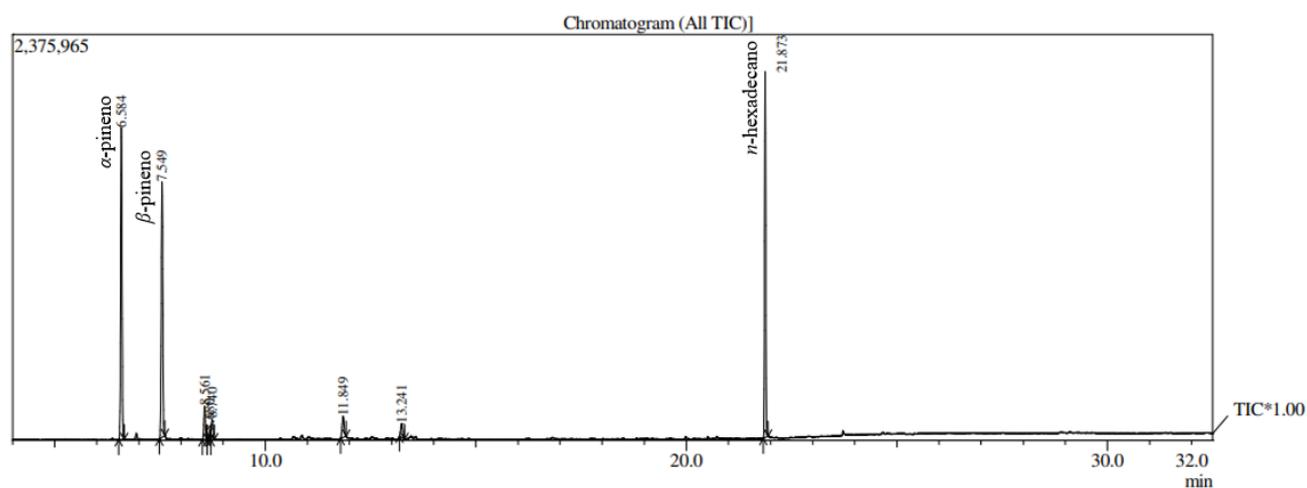
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.580	6.520	6.645	4956094	29.44	2124879	27.69	2.33		
2	7.546	7.480	7.605	4642029	27.57	1844993	24.04	2.52		
3	8.557	8.505	8.615	641270	3.81	255492	3.33	2.51		
4	8.675	8.615	8.705	193910	1.15	64106	0.84	3.02		
5	8.736	8.705	8.795	437445	2.60	162473	2.12	2.69	V	
6	11.845	11.790	11.910	544832	3.24	176382	2.30	3.09		
7	13.234	13.180	13.305	435070	2.58	131650	1.72	3.30		
8	21.871	21.820	21.940	4985988	29.61	2914786	37.98	1.71		
				16836638	100.00	7674761	100.00			

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); HSbF₆ (0,2mol%).

Figura 25 - Cromatograma do produto reacional com 120 minutos de reação^a

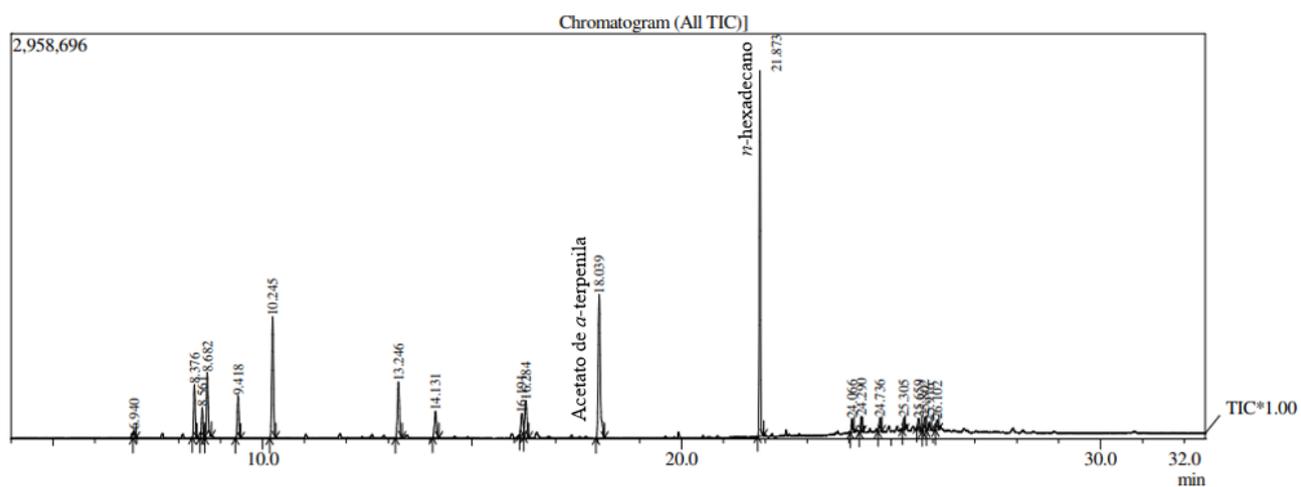
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Peak Report TIC				A/H	Mark	Name
				Area	Area%	Height	Height%			
1	6.580	6.535	6.630	479700	0.42	209724	0.51	2.29		
2	6.882	6.835	6.905	672065	0.59	274761	0.67	2.45		
3	6.935	6.905	6.995	1223527	1.07	510751	1.25	2.40	V	
4	8.371	8.315	8.440	2427243	2.13	958163	2.34	2.53		
5	8.556	8.495	8.615	2795740	2.45	1075015	2.63	2.60		
6	8.678	8.615	8.780	4903001	4.30	1752952	4.29	2.80		
7	9.413	9.350	9.480	2266747	1.99	851540	2.08	2.66		
8	10.241	10.170	10.315	8469503	7.42	2971029	7.27	2.85		
9	11.032	10.980	11.095	489992	0.43	163423	0.40	3.00		
10	11.845	11.780	11.910	1244370	1.09	394431	0.96	3.15		
11	13.240	13.160	13.325	6568326	5.75	2028484	4.96	3.24		
12	14.125	14.050	14.210	3928319	3.44	1118096	2.73	3.51		
13	16.183	16.115	16.230	3229751	2.83	932142	2.28	3.46		
14	16.276	16.230	16.350	3193737	2.80	910375	2.23	3.51	V	
15	16.540	16.470	16.630	1394147	1.22	364952	0.89	3.82		
16	18.038	17.950	18.160	47858876	41.93	14901131	36.44	3.21		
17	21.869	21.810	21.945	17079724	14.96	9598067	23.47	1.78		
18	24.063	24.025	24.120	501580	0.44	243542	0.60	2.06		
19	24.287	24.245	24.320	533848	0.47	230632	0.56	2.31		
20	24.732	24.675	24.780	560038	0.49	227242	0.56	2.46		

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (3,5 mL; concentração de 2 mol/L); HSbF6 (0,2mol%).

Figura 26 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

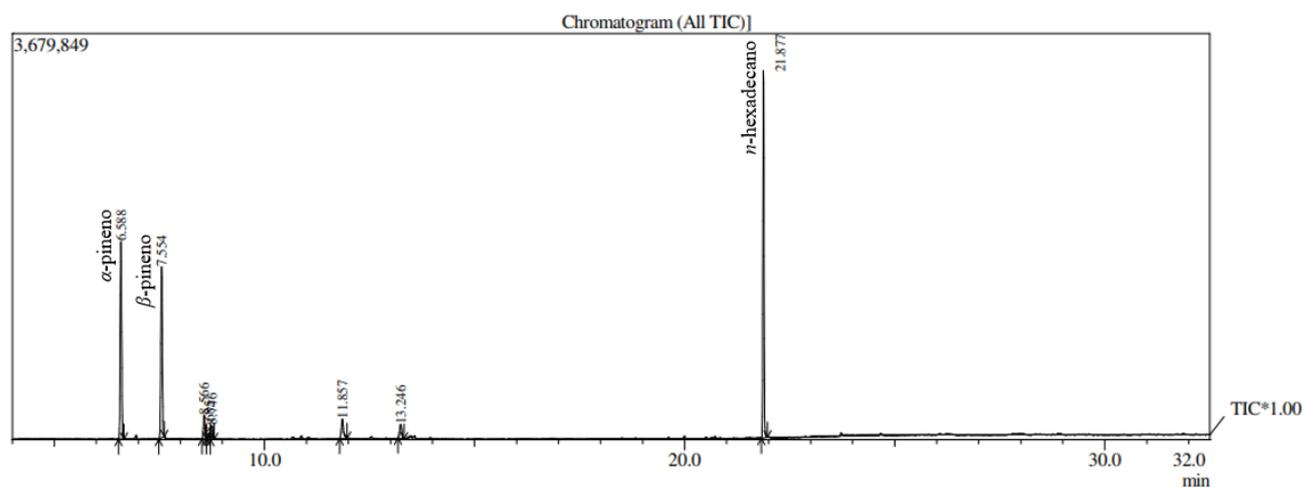
Peak Report TIC										
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	6.584	6.520	6.650	4220062	31.45	1815847	30.24	2.32		
2	7.549	7.485	7.615	3798015	28.30	1487121	24.77	2.55		
3	8.561	8.510	8.620	491236	3.66	195356	3.25	2.51		
4	8.680	8.620	8.710	161053	1.20	50908	0.85	3.16	V	
5	8.740	8.710	8.795	314714	2.35	119727	1.99	2.63	V	
6	11.849	11.790	11.920	394217	2.94	122695	2.04	3.21		
7	13.241	13.190	13.310	274293	2.04	81470	1.36	3.37		
8	21.873	21.825	21.945	3765469	28.06	2130935	35.49	1.77		
				13419059	100.00	6004059	100.00			

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF6 (0,5mol%); controle de temperatura à 50°C

Figura 27- Cromatograma do produto reacional com 20 minutos de reação sob aquecimento^a

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Peak Report TIC				A/H	Mark	Name
				Area	Area%	Height	Height%			
1	6.940	6.915	6.990	124900	0.63	56297	0.73	2.22	V	
2	8.376	8.320	8.440	979130	4.97	388295	5.01	2.52		
3	8.561	8.505	8.615	561818	2.85	221636	2.86	2.53		
4	8.682	8.620	8.780	1329941	6.75	469733	6.06	2.83		
5	9.418	9.355	9.485	834399	4.23	309731	3.99	2.69		
6	10.245	10.175	10.320	2467347	12.52	880234	11.35	2.80		
7	13.246	13.170	13.330	1321104	6.70	407658	5.26	3.24		
8	14.131	14.065	14.215	668570	3.39	192601	2.48	3.47		
9	16.191	16.130	16.235	562696	2.86	161461	2.08	3.49		
10	16.284	16.235	16.360	907132	4.60	263875	3.40	3.44	V	
11	18.039	17.960	18.170	3535491	17.94	1043245	13.46	3.39		
12	21.873	21.820	21.965	4690189	23.80	2656595	34.26	1.77		
13	24.066	24.030	24.120	210408	1.07	100089	1.29	2.10		
14	24.290	24.245	24.320	241982	1.23	114280	1.47	2.12		
15	24.736	24.685	24.780	245294	1.24	97963	1.26	2.50		
16	25.305	25.270	25.340	174812	0.89	87056	1.12	2.01		
17	25.659	25.615	25.735	225999	1.15	75487	0.97	2.99		
18	25.802	25.750	25.850	262097	1.33	96039	1.24	2.73		
19	25.916	25.850	25.970	174222	0.88	61257	0.79	2.84	V	
20	26.102	26.065	26.145	188693	0.96	69848	0.90	2.70	V	

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSBf6 (0,5mol%); controle de temperatura à 50°C

Figura 28 - Cromatograma do meio reacional no início da reação^a

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Peak Report TIC				A/H	Mark	Name
				Area	Area%	Height	Height%			
1	6.588	6.525	6.655	4214621	26.28	1779778	24.27	2.37		
2	7.554	7.485	7.620	3945099	24.60	1544969	21.07	2.55		
3	8.566	8.515	8.620	544098	3.39	217540	2.97	2.50		
4	8.685	8.620	8.715	161084	1.00	55391	0.76	2.91	V	
5	8.746	8.715	8.805	331401	2.07	125273	1.71	2.65	V	
6	11.857	11.790	11.965	625334	3.90	174317	2.38	3.59		
7	13.246	13.180	13.325	460255	2.87	124408	1.70	3.70		
8	21.877	21.825	21.975	5756827	35.89	3312312	45.16	1.74		
				16038719	100.00	7333988	100.00			

^aCondições: Terebentina (7,35 mmol); Ácido acético (7 mL; concentração de 1 mol/L); HSbF₆ (0,2mol%); controle de temperatura à 80°C