CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
SABRINA CEZÁRIO DA SILVA

ESTUDO DE REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DA BIOMASSA TEREBENTINA EM PRESENÇA DO ÁCIDO HEXAFLUOROANTIMÔNICO

São Bernardo do Campo
2022

SABRINA CEZÁRIO DA SILVA

ESTUDO DE REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DA BIOMASSA TEREBENTINA EM PRESENÇA DO ÁCIDO HEXAFLUOROANTIMÔNICO

Dissertação apresentado ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Cella.

São Bernardo do Campo

2022

Cezário da Silva, Sabrina.
ESTUDO DE REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DA BIOMASSA TEREBENTINA EM PRESENÇA DO ÁCIDO HEXAFLUOROANTIMÔNICO / Sabrina Cezário da Silva. Sao Bernardo do Campo, 2022.
49 p.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella.
Coorientador: Prof. Sabrina Cezário.

1. Terebentina. 2. alfa-pineno. 3. beta-pineno. 4. alfa-terpenil metil éter. I. Cella, Rodrigo, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Sabrina Cezário da Silva **Matrícula:** 420104-2

Título do Trabalho: Estudo de reações de eterificação da biomassa terebentina em presença do ácido hexafluoroantimônico.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella

Data da realização da defesa: 22/03/2022

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

Aluna aprovada por unanimidade

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Cella Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Bruna Pratto Ass.: _____

Prof. Dr. Rafael Carlos Guadagnin 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 o presente trabalho à minha família e aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado e me incentivaram ao longo dessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus pela oportunidade de estar realizando mais um sonho, por me dar forças, discernimento e sabedoria, para enfrentar todas as adversidades ao longo dessa jornada.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu-FEI pela bolsa de estudos concedida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Cella, por toda paciência, aprendizado, apoio, dedicação e por acreditar na minha capacidade para o desenvolvimento do projeto.

Aos meus pais, Renata e Alessandro, avós, Marilene e Uriel, minha irmã Beatriz, meu marido Bruno, minha sogra Rosângela, meu sogro Gilberto e minha cunhada Fernanda, por me apoiarem nessa jornada, acreditarem no meu potencial e por serem meu alicerce.

A todos os professores do programa de mestrado por compartilharem todo o conhecimento e a adaptabilidade necessária nesse momento tão difícil de pandemia do Covid-19.

A aluna Thais Moura da Santos por toda a ajuda com o desenvolvimento do projeto.

Ao Centro Universitário da FEI por disponibilizar toda a infraestrutura e segurança necessária para o desenvolvimento do projeto.

Aos funcionários do Centro de Laboratório Químicos da FEI por todo auxílio, especialmente ao técnico Mário, por toda paciência e compartilhamento de seus conhecimentos nas técnicas de CG/CM.

A todas as pessoas que de alguma forma, contribuíram para a realização desse sonho.

“Todos os nossos sonhos podem se tornar realidade se tivermos a coragem de persegui-los.”

Walt Disney

RESUMO

A terebentina é uma substância extraída das árvores pináceas, que possui em sua composição o α-pineno e o β-pineno, que são matérias primas para diversos produtos da química fina, dentre elas, está o α-terpenil metil éter, que é um composto químico muito utilizado nas indústrias de aromas, fragrâncias e farmacêuticas. Atualmente, o α-terpenil metil éter é produzido industrialmente através da alcoxilação do α-pineno via catálise ácida, porém esse processo possui diversas desvantagens ambientais e operacionais, visto que tal processo é realizado em 8 horas de reação e os catalisadores utilizados são prejudiciais ao meio ambiente. Diante desta problemática, o estudo de novas rotas sintéticas torna-se interessante. Portanto, o presente projeto tem como objetivo estudar a reação de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico. Inicialmente, estudou-se o efeito da concentração do catalisador na reação, a influência da temperatura no meio, assim como o efeito da molaridade, partindo-se como solvente inicial, o metanol. As concentrações de estudos foram 1 mol%, 5 mol% e 10 mol%, temperatura de 50°C e 65°C, molaridade de 0,5 mol/L, 1 mol/L e 2 mol/L Em seguida, estudou-se o efeito do ultrassom na reação, na qual variou-se a amplitude de onda em 20, 40 e 60 para as mesmas condições de concentrações e molaridade estudadas no método convencional. Estudou-se a influência do nucleófilo na reação, variando-se os tipos de álcoois, sendo eles: metanol, álcool etílico, álcool isopropílico, butanol e *terc*-butanol. Todas asamostras foram analisadas através de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM). A melhor condição obtida no meio convencional foi a reação em 65°C com metanol a 0,5 mol/L e 5 mol% de catalisador, sendo 97,3% de conversão e seletividade do α- terpenil metil éter de 58,1% . Nos resultados em ultrassom a melhor condição obtida foi a reaçãocom metanol a 1 mol/L, 5 mol% de catalisador e 40 de amplitude, sendo 97,3% de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter de 57,7%, cujo tempo reacional foi de 30 minutos. Os testes com os álcoois de cadeias maiores tiveram resultados de conversão e seletividade baixos, devido as reações de eliminação e paralelas que aconteceram ao longo do processo. Portanto, o melhor resultado obtido foi a reação com metanol a 1 mol/L, 5mol% de catalisador e 40 de amplitude, sendo 97,3% de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter de 57,7%, cujo tempo reacional foi de 30 minutos.

Palavras-chave: Terebentina. α-pineno. β-pineno. α-terpenil metil éter.

ABSTRACT

Turpentine is a substance extracted from pinaceae trees, which has in its composition *α*-pinene and *β*-pinene, which are raw materials for several fine chemical products, among them is *α*-terpenyl methyl ether, which is a chemical compound widely used in the aroma, fragrance and pharmaceutical industries. Currently, *α*-terpenyl methyl ether is industrially produced through the alkoxylation of *α*-pinene with acid catalysis, but this process has several environmental and operational disadvantages, because this process takes out in 8 hours of reaction and the catalysts used are harmful to the environment. Facing this problem, the study of new synthetic routes becomes interesting. Therefore, this project aims to study an etherification reaction of turpentine catalyzed by hexafluorantimonic acid. Initially, studied of the effect of catalyst concentration in the reaction, the effect of the temperature on the reaction and the effect of molarity, using methanol as the initial solvent. The concentrations studies were 1 mol%, 5 mol% and 10 mol%, temperature of 50°C and 65°C, molarity of 0.5 mol/L, 1 mol/L and 2 mol/L. Then, the effect of ultrasound on the reaction was studied, in which the wave amplitudewas varied in 20, 40 and 60 for the same conditions of concentrations and molarity studied in the conventional method. The influence of the nucleophile in the reaction was studied, varyingthe types of alcohols: methanol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, butanol and *terc*-butanol. All samples were analyzed using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (CG/MS). The best condition obtained in the conventional method was the reaction with at 65°C with 0,5 mol/L methanol and 5 mol% of catalyst, with 97,3% conversion and selectivity of *α*-terphenyl methyl ether of 58,1%. In the ultrasound results, the best condition obtained was the reaction with methanol at 1 mol/L, 5 mol% of catalyst and 40 spread, with 97,3% conversion and selectivity of *α*-terpenyl methyl ether of 57,7%, whose reaction time was 30 minutes. The tests with alcohols with longer chains had low conversion and selectivity results, due to the elimination and parallel reactions that took place throughout the process. Therefore, the best result was the reaction with methanol at 1 mol/L, 5mol% of catalyst and 40 spread, with 97.3% conversion and selectivity of α-terpenyl methyl ether of 57.7%, whose reaction time it was 30 minutes.

Keywords: Turpentine. *α*-pinene. *β*-pinene. *α*-terpenyl methyl ether

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Composição da goma-resina 13
Figura 2 – Usos do breu 14
Figura 3 – Estrutura do α-pineno e β-pineno 15
Figura 4 – Diferentes tipos de ligação de isopreno 16
Figura 5 – Estrutura do α-terpenil metil éter 16
Figura 6 – Isomerização do α-pineno catalisada por ácidos de Brønsted 17
Figura 7 – Principais produtos e intermediários das reações de eterificação do α-pineno e β-pineno com metanol em catálise ácida. 17
Figura 8 – Energia de ativação de uma reação com e sem catalisador 20
Figura 9 – Estrutura química do ácido hexafluorantimônico 20
Figura 10 – Processo de cavitação acústica 22
Figura 11 – Sonicador ultrassônico 22
Figura 12 - Exemplo de um sistema de cromatografia em coluna 25
Figura 13 - Sistema montado sob agitação e aquecimento para a produção do α-terpenil metil éter 25
Figura 14 - Sistema montado para a reação de eterificação da terebentina em um sonicador ultrassônico 26
Figura 15 – Preparo das amostras 27
Figura 16 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectro de massa (CG/EM) 27
Figura 17 - Cromatografia de uma das amostras injetadas no CG/MS 29
Figura 18 - Análise de H RMN 30
Figura 19- Espectro de C RMN 30
Figura 20 - Reação de eliminação do álcool isopropílico com o ácido hexafluorantimônico 35
Figura 22 - Espectro de massas do padrão do limoneno 42
Figura 23 - Espectro de massas do padrão do α-fenchil metil éter 43
Figura 24 - Espectro de massas do padrão do α-terpineol 44
Figura 25 - Espectro de massas do padrão do terpinoleno 45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter dos estudos realizados 19
Tabela 2 – Reagentes 23
Tabela 3 - Screening das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido fluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e temperatura da reação 31
Tabela 4 - Screening das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e a molaridade da reação 32
Tabela 5 - Screening das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido fluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e a molaridade da reação sob efeito do ultrassom 33
Tabela 6 - Screening das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido fluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e a molaridade da reação sob efeito do ultrassom 34
Tabela 7 - Screening das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico a 65°C, 1 mol/L e 5 mol% de catalisador, variando-se o tipo de álcool na reação 35

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CG/EM	Cromatografia gasosa/espectrometria de massas
RMN	Ressonância magnética nuclear
MeOH	Metanol
H^+	Próton
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
$FeCl_3$	Cloreto de ferro
$H_3PW_{12}O_{40}$	Ácido fosfotúngstico
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
KHz	Quilohertz
MHz	Megahertz
u/s	Unidade de massa atômica/segundos
m/z	Relação massa/carga
®	Marca registrada

LISTA DE VARIÁVEIS

A	% área do produto de interesse
C	Conversão (%)
S	Seletividade do produto de interesse (%)
P_I	% área do(s) pineno(s) (α-pineno e β-pineno) no tempo inicial;
P_F	% área do(s) pineno(s) (α-pineno e β-pineno) no tempo de coleta da alíquota
A_I	% área do padrão interno, hexadecano, no tempo inicial
A_F	%área do padrão interno, hexadecano, no tempo de coleta da alíquota
$\sum A_T$	soma do % área de todos os produtos obtidos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 11
2 OBJETIVOS 12
2.1 OBJETIVO GERAL 12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
3.1 RESINA NATURAL 13
3.1.1 Breu 14
3.1.2 Terebentina 14
3.2 TERPENOS 15
3.2.1 *α*-Terpenil metil éter 16
3.3 ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS 18
3.4 CATÁLISE 19
3.4.1 Ácido hexafluorantimônico 20
3.5 SONOQUÍMICA 21
4 MATERIAIS E MÉTODOS 23
4.1 MATERIAIS 23
4.1.1 Reagentes 23
4.1.2 Equipamentos 23
4.2 METODOLOGIA 24
4.2.1 Preparação de uma referência para produção do *α*-terpenil metil éter 24
4.2.2 Reação no aquecimento e agitação magnética 25
4.2.3 Reação no sonicador ultrassônico 26
4.2.4 Preparo das amostras para análise no CG-EM 26
4.2.5 Análise das amostras no CG-EM 27
4.2.6 Análise dos dados 28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 29
6 CONCLUSÕES 36
REFERÊNCIAS 37
APÊNDICE A- ESPECTRO DE MASSA DO LIMONENO 42
APÊNDICE B - ESPECTRO DE MASSAS DO α-FENCHIL METIL ÉTER 43
APÊNDICE C - ESPECTRO DE MASSAS DO α-TERPINEOL 44
APÊNDICE D - ESPECTRO DE MASSAS DO TERPINOLENO 45

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Os estudos referentes ao uso de biomassa em processos químicos têm-se aumentado significativamente ao longo dos anos, devido ao grande aumento no consumo de energia atrelado as preocupações ambientais (SANTOS; NASCIMENTO; ALVES, 2016). Atualmente, a maioria dos produtos químicos, sejam eles originários de indústrias alimentícias, plásticos, farmacêuticas, tintas, combustíveis, dentre outras, possuem em comum, uma única e exclusiva matéria prima: o petróleo (CARDOSO, 2012). A dependência global por essa matéria prima não renovável tem se tornado cada vez mais preocupante, devido seu esgotamento e a emissão de gases tóxicos e poluentes.

O uso de fontes renováveis, como a biomassa, pode contribuir para a redução do impacto ambiental, não afetando o balanço térmico ou a composição atmosférica do planeta (NASCIMENTO, 2021). Com isso, o interesse pelo uso da biomassa como fonte de matéria prima tem se aumentado ao decorrer dos anos (POLO, 2018).

A terebentina é o composto de maior valor agregado presente na resina da espécie *Pinus* e possui uma grande aplicabilidade industrial. Em sua composição há dois terpenos, α-pineno e β-pineno, que são muito utilizados na química fina, principalmente nas indústrias farmacêuticas, de perfumes, flavorizantes, agroquímicas, dentre outros. Vários éteres terpênicos, como o α-terpenil metil éter, podem ser produzidos via catálise ácida, partindo-se de composto terpênicos, como a terebentina.

O Brasil é um dos maiores exportadores mundiais de terpenos. Atualmente, os países mais desenvolvidos importam os óleos de terpenos como matérias primas baratas e através de alguns processos químicos, aumentam o seu valor agregado. Por outro lado, os países subdesenvolvidos exportam esses óleos para serem utilizados nas composições de fragrâncias e flavorizantes.

Diante desse cenário, o mercado de óleos apresenta uma grande oportunidade para o Brasil, porém muito pouco explorada. Assim, dentro da problemática vigente e da alta potencialidade desse setor no mercado brasileiro, um caminho alternativo é a implementação de tecnologias baseadas em processos catalíticos que envolvam a obtenção de compostos com grande aplicabilidade industrial, a partir dos constituintes presentes nos óleos essenciais (MEIRELES, 2013).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo estudar a reação de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico frente a diversos álcoois, visando identificar a condição ótima através da análise de parâmetros como amplitude das ondas sonoras, concentração dos reagentes e catalisador, temperatura e tempo de reação, de modo a aumentar a conversão dos reagentes e a seletividade para o produto desejado, α-terpenil metil éter.

2 OBJETIVOS

Nos itens 2.1 e 2.2 serão descritos os objetivos gerais e específicos do presente projeto.

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a reação de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluoroantimônico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) realizar a reação de eterificação da terebentina com metanol em presença do ácido hexafluorantimônico, e avaliar:
   - Influência estequiométrica
   - Concentração do catalisador
   - Temperatura
   - Tempo de reação
b) estudar o efeito do ultrassom na reação através de um sonicador ultrassônico.
c) estudar a reação com diferentes tipos de reagentes: álcool etílico, álcool isopropílico butanol e *terc*-butanol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão abordados alguns temas de suma importância para a compreensão do presente projeto, iniciando com a descrição da resina natural e de seus componentes: breu e terebentina, em seguida serão abordados os terpenos, composto principal presente na terebentina, bem como as reações envolvidas no processo, catálises e finalizando com uma abordagem referente a sonoquímica.

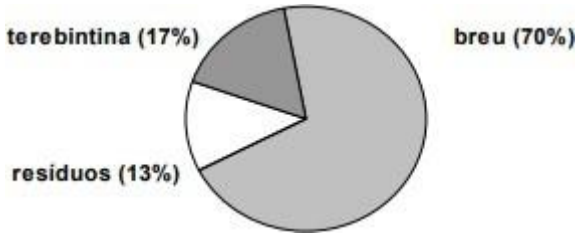
3.1 RESINA NATURAL

A resinagem é o processo de extração da goma-resina das árvores que teve início no Brasil na década de 70, porém a exportação dos compostos derivados da resinagem, começou apenas na década de 80, onde o Brasil tornou-se o segundo produtor mundial, com uma produção anual de 80.000 toneladas, ficando atrás apenas da China (NEVES et al., 2001). O Brasil continua sendo o segundo produtor mundial, cuja produção brasileira para a safra de 2017/2018 foi de aproximadamente 185 mil toneladas (JÚNIOR, 2018).

Segundo Marcelino (2004), a resina está presente nas árvores coníferas, sendo que, as maiores quantidades são encontradas nas espécies *Albies, Picea e Pinus*, sendo a última a de maior valor agregado devido à alta concentração de resina em sua estrutura. No Brasil, a espécie mais explorada é a *Pinus elliottii var. elliottii* presente no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Sudoeste de São Paulo e também utilizada na produção de celulose (MARCELINO, 2004).

A resina natural não tem nenhuma aplicação industrial, porém os seus derivados, breu e terebentina, possuem uma grande aplicação industrial, tornando-se matérias primas para diversos produtos. Na Figura 1 é possível verificar a composição da goma resina.

Figura 1 - Composição da goma-resina



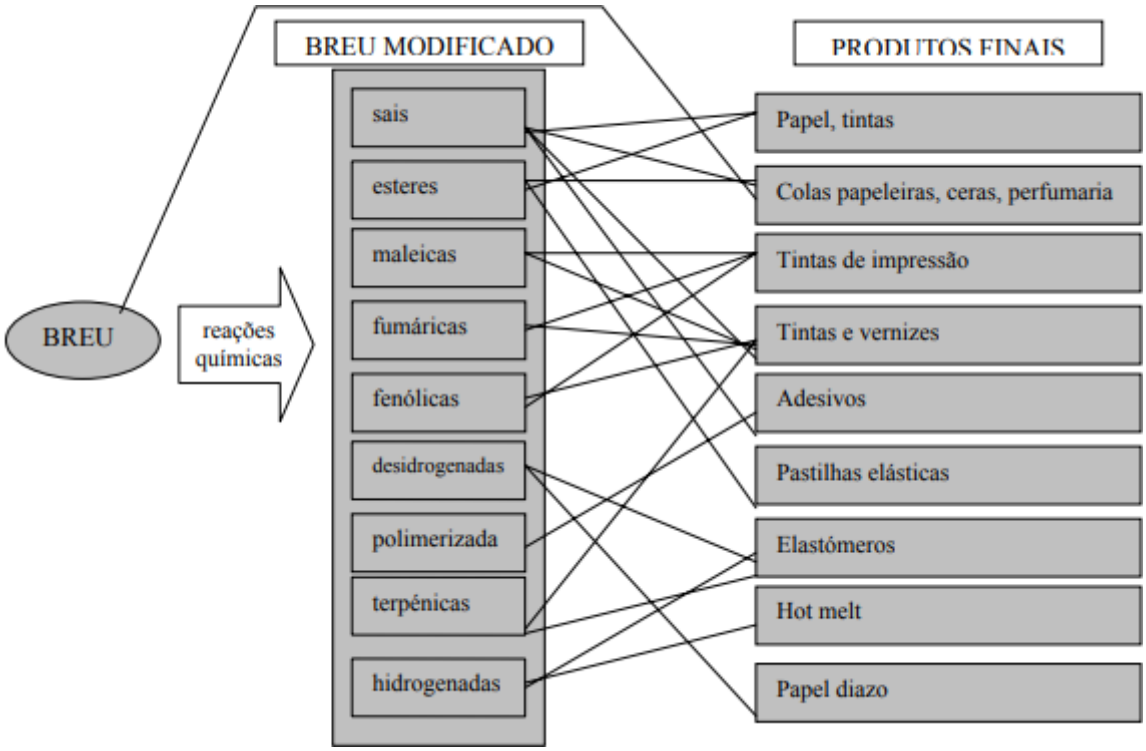
Autor: FERREIRA, 2001

A terebentina, parte volátil da resina natural, é utilizada na produção de diversos produtos da química fina, como na fabricação de cânfora, desinfetantes, desodorantes, inseticidas, aromas, etc. Por outro lado, o breu possui diversos ácidos resinosos em sua composição, que em contato com outros componentes químicos através das reações químicas, produzem sabões, colas, vernizes, tintas, entre outros (FIGUEIREDO FILHO, 1991).

3.1.1 Breu

O breu, assim como a terebentina, são os primeiros derivados da goma-resina, portanto, são matéria prima de diversas indústrias químicas. O breu é o produto principal resultante do processamento da goma-resina, possui um aspecto vítreo e transparente, é insolúvel em água e é composto por ácidos carboxílicos. Possui uma grande aplicação industrial, como na fabricação de tintas, vernizes, colas, adesivos, desinfetantes, borrachas sintéticas e plásticos (FERREIRA, 2001).

Figura 2 – Usos do breu



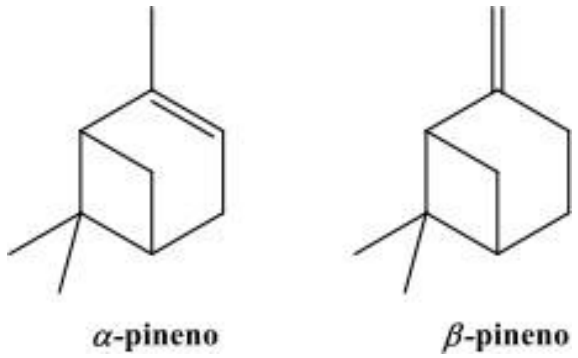
Fonte: Ferreira, 2001

A exportação do breu se intensificou muito ao longo dos anos, devido sua grande aplicabilidade industrial. Em 2015 a exportação mundial do breu aumentou em 30% em relação a 2010, cuja exportação foi de aproximadamente 60 mil toneladas (ARESB, 2015).

3.1.2 Terebentina

A terebentina é o composto de maior valor agregado presente na resina natural da espécie *Pinus* (SILVA JUNIOR, 2018). É um óleo composto por hidrocarbonetos monoterpênicos cíclicos, cujos principais componentes são o α e o β-pineno, que são terpenos naturais muito utilizados na indústria de fragrâncias, aroma, vitaminas e resinas de politerpenos (SANTOS, 2005). Na Figura 3 observa-se a estrutura dos isômeros α-pineno e β-pineno.

Figura 3 – Estrutura do α-pineno e β-pineno



Fonte: Autor “adaptado de” MURAKAMI, 2020, p. 27

Caracterizada pelo seu forte odor e sua volatilidade, a terebentina é um líquido incolor e insolúvel em água (CETESB, 2015). Devido suas características físico-químicas, tal composto possui inúmeras aplicações industriais como na fabricação de vernizes, tintas, solventes, desinfetantes, fragrâncias, medicamentos e cânfora sintética (JÚNIOR; OLIVEIRA; LOPES, 2020).

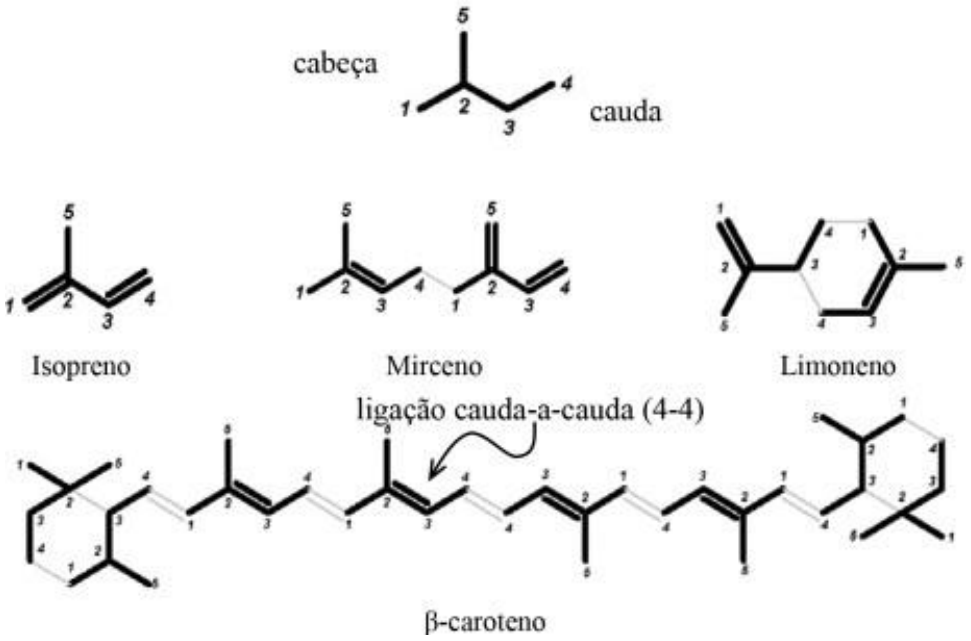
3.2 TERPENOS

O Brasil é um dos maiores exportadores mundiais de terpenos, sendo que os terpenos de origem natural, presente nos óleos essenciais, representam uma matéria prima renovável de grande importância nas indústrias farmacêuticas, de perfumes, agroquímicas, aromas e cosméticos (SOUSA, 2018). Os terpenos são metabólitos secundários sintetizados pelas plantas cuja função é defendê-las de insetos e micro-organismos e estão associados a atração de agentes polinizadores. (PAULINO, 2014).

Quimicamente, os terpenos estão presentes nos óleos essenciais e são definidos como alcenos naturais, pois apresentam uma dupla ligação carbono-carbono. Segundo Yonehara (2012) os terpenos são derivados do isopreno, unidades básicas de cinco carbonos, e são classificados de acordo com a quantidade de carbonos em sua estrutura, sendo eles: monoterpenos (10 carbonos), sesquiterpenos (15 carbonos), diterpenos (20 carbonos), triterpenos (30 carbonos) e tetraterpenos (40 carbonos).

As ligações das moléculas de isopreno podem ser realizadas de quatro maneiras: cabeça-cauda, presente nos monoterpenos, cauda-a-cauda (terpenos irregulares), cabeça-cabeça e cauda-cabeça (FELIPE; BICAS, 2017). Na Figura 4 observa-se os diferentes tipos de ligação de isoprenos.

Figura 4 – Diferentes tipos de ligação de isopreno

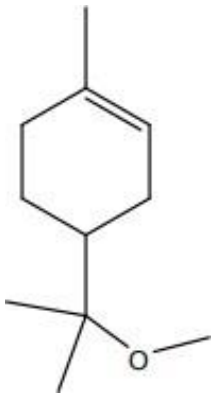


Fonte: Bicas, 2016.

3.2.1 *α*-Terpenil metil éter

O *α*-terpenil metil éter é um monoterpeno líquido de coloração amarelada que possui um odor de toranja, muito utilizado nas indústrias farmacêuticas, de fragrâncias, alimentícias, como aditivo para fins farmacêuticos e agrícolas (PITO et al., 2010). Sua estrutura pode ser observada na Figura 5.

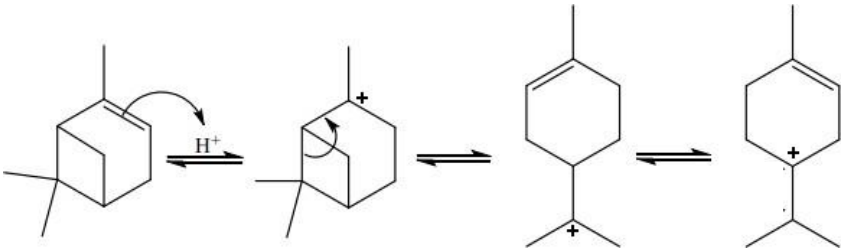
Figura 5 – Estrutura do *α*-terpenil metil éter



Fonte: Autor

Tal substância pode ser obtida através da metoxilação do *α*-pineno e *β*-pineno, via catálise ácida, porém as pesquisas referentes a essa reação ainda são raras devido a fácil capacidade de isomerização do *α*-pineno ocasionando na formação de diversos produtos (WIJAYATI et al., 2020).

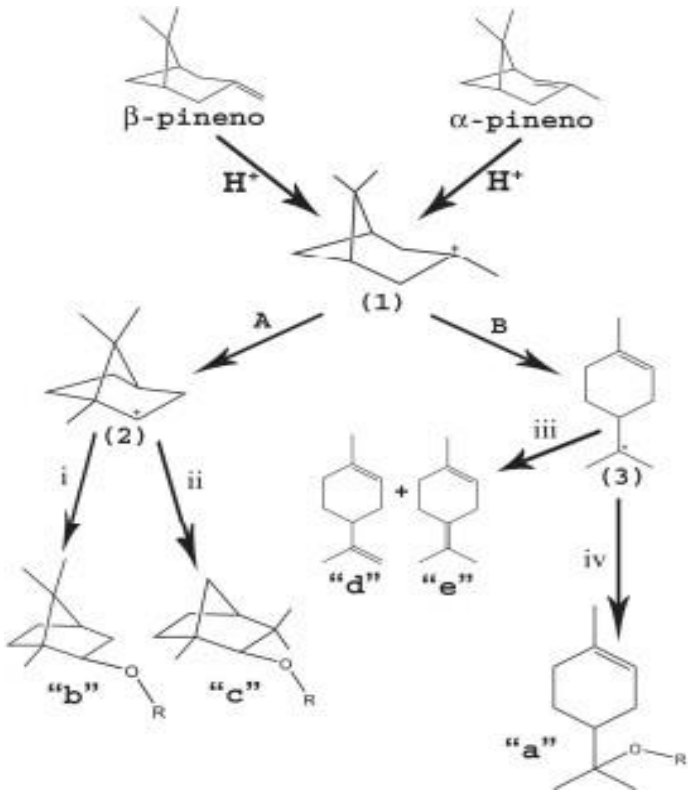
Figura 6 – Isomerização do α-pineno catalisada por ácidos de Brønsted



Fonte: BERLINI, 2016.

A protonação do α-pineno e do β-pineno ocasiona a formação do íon pinil (A), na qual seu carbocátion pode se arranjar através de duas rotas distintas, conforme mostrado na Figura 7, resultando em produtos bicíclicos (rota A) e monocíclicos (rota B). Na rota A o íon pinil (1) é convertido ao íon bornil (2) e na rota B, o íon pinil (1) é convertido no íon terpenil (3). O íon bornil, pode perder um próton, produzindo assim, o bornileno (b), sendo seu isômero o fenchil éter (c), dentre outros produtos. Assim como íon bornil (2), o íon terpenil (3) também pode perder um próton, ocasionando da formação do terpinoleno (e) e seu isômero, limoneno (d). Após a adição do metanol, ocorre a formação do α-terpenil metil éter (a) (POLO, 2018).

Figura 7 – Principais produtos e intermediários das reações de eterificação do α-pineno e β-pineno com metanol em catálise ácida.



Fonte: Polo, 2018

Devido as diversas reações de isomerização que acontecem ao longo da reação de eterificação da terebentina, o maior desafio do presente projeto é encontrar uma condição que proporcione uma alta conversão dos reagentes e alta seletividade do produto de interesse, o α-terpenil metil éter, visto que ocorre a formação de diversos sub produtos ao longo da reação.

3.3 ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS

A eterificação é uma reação química que tem como produto principal o éter, que é uma substância química que possui em sua estrutura duas cadeias carbônicas ligadas a um átomo de oxigênio. Tal reação, tem sido uma excelente estratégia, visto que ocorre a produção de diversos produtos químicos muito utilizados como ingredientes de fragrâncias e matéria prima para a síntese de produtos finos (SILVA; LELES; TEIXEIRA, 2020).

O uso de monoterpenos para produção de substâncias de química fina, como os éteres de terpenos, tem sido estudado desde a década de 40, onde Rummelsburg (1945) publicou sua patente a respeito das reações de eterificação de monoterpenos. O interesse por tais substâncias nas indústrias tem se intensificado devido à forte característica no realce do aroma e sabor, sendo muito utilizadas em indústrias alimentícias, farmacêuticas e agroquímicas, (MUSSINAN, 1981).

Industrialmente, os éteres de terpenos são produzidos através da reação de alcoxilação de pinenos ou limonenos, catalisados por ácidos minerais. Porém, há uma desvantagem ambiental nesse processo devido o potencial corrosivo dos ácidos utilizados, impossibilitando assim, sua recuperação. Portanto, tem-se buscado catalisadores alternativos, com o intuito de proporcionar reações mais eficientes energeticamente, mais seletivas e menos agressivas ao meio ambiente (MATOS et al., 2014).

Catrinescu et al. (2015) desenvolveram uma rota sintética para o α-terpenil metil éter, através da metoxilação do α-pineno catalisada por argila, na qual a mesma foi ativada por íons de Al_3^+ em temperatura de 150°C. Tal técnica permitiu produzir catalisadores com diferentes graus de acidez e propriedades, uma vez que ocorreu o alcance máximo da atividade catalítica. Tal resultado foi semelhante a seletividade alcançada por Pito et al. (2010) que utilizaram álcool vinílico catalisado por substâncias, que possuíam em sua estrutura, ácidos sulfônicos e heteropoliácidos de Keggin imobilizados em sílica. Hensen, Mahaim e Hölderich (1997) estudaram a alcoxilação do limoneno e do α-pineno catalisados por zeólitas tanto em reatores em batelada quanto em fluxo contínuo em um reator de leito fixo. Em ambos os reatores, foi possível obter, partindo-se do limoneno como matéria prima, resultados satisfatórios de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter. Utilizando catalisadores mesoporosos, Matos et al. (2014) alcançaram uma seletividade para o α-terpenil metil éter de 60%, porém a reação estudada possuía uma taxa de reação muito maior que as demais. Os resultados de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter para os estudos apresentados, podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter dos estudos realizados

Estudos	**Conversão (%)**	**Seletividade (%)**	**Tempo de reação (horas)**	**Temperatura °C**
Catrinescu et al. (2015)	65	65	1	60
Hensen, Mahaim e Hölderich (1997) (limoneno batelada)	99	51	2	60
Hensen, Mahaim e Hölderich (1997) (limoneno fluxo contínuo)	80,4	92	2	60
Hensen, Mahaim e Hölderich (1997) (α-pineno batelada)	91,5	54,3	5	40
Hensen, Mahaim e Hölderich (1997) (α-pineno fluxo contínuo)	75,4	49,3	20	80
Pito et al. (2010)	>90	60	120	60
Matos et al. (2014)	55	60	250	60

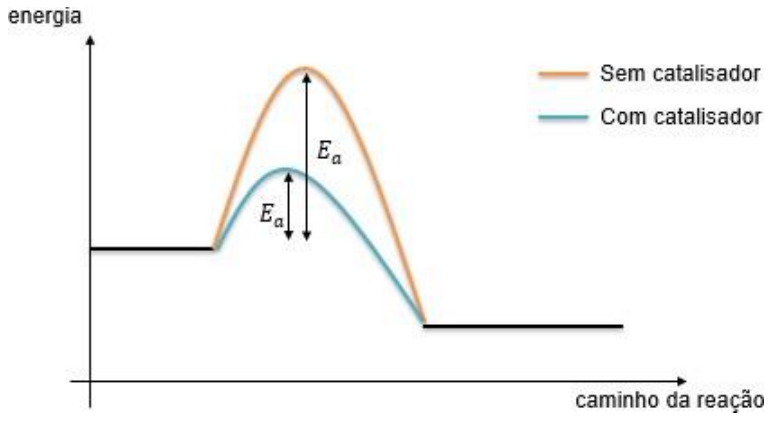
Fonte: Autor

Diante dos resultados encontrados na literatura, o presente trabalho faz-se necessário, uma vez que os tempos reacionais encontrados são muito longos, apresentando bons resultados de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter. Portanto, um dos desafios para o projeto é a redução do tempo reacional mantendo bons resultados de conversão e seletividade do α-terpenil metil éter.

3.4 CATÁLISE

A catálise é um processo que permite que as reações químicas ocorram com maior velocidade, devido à presença de uma substância química chamada catalisador. Os catalisadores são compostos que não alteram as constantes de equilíbrio das reações e não são consumidos, portanto, retornam a mistura reacional na etapa final (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012). Seu principal objetivo é diminuir a energia de ativação das reações, alterando assim, a velocidade da mesma e acelerando o processo de formação dos produtos (MELLO, 2006). O efeito do catalisador na energia de ativação pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Energia de ativação de uma reação com e sem catalisador



Fonte: Autor

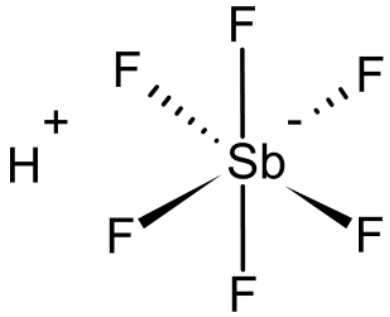
Segundo Polo (2018), os catalisadores possuem um papel muito importante nas indústrias, visto que assim como a temperatura, pressão, composição e tempo de contato, ele é uma variável que permite controlar a velocidade e a seletividades das reações.

As reações catalíticas são classificadas em homogêneas e heterogêneas, na qual as homogêneas são aquelas em que os reagentes e o catalisador encontram-se na mesma fase (sólido-sólido, líquido-líquido), proporcionando assim, uma melhor interação entre as substâncias e uma melhor seletividade (DUPONT, 2000). Já nas reações heterogêneas, os reagentes e o catalisador estão em fases distintas, facilitando assim, o processo de separação do mesmo no meio reacional e a sua recuperação (POLO, 2018).

3.4.1 Ácido hexafluorantimônico

O ácido hexafluorantimônico é um ácido inorgânico incolor classificado como um superácido, que são substâncias cujos prótons possuem um potencial químico maior que o H_2SO_4 puro (HYMAN; KILPATRICK; KATZ, 1957). Especificamente, o ácido hexafluorantimônico é 10^{16} vezes mais ácido que o H_2SO_4 puro (WINSLOW, 1977). A estrutura química do ácido, pode ser analisada na Figura 9 abaixo:

Figura 9 – Estrutura química do ácido hexafluorantimônico



Fonte: Autor

Os superácidos possuem uma grande aplicabilidade em diversas áreas industriais, principalmente nas indústrias petrolíferas, onde são muito utilizados na síntese orgânica, devido a preparação de carbocátions estáveis em solução, que antes só era possível em fase gasosa (NODA, 1995).

3.5 SONOQUÍMICA

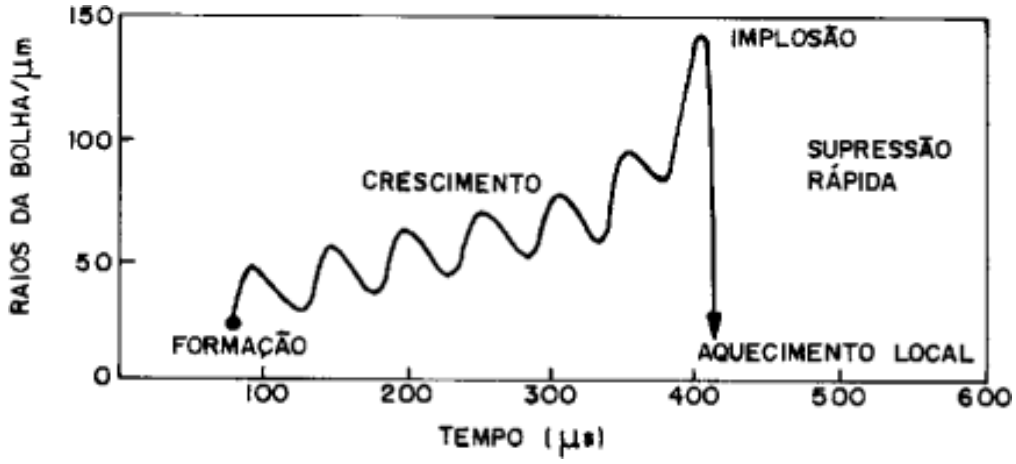
A sonoquímica é a área da química que estuda a energia proveniente de uma fonte de ultrassom em reações químicas. O ultrassom é uma energia sonora na qual se propaga em um meio físico e é definido pela sua frequência, cujo intervalo é cerca de 16 kHz a 1MHz, sendo o mesmo, não compreendido pela audição do ser humano, cujo intervalo é de 20–20000 Hz (DUARTE, 2009).

Os estudos na área da sonoquímica se intensificaram nos anos 80, com a publicação de diversos trabalhos e o surgimento de equipamentos laboratoriais financeiramente mais acessíveis (MARTINES; DAVOLOS; JÚNIOR, 2000). Industrialmente, o ultrassom é utilizado para limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, preparação de emulsões e suspensão, desgaseificação de solventes; e em hospitais, é utilizado para análise de imagens e estimulação do calo ósseo (DUARTE, 2009).

Os efeitos químicos provocados pelo ultrassom ocorrem através do fenômeno chamado cavitação, que é um processo de nucleação, onde ocorre a formação, aumento e implosão de microbolhas de gás no interior de um líquido (KRUGER, 2019). Segundo Martines, Davolos e Júnior (2000), durante a etapa de compressão (pressão positiva) os gases ou vapores presentes no interior da cavidade são comprimidos para o interior da partícula, enquanto que na etapa de expansão (pressão negativa), os gases ou vapores são dirigidos para fora da partícula, criando assim, um ciclo de compressão e expansão, onde ocorre a formação das bolhas de cavitação.

Esse ciclo repetitivo de compressão e expansão ocasionam um aumento do tamanho da cavidade, na qual, ao atingir um tamanho crítico implode-se, liberando grande quantidade de energia, gerando temperaturas instantâneas muito elevadas (em torno de 5200 K) e pressões acima de 2000 atmosferas (BORGES; KORN, 2001), ocasionando assim, um efeito de ativação em reações químicas. Na Figura 10 observa-se as etapas do processo de cavitação acústica.

Figura 10 – Processo de cavitação acústica



Fonte: Martines, Davolos e Júnior (2000)

O ultrassom pode ser gerado através de um transdutor ultrassônico, dispositivo que transforma a energia elétrica ou mecânica em energia sonora. Segundo Duarte (2009) existem três tipos de transdutores ultrassônicos utilizados na sonoquímica: impulsionado por umlíquido, magnoestritivos (baseados na redução do tamanho de alguns metais) e piezoelétricos, sendo o último, o mais utilizado atualmente. Os transdutores ultrassônicos piezoelétricos são muito eficientes, e dependendo do modelo, podem funcionar em toda a faixa do ultrassom (DUARTE,2009). A maioria dos processos envolvendo os transdutores ultrassônicos piezoelétricos, são realizados no banho, na qual o transdutor é diretamente preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultrassônica, é transmitida através do líquido.

Há também o processo utilizando uma sonda, na qual a sonda é fixada na extremidade do amplificador do transdutor e atua diretamente no meio reacional, permitindo o controle da potência e frequência, tornando o processo mais eficaz.

Figura 11 – Sonicador ultrassônico

Fonte: Biovera,2021.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, nos itens 4.1 e 4.2, serão descritos os principais materiais, reagentes e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento do presente projeto.

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento das reações de eterificação da terebentina e análise das diversas condições de reação, foram utilizados os reagentes e equipamentos descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente.

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo do projeto estão descritos na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Reagentes

Reagente	Fornecedor	Pureza (%)
Terebentina	Socer RB	99,5
β-pineno	Socer RB	98,5
$H_3PW_{12}O_{40}$	Sigma-Aldrich	98,0
Acetato de Etila	Neon	99,5
Hexano	Sigma-Aldrich	>99,5
Metanol	Sigma-Aldrich	>99,5
Álcool Etílico	Neon	99,5
Ácido fluroantimônico	Sigma-Aldrich	>99
Álcool Isopropílico	Synth	99,5
Butanol	Dinâmica	99,4
Terc-butanol	Emsure	>99,5
Tolueno	Sigma-Aldrich	>99,5
n-heptano	Sigma-Aldrich	>99,5

Fonte: Autor

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados ao longo do projeto serão descritos nos itens a seguir:

a) cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM) da empresa Shimadzu®, modelo GCMS-QP2010 Ultra, utilizado para analisar todas as amostras;
b) evaporador rotativo da empresa IKA, modelo RV 10, utilizado para caracterização do produto;

c) sonicador ultrassônico da empresa Qsonica®, modelo Q700 SONICATOR, em frequência de 20 kHz, utilizado para a realização da reação de eterificação da terebentina;
d) espectrômetro RMN 300 MHz, marca Bruker, modelo Ultrashield 300.

4.2 METODOLOGIA

Nos itens a seguir, serão abordadas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento do presente projeto.

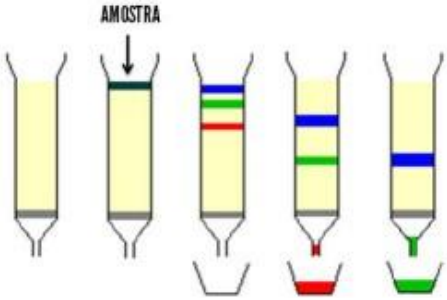
4.2.1 Preparação de uma referência para produção do *α*-terpenil metil éter

Em um balão de uma boca de 25 mL foram adicionados 1 grama de *β*-pineno, 10 mL de metanol, 0,214 gramas de $H_3PW_{12}O_{40}$ e 4 a 5 gotas de hexadecano. A reação foi realizada sob agitação em um período de 2 horas. Com o auxílio de uma proveta de 50 mL, adicionou-se 50 mL de acetato de etila na solução resultante e transferiu-se para um funil de separação. Com o objetivo de separar a fase orgânica da fase líquida, lavou-se a solução com 20 mL de $NaHCO_3$ em 10% 2 vezes e em seguida, lavou-se uma vez com 20mL de água e 1 vez com 20 mL de NaCl saturado.

A solução orgânica resultante foi transferida para um Erlenmeyer de 20 mL e efetuou-se a secagem da mesma. Com o auxílio de uma espátula, adicionou-se Na_2SO_4 anidro, até o momento em que o mesmo se desprendesse do fundo do Erlenmeyer. Em seguida, efetuou-se a filtragem, sob gravidade, da solução resultante e separou-se a mesma em um balão de 10 mL de fundo redondo. A fim de evaporar o acetato de etila da solução resultante, adicionou-se a solução em um evaporador rotativo, em uma temperatura de 40°C, sob pressão de 200 mmHg.

Para a separação e caracterização do produto final, utilizou-se a técnica de cromatografia em coluna de sílica. Em um bastão de vidro, adicionou-se uma pequena quantidade de algodão na parte inferior da coluna e em seguida, em um béquer de 30 mL, pesou-se uma certa quantia de sílica gel e adicionou-se 10 mL de hexano. Transferiu-se essa mistura para a coluna de vidro e abriu-se a torneira, de modo que o solvente escoasse para o béquer. O solvente recolhido foi adicionado novamente na coluna e escoado. Efetuou-se esse procedimento até transferir o máximo de sílica, de modo que a coluna permanecesse sempre com um pouco de solvente em sua parte superior. Em seguida, com o auxílio de um bastão de vidro, adicionou-se cuidadosamente a solução final obtida no evaporador rotativo, de modo que tal solução escoasse pelo bastão até a superfície de sílica. Separou-se a solução em frações de tubos de ensaio. As amostras foram submetidas ao CG/MS e a RMN.

Figura 12~~1~~2 - Exemplo de um sistema de cromatografia em coluna



Fonte: Autor “adaptado de”, UFJF, 2018.

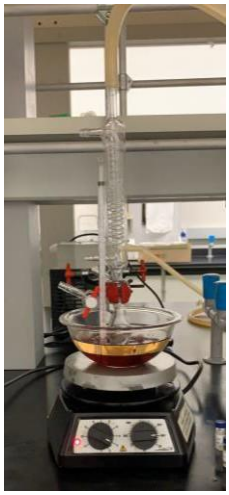
4.2.2 Reação no aquecimento e agitação magnética

Em um balão de uma boca de 10 mL foram adicionados 7,35 mmol (1 grama) de terebentina e cerca de 4 a 5 gotas de hexadecano (padrão interno para o cálculo da conversão das reações). Em seguida, em um outro balão de 10 mL, pesou-se 1 grama de catalisador e adicionou-se 10 mL de metanol sob atmosfera de N_2.

Com o auxílio de uma seringa, adicionou-se metanol no balão contendo terebentina e hexadecano e em seguida adicionou-se uma solução contendo o ácido hexafluorântimonico e o metanol. Variou-se o volume da solução de catalisador adicionada em 1 mol%, 5 mol% e 10 mol% e do metanol em 0,5 mol/L, 1 mol/L e 2 mol/L, a fim de obter a melhor condição de concentração do catalisador e estequiometria da reação.

Os testes foram realizados sob agitação magnética em temperatura ambiente e em seguida, sob agitação e temperatura (banho de óleo), sendo elas 50°C e 65°C (temperatura de ebulição do metanol). Os testes realizados sob temperatura foram submetidos a atmosfera de N_2 e as alíquotas foram recolhidas a cada uma hora por um período de 2 horas.

Figura 13~~1~~3 - Sistema montado sob agitação e aquecimento para a produção do α-terpenil metil éter



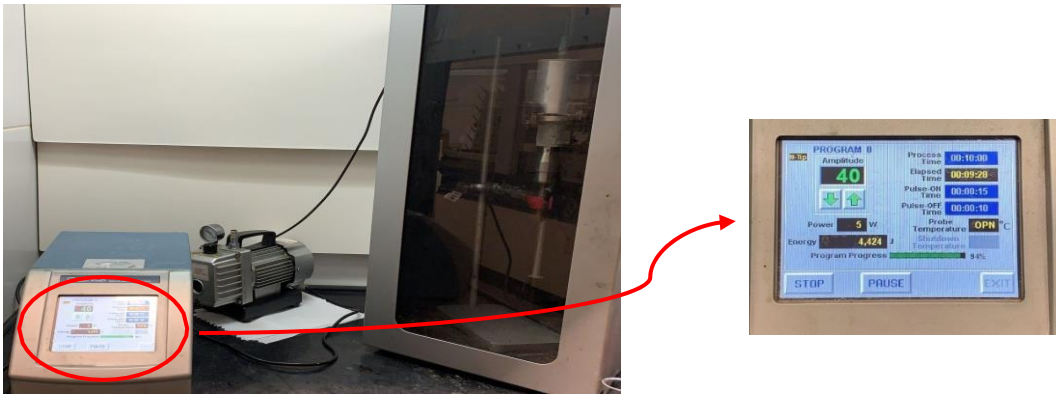
Fonte: Autor

4.2.3 Reação no sonicador ultrassônico

Em um tubo de ensaio foram adicionados 7,35 mmol (1 grama) de terebentina e 4 a 5 gotas de hexadecano, em seguida, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, retirou-se uma pequena alíquota para posterior análise dos componentes no tempo inicial. Após a retirada da alíquota, adicionou-se no tubo de ensaio o reagente em estudo (quantidade variável para avaliação da diluição) e a solução contendo o catalisador e o reagente (quantidade variável para avaliação da influência do catalisador na reação).

Em seguida, introduziu-se a sonda ultrassônica de 700W de potência no tubo de ensaio contendo a mistura e ligou-se o equipamento. O equipamento foi operado em um modo de pulsos de 15 segundos (*pulse on*) a cada 10 segundos (*pulse off*), a diferentes amplitudes de onda: 20, 40 e 60, para analisar a influência da amplitude do equipamento. A reação ocorreu em temperatura ambiente e as amostras foram recolhidas a cada 10 minutos por um período de 30 minutos, nos testes de amplitude, e 1 hora, nos testes de reagentes.

Figura 14 - Sistema montado para a reação de eterificação da terebentina em um sonicador ultrassônico

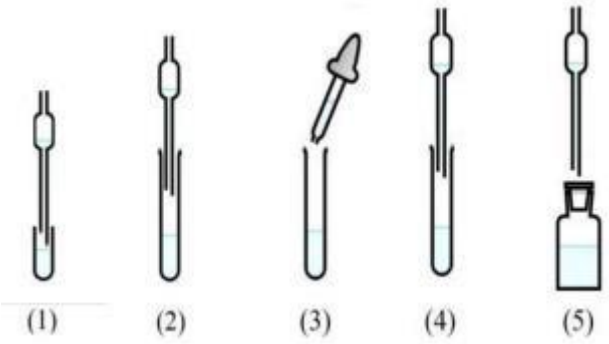


Fonte: Autor

4.2.4 Preparo das amostras para análise no CG-EM

Cada alíquota foi retirada da mistura contendo o meio reacional por meio de uma pipeta de Pasteur e adicionada a um tubo de ensaio contendo uma solução aquosa de 10% (m/m) de Na_2CO_3, cujo objetivo é neutralizar o sistema. Em seguida, lavou-se a pipeta com uma solução de acetato de etila 95% (m/m) e agitou-se o tubo de ensaio. A amostra ficou em repouso por alguns minutos, a fim de obter a separação das fases orgânica (superior) e aquosa (inferior). Com a pipeta utilizada anteriormente, recolheu-se a fase orgânica da amostra e transferiu-se para um *vial* de 1,5 mL para posterior análise no CG-EM. O preparo das amostras pode ser verificado na Figura 15.

Figura 15 – Preparo das amostras



Fonte: Murakami, 2020

4.2.5 Análise das amostras no CG-EM

As amostras coletadas ao longo do projeto foram analisadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectro de massa (CG/EM) da empresa Shimadzu®, modelo GCMSQP2010 Ultra, com analisador quadrupolo, taxa de varredura de 20.000 u/s, m/z de 1,5–1090 e amostrador automático modelo AOC-5000, que pode ser verificado na Figura 16 a seguir:

Figura 16 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectro de massa (CG/EM)

Fonte: Autor “adaptado de” Muramaki, 2020.

Realizou-se a separação através de uma coluna Restek® Rtx-5MS apolar com 30 cm de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme e fase estacionária de 5% difenil / 95% dimetil polisiloxano, e detector de ionização de chama com hélio como gás de arraste (MURAKAM, 2020).

O método utilizado para análise das amostras baseou-se na ASTM D6387: *Standard test methods for composition of turpentine and related terpene products by capillary gas chromatography*, na qual a temperatura da coluna inicial foi 50 ºC, mantida por 5 minutos, seguida do aumento a uma taxa de 4 ºC/min até 150 ºC e, por fim, se elevou-se a uma taxa de 15 ºC/min para 240 ºC, mantida por 5 minutos; temperatura do injetor: 250 ºC; temperatura do

detector: 250 ºC; pressão da coluna: 7 psi; espectrometria de massas com temperatura da fonte de íons em 250 ºC em modo SCAN (MURAMAKI, 2020).

4.2.6 Análise dos dados

As conversões e a seletividade do α-terpenil metil éter foram calculadas através dos dados de concentração de reagentes e produtos fornecidos diretamente pelo software GC/MSD ChemStation, de acordo com a integração das áreas dos picos cromatográficos. A conversão © e a seletividade (S) do α-terpenil metil éter, foram calculados através das equações (1) e (2), respectivamente.

$$C\ (\%) = (1 - \frac{P_F/A_F}{P_I/A_I})\ x\ 100 \qquad (1)$$

Na qual:
C = conversão em porcentagem;
P_I = % área do(s) pineno(s) (α-pineno e β-pineno) no tempo inicial;
P_F = % área do(s) pineno(s) (α-pineno e β-pineno) no tempo de coleta da alíquota;
A_I = %área do padrão interno, hexadecano, no tempo inicial;
A_F = %área do padrão interno, hexadecano, no tempo de coleta da alíquota.

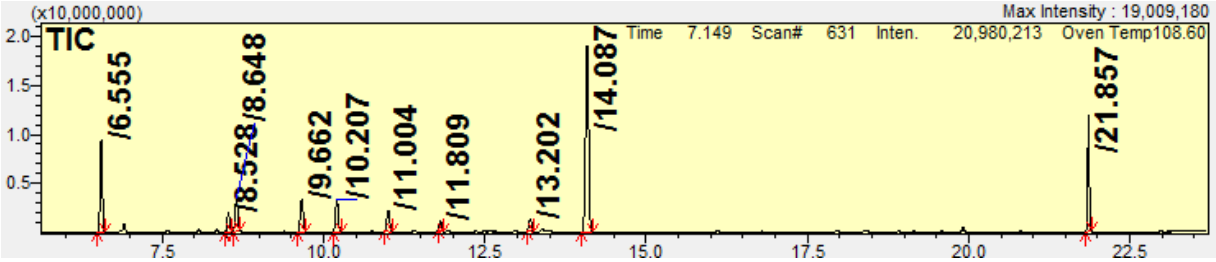
$$S\ (\%) = \frac{A}{\sum A_T}\ x\ 100 \qquad (2)$$

Na qual:
S = seletividade em porcentagem;
A = % da área do produto de interesse;
$\sum A_T$ = soma do % área de todos os produtos obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A reação de eterificação da terebentina na presença de metanol catalisada pelo ácido hexafluorantimônico, produz diversos produtos, devido à instabilidade da dupla ligação presente no α-pineno e β-pineno, que proporcionam diversas rotas sintéticas. Os principais produtos obtidos através da reação podem ser observados na cromatografia de uma das amostras injetadas no CG/MS, conforme a Figura 17 abaixo:

Figura 17 - Cromatografia de uma das amostras injetadas no CG/MS

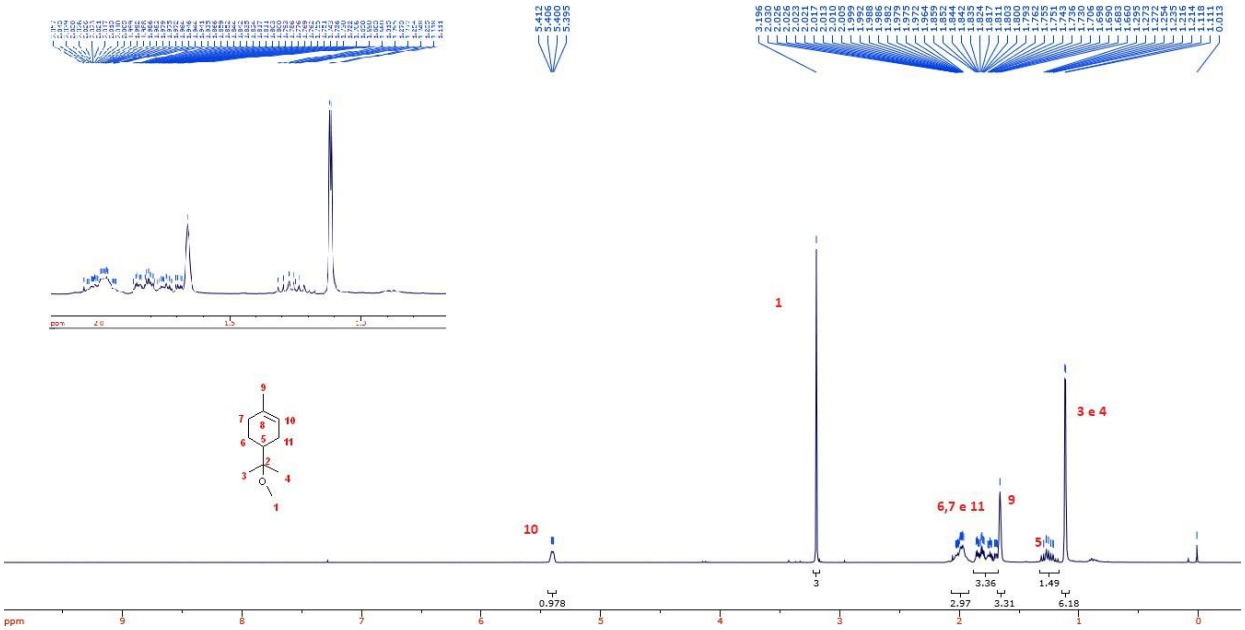


Fonte: Autor

A identificação desses produtos se deu através da similaridade do espectro de massas e seus respectivos correspondentes na biblioteca NIST, que podem ser observados nos apêndices A-D. No tempo de 14 minutos há o pico de um produto na qual não foi localizado similaridade na biblioteca NIST, porém o mesmo foi identificado em trabalhos anteriores através da reação do β-pineno com álcool metílico catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ conforme descrito na literatura (POLO, LOPES E SILVA, 2019). A reação descrita na literatura foi realizada e a confirmação da estrutura do produto obtido se deu através da análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H) e de carbono (^{13}C).

No espectro de ^1H RMN, a confirmação do produto se faz uma vez que é possível verificar o singleto em 3,19 ppm, correspondente ao grupamento metila ligada ao oxigênio (CH_3- 1) derivado do metanol. O multipleto em 5,40 ppm corresponde ao sinal do hidrogênio vinílico 10. Entre a região 2,03 a 1,68 ppm observa-se os hidrogênios 5, 6, 7 e 11. Já em 1,66 ppm observa-se o singleto referente a metila alílica 9 e em 1,11 ppm o singleto de ambas as metilas 3 e 4, as quais são quimicamente equivalentes. Tal espectro, pode ser observado na Figura 18.

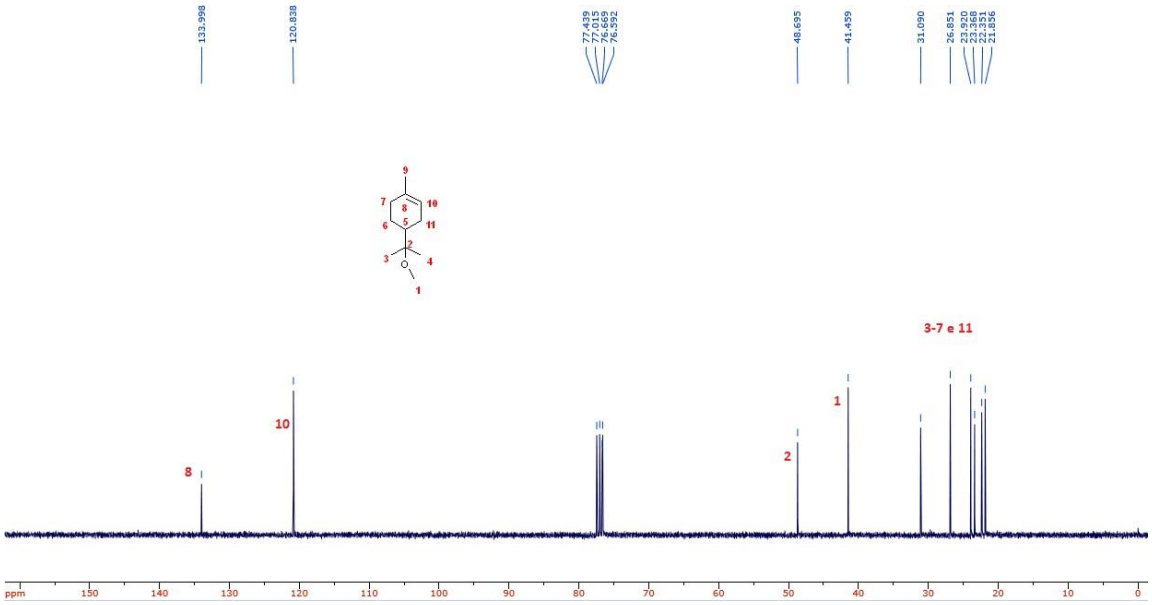
Figura 18 - Análise de H RMN



Fonte: Autor

Na Figura 19, há o espectro de ^{13}C RMN, no qual observa-se os sinais dos carbonos vinílicos 8 e 10, em 133,99 e 120,83 ppm, respectivamente. Em 48,69 e 41,45 ppm, verifica-se os carbonos 1 e 2, ligados diretamente nos átomos de oxigênio, respectivamente. Já os demais carbonos alifáticos da estrutura proposta ficam na região entre 31,09 à 21,85.

Figura 19- Espectro de C RMN



Fonte: Autor

Uma vez confirmada a estrutura do produto desejado através do RMN de ^{1}H e ^{13}C, iniciou-se o estudo da concentração do catalisador sob influência da temperatura (Entradas 1-10, Tabela 3). O catalisador utilizado foi o ácido hexafluroantimônico, uma vez que o mesmo, apresentou melhores condições de conversão e seletividade do que o acetato de α-terpenila em estudos prévios realizados no nosso laboratório. Inicialmente, para determinar a melhor concentração de catalisador para a produção do α-terpenil metil éter, utilizou-se como reagente o metanol. Foram realizadas reações equimolares com concentrações de 1 mol%, 5 mol% e 10 mol% de catalisador sem agitação em temperatura ambiente e sob agitação e temperatura, sendo as temperaturas de estudo 50°C e 65°C.

Tabela 3 - *Screening* das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido fluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e temperatura da reação

Entrada	**C do catalisador (mol%)**	**T (°C)**	**Conversão (%)[a]**	**Desvio**	**Seletividade (%)[a]**	**Desvio**
1	1	25	38,0	2,6	28,7	2,5
2	5	25	48,8	1,1	44,3	8,0
3	10	25	55,1	1,01	50,6	4,9
4	20[b]	25	41,4	-	56,3	-
5	1	50	75,7	4,0	57,1	1,3
6	5	50	94,0	4,6	59,6	6,67
7	10	50	97,8	0,8	58,1	1,3
8	1	65	87,4	4,4	56,0	4,1
9	5	65	93,1	7,7	57,6	2,3
10	10	65	100,0	0,0	55,4	1,1

[a]Determinado via CG/EM. [b] Amostra recolhida em 20 minutos de reação. Ensaios realizados em duplicata e com tempo reacional de 2 horas.
Fonte: Autor

À medida que ocorre um aumento da temperatura, observa-se um aumento na conversão da reação e da seletividade do α-terpenil metil éter, uma vez que a temperatura influencia diretamente na velocidade da reação, e quanto mais próxima da temperatura de ebulição do metanol (65°C), melhores são os resultados obtidos devido ao aumento das colisões efetivas ocasionando em um aumento da energia cinética do meio reacional. Observa-se também, que as reações a 65°C a 5 mol% e 10 mol% apresentaram melhores resultados de conversão (93,1% e 100%) e seletividade (57,6% e 55,4%), uma vez que a quantidade de íons H^{+} no meio reacional é maior, portanto, ocorre uma quantidade maior de choques entre as moléculas do catalisador e do substrato, aumentando assim, a eficácia das colisões e consequentemente a redução dos isômeros formados.

Na entrada 4 avaliou-se a concentração do catalisador em 20 mol%, ficando tal metodologia inviável para os demais testes, visto que os resultados obtidos de conversão e seletividade foram menores do que os resultados obtidos utilizando 10 mol% de catalisador, ou seja, o custo operacional seria maior e os resultados de conversão e seletividade seriam inferiores aos analisados utilizando quantidades menores de catalisador.

Partindo-se dos resultados dos testes de temperatura e concentração do catalisador, analisou-se a influência da molaridade na reação (Tabela 4). Os testes foram realizados em 0,5 mol/L, 1 mol/L e 2 mol/L a 65°C. Observa-se que o aumento da concentração de MeOH no meio, ocasiona em uma redução da seletividade do α-terpenil metil éter, uma vez que ocorre uma maior formação de produtos originários de reações paralelas

Tabela 4 - *Screening* das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e a molaridade da reação

Entrada	**C do catalisador (mol%)**	**Molaridade (mol/L)**	**Conversão (%)[a]**	**Desvio**	**Seletividade (%)[a]**	**Desvio**
1	1	1	87,4	4,37	56	4,13
2	5	1	93,1	7,68	57,6	2,26
3	10	1	100	0	55,4	1,13
4	1	2	88,4	8,48	55,8	0,93
5	5	2	100	0	42,7	8,86
6	10	2	100	0	47,8	6,32
7	1	0,5	66,2	0	56,7	0
8	5	0,5	97,3	0	58,1	0
9	10	0,5	100	0	58,2	0

[a] Determinado via CG/EM, [b] Amostra recolhida em meia hora de reação. Ensaio realizados em duplicata. Tempo reacional de 2 horas.
Fonte: Autor

Portanto, através dos dados da Tabela 4, observa-se que as melhores conversões e seletividades atingidas, foram as reações nas quais trabalhou-se com temperatura de 65°C, com molaridade de 0,5 mol/L, tempo reacional de 2 horas e concentrações de catalisador a 5 mol% e 10 mol% (Entradas 8 e 9, Tabela 4).

Com o intuito de obter melhores resultados de conversão, seletividade do α-terpenil metil éter e reduzir o tempo de reação, testou-se as mesmas condições de molaridade e concentração do catalisador no sonicador ultrassônico, analisando assim, a influência da amplitude da onda em temperatura ambiente. Os dados obtidos podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - *Screening* das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido fluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e a molaridade da reação sob efeito do ultrassom

Entrada	C do Cat (%)	Molaridade (mol/L)	Amplitude	Conversão (%)[a]	Desvio	Seletividade (%)[a]	Desvio
1	1	1	60	76,9	5,29	57,2	2,03
2	5	1	60	97,8	2,16	42,1	19,21
3	10 [b]	1	60	99,6	0,39	56,5	2,28
4	1	1	20	76,2	5,92	57,8	1,48
5	5	1	20	95,2	0,5	59,5	1,81
6	10[b]	1	20	98,5	0,7	58,4	0,4
7	1	1	40	81,6	0,51	58,1	1,09
8	5	1	40	97,3	1,63	57,7	3,59
9	10 [b]	1	40	99,6	0,39	56,5	2,28

[a]Determinado via CG/EM. [b] Amostra recolhida em 20 minutos de reação. Ensaios realizados em duplicata e com tempo reacional de 30 minutos.

Fonte: Autor

Analisando os dados referente a variação da amplitude do sonicador ultrassônico, verifica-se que os melhores resultados, tanto de conversão quanto de seletividade, se deram quando se utilizou uma amplitude de 40 (Entradas 7-9, Tabela 3), uma vez que a amplitude de 40 proporciona uma maior energia, acelerando assim, a reação. A amplitude de 60, apesar de não apresentar muita diferença em relação a conversão, apresentou uma menor seletividade, uma vez que a potência do equipamento em uma amplitude de 60 ocasiona em um derramamento de substância, sendo a mesma, muito forte para a reação em questão.

Partindo-se da amplitude de 40, testou-se a reação em diferentes molaridades e concentrações de catalisador, conforme os dados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - *Screening* das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido fluorantimônico em metanol variando-se a concentração do catalisador e a molaridade da reação sob efeito do ultrassom

Entrada	C do Cat (%)	Molaridade (mol/L)	Conversão (%)[a]	Desvio	Seletividade (%)[a]	Desvio
1	1	1	81,6	0,5	58,1	1,1
2	5	1	97,3	1,6	57,7	3,6
3	10 [b]	1	99,6	0,4	56,5	2,3
4	1	0,5	55,5	16,7	48,9	5,0
5	5	0,5	84,9	5,8	57,4	2,6
6	10 [b]	0,5	90,5	6,2	56,8	3,0
7	1	2	76,1	0,0	25	0,0
8	5	2	73	0,0	17,2	0,0
9	10 [b]	2	88,5	0,0	43,5	0,0

[a]Determinado via CG/EM. [b] Amostra recolhida em 20 minutos de reação. Ensaios realizados em duplicata e comtempo reacional de 30 minutos.
Fonte: Autor

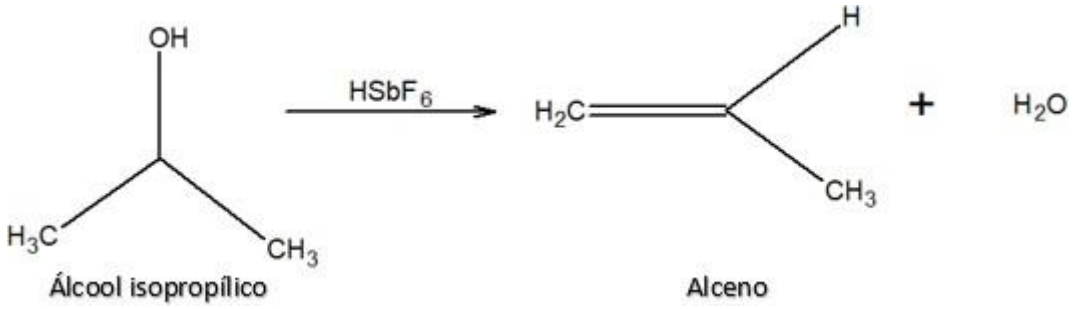
A melhor condição de conversão e seletividade (97,3% e 57,7%, respectivamente) se deu quando se utilizou uma quantidade equimolar de reagente a uma concentração de catalisador a 5mol% e tempo reacional de 30 minutos (Entrada 2, Tabela 6). Apesar dos resultados de conversão e seletividade da entrada 3 (99,6% e 56,7%, respectivamente) terem sido similares ao da entrada 2, optou-se pelo melhor resultado a entrada 2, uma vez que a quantidade de catalisador utilizada é menor, ou seja, o custo operacional também será menor.

Partindo-se das condições de temperatura e concentração do catalisador na reação no meio convencional (temperatura 65°C, 1 mol/L e concentração do catalisador a 5 mol%), iniciou-se o estudo de abrangência desta metodologia para outros álcoois, assim como o álcool etílico e o álcool isopropílico. O mesmo foi feito para as melhores condições obtidas em ultrassom (amplitude de 40, 1 mol/L e concentração do catalisador a 5 mol%), na qual testou-se a reação com diferentes álcoois: álcool etílico, álcool isopropílico, butanol e *terc*-butanol. O objetivo foi avaliar o escopo desta metodologia em reações de eterificação, bem como analisar o efeito que a cadeia carbônica exerce sobre a conversão e a seletividade.

Os dados das reações no meio convencional podem ser observados na Tabela 7. Observa-se que a seletividade desejada para o α-terpenil metil éter é zero, visto que ocorrem reações de eliminação na interação entre os álcoois de cadeias maiores e o catalisador hexafluorantimônico (Figura 20), ocasionando assim, na não formação do produto obtido, visto que não ocorre a formação do nucleófilo para futuro ataque nucleofílico nas substâncias *α*-pineno e *β*-pineno. Desta forma, ocorre apenas a isomerização de tais substâncias, formando o

limoneno, terpinoleno, canfeno e bornileno. As reações foram realizadas em 4 horas e não conseguimos alcançar 100% de conversão, ficando inviável tal mecanismo.

Figura 20 - Reação de eliminação do álcool isopropílico com o ácido hexafluorantimônico



Fonte: Autor

Tabela 7 - *Screening* das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico a 65°C, 1 mol/L e 5 mol% de catalisador, variando-se o tipo de álcool na reação

Entrada	Reagente	Conversão (%)	desvio	Seletividade (%)
1	Álcool etílico	87,7	7,86	0
2	Álcool isopropílico	67,2	29,99	0

Amostras recolhidas a cada 30 minutos, em um intervalo de 4 horas.

Fonte: Autor

Assim como nos testes convencionais, também não foi possível obter o produto desejado, α-terpenil metil éter, nas reações envolvendo o metanol em ultrassom, porém, foi possível atingir 100% de conversão, conforme dados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - *Screening* das reações de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico no sonicador ultrassônico a uma amplitude de 40, variando-se o reagente.

Entrada	Reagente	Conversão (%)	Desvio	Seletividade (%)
1	Álcool etílico	97,4	0,55	0
2	Álcool isopropílico	99,6	0,59	0
3	Butanol	100,0	0,00	0
4	*Terc*-butanol	100,0	0,00	0

Amostras recolhidas a cada 10 minutos em um intervalo de 50 minutos

Fonte: Autor

6 CONCLUSÕES

O estudo da reação de eterificação da terebentina catalisada pelo ácido hexafluorantimônico em metanol, se deu através das análises de molaridade da reação, na qual estudou-se a quantidade de solvente no meio reacional, a influência da temperatura da reação, a concentração do catalisador, a influência do ultrassom na reação, os tipos nucleofílicos e a influência dos mesmos na formação do α-terpenil metil éter.

Após a execução e análise de todos os testes, concluiu-se que o melhor resultado, partindo-se de 7,35 mmol de terebentina, foi obtido com a utilização de 1 mol/L de MeOH, 5 mol% do ácido hexafluorantimônico no ultrassom a uma amplitude de onda de 40. Obtendo assim, uma conversão de 97,3% e seletividade do α-terpenil metil éter de 57,7% em apenas 30 minutos de reação.

O uso do ultrassom na reação de estudo foi essencial para o desenvolvimento do projeto, visto que a sonda ultrassônica influência diretamente na transferência de massa, ocasionando em uma formação mais rápida do produto de interesse, reduzindo o tempo de 2 horas dos testes convencionais (agitação e aquecimento a 65°C) para 30 minutos, tornando o processo viável industrialmente. Além disso, a redução do tempo diminui a probabilidade de formação dos subprodutos, visto que o produto de interesse não fica na presença de condições ácidas e altas temperaturas por longos períodos de tempo.

Através dos resultados observou-se que os álcoois de cadeias menores, possuem melhor seletividade para o produto de interesse, o α-terpenil metil éter, uma vez que nos álcoois de cadeias maiores ocorreu a reação de eliminação do álcool com o catalisador, favorecendo assim, a formação de isômeros e reações paralelas.

A partir dos dados obtidos, foi possível obter condições reacionais favoráveis e possivelmente aplicáveis industrialmente, visto que o tempo reacional diminuiu e a seletividade alcançada foram similares quando comparado aos métodos utilizados atualmente na literatura. Porém para reduzir os impactos ambientais e tornar o processo competitivo, há a necessidade de um estudo referente ao reuso do catalisador e o estudo da reação em um reator de fluxo contínuo, para posteriormente seguir com uma avaliação econômica.

REFERÊNCIAS

ARESB. **EXPORTAÇÕES**. 2015. Disponível em: https://www.aresb.com.br/portal/exportacoes/. Acesso em: 25 fev. 2022.

ARESB. **PROGRAMA DE COMPETITIVIDADE E PRODUTIVIDADE DO SETOR DE GOMA-RESINA DE PINUS DO BRASIL**. Disponível em: https://www.aresb.com.br/portal/programa-de-competitividade-e-produtividade-do-setor-de-goma-resina-de-pinus-do-brasil/. Acesso em: 31 maio 2021.

ASTM International. ASTM D6387-99(2014) e1: Standard Test Methods for Composition of Turpentine and Related Terpene Products by Capillary Gas Chromatography. West Conshohocken, PA; ASTM International, 2014

BARBOZA, Jayne Carlos de Souza; SERRA, Antônio Aarão. Ultra-som(i): influência do ultra-som na química. **Química Nova**, v. 15, n. 4, p. 302-316, jun. 1992.

BERLINI, Lilian. **REAÇÕES DE OLEFINAS COM O_2 E H_2O_2 CATALISADAS POR SAIS DE Pd(II) E Fe(III)**. 2016. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

BICAS, Julianao L.. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 120-130, 01 maio 2016.

BIOVERA. **Processador ultrassônico/sonicador de ponteira**. Disponível em: https://www.biovera.com.br/noticias/saiba-tudo-sobre-processador-ultrassonico-sonicador-de-ponteira-sonicador/. Acesso em: 15 nov. 2021.

BORGES, Sivanildo da Silva; KORN, Mauro. GERAÇÃO SONOQUÍMICA DE OXIDANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA DE TETRACLORETO DE CARBONO. **Química Nova**, , v. 25, n. 4, p. 558-562, nov. 2001.

CARDOSO, Bruno Monteiro. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. 2012. 112 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CATRINESCU, C. et al. Selective methoxylation of α-pinene to α-terpinyl methyl ether over Al3+ ion-exchanged clays. Applied Catalysis A: General, [S.L.], v. 489, p. 171-179, jan. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.028.

CETESB. Ficha de Informação de Produto Químico. 2015. Disponível em: sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TEREBENTINA&cod=TEREBENTINA. Acesso em: 22 maio 2021.

DIAS, Flaviana R. F.; FERREIRA, Vitor F.; CUNHA, Anna C.. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 840-871, dez. 2012. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20120060.

DUARTE, Anaí. **APLICAÇÃO DE SONOQUÍMICA NA TIOESTERIFICAÇÃO E AMIDAÇÃO DE BENZOXA(TIA)ZÓIS.** 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2009.

DUPONT, Jairton. ECONOMIA DE ÁTOMOS, ENGENHARIA MOLECULAR E CATÁLISE ORGANOMETÁLICA BIFÁSICA: CONCEITOS MOLECULARES PARA TECNOLOGIAS LIMPAS. Química Nova, Porto Alegre, v. 23, n. 6, p. 825-831, abr. 2000.

FELIPE, Lorena O.; BICAS, Juliano L.. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 120-130, maio 2017. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160068.

FERREIRA, José Pinto da Rocha Jorge. Análise da cadeia produtiva e estrutura de custo do setor brasileiro de produtos resinosos. 2001. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia Aplicada, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

FIGUEIREDO FILHO, Afonso. **Influência da Resinagem no Crescimento de Pinus eHioUii Engel m. var. eiíiottii e sua Avaliação Econômica.** 1991. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curtiba, 1991.

FLORES, Douglas William Menezes. Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo em pós colheita de frutas e ortaliças. In: FLORES, Douglas William Menezes. **Instrumentação pós colheita em frutas e ortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2018. p. 237-244.

HENSEN, K.; MAHAIM, C.; HÖLDERICH, W.F.. Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst. **Elsevier**, La Plaine, p. 311-329, jul. 1997.

HYMAN, Herbert H.; KILPATRICK, Martin; KATZ, Joseph J.. The Hammett Acidity Function H0 for Hydrofluoric Acid Solutions1. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 79, n. 14, p. 3668-3671, jul. 1957. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ja01571a016.

KRUGER, Nícolas. **EFEITO DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO IMIDAZOL NO AQUECIMENTO DE SOLVENTES MOLECULARES SOB IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019.

LOPES., Neide Paloma Gonçalves. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES SAIS HETEROPOLIÁCIDOS DE CÉSIO**

EM REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

LOPES., Neide Paloma Gonçalves. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES SAIS HETEROPOLIÁCIDOS DE CÉSIO EM REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

MARCELINO, Flávia Aléssio. **ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA RESINAGEM DE Pinus elliottii ENGELM. VAR. elliottii NA REGIÃO DE MANDURI, SP**. 2004. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia – Área de Concentração em Energia na Agricultura, Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp, Botucatu, 2004.

MARTINES, Marco Antonio Utrera; DAVOLOS, Marian Rosaly; JAFELICCI JÚNIOR, Miguel. O efeito do ultra-som em reações químicas. Química Nova, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 251-256, abr. 2000. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000200017.

MATOS, Inês et al. Methoxylation of α-pinene over mesoporous carbons and microporous carbons: a comparative study. Microporous And Mesoporous Materials, [S.L.], v. 199, p. 66-73, nov. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.006.

MEIRELES, Augusto Luis Pereira de. **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: Esterificação e eterificação do canfeno Isomerização do óxido de alfa-pineno**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

MELLO, Ricardo Almendros. EFEITOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA. In: XI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO – UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA, 2006, Lorena – Universidade do Vale do Paraíba, 2006. p. 980-983.

MESQUITA, Paulo Roberto Ribeiro de. **SÍNTESE VIA ROTA SONOQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SULFETO DE BISMUTO**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

MURAKAMI, Vanessa Tiemi. Estudo do efeito de ultrassom em reações de hidratação de pinenos. 2020. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro Universitário Fei, Sao Bernardo do Campo, 2020.

MUSSINAN, Cynthia J.. **TERPINYL METHYL ETHER**. Titular: International Flavors & Fragrances Inc.,. US n. 4255460. Depósito: 16 fev. 1979. Concessão: 10 mar. 1981.

NASCIMENTO, Raphael Santos do. **FONTES ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS DE ENERGIA NO BRASIL: MÉTODOS E BENEFÍCIOS AMBIENTAIS**. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br. Acesso em: 21 nov. 2021

NEVES, Generci Assis et al. **ANÁLISE ECONÔMICO-FINANCEIRA DA EXPLORAÇÃO DE PINUS RESINÍFERO EM PEQUENOS MÓDULOS RURAIS**. 2001. 57 f. Monografia (Especialização) - Curso de Agribusiness, Universidade de São Paulo, Sorocaba, 2001.

NODA, Lucia Kiyomi. SUPERÁCIDOS: UMA BREVE REVISÃO. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 135-147, ago. 1995.

PAULINO, Bruno Nicolau. OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE AROMA A PARTIR DE SUBSTRATOS MONOTERPÊNICOS. 2014. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PITO, D.s. et al. Methoxylation of α-pinene over heteropolyacids immobilized in silica. **Applied Catalysis A**: General, [S.L.], v. 373, n. 1-2, p. 140-146, 31 jan. 2010. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.006.

POLO, Henrique Priori; LOPES, Neide Paloma Goncalves; SILVA, Márcio José da. Exploring the Keggin-Type Heteropolyacid-Catalyzed Reaction Pathways of the β-Pinene with Alkyl Alcohols. Viçosa, , p. 2845-2853, maio 2019.

POLO, Henrique Priori. **Reações de eterificação do β-pineno catalisadas por heteropoliácidos de Keggin antes e após tratamentos solvotérmicos**. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

RUMMELSBURG, Alfred. **TERPENE ETHERS**. . USA n. 2388765. Depósito: 17 jun. 1943. Concessão: 13 out. 1945.

SANTOS, Marlene Guevara dos. REFINO DA TEREBINTINA SULFATADA DESODORIZADA POR DESTILAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE α-TERPINEOL. 2005. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SANTOS, Guilherme Henrique Fávero; NASCIMENTO, Raphael Santos do; ALVES, Geziele Mucio. BIOMASSA COMO ENERGIA RENOVÁVEL NO BRASIL. **Uningá**, Ingá, v. 29, n. 2, p. 06-13, nov. 2016.

SILVA JÚNIOR, Afonso Henrique da; OLIVEIRA, Carlos Rafael Silva de; LOPES, Toni Jefferson. UMA BREVE ABORDAGEM SOBRE A RESINA DE PINUS: DA EXTRAÇÃO À APLICAÇÃO. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DAS CIÊNCIAS AGRÁRIAS, Não

use números Romanos ou letras, use somente números Arábicos., 2020, Recife. COINTER PDVAgro 2020. Recife: Instituto Internacional Despertando Vocações, 2020. v. 5, p. 1-16.

SILVA JÚNIOR, Afonso Henrique da. **OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO PARCIAL DE RESINA DE Pinus elliottii**. 2018. 59 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Agroindustrial, Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2018.

SILVA, Márcio J. da; LELES, Lorena C. de Andrade; TEIXEIRA, Milena Galdino. Lewis acid metal cations exchanged heteropoly salts as catalysts in β-pinene etherification. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [S.L.], v. 131, n. 2, p. 875-887, 19 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11144-020-01888-4.

SOUSA, Gardenia Martins de. **PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOLÓGICO DOS ENANTIÔMEROS DE α-TERPINEOL**. 2018. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

UFJF. **Separação de Substâncias – Cromatografia**. 2018. Disponível em: https://www.ufjf.br/quimica/files/2018/08/Cromatografia.pdf. Acesso em: 13 nov. 2021.

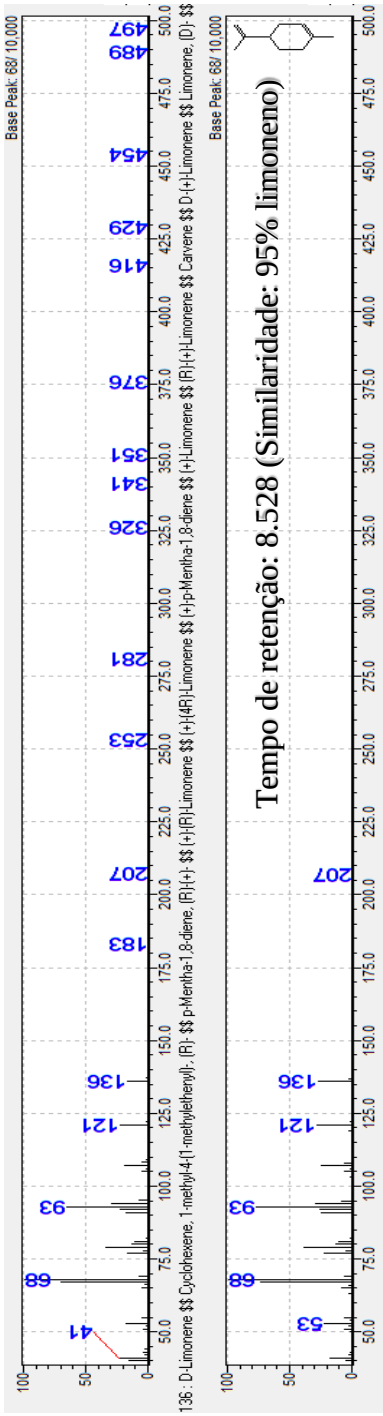
WIJAYATI, N et al. Methoxylation of α-pinene using NiO/Y-Zeolite catalysts. Journal Of Physics: Conference Series, [S.L.], v. 1567, n. 2, p. 022032, 1 jun. 2020. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1567/2/022032.

WINSLOW, F.H.. PHOTOOXIDATION OF HIGH POLYMERS. **Photochemical Processes In Polymer Chemistry–2**, [S.L.], p. 495-502, 1977. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-021205-0.50012-9.

YONEHARA, Micheli Eiko. BIOTRANSFORMAÇÃO DE (-)-BETA-PINENO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO MEIO DE CULTURA. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Uri, Erechim, 2012.

APÊNDICE A- ESPECTRO DE MASSA DO LIMONENO

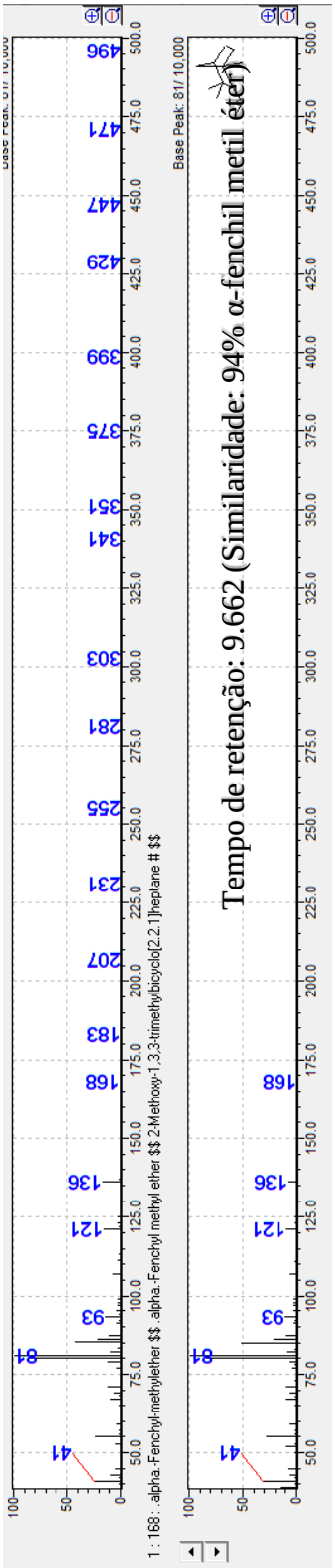
Figura 21~~22~~ - Espectro de massas do padrão do limoneno



Fonte: Autor

APÊNDICE B - ESPECTRO DE MASSAS DO α-FENCHIL METIL ÉTER

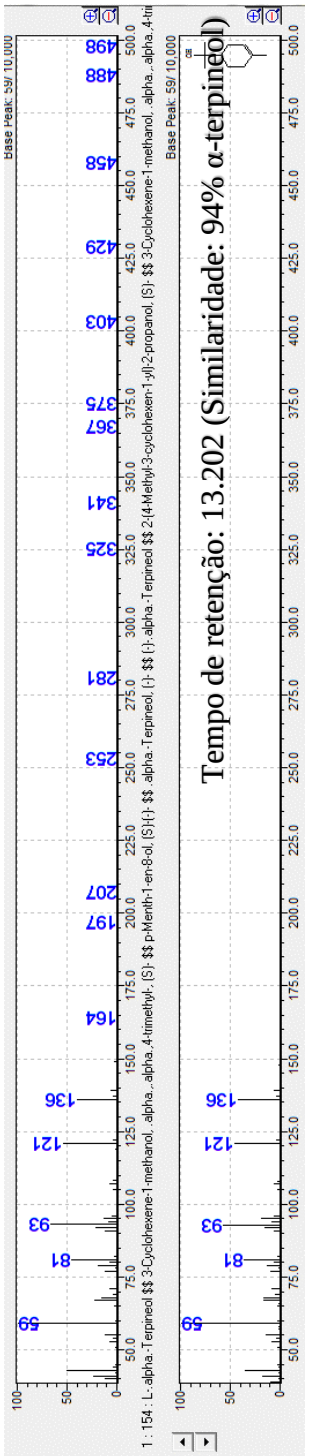
Figura 22~~23~~ - Espectro de massas do padrão do α-fenchil metil éter



Fonte: Autor

APÊNDICE C - ESPECTRO DE MASSAS DO α-TERPINEOL

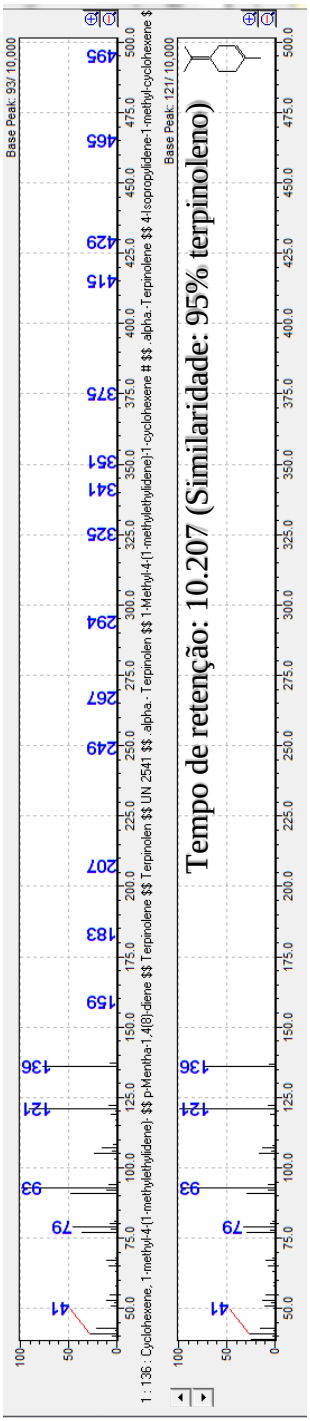
Figura 23~~24~~ - Espectro de massas do padrão do *α*-terpineol



Fonte: Autor

APÊNDICE D - ESPECTRO DE MASSAS DO TERPINOLENO

Figura 2425 - Espectro de massas do padrão do terpinoleno



Fonte: Autor