

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
VANESSA TIEMI MURAKAMI

**ESTUDO DO EFEITO DE ULTRASSOM EM REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DE
PINENOS**

São Bernardo do Campo

2020

VANESSA TIEMI MURAKAMI

**ESTUDO DO EFEITO DE ULTRASSOM EM REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DE
PINENOS**

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

São Bernardo do Campo

2020

Murakami, Vanessa Tiemi.

Estudo do efeito de ultrassom em reações de hidratação de pinenos /
Vanessa Tiemi Murakami. São Bernardo do Campo, 2020.

111 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella.

1. Pineno. 2. Sonoquímica. 3. Terebentina. 4. Terpeneol. I. Cella,
Rodrigo, orient. II. Título.

Aluno: Vanessa Tiemi Murakami

Matrícula: 418113-7

Título do Trabalho: Estudo do efeito de ultrassom em reações de hidratação de pinenos.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella

Data da realização da defesa: 28/02/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Cella	Ass.: _____
Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi	Ass.: _____
Prof. Dr. Hélio Alexandre Stefani	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 a todos que me incentivaram, me ajudaram, direta ou indiretamente, me apoiaram e estiveram ao meu lado durante esta trajetória. Especialmente, aos meus pais, amigos e orientador.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus-Parens e Oyassama, por toda a força para enfrentar essa longa jornada, por toda a proteção concedida, e adversidades que me fizeram crescer.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Cella, por todo apoio, dedicação, por acreditar em minha capacidade para o desenvolvimento deste trabalho, e por compartilhar seu conhecimento e experiências que auxiliaram na concretização do presente trabalho e de mais um passo na minha carreira acadêmica.

Aos meus pais, Alberto e Eunice, ao meu irmão, Eduardo, e à minha família por todo o amor e apoio emocional, por sempre estarem presentes nos momentos desafiadores, e por toda a força e aconselhamento nos momentos de dificuldades.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado me incentivando, compartilhando conhecimentos, e muitos momentos de alegria, em especial, Bethânia Guimarães Bessa, Gustavo Takashi Kayo, Heloísa Pissaia dos Santos, José Carlos de Andrade Neto, Wellina Missassi Fantim e Yasmin de Carvalho Bergamo.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pela bolsa concedida e, em especial, ao Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres pela oportunidade e confiança.

Ao Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço pelo auxílio e conhecimentos fornecidos.

Ao aluno Vitor Thomé Salvador por todo o conhecimento envolvendo a matéria-prima deste trabalho e envio de amostras.

A todos os professores do programa de mestrado por todo o conhecimento adquirido durante esta trajetória.

Ao Centro Universitário FEI por toda infraestrutura oferecida durante os meus estudos, e recursos disponíveis.

A todos os funcionários do Centro de Laboratórios Químicos da FEI por toda a paciência e auxílio durante os procedimentos experimentais do presente trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

“A diferença entre ganhar e perder é muitas vezes...não desistir.”

Walt Disney

RESUMO

A terebentina, que é um líquido derivado da resina natural extraída das árvores pináceas, é composta principalmente por α -pineno e β -pineno, compostos utilizados como matéria-prima na produção do α -terpineol, um álcool de grande valor agregado, muito empregado em indústrias cosméticas, farmacêuticas, de limpeza e de mineração. Existem diversas rotas sintéticas na literatura para a síntese do α -terpineol, entre elas destaca-se a reação de hidratação via catálise homogênea ácida assistida por aquecimento e agitação, que é o método tradicional utilizado industrialmente. Entretanto, o produto de interesse é obtido com baixos rendimentos, visto que uma complexa mistura de hidrocarbonetos, monoterpênicos e álcoois é formada. Neste contexto, o estudo de novas técnicas para a obtenção deste composto torna-se interessante. Assim, o presente trabalho visou estudar os efeitos da sonda ultrassônica nesta reação e otimizar a conversão dos pinenos e seletividade para o α -terpineol, frente à reação de hidratação via catálise homogênea sob o efeito do ultrassom. As reações foram inicialmente realizadas à pressão ambiente variando-se o tipo de solvente e utilizando diversos tipos de catalisadores ácidos em quantidade equimolar, retirando-se amostras a cada 10 minutos durante 30 minutos para posterior análise e avaliação das conversões e seletividades para o α -terpineol. Após essa etapa inicial, tendo verificado os melhores catalisadores e solventes, foi realizado o estudo da melhor amplitude de onda, bem como das quantidades ótimas de catalisador, água e solvente. Todas as amostras foram analisadas com o auxílio de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM), comparando-se os tempos de retenção dos compostos na mistura reacional com os tempos de alguns compostos padrões. O resultado mais interessante, partindo-se de 14,7 mmol de terebentina, foi obtido com a utilização de 50 mol% de HNO₃ (7,35 mmol), 1 mL de água, 4 mL de acetona, sob sonicação à uma amplitude de onda de 30%. O ultrassom se mostrou como uma excelente fonte de energia alternativa na produção de α -terpineol a partir da terebentina, permitindo a obtenção do mesmo com rendimentos superiores a 50% (90–100% de conversão e 50–56% de seletividade), à temperatura ambiente e tempo de reação de 15 minutos, aproximadamente. Realizaram-se também alguns ensaios para o estudo de *scale-up* e fluxo contínuo, e os resultados obtidos foram muito satisfatórios. Em comparação ao processo empregado na indústria e à literatura, alcançaram-se condições de maior seletividade, maiores conversões, e um menor tempo de reação.

Palavras-chave: Pinenos. Sonoquímica. Terebentina. Terpineol.

ABSTRACT

Turpentine, which is a liquid derived from the natural resin extracted from the pinaceous trees, consists mainly of α -pinene and β -pinene, compounds used as raw material in the production of α -terpineol, an alcohol of great added value, widely used in the cosmetics, pharmaceutical, cleaning and mining industries. There are several synthetic routes in the literature for the synthesis of α -terpineol, among them the hydration reaction via acid homogeneous catalysis assisted by heating and stirring, which is the traditional method used industrially. However, the product of interest is obtained with low yields, since a complex mixture of hydrocarbons, monoterpenes and alcohols is formed. In this context, the study of new techniques to obtain this compound becomes interesting. Thus, the present project aimed to study the effects of the ultrasonic probe in this reaction and to optimize the conversion of the pinenes and selectivity to the α -terpineol, through the reaction of hydration via homogeneous catalysis under the effect of ultrasound. The reactions were initially carried out at ambient pressure by varying the type of solvent and using several types of acid catalysts in equimolar quantity, taking samples every 10 minutes for 30 minutes for further analysis and evaluation of conversions and selectivities to the α -terpineol. After this initial step, having verified the best catalysts and solvents, the best wave amplitude was studied, as well as the optimum amounts of catalyst, water and solvent. All samples were analyzed by a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC/MS), comparing the retention times of the compounds in the reaction mixture with the times of some standard compounds. The most interesting result, starting with 14.7 mmol of turpentine, was obtained using 50 mol% of HNO₃ (7.35 mmol), 1 mL of water, 4 mL of acetone, under sonication at a wave amplitude of 30%. Ultrasound proved to be an excellent source of alternative energy in the production of α -terpineol from turpentine, allowing it to be obtained with yields greater than 50% (90–100% conversion and 50–56% selectivity), at room temperature and reaction time of approximately 15 minutes. Some tests were also carried out to the study of scale-up and continuous flow, and the results obtained were very satisfactory. In comparison to the process used in industry and literature, conditions of greater selectivity, greater conversions, and a shorter reaction time were achieved

Keywords: Pinene. Sonochemistry. Turpentine. Terpineol.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação simplificada de hidratação de alceno catalisada por ácido.....	27
Esquema 2 – Mecanismo de hidratação de um alceno catalisada por ácido	28
Esquema 3 – Reação de hidratação de pinenos catalisada por ácido	29
Esquema 4 – Mecanismo proposto para a reação de hidratação de pinenos via catálise ácida	29
Esquema 5 – Esquema de formação de isômeros durante reação de hidratação de pinenos em meio ácido	30
Esquema 6 – Esquema representativo da reação realizada por Pakdel, Sarron e Roy.	33
Esquema 7 – Esquema representativo da reação realizada por Robles-Dutenhefner et al.	33
Esquema 8 – Esquema representativo da reação realizada por Román-Aguirre et al.	34
Esquema 9 – Esquema representativo das reações realizadas por Liu et al. e Yuan et al.	35
Esquema 10 – Reação de hidratação da terebentina em sonda ultrassônica	53

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Árvores da espécie <i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliotti</i> em floresta de exploração de resinagem no Paraná	21
Figura 2 – Árvore de <i>Pinus elliottii</i> com cortes em estrias e saco plástico fixo para a coleta da goma-resina.....	22
Figura 3 – Composição da terebentina nacional proveniente da goma-resina de <i>Pinus elliottii</i>	23
Figura 4 – Exemplificação da junção do tipo cabeça-cauda das unidades de isopreno	25
Figura 5 – Estrutura dos isômeros α -pineno e β -pineno.....	25
Figura 6 – Estrutura do α -terpineol	26
Figura 7 – Produtos da isomerização dos pinenos.....	31
Figura 8 – Isômeros da reação de hidratação dos pinenos	31
Figura 9 – Representação esquemática do tempo de vida de uma bolha de cavitação transiente	37
Figura 10 – Configuração experimental para a reação realizada em um banho de ultrassom ..	38
Figura 11 – Sonicador ultrassônico	38
Figura 12 – Diagrama de faixa do ultrassom.....	39
Figura 13 – Sistema montado para a síntese do α -terpineol em batelada.....	46
Figura 14 – Reator de aço inox.....	47
Figura 15 – Sistema montado para a síntese do α -terpineol em fluxo contínuo.....	48
Figura 16 – Esquema de preparo de amostras	49
Figura 17 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas	50
Figura 18 – <i>Screening</i> da reação de hidratação da terebentina em sonda ultrassônica usando H ₂ SO ₄ como catalisador	56
Figura 19 – <i>Screening</i> da reação de hidratação da terebentina em sonda ultrassônica usando HNO ₃ como catalisador	56
Figura 20 – Interconversão ceto-enol da acetona catalisada por ácido	58
Figura 21 – Variação da conversão da terebentina e seletividade para o α -terpineol na reação de hidratação sob sonda ultrassônica	62
Figura 22 – Cromatograma da alíquota de tempo zero da Figura 21	63
Figura 23 – Cromatograma da alíquota de quatro minutos da Figura 21	63
Figura 24 – Variação da conversão do α -pineno (a) e β -pineno (b), e seletividade para o α -terpineol na reação de hidratação sob sonda ultrassônica	64

Figura 25 – Efeito da variação da amplitude nas reações de hidratação partindo-se de 20 g de terebentina.....	66
Figura 26 – <i>Screening</i> da reação de hidratação partindo-se de 100 g de terebentina.....	67
Figura 27 – Comportamento da reação em fluxo contínuo (50 mol% de catalisador e TR \approx 15 min)	68
Figura 28 – Comportamento da reação em fluxo contínuo (quantidade equimolar de catalisador e TR \approx 15 min)	69
Figura 29 – Comportamento da reação em fluxo contínuo (quantidade equimolar de catalisador e TR \approx 30 min)	70
Figura 30 – Cromatograma do padrão de α -pineno.....	80
Figura 31 – Espectro de massas do padrão de α -pineno.....	80
Figura 32 – Cromatograma do padrão de β -pineno.....	82
Figura 33 – Espectro de massas do padrão de β -pineno.....	82
Figura 34 – Cromatograma do padrão de canfeno	84
Figura 35 – Espectro de massas do padrão de canfeno	84
Figura 36 – Cromatograma do padrão de limoneno.....	86
Figura 37 – Espectro de massas do padrão de limoneno.....	86
Figura 38 – Cromatograma do padrão de terpinoleno.....	88
Figura 39 – Espectro de massas do padrão de terpinoleno.....	88
Figura 40 – Cromatograma da terebentina	90
Figura 41 – Espectro de massas do α -pineno presente na terebentina	91
Figura 42 – Espectro de massas do α -pineno (Biblioteca)	91
Figura 43 – Espectro de massas do β -pineno presente na terebentina.....	92
Figura 44 – Espectro de massas do β -pineno (Biblioteca)	92
Figura 45 – Cromatograma do produto reacional.....	94
Figura 46 – Espectro de massas do canfeno presente no produto reacional.....	95
Figura 47 – Espectro de massas do canfeno (Biblioteca).....	95
Figura 48 – Espectro de massas do <i>p</i> -cimeno presente no produto reacional	96
Figura 49 – Espectro de massas do <i>p</i> -cimeno (Biblioteca)	96
Figura 50 – Espectro de massas do limoneno no produto reacional	97
Figura 51 – Espectro de massas do limoneno (Biblioteca)	97
Figura 52 – Espectro de massas do terpinoleno no produto reacional	98
Figura 53 – Espectro de massas do terpinoleno (Biblioteca)	98
Figura 54 – Espectro de massas do fenchol no produto reacional.....	99

Figura 55 – Espectro de massas do fenchol (Biblioteca).....	99
Figura 56 – Espectro de massas do borneol no produto reacional	100
Figura 57 – Espectro de massas do borneol (Biblioteca)	100
Figura 58 – Espectro de massas do α -terpineol no produto reacional.....	101
Figura 59 – Espectro de massas do α -terpineol (Biblioteca).....	101
Figura 60 – Curva de calibração da bomba 1	103
Figura 61 – Curva de calibração da bomba 2	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados	44
Tabela 2 – <i>Screening</i> das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se os catalisadores	54
Tabela 3 – <i>Screening</i> das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se os solventes para alguns catalisadores	57
Tabela 4 – <i>Screening</i> das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se a amplitude do equipamento	59
Tabela 5 – <i>Screening</i> das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se a quantidade de catalisador	60
Tabela 6 – <i>Screening</i> das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se os volumes de água e acetona	61
Tabela 7 – Ensaio da reação de hidratação partindo-se de 20 g de terebentina.....	65
Tabela 8 – Resumo dos resultados obtidos.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ARESB	Associação dos Resinadores do Brasil
CG/EM	Cromatografia gasosa/espectrometria de massas
E1	Eliminação de primeira ordem
EtOH	Etanol
H ⁺	Próton
HIV	Vírus da imunodeficiência humana
IPA	Isopropanol
MCAA	Ácido monocloroacético
m/m	Relação massa/massa
m/z	Relação massa/carga
n	Número de unidades de isopreno
PTSA	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
®	Marca registrada
u/s	Unidade de massa atômica/segundos
v/v	Relação volume/volume

LISTA DE VARIÁVEIS

A	% área do produto de interesse
C	Conversão (%)
C_{total}	Conversão de α -pineno + β -pineno (%)
F	Vazão da bomba (mL/min)
H_i	% área do hexadecano no tempo inicial
H_f	% área do hexadecano no tempo de coleta da alíquota
P_i	% área do(s) pineno(s) no tempo inicial
P_f	% área do(s) pineno(s) no tempo de coleta da alíquota
S	Seletividade (%)
$S_{\alpha\text{-terpineol}}$	Seletividade para o α -terpineol (%)
T_O	Tempo de operação do sistema (min)
T_R	Tempo de residência (min)
V_R	Volume do reator (mL)
Y	Rendimento (%)
$Y_{\alpha\text{-terpineol}}$	Rendimento do α -terpineol (%)
$\sum a$	Soma % área de todos os produtos obtidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	RESINA	20
3.1.1	Breu	23
3.1.2	Terebentina	23
3.2	TERPENOS.....	24
3.2.1	α-Terpineol	26
3.3	HIDRATAÇÃO DE ALCENOS.....	27
3.3.1	Hidratação do α-pineno	28
3.4	CATÁLISE	32
3.4.1	Catálise homogênea ácida na produção de α-terpineol	32
3.5	SONOQUÍMICA	36
3.6	TIPOS DE REATORES.....	40
3.6.1	Batelada versus fluxo contínuo em síntese sonoquímica	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	MATERIAIS	44
4.1.1	Reagentes	44
4.1.2	Equipamentos	45
4.2	METODOLOGIA	45
4.2.1	Procedimento geral de síntese do α-terpineol	46
4.2.2	Procedimento para a síntese do α-terpineol em fluxo contínuo	47
4.2.3	Procedimento para preparo de amostras para CG/EM	49
4.2.4	Procedimento para análise das amostras em CG/EM	50
4.2.5	Análise de dados	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	ESTUDO DE <i>SCALE UP</i>	65
5.2	ESTUDO EM FLUXO CONTÍNUO.....	68
6	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	74

APÊNDICE A – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE α-PINENO	79
APÊNDICE B – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE β-PINENO	81
APÊNDICE C – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE CANFENO	83
APÊNDICE D – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE LIMONENO	85
APÊNDICE E – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE TERPINOLENO	87
APÊNDICE F – CROMATOGRAMA DA TERESENTINA E ESPECTRO DE MASSAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS	89
APÊNDICE G – CROMATOGRAMA DO PRODUTO REACIONAL E ESPECTROS DE MASSAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS	93
APÊNDICE H – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS PERISTÁLTICAS	102
APÊNDICE I – ARTIGO CIENTÍFICO PUBLICADO	104

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Atualmente, o setor brasileiro de produção de goma-resina de *Pinus* tem ocupado uma posição de destaque no mercado mundial, ficando atrás somente da China (AGUIAR; SHIMIZU; SOUZA, 2018). Esta resina é composta por uma fração volátil chamada terebentina, que em sua maioria é exportada para outros países para a síntese de produtos de grande interesse para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e de perfumaria, e por uma fração sólida, o breu, que é utilizado na fabricação de inseticidas, bactericidas, germicidas, tintas, vernizes, lubrificantes, adesivos e, principalmente, cola de breu, utilizado na indústria do papel (ASSUMPÇÃO; JORDÃO, 1983; STRUGO, 2003).

A terebentina é quimicamente composta por hidrocarbonetos monoterpênicos cíclicos, sendo os principais componentes o α - e β -pineno, os quais podem sofrer diversas reações possibilitando a obtenção de uma diversidade de produtos derivados e de grande valor agregado, tal como o α -terpineol, composto de grande interesse industrial por conta de seu amplo campo de aplicação (ASSUMPÇÃO; JORDÃO, 1983; SANTOS, 2005).

A rota sintética normalmente utilizada é a hidratação catalisada por ácido mineral. Entretanto, essa reação realizada industrialmente não apresenta alta seletividade ou alta conversão, visto que forma uma mistura complexa de álcoois, monoterpênicos e hidrocarbonetos. Os pinenos são facilmente isomerizados para vários terpenos monocíclicos e bicíclicos, e o α -terpineol, produto de interesse deste trabalho, por exemplo, é desidratado e isomerizado (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; ROCHA, 2008; SURBURG; PANTEN, 2006). Além disso, longos tempos reacionais (8 horas) e elevadas temperaturas (80–110 °C) são requeridos.

Dada esta problemática e a alta potencialidade desse setor no mercado brasileiro, visto que a utilização de substratos de origem natural, abundantes e baratos, é uma vantagem competitiva do Brasil sobre outros mercados, surge a necessidade de otimização de processos atuais e desenvolvimento de rotas mais eficientes para a síntese deste composto (MEIRELES, 2013).

Nas últimas décadas alguns estudos envolvendo a aplicação do ultrassom em reações químicas (sonoquímica) foram desenvolvidos e mostraram excelentes resultados (BARBOZA; SERRA, 1992). Recentemente, ele tem sido utilizado para acelerar muitas reações orgânicas sinteticamente úteis. A utilização deste método não convencional ajuda a superar muitas das dificuldades atreladas às reações convencionais (reações sob condições de agitação e/ou térmicas), promovendo melhorias ambientais e relacionadas ao processo. Além disso, a sonoquímica compartilha alguns objetivos com a química verde, pois leva a uma menor

utilização de produtos químicos e solventes perigosos, reduz o consumo de energia e aumenta a seletividade do produto (CELLA; STEFANI, 2009).

Desta forma, este trabalho tem o foco na reação de hidratação da terebentina via catálise homogênea frente a diversos catalisadores e solventes, utilizando a sonda ultrassônica em substituição ao uso do método convencional de aquecimento com agitação (mecânica ou magnética), visando identificar a condição ótima através da análise de parâmetros como amplitude das ondas sonoras, concentração dos reagentes e tempo de reação, de modo a aumentar a conversão dos reagentes e seletividade para o produto desejado, α -terpineol.

2 OBJETIVOS

Nos itens 2.1 e 2.2 estão descritos os objetivos gerais e específicos propostos no presente trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é promover uma melhora na conversão de pinenos frente a reação de hidratação via catálise homogênea sob efeito de ultrassom, e seletividade desta reação para a obtenção do α -terpineol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de se alcançar o objetivo geral proposto, fazem-se necessários os seguintes objetivos específicos:

- a) realizar a reação de hidratação da terebentina aplicando a sonda de ultrassom, avaliando:
 - utilização de diferentes catalisadores e solventes;
 - amplitude das ondas ultrassônicas;
 - quantidade de catalisador;
 - volumes de água e solvente na reação de hidratação;
 - tempo de reação.
- b) analisar todas as amostras por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (CG/EM);
- c) determinar os melhores parâmetros para fazer o estudo de *scale-up* do processo;
- d) estudar a reação em fluxo contínuo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é feita uma abordagem teórica de alguns tópicos necessários para a compreensão do presente trabalho, iniciando com a descrição da goma-resina e os produtos obtidos após seu processamento, breu e terebentina. Em seguida, abordam-se os terpenos, compostos presentes na terebentina, bem como as reações envolvidas e catálise, além disso, a sonoquímica aplicada em reações.

3.1 RESINA

Todas as resinas naturais são de origem vegetal e podem ser encontradas em qualquer órgão ou tecido de plantas, porém, normalmente são produzidas em canais especiais chamados resiníferos. Dependendo de suas características físicas e composição, as resinas podem ser classificadas como: resinas verdadeiras (quebradiças e insolúveis em água), gomas-resinas (misturas naturais de goma, que são sólidos formados por misturas de polissacarídeos, solúveis em água, e resina, que é um material sólido/semi-sólido formado por uma mistura complexa de terpenos insolúveis em água, podendo ou não ter óleo essencial), oleoresinas (misturas de óleo essencial e resina) e bálsamos (compostos de resinas, ácidos aromáticos e ésteres) (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005).

Estes produtos resinosos podem ser obtidos de três fontes distintas:

- a) resina de madeira (*wood resin*): por meio de um processo tecnológico de secagem e extração, por processo de vapor com solventes, dos componentes resínicos que estão presentes na madeira (procedimento realizado fora da floresta). Os produtos obtidos são: breu natural (*wood resin*), terpenos e óleo de pinho;
- b) resina de *tall oil* ou talóleo (*crude tall oil*): subproduto do processo sulfatado *kraft* de transformação da madeira em celulose. Os produtos obtidos são: terebentina sulfatada (*sulphate turpentine*), breu de talóleo (*tall oil resin*) e ácidos graxos (*tall oil fatty acids*);
- c) goma-resina ou resina natural (*gum resin*): por meio da coleta de resina de árvores vivas através de um processo de exsudação da goma-resina, similar ao da extração da borracha (resinagem). Esta é a fonte mais utilizada no Brasil (FERREIRA, 2001).

As coníferas são consideradas árvores resiníferas, possuindo em sua estrutura canais de resina que conduzem os extrativos até as regiões necessitadas pela árvore (FOELKEL, 2008). Dentre elas, os gêneros que mais produzem resina são *Abies*, *Picea* e *Pinus*, porém, apenas a

extração da resina das árvores *Pinus* é economicamente viável (BAENA, 1994; FERREIRA, 2001). No Brasil, utiliza-se principalmente a espécie *Pinus elliottii* var. *elliotti* (Figura 1), que se desenvolve em São Paulo, Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina. Esta é utilizada principalmente na produção de celulose, resina e serraria. Entretanto, outras variedades também são exploradas como *P. caribaea* var. *hondurensis*, *P. caribaea* var. *caribaea*, *P. caribaea* var. *bahamensis* e *P. oocarpa*, que são cultivadas nas regiões Oeste e Centro-Oeste do Brasil (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005).

Figura 1 – Árvores da espécie *Pinus elliottii* var. *elliotti* em floresta de exploração de resinagem no Paraná



Fonte: Jonathan Campos/Gazeta do Povo, 2018

O Brasil iniciou a extração de resinas de árvores na década de setenta como uma atividade em pequena escala, mas evoluiu de tal maneira que se elevou à categoria de exportador da goma-resina a partir de 1989 (FIGUEIREDO FILHO, 1992). Atualmente, é o segundo maior produtor mundial de resina, perdendo apenas para a China (AGUIAR; SHIMIZU; SOUSA, 2018), que possui uma produção anual de 400.000 toneladas e detém 60% do mercado mundial (ARESB, 2003).

Segundo dados de 2002, a produção nacional se aproximava das 100.000 toneladas por ano, representando uma transação financeira da ordem de 25 milhões de dólares (BRITO, 2002). De acordo com a Associação dos Resinadores do Brasil (ARESB), dados mais recentes mostram que foram produzidas cerca de 185.692 toneladas de goma-resina no período de safra entre 01/09/2017 a 30/08/2018 (ARESB, 2019). Conforme a ARESB (2020), o preço médio da resina de *Pinus elliottii* está em torno de 2,3 R\$/Kg de resina. O preço da terebentina gira em

torno de 17 R\$/Kg, enquanto o terpineol, 37–48 R\$/Kg. O éster derivado deste álcool (acetato de terpenila), por sua vez, está estimado em 46–55 R\$/Kg (SALVADOR, 2020) (informação verbal)¹. Estes dados mostram que é um mercado que está em expansão e, é um segmento muito promissor visto que possibilita a obtenção de produtos derivados de alto valor agregado.

A resinagem é uma atividade muito antiga e consiste em realizar alguns cortes em estrias nas aberturas naturais do lenho de forma que a resina dentro dos canais exsude sob pressão (BAENA, 1994). Logo abaixo da estria prende-se um saco plástico para que a resina seja coletada, como mostrado na Figura 2, além disso, aplica-se uma camada de pasta ácida (mistura de ácido sulfúrico e *ethephon*) sobre o tecido exposto, agindo como estimulante, fazendo com que os canais permaneçam abertos por até 15 dias, visto que a resina tende a solidificar-se em contato com o ar. Após esse período, abre-se uma nova estria acima e realiza-se o mesmo procedimento. Em média, são realizadas 17 estrias em cada árvore por ano (AGUIAR; SHIMIZU; SOUSA, 2018). Normalmente a idade mínima para iniciar esta atividade em árvores do gênero *Pinus* é oito anos e o diâmetro à altura do peito deve ter no mínimo dezessete centímetros (BAENA, 1994).

Figura 2 – Árvore de *Pinus elliottii* com cortes em estrias e saco plástico fixo para a coleta da goma-resina



Fonte: ARESB, 2015

Após ser extraída, a goma-resina passa por um processamento que compreende uma lavagem, na qual separa-se a resina pura dos resíduos (água e impurezas orgânicas como folhas,

¹ Informação verbal concedida por Vitor Thomé Salvador, funcionário da empresa Socer Brasil, no dia 27 de abril de 2014.

ramos, cascas da árvore), e destilação, fornecendo uma fração volátil denominada terebentina (15 a 30%) e, uma fração sólida, breu (60 a 85%) (FERREIRA, 2001).

3.1.1 Breu

Breu ou colofônia é o produto sólido e majoritário obtido do processo de destilação da goma-resina. Trata-se de um sólido transparente com aparência vítria, composto basicamente de ácidos resinosos, que são ácidos monocarboxílicos de fórmula molecular típica $C_{20}H_{30}O_2$. Pode conter também hidrocarbonetos, esteróides, álcoois e ésteres orgânicos (ASSUMPÇÃO; JORDÃO, 1983; FERREIRA, 2001).

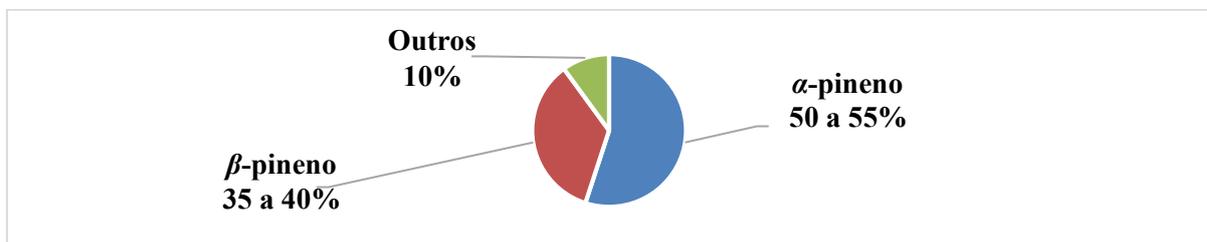
O breu é aplicado na fabricação de vernizes, tintas, plásticos, lubrificantes, adesivos, cola de breu utilizada na fabricação de papel (BRITO et al., 1978), emulsificantes e borrachas sintéticas, além disso, em menor volume, nos segmentos de cosméticos, sabões, detergentes e indústrias alimentícias como de chicletes (NEVES et al., 2001).

3.1.2 Terebentina

A terebentina, também conhecida como aguarrás vegetal, é um líquido oleoso, amarelado e transparente obtido pela destilação da goma-resina. É insolúvel em água e solúvel em álcool, ácido acético glacial, clorofórmio e éter (HOMA, 1983; STRUGO, 2003).

É composta principalmente de hidrocarbonetos terpênicos cíclicos e acíclicos e seus derivados oxigenados, sendo os principais componentes α - e β -pinenos (ASSUMPÇÃO; JORDÃO, 1983). A terebentina nacional contém cerca de 90% de pinenos, distribuídos conforme Figura 3, sendo possível a obtenção de derivados como o α -terpineol, acetato de terpenila e isobornila, muito utilizados na indústria de fragrâncias e perfumaria (HOMA, 1983; NEVES et al., 2001).

Figura 3 – Composição da terebentina nacional proveniente da goma-resina de *Pinus elliottii*



Fonte: Autor

O β -pineno é muito utilizado para fragrâncias e aromas, tendo um valor de mercado muito bom. As resinas terpênicas, que são produzidas aproveitando-se α e β -pinenos e limoneno, são utilizadas principalmente em colas e adesivos (HOMA, 1983).

Desta forma, a terebentina se faz muito presente nas indústrias de química fina, sendo a fonte de compostos utilizados na síntese de produtos nobres como vitaminas, componentes de inseticidas naturais, resinas politerpênicas para colas especiais. Além disso, sua utilização se estende como solventes de tintas especiais, bem como, de produtos da área farmacêutica (NEVES et al., 2001).

3.2 TERPENOS

Os terpenos são compostos químicos que ocorrem como misturas altamente complexas, encontrados em óleos essenciais, e estão amplamente distribuídos na natureza como compostos metabólicos secundários sintetizados em sua maioria por plantas, onde desempenham importantes papéis como, mecanismo de defesa, repelindo insetos, e atrair certas espécies de insetos para estimular a polinização cruzada (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; KOLICHESKI, 2006; SILVESTRE; GANDINI, 2008).

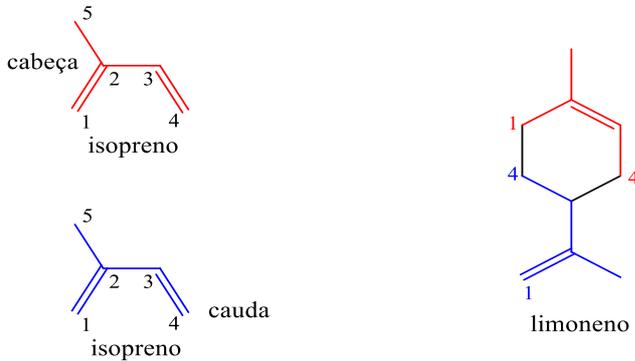
Na indústria, os terpenos são utilizados principalmente como material de partida para a síntese de produtos químicos importantes para uso como fragrâncias, produtos farmacêuticos, aromatizantes, solventes, cosméticos, agroquímica e domissanitários (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; ROCHA, 2008). Alguns terpenos mostram inclusive efeitos farmacológicos, atuando no tratamento de muitas doenças como as causadas pelo HIV (vírus da imunodeficiência humana), inflamações e câncer (CICHEWICZ; KOUZI, 2003).

Os terpenos são constituídos de unidades básicas de cinco carbonos (C_5) denominadas isopreno (C_5H_8) (Figura 4) (ROCHA, 2008). Eles podem ser classificados conforme o número de unidades de isopreno (n) presentes na molécula derivada de uma estrutura $(C_5)_n$, por exemplo: 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 ($n = 8, C_{40}$) e politerpenos ($n > 8, > C_{40}$) (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; LOOMIS; CROTEAU, 1980; SILVESTRE; GANDINI, 2008).

A junção destas moléculas de isopreno pode acontecer de quatro maneiras diferentes: cabeça-cauda, cauda-cabeça, cabeça-cabeça e cauda-cauda. Nos monoterpenos a união

usualmente encontrada é a do tipo cabeça-cauda (ligação 1-4), conforme demonstrado na Figura 4 (ROCHA, 2008).

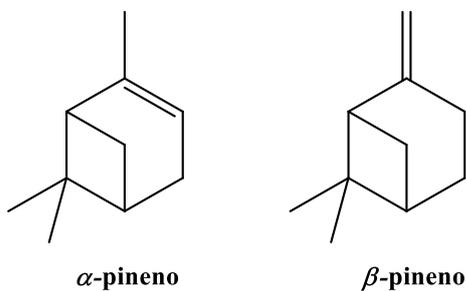
Figura 4 – Exemplificação da junção do tipo cabeça-cauda das unidades de isopreno



Fonte: Autor “adaptado de” Rocha, 2008, p. 11

As fontes mais importantes de terpenos são as resinas extraídas de coníferas e os óleos essenciais obtidos de cítricos (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007). Neste estudo, utilizou-se a terebentina advinda da destilação da goma-resina de *Pinus elliottii*, que como foi visto, é composta principalmente por pinenos, encontrados sob a forma dos isômeros α - e β -pineno (Figura 5), que fazem parte do grupo dos monoterpenos bicíclicos.

Figura 5 – Estrutura dos isômeros α -pineno e β -pineno



Fonte: Autor

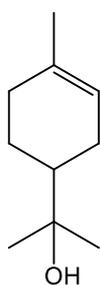
Os terpenos são alcenos abundantes e de baixo custo, ou seja, trata-se de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, que apresentam dupla ligação entre seus átomos de carbono, os quais podem ser transformados, em poucas etapas, em produtos da química fina. Os derivados oxigenados naturais e sintéticos são denominados terpenóides (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; KOLICHESKI, 2006).

Diversos processos catalíticos têm sido desenvolvidos para a produção de produtos valiosos a partir de terpenos, por exemplo, rearranjos moleculares, deslocamento de ligações duplas na molécula, oxidação, desidrogenação, hidrogenação, oxidação, hidroformilação, condensação, ciclização e hidratação. A reação de hidratação faz parte do estudo deste trabalho, no qual a terebentina, α -pineno e β -pineno são submetidos às condições necessárias para a formação do produto de interesse α -terpineol (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; GUENTHER, 1948; STRUGO, 2003).

3.2.1 α -Terpineol

O α -terpineol é o mais importante álcool monoterpênico monocíclico, um dos mais difundidos na natureza e um dos 30 compostos mais utilizados como fragrância (ROBLES-DUTENHEFNER et al., 2001; SELL, 2003; WELSH et al., 1989). Sua estrutura está representada na Figura 6. O α -terpineol é utilizado na fabricação de tintas, tiner, solventes, ceras, desinfetantes, sabões, aromas e perfumarias. Também atua como agente bactericida, fazendo parte da composição de produtos veterinários, agente espumante na flotação mineral e agente umectante na indústria têxtil (SANTOS, 2005).

Figura 6 – Estrutura do α -terpineol



α -terpineol

Fonte: Autor

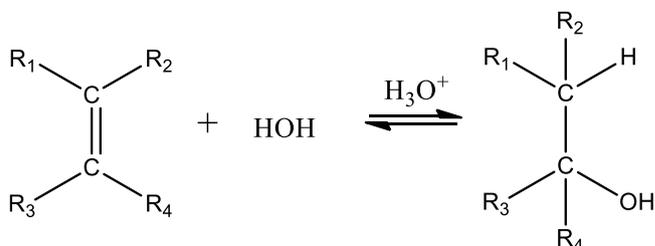
A esterificação do α -terpineol com ácido acético também fornece um produto de grande importância, o acetato de α -terpenila, importante produto químico fino, muito utilizado na indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia, como um dos principais aromatizantes e modificadores, bem como em indústrias de perfumaria, especialmente para os tipos de lavanda e bergamota, em aroma de sabonetes e produtos domésticos, como produtos de limpeza e polimento (LIU, 2009; SETHI et al., 2005).

É possível obter o α -terpineol natural por meio do seu isolamento de uma variedade de fontes naturais como óleo de pinho, óleo de cajepute e óleo de laranja da terra (*petitgrain*), entretanto, a concentração disponível é muito baixa. A síntese industrial deste composto torna-se então necessária, e esta consiste basicamente em uma reação de hidratação dos pinenos (PRAKOSO et al., 2017).

3.3 HIDRATAÇÃO DE ALCENOS

A hidratação de alcenos é um método para a síntese de álcoois de baixo peso molecular e tem uma grande importância em processos industriais de grande escala. Resumidamente, a reação baseia-se na adição nucleofílica de uma molécula de água em um alceno, na presença de um catalisador ácido, conforme o Esquema 1 (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

Esquema 1 – Reação simplificada de hidratação de alceno catalisada por ácido

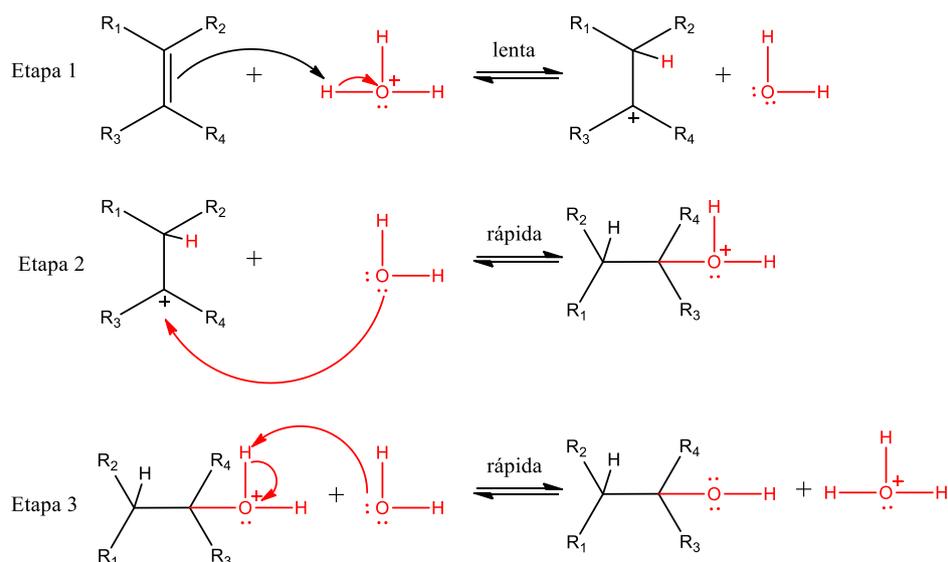


Fonte: Autor “adaptado de” Solomons e Fryhle, 2012, p. 343

Quando somente a água é adicionada, a reação não ocorre pois não há eletrófilo presente no meio para iniciar a reação de adição nucleofílica ao alceno, visto que a ligação O-H é muito forte e a água é um ácido muito fraco, não permitindo que ela seja um eletrófilo. Por isso a necessidade da presença de um ácido para que este forneça um eletrófilo e a reação ocorra. Os ácidos mais comumente utilizados são ácidos de Bronsted (doadores de prótons), tais como o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico (BRUICE, 2006a; SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

A reação de hidratação (Esquema 2) consiste na doação de um par de elétrons da dupla ligação do alceno para um próton formando o carbocátion (Etapa 1). Em seguida, o carbocátion sofre uma adição nucleofílica de uma molécula de água formando um álcool protonado (Etapa 2). Por fim, ocorre a transferência de um próton para uma molécula de água levando ao produto (Etapa 3).

Esquema 2 – Mecanismo de hidratação de um alceno catalisada por ácido



Fonte: Autor “adaptado de” Solomons e Fryhle, 2012, p. 344

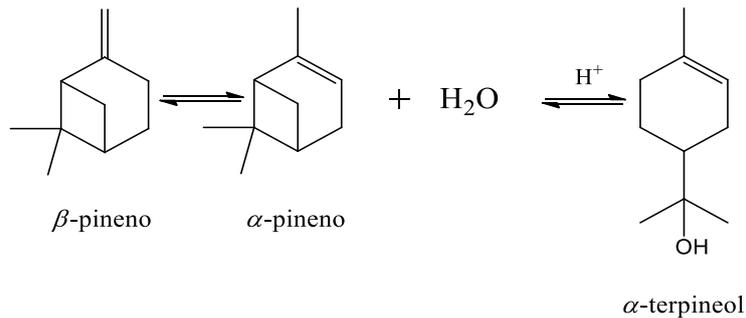
A 1ª etapa, a de formação do carbocátion, é a que determina a velocidade de reação e é ela também que responde pela adição da água à ligação dupla seguindo a regra de Markovnikov, na qual o eletrófilo (H^+) se adiciona ao carbono sp^2 que está ligado ao maior número de hidrogênios, e o nucleófilo (H_2O) ao outro carbono sp^2 , levando à formação do cátion mais estável, sendo a ordem decrescente de estabilidade: carbocátion terciário > carbocátion secundário > carbocátion primário > cátion metila (BRUICE, 2006a).

A reação de hidratação de um alceno é reversível e o mecanismo é simplesmente o inverso do mecanismo de desidratação do álcool via mecanismo E1, ambas ocorrendo basicamente nas mesmas condições: presença de catalisador ácido e aquecimento. Visto que a hidratação e desidratação são reações em que o produto é conduzido pela posição de equilíbrio, na hidratação de um alceno é melhor utilizar um ácido diluído, ou seja, cuja concentração de água é elevada, já na desidratação de um álcool é favorável a utilização de um ácido concentrado (SOLOMONS; FRYHLE, 2012).

3.3.1 Hidratação do α -pineno

A síntese em escala industrial do produto de interesse deste trabalho, α -terpineol, consiste na hidratação do pineno ou terebentina com ácidos minerais aquosos, conforme demonstrado no Esquema 3.

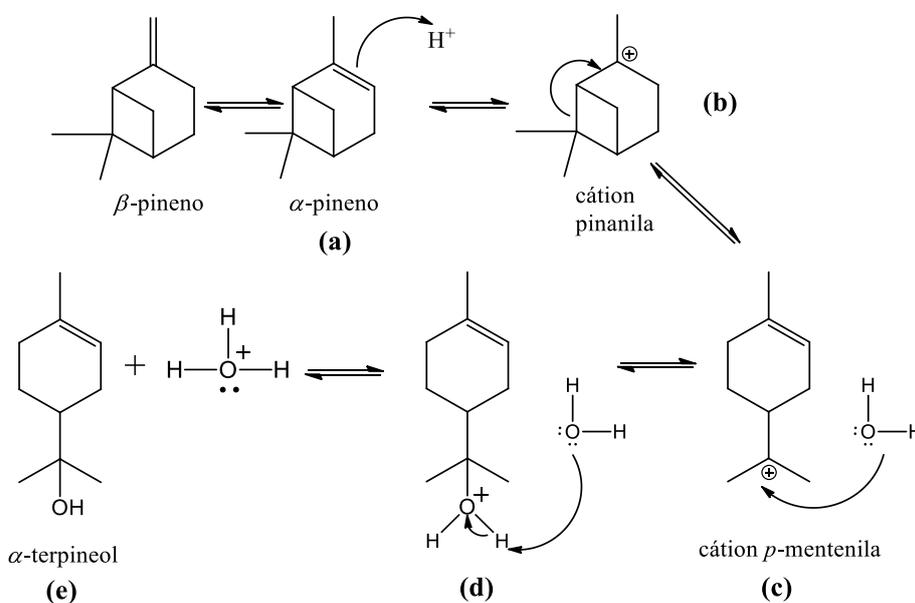
Esquema 3 – Reação de hidratação de pinenos catalisada por ácido



Fonte: Autor

Analogamente ao mecanismo de hidratação geral de alcenos, a síntese do α -terpineol tem início com a protonação da dupla ligação (a), formando um carbocátion adjacente ao anel de ciclobutano tensionado (cátion pinanila). Essa tensão pode ser liberada através da movimentação de um par de elétrons de uma ligação simples do anel de ciclobutano em direção à carga positiva (b), formando uma ligação dupla do cátion *p*-mentenila. O 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), conforme o mecanismo proposto no Esquema 4 (SELL, 2003).

Esquema 4 – Mecanismo proposto para a reação de hidratação de pinenos via catálise ácida

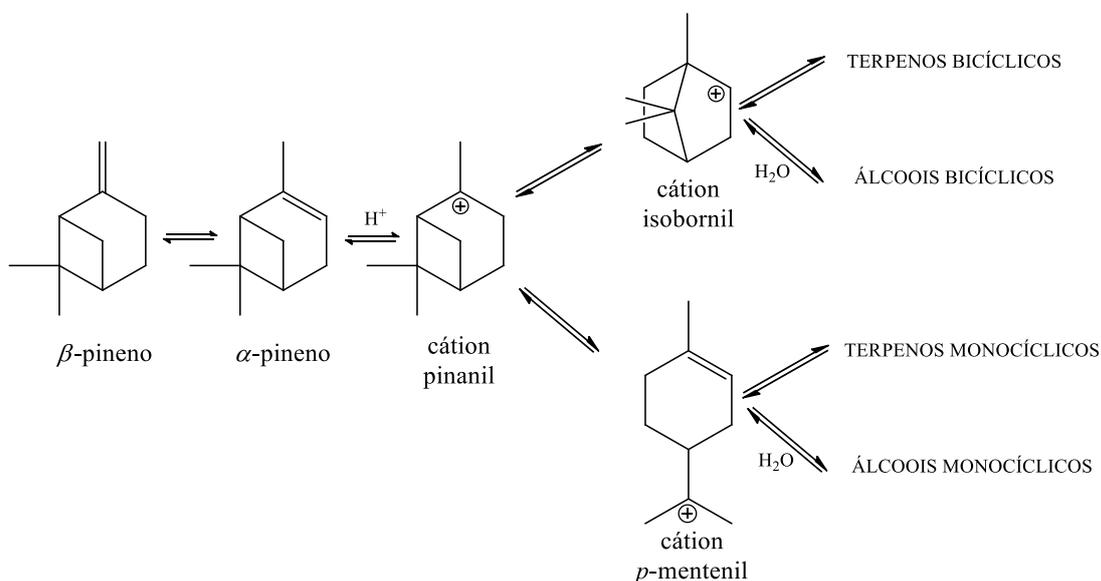


Fonte: Autor “adaptado de” Sell, 2003, p. 63

A reação de hidratação de pinenos via catálise ácida leva à formação de uma mistura complexa de compostos, sendo os principais α -terpineol, limoneno e terpinoleno. Esta complexa mistura é gerada, pois além da hidratação responsável por gerar os álcoois terpênicos, também ocorre a reação de desidratação juntamente com reações competitivas de isomerização (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; ROCHA, 2008).

O cátion pinanila pode sofrer rearranjo ou abertura do anel de quatro carbonos, levando à formação de outros dois cátions diferentes, o cátion *p*-mentenila, que como visto anteriormente, é o precursor do α -terpineol, e o cátion isobornila. Todos estes cátions podem sofrer desprotonação e gerar terpenos monocíclicos e bicíclicos ou, na presença de um nucleófilo, gerar álcoois monocíclicos e bicíclicos, como pode-se observar no Esquema 5 (ÁVILA et al., 2010).

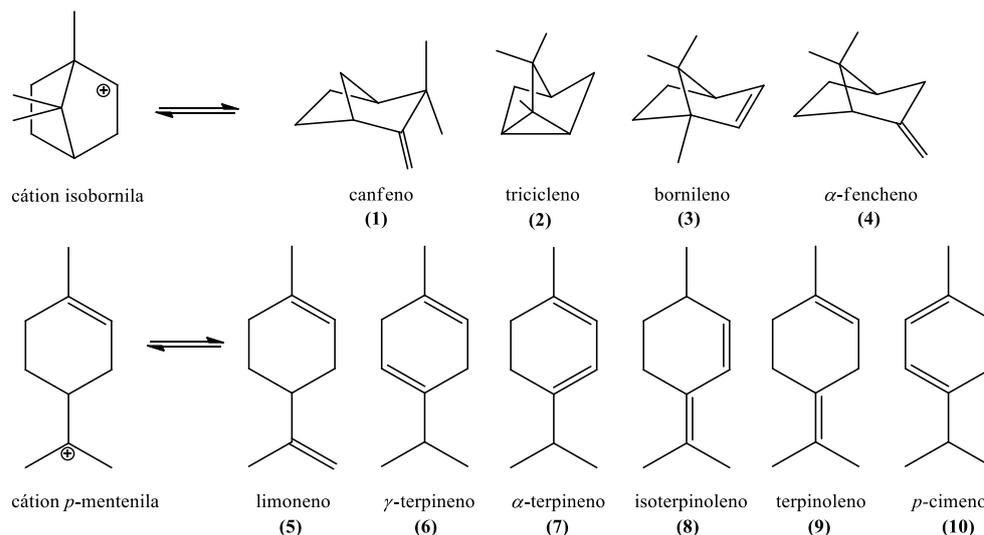
Esquema 5 – Esquema de formação de isômeros durante reação de hidratação de pinenos em meio ácido



Fonte: Autor “adaptado de” Ávila, 2010, p. 110

Na Figura 7 encontram-se os principais produtos formados pela isomerização dos carbocátions, sendo que na parte superior estão os compostos bicíclicos derivados do cátion isobornila: (1) canfeno; (2) triciclono; (3) bornileno; (4) α -fencheno, e na parte inferior estão os compostos monocíclicos derivados do cátion *p*-mentenila: (5) limoneno; (6) γ -terpineno; (7) α -terpineno; (8) isoterpinoleno; (9) terpinoleno; (10) *p*-cimeno (RACHWALIK et al., 2007).

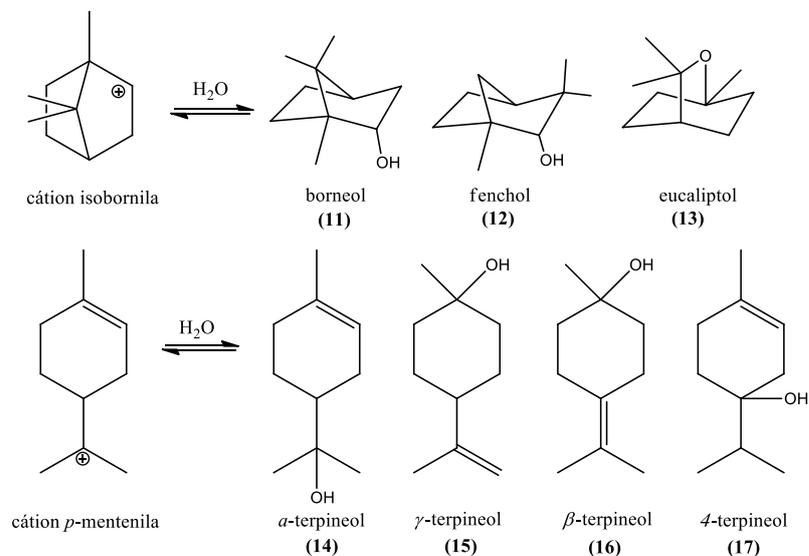
Figura 7 – Produtos da isomerização dos pinenos



Fonte: Autor “adaptado de” Rachwalik et al., 2007, p. 1626

Na Figura 8 estão apresentados os principais produtos formados pela hidratação dos carbocátions, sendo que na parte superior estão os compostos bicíclicos derivados do cátion isobornila: (11) borneol; (12) fenchol; (13) eucaliptol, e na parte inferior estão os compostos monocíclicos derivados do cátion *p*-mentenila: (14) α -terpineol; (15) γ -terpineol; (16) β -terpineol; (17) 4-terpineol (LIU et al., 2008).

Figura 8 – Isômeros da reação de hidratação dos pinenos



Fonte: Autor “adaptado de” Salvador, 2019, p. 26 e Liu et al., 2008, p. 180

3.4 CATALÍSE

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação e não são consumidas, ou seja, retornam à mistura reacional na etapa final. Eles atuam na diminuição da energia de ativação da reação e, conseqüentemente, aumentam a velocidade de formação do produto, porém, não influenciam na constante de equilíbrio, isto é, não afetam a quantidade de produto que será formado (BRUICE, 2006a).

Uma velocidade apreciável e um bom controle de seletividade são fatores de grande importância em reações de interesse industrial e, normalmente, isto somente é possível com a utilização de catalisadores. A escolha do catalisador de forma criteriosa pode determinar o decorrer de todo o processo, ou seja, seu uso é considerado como uma das variáveis, assim como a temperatura, composição, pressão e tempo reacional (SANTOS, 2014).

As reações catalíticas podem ser classificadas quanto à fase em que se encontram os reagentes e catalisadores, sendo elas: heterogêneas, na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes, como na hidratação catalisada por catalisadores sólidos, por exemplo, zeólitas, resinas de troca iônica e heteropoliácidos imobilizados, ou homogêneas, quando o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase, como na hidratação catalisada por ácido mineral (MOCHIDA et al., 2007; ROCHA, 2008).

Na indústria, o processo de produção tradicional do α -terpineol é a catálise homogênea, utilizando, principalmente, soluções aquosas de H_2SO_4 e H_3PO_4 . Seguem abaixo alguns exemplos encontrados em literatura de estudos de reações de hidratação de pinenos via catálise homogênea.

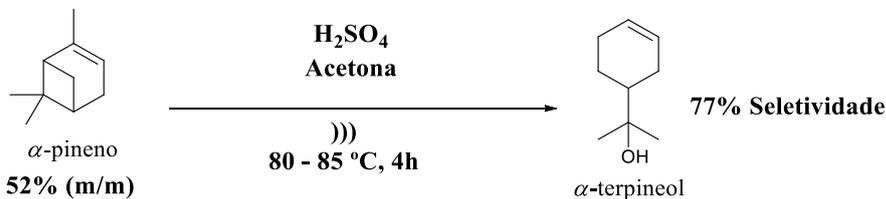
3.4.1 Catálise homogênea ácida na produção de α -terpineol

As reações de isomerização, hidratação e polimerização de pinenos utilizando catálise homogênea ácida têm sido estudadas desde a década de 1930, quando Charlton e Day (1937) estudaram a hidratação do α -pineno empregando H_2SO_4 como catalisador, onde os melhores rendimentos do α -terpineol resultaram quando o etanol foi utilizado como solvente.

Pakdel, Sarron e Roy (2001) estudaram a reação de hidratação da terebentina sulfatada bruta (2 g, composta de 52% m/m de α -pineno) usando 4 mL de solução aquosa de H_2SO_4 (15% v/v) como catalisador e 25 mL de acetona como solvente. O principal produto obtido foi o α -terpineol, com 77% de seletividade após 4 h de reação em um banho térmico entre 80 e

85 °C, porém, a conversão não foi informada. A reação pode ser observada no Esquema 6. Eles também estudaram os efeitos de uma boa homogeneidade da mistura inicial através do uso de um emulsificante, porém os rendimentos foram menores.

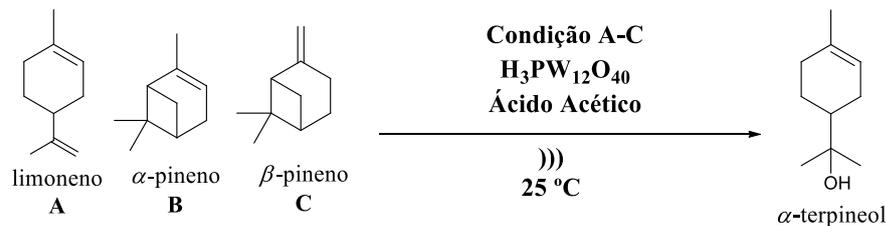
Esquema 6 – Esquema representativo da reação realizada por Pakdel, Sarron e Roy



Fonte: Autor

Robles-Dutenhefner et al. (2001) testaram a utilização de um héteropoliácido, o ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) como catalisador nas reações de hidratação e acetoxilação do limoneno, α -pineno e β -pineno, variando a concentração do catalisador, temperatura e composição do solvente, a fim de se obter como produtos principais o α -terpineol e acetato de α -terpenila, respectivamente. As condições de reação estão resumidas no Esquema 7.

Esquema 7 – Esquema representativo da reação realizada por Robles-Dutenhefner et al.



Condição	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (mol)	Ácido acético/ H_2O (v/v)	Tempo (h)	C (%)	S (%)
A	0,006	95/5	21	90	32
B	0,006	90/10	3	90	43
C	0,003	90/10	2	92	42

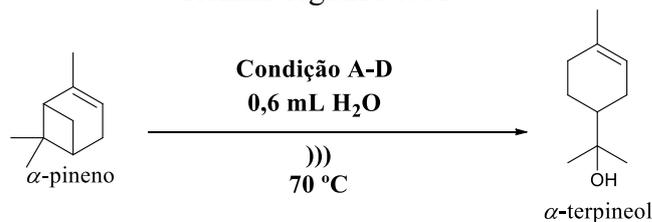
Fonte: Autor

Observaram que o β -pineno reage muito mais rápido do que seu isômero α -pineno, e este último é muito mais reativo que o limoneno. Os melhores resultados em termos de conversão e seletividades para o α -terpineol e acetato de α -terpenila, respectivamente, foram: partindo-se do limoneno, 90% de conversão e seletividades de 32% e 30% a 25 °C por 21 h,

para o α -pineno, 90% de conversão e seletividades de 43% e 40% a 25 °C por 3 h, e para o β -pineno, 92% de conversão e seletividades de 42% e 45% a 25 °C por 2 h.

Román-Aguirre et al. (2005) estudaram a obtenção do terpineol através da hidratação catalisada do α -pineno (0,25 mol) com os ácidos acético, clorídrico, oxálico e cloroacético, variando-se as concentrações dos mesmos sob a temperatura de 70 °C por um período de 4 h, conforme Esquema 8.

Esquema 8 – Esquema representativo da reação realizada por Román-Aguirre et al.



Condição	Ácido	Tempo (min)	C (%)	S (%)
A	Acético	-	-	-
B	HCl	25	100	10
C	Oxálico	60	40	60
D	Cloroacético	240	99	70

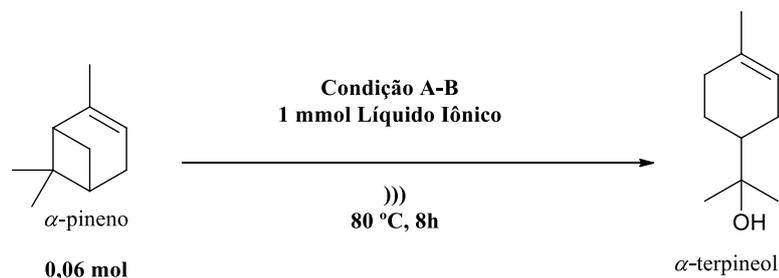
Fonte: Autor

Para o ácido acético, que é o ácido mais fraco, a conversão foi desprezível; com o HCl a conversão foi próxima de 100% nos primeiros minutos, porém a seletividade para o α -terpineol era mínima; e para o ácido oxálico a conversão foi próxima de 40% e a seletividade de 60% em 1 h. O ácido cloroacético forneceu os melhores resultados, sendo estes 99% de conversão e 70% de seletividade em 4 h, por conta da forte acidez, alta solubilidade e afinidade com as fases orgânica e aquosa durante a reação.

Prakoso et al. (2017) testou a utilização das misturas do H₃PO₄ com ácido *p*-toluenossulfônico e ácido acético em várias concentrações sob a temperatura de 75 °C e 8 h. O melhor resultado foi obtido com a mistura do H₃PO₄ e ácido acético em uma razão mássica de 1:3, cuja conversão foi de 61% e a seletividade para o α -terpineol de 78%. Também obteve 51% de conversão e 62% de seletividade utilizando a mistura de H₃PO₄ e ácido *p*-toluenossulfônico em uma razão mássica de 3:1. Apenas a mistura com ácido acético mostrou uma melhoria significativa comparada ao uso individual do ácido. Segundo Román-Aguirre et al. (2005) o ácido acético é pobre em termos de força ácida. Entretanto, a presença do H₃PO₄ reforçou a força do ácido, aumentando a conversão.

Liu et al. (2008) estudaram as reações de hidratação do α -pineno (0,06 mol) com água (0,06 mol) e posterior esterificação do α -terpineol com anidrido acético, ambos na presença de vários líquidos iônicos com caráter ácido. A reação de hidratação seguiu a 80 °C em um banho de óleo por um período de 8 h (condição A – Esquema 9) e a esterificação em um banho recirculante a 40 °C por 8 h. Foi concluído que o tamanho/volume do grupo no cátion possuem uma grande influência na atividade catalítica dos líquidos iônicos, enquanto que a intensidade ácida de Bronsted dos ânions influencia na seletividade dos produtos desejados. Os melhores resultados para ambas as reações foram obtidos com $[\text{SO}_3\text{H-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$, com 98% de conversão e 46% de seletividade para o α -terpineol e, > 99% de conversão e 87% de seletividade para o acetato de α -terpenila.

Esquema 9 – Esquema representativo das reações realizadas por Liu et al. e Yuan et al.



Condição	Líquido Iônico	C (%)	S (%)
A	$[\text{SO}_3\text{H-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ H_2PO_4^-	98	46
B	Bisais de <i>N</i> -octil octadecilamina etoxilada $\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	77	44

Fonte: Autor

Yuan et al. (2016) estudaram também a reação de hidratação do α -pineno utilizando líquidos iônicos. Foram utilizados bisais heteropoliácidos de *N*-octil octadecilamina etoxilada como catalisador e 0,3 mol de água, e as reações foram conduzidas sob agitação a 80 °C por 8 h. Os resultados obtidos foram 77% de conversão e uma seletividade de 44% para o

α -terpineol (condição B – Esquema 9). Estes líquidos iônicos apresentaram uma boa atividade catalítica, mesmo na ausência de um co-catalisador como o ácido cloroacético, que tem boa solubilidade tanto em fase aquosa quanto orgânica. Além disso, a permanência do catalisador em temperatura ambiente na fase aquosa possibilitou uma fácil recuperação e reutilização.

Budiman et al. (2015) realizaram testes utilizando α -pineno e ácido cloroacético em um processo contínuo através de uma coluna de destilação reativa, ou seja, uma combinação de um reator e uma coluna de destilação em um mesmo reservatório. A taxa de alimentação utilizada foi de 6 mL/min, a coluna foi operada em refluxo total, desta forma, o produto do topo era devolvido à coluna, e as amostras foram retiradas a cada 30 minutos, por um período de 150 minutos, e analisadas via CG. A pureza máxima em massa de α -terpineol foi de 39%.

Estas reações de hidratação de pinenos encontradas em literatura foram realizadas com sucesso, porém, os tempos de reação acabam sendo longos a fim de se obter boas conversões, levando a um alto consumo energético.

3.5 SONOQUÍMICA

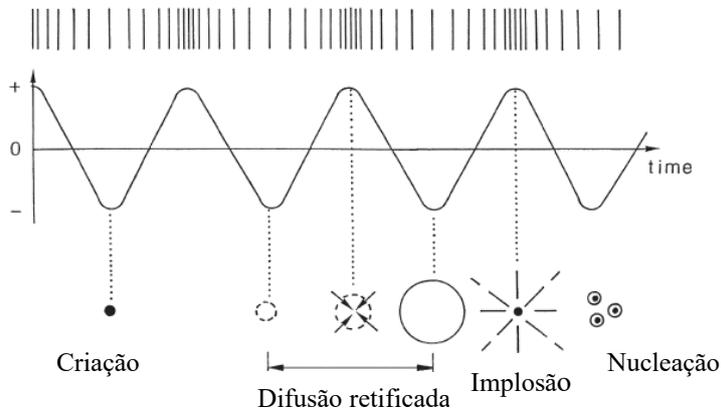
A sonoquímica é um método de síntese que utiliza o ultrassom para promover reações químicas. Mudanças químicas e físicas podem ser obtidas quando um sistema químico é submetido a esse tipo de onda, tornando o processo de interesse viável. Nos anos 80, após anos esquecida, a área da sonoquímica veio a crescer com o aparecimento de equipamentos apropriados para laboratório a um preço acessível e passou a ser aplicada em várias áreas (CELLA; STEFANI, 2009; LOURENÇO, 2010; STEFANI; CELLA, 2017).

A propagação das ondas de ultrassom em uma reação gera uma variação de pressão, que é responsável pelo fenômeno da cavitação, no qual há a formação e implosão de microbolhas de gás no interior de um líquido. Esta variação de pressão acaba criando pontos de compressão e expansão de forma alternada. Na etapa de compressão (pressão positiva), os gases ou vapores no interior das cavidades são comprimidos para dentro de micro partículas presentes no líquido, já na etapa de expansão (pressão negativa), que resulta em vácuo, estes gases ou vapores são encaminhados para fora da partícula, criando um ciclo de compressão e expansão, que formam as bolhas de cavitação (BARBOZA; SERRA, 1992; SCHNEIDER, 2005).

As bolhas muito pequenas redissolverão tão rápido quanto sua formação e as grandes, cujo tempo de vida é longo, apenas oscilam radialmente e não são responsáveis pelos efeitos químicos. Este comportamento é denominado “cavitação estável”. Quem define o processo pelo

qual a reação química ocorre são as bolhas pequenas e este processo é chamado de “cavitação transiente” (Figura 9) (LEY; LOW, 1989).

Figura 9 – Representação esquemática do tempo de vida de uma bolha de cavitação transiente



Fonte: Autor “adaptado de” Ley e Low, 1989, p. 3

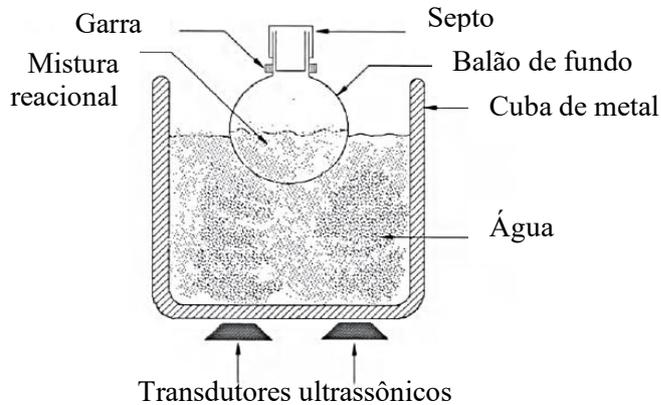
Essas bolhas possuem um tempo de vida de alguns ciclos acústicos, ao longo dos quais elas ampliam em até 2 a 3 vezes seu tamanho inicial, devido ao vapor bombeado dentro delas, gerando mudanças de pressão no líquido. As cavidades aumentam de tamanho durante a descompressão, até que haja a implosão na fase de compressão, quando atingem uma dimensão crítica, resultando em enorme pressão ($\cong 105$ MPa) e temperatura (1000–3000 K) dentro das bolhas, levando ao fluxo turbulento do líquido e aumento da transferência de massa. Esta teoria é chamada de *hot spot* (ponto quente) (BARBOZA; SERRA, 1992; CELLA; STEFANI, 2009; LEY; LOW, 1989).

A utilização do ultrassom possui um papel de extrema importância industrial, sendo aplicado na preparação de suspensão e emulsão, limpeza de materiais, degaseificação de solventes, bem como em síntese orgânica. A maioria dos processos faz o uso do ultrassom na forma de banho, no qual o transdutor piezoelétrico é preso no fundo da cuba e as ondas são transmitidas através de um líquido contido no banho (Figura 10) (BARBOZA; SERRA, 1992; LEY; LOW, 1989; MARTINES; DAVOLOS; JAFELICCI JÚNIOR, 2000).

Este é um procedimento bem simples, porém, possui algumas desvantagens que limitam sua aplicação: a posição do frasco e as alturas dos líquidos em ambos, no banho e no frasco de reação, dificultam a reprodutibilidade, o controle da temperatura é praticamente impossível, e este é um fator de extrema importância devido a relação entre a pressão de vapor de um líquido

e a intensidade máxima de cavitação, além disso, há muita dispersão de energia, havendo menor influência na reação (LEY; LOW, 1989).

Figura 10 – Configuração experimental para a reação realizada em um banho de ultrassom



Fonte: Autor “adaptado de” Ley e Low, 1989, p. 18

Entretanto, existe a possibilidade do uso da sonda de ultrassom (sonotrodo) (Figura 11), que atua diretamente em contato com a reação, e permite o controle da potência e frequência, bem como a realização de reações sob temperatura controlada e atmosfera inerte (LEY; LOW, 1989).

Figura 11 – Sonicador ultrassônico

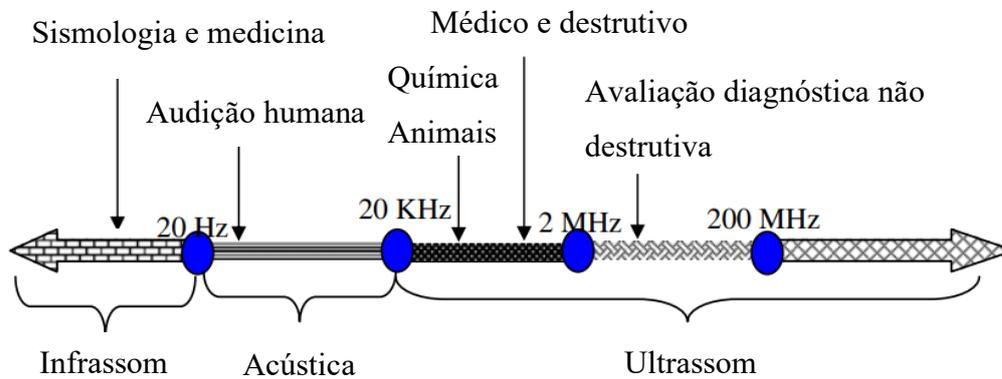


Fonte: SP LABOR, 2015

O ultrassom pode ser dividido em três regiões, de acordo com a sua frequência, conforme a Figura 12. As regiões são: ultrassom de potência (20–100 kHz), que é aplicado em sistemas em que alterações químicas e físicas são desejadas, visto que possibilita o fenômeno de cavitação das bolhas; ultrassom de alta frequência (100 kHz–1 MHz), usado para detecção

de fissuras nos sólidos, comunicação e navegação animal, ecolocalização subaquática e tratamento de tumores; e ultrassom diagnóstico (1–500 MHz) (PILLI et al., 2011).

Figura 12 – Diagrama de faixa do ultrassom



Fonte: Autor “adaptado de” Pilli et al., 2011, p. 2

Existem alguns fatores que podem afetar o processo de cavitação, como: frequência e intensidade da onda, propriedades físico-químicas do fluido, pressão de vapor e temperatura (BARROS et al., 2019; CELLA; STEFANI, 2009).

O efeito da frequência é bem significativo, pois ele altera o tamanho crítico da bolha. Frequências muito altas reduzem o efeito cavitacional, pois os ciclos de compressão acontecem mais rápido do que o tempo requerido para ocorrer o colapso das microbolhas, ou o ciclo de rarefação produz uma pressão negativa cuja duração e/ou intensidade para início da cavitação são insuficientes. Já em frequências menores, a cavitação ocorre de maneira mais violenta, levando a pressões e temperaturas localizadas mais altas (ADEWUYI, 2001; BARROS et al., 2019; CELLA; STEFANI, 2017).

A intensidade do sinal ultrassônico está diretamente relacionada com a amplitude acústica, que influencia no tempo de colapso, temperatura e pressão no colapso. A amplitude influencia na entrada de energia no sistema, que interfere na velocidade sonoquímica, alterando o volume do líquido capaz de cavitado. Desta forma, muitas reações que fornecem pequenos rendimentos utilizando o banho de ultrassom, podem produzir altos rendimento com o uso da sonda, por conta da capacidade de controlar a entrada de intensidade acústica. Quanto maior a intensidade, mais violento será o colapso da bolha de cavitação, ou seja, maiores os efeitos sonoquímicos. Entretanto, essa atividade sonoquímica aumenta com o incremento da intensidade até um certo valor acima do qual a eficiência cai (ADEWUYI, 2001; LEY; LOW, 1989; SEHGAL; WANG, 1981).

As cavitações se formam mais facilmente quando são utilizados solventes com alta pressão de vapor, baixa viscosidade e baixa tensão superficial. Entretanto, a intensidade da cavitação é melhorada com a utilização de solventes com propriedades opostas, ou seja, quanto menor for a pressão de vapor, mais violento será o colapso de bolhas. Solventes voláteis levam ao aumento de vapor dentro das cavidades e a um maior amortecimento durante a compressão, reduzindo a intensidade de cavitação (ADEWUYI, 2001; BARROS et al., 2019; SEHGAL; WANG, 1981).

A realização de reações químicas sob ondas ultrassônicas geralmente apresenta seletividade e rendimento superiores àquelas realizadas sob condições convencionais, que se fazem por meio de agitação, aquecimento e resfriamento. Além disso, outros pontos a se destacar são o tempo reacional reduzido, sendo que reações que levam horas ou dias, ou até mesmo reações que não são possíveis de serem realizadas em condições laboratoriais normais, podem ocorrer em alguns minutos através do uso do ultrassom, redução da quantidade de reagentes, simplificação de alguns sistemas reacionais e redução de consumo de energia, partilhando de alguns conceitos da química verde e levando a uma redução de custos (BARBOZA; SERRA, 1992; SCHNEIDER, 2005).

3.6 TIPOS DE REATORES

Existem diversos tipos de reatores, com características diversas, apropriadas para cada tipo de reação. O reator em batelada é o tipo mais comum industrialmente, pode ter volume bem acima de 100.000 L, e tende a ser utilizado para teste de novos produtos, operações em pequena escala, fabricação de produtos caros, e processos que são difíceis de se converter em operações contínuas. Possui a vantagem de permitir a obtenção de altas conversões, ao deixar os reagentes por longos períodos no reator, porém, possui algumas desvantagens, como: variabilidade de produtos a cada batelada, dificuldade de produção em larga escala, e alto custo de mão de obra por batelada. Na maioria dos reatores em batelada, quanto maior for o tempo de permanência dos reagentes no reator, maior será a conversão em produtos, até um determinado ponto em que o equilíbrio da reação seja atingido (FOGLER, 2014; NAUMAN, 2007).

Existe o reator do tipo semi batelada, que apesar de possuir as mesmas desvantagens de um reator em batelada, possui as vantagens de controlar a temperatura por meio do ajuste da

vazão de alimentação, e a possibilidade de reduzir as reações indesejáveis pela manutenção de uma baixa concentração de um dos reagentes (FOGLER, 2009).

Há também os reatores de escoamento contínuo, que são operados quase sempre em regime estacionário. Eles são geralmente preferidos para a produção de produtos químicos em grande volume, tendem a ser mais fáceis de expandir para uma escala industrial, são mais fáceis de controlar, o produto é mais uniforme, e o custo de capital para a mesma capacidade anual é menor. São estes: o reator tanque agitado contínuo (CSTR), o reator de escoamento uniforme (PFR) e o reator de leito de recheio (PBR). Para estes tipos de reatores, a conversão é uma função do volume do reator, visto que o tempo que os reagentes permanecem no reator é geralmente aumentado com o a expansão do volume do reator, ou seja, quanto maior o reator, mais tempo o reagente terá para escoar por completo e reagir (FOGLER, 2014; NAUMAN, 2007).

O CSTR é muito utilizado em processos industriais, principalmente para reações em fase líquida. Geralmente é operado em regime estacionário, e se assume como tendo uma mistura perfeita; como consequência os valores de variáveis, como temperatura, concentração, ou velocidade de reação, não mudam de um ponto para outro no interior do reator. De certa forma, é fácil ter um bom controle de temperatura, pois é bem misturado. Entretanto, tem a desvantagem de fornecer a menor conversão de reagentes por volume de reator entre todos os reatores de escoamento contínuo, sendo necessário reatores muito grandes para obter elevadas conversões (FOGLER, 2009).

O PFR, também chamado de reator tubular, também é comumente utilizado na indústria, porém, mais frequentemente para a promoção de reações em fase gasosa. Ele consiste em um tubo cilíndrico, e assim como o CSTR, também é normalmente operado em regime estacionário. Neste tipo de reator, os reagentes vão sendo consumidos à medida que percorrem o reator, ao longo de seu comprimento. Assume-se que a concentração varia de forma contínua ao longo da direção axial do reator, e que não existe variação radial. Logo, a velocidade de reação também variará na mesma direção, somente axial (FOGLER, 2014).

O PFR ideal duplica o comportamento cinético de um reator em batelada, porém, possui uma melhor transferência de calor e massa, e facilidade de escalonamento e de manuseio de materiais. O reator tubular usualmente é o que produz a mais alta conversão por volume de reator entre aqueles do tipo escoamento contínuo, porém, tem como desvantagem o difícil controle de temperatura no interior do reator, e possibilidade de ocorrência de pontos quentes quando a reação é exotérmica (FOGLER, 2009; NAUMAN, 2007).

O reator catalítico de leito de recheio (PBR) envolve reações heterogêneas fluido-sólido, e a principal diferença entre os cálculos de projeto de reatores, é que neste a reação ocorre na superfície do catalisador. Desta forma, a velocidade de reação é baseada na massa de catalisador sólido, ao invés do volume do reator, como é feito nos demais tipos de reatores discutidos, que envolvem reações homogêneas. Este reator possui a mesma dificuldade em relação ao controle de temperatura que outros reatores tubulares, porém, para a maioria das reações, ele é o que fornece a mais alta conversão por massa de catalisador entre os reatores catalíticos (FOGLER, 2014).

Outro reator catalítico muito comum é o leito fluidizado, que é análogo ao CSTR por conta da mistura eficiente, porém, envolve reações heterogêneas. Este tipo de reator possui muitas aplicações, pois pode lidar com enormes quantidades de alimentação e sólidos, e possui um bom controle de temperatura, além disso, possui a facilidade de reposição ou de regeneração de catalisador. Entretanto, a grande desvantagem é o alto custo do reator e do equipamento de regeneração de catalisador (FOGLER, 2009).

3.6.1 Batelada versus fluxo contínuo em síntese sonoquímica

Para o processamento sonoquímico em escala industrial existe a possibilidade de se trabalhar tanto com o sistema em batelada quanto em fluxo contínuo. Para processos reacionais de menores dimensões, levando em conta o fator econômico, os sistemas em batelada são favorecidos. Entretanto, a reprodução dos resultados obtidos em laboratório não pode ser alcançada simplesmente transferindo as condições laboratoriais para um reator em batelada de grande volume (NAUMAN, 2007; VINATORU; MASON, 2017).

O processo em batelada é simples, porém, para reproduzir a mesma densidade de potência acústica gerada em laboratório em um volume de líquido muito grande, seriam necessários transdutores ultrassônicos que tivessem alta potência e grandes superfícies de contato para fornecer ultrassom de alta intensidade para grandes volumes. Entretanto, no momento, as adversidades e custos associados a elaboração de dispositivos ultrassônicos para grandes escalas não justificam a substituição dos processos industriais existentes. Uma solução para este problema seria a utilização de sistemas em fluxo, nos quais uma grande quantidade de reagentes é tratada, porém, entrando continuamente aos poucos, sendo possível utilizar um dispositivo ultrassônico menor, mas que mesmo assim forneceria ondas ultrassônicas com alta intensidade (VINATORU; MASON, 2017).

Em geral, os processos em fluxo contínuo são mais eficientes do que aqueles realizados em batelada, proporcionando uma maior produtividade por unidade de tempo e volume. Os reatores de fluxo são operados em estado estacionário, tratados com vazão e temperatura controladas, e removidos do reator de forma contínua, diminuindo a possibilidade de reações paralelas ocorrerem (NAUMAN, 2007; NUNES, 2011).

Para calcular as condições de trabalho em um processo sonoquímico contínuo, é necessário que os seguintes parâmetros sejam definidos: volume do reator (V_R), vazão da bomba (F) e tempo de operação do sistema (T_O). O tempo de residência (T_R), que é o tempo necessário para processar um volume de reator, considerando-se o fluido nas condições de entrada, pode ser calculado utilizando o volume do reator e a vazão por meio da seguinte equação:

$$T_R \text{ (min)} = \frac{V_R}{F} \quad (1)$$

Onde:

T_R = tempo de residência em minutos;

V_R = volume do reator em mL;

F = vazão da bomba em mL/min.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos itens 4.1 e 4.2 estão descritos os principais reagentes, equipamentos e metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento das reações de hidratação e análise dos componentes na mistura reacional e produto foram utilizados os reagentes e equipamentos descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente.

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização deste projeto estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados

Reagentes	Fornecedor	Pureza (%)
Terebentina	Socer RB	99,5
α -Pino	Socer RB	99,0
β -Pino	Socer RB	98,5
Hexadecano	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$
Na_2CO_3 (carbonato de sódio)	Dinâmica	$\geq 99,5$
Acetato de etila	Synth	$\geq 99,5$
Ultranex NP100	Oxiten	-
H_3PO_4 (ácido fosfórico)	-	40,0
H_2SO_4 (ácido sulfúrico)	Neon	97,8
HNO_3 (ácido nítrico)	Ensure	65,0
HCl (ácido clorídrico)	Neon	37,8
PTSA (ácido <i>p</i> -toluenossulfônico)	Dinâmica	98,5
MCAA (ácido monocloroacético)	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$
Ácido fórmico	Cinética	85,0
IPA (isopropanol)	Synth	99,5
EtOH (etanol)	Neon	99,8
Acetona	Synth	$\geq 99,5$

Fonte: Autor

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização deste projeto estão descritos a seguir:

- a) sonicador ultrassônico da empresa Qsonica[®], modelo Q700 SONICATOR, em frequência de 20 kHz, utilizado para a realização da reação de hidratação de pinenos;
- b) cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM) da empresa Shimadzu[®], modelo GCMS-QP2010 Ultra, utilizado para analisar todas as amostras;
- c) bomba peristáltica da empresa Waters[®], modelo 501 SOLVENT DELIVERY SYSTEM, utilizada para bombear a fase I da amostra inicial (bomba 1);
- d) bomba peristáltica da empresa KNF[®], modelo SIMDOS 02, utilizada para bombear a fase II da amostra inicial (bomba 2);
- e) reator de aço inoxidável (volume interno: 65 mL) da empresa Qsonica[®], próprio para o modelo de sonda utilizado e fluxo de baixo volume (taxa de fluxo máxima: 0,5 L/min), para a realização dos ensaios em fluxo contínuo.

4.2 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram realizadas inicialmente as reações de hidratação da terebentina com o sonicador ultrassônico, testando-se diferentes tipos de catalisadores ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , PTSA, MCAA e ácido fórmico) e solventes (IPA, EtOH e acetona), e posterior análise e avaliação das conversões e seletividades para o álcool α -terpineol das reações. Após a verificação do melhor solvente e catalisador, foi realizado o estudo da melhor amplitude de onda (10, 20, 30 e 40% da amplitude máxima), bem como das quantidades ótimas de catalisador (30, 40, 50 e 100 mol% em relação à quantidade de mols de terebentina), solvente (0; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 e 5 mL) e água (0; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5 e 2 mL), e por fim, um *screening* em intervalos de tempo menores para avaliar a cinética da reação.

Com a melhor condição obtida utilizando-se a terebentina como ponto de partida foram feitas as reações de hidratação partindo-se do α -pineno e β -pineno para avaliar a cinética de reação de ambos. De modo a verificar o comportamento da conversão e seletividade para o α -terpineol da reação em estudo em uma escala maior, utilizando-se das mesmas condições reacionais obtidas para uma quantidade menor de reagentes (2 g de terebentina), realizaram-se alguns ensaios aumentando o volume de reagentes. Foram feitos testes utilizando 20 g de

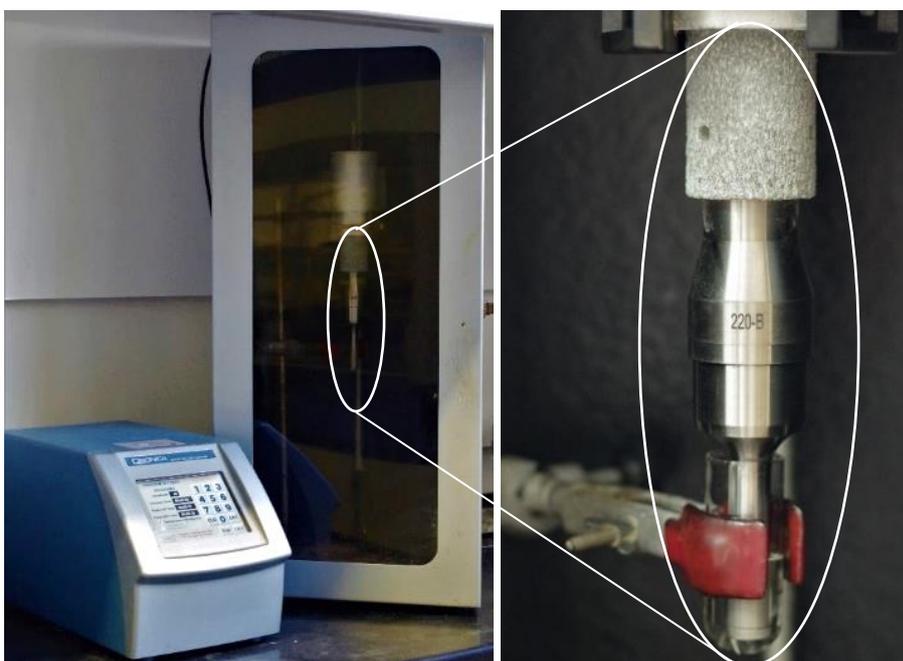
terebentina em amplitudes de 30, 50 e 70%, e 100 g de terebentina em amplitude de 70%, todos mantendo a proporção entre reagentes da melhor condição obtida partindo-se de 2 g de terebentina.

Por fim, realizou-se um estudo desta reação em um processo em fluxo contínuo, utilizando inicialmente a melhor condição obtida no processo em batelada.

4.2.1 Procedimento geral de síntese do α -terpineol

Em um tubo de ensaio foram adicionados 14,7 mmol (2 g) de terebentina, α -pineno ou β -pineno, 0,06 g de hexadecano (padrão interno para a realização dos cálculos de conversão), 1 mL de água (volume variável nos experimentos para avaliação da influência da quantidade de água), 14,7 mmol de catalisador (quantidade variável nos experimentos para avaliação da influência da quantidade de catalisador) e 4 mL de solvente (volume variável nos experimentos para avaliação da influência da quantidade de solvente), quando utilizado. Quando nenhum solvente orgânico foi utilizado, utilizou-se 4 mL de água e 0,05 g de Ultralex NP100 como emulsificante. Uma pequena alíquota foi retirada antes do início da sonicação para a análise dos componentes no tempo inicial.

Figura 13 – Sistema montado para a síntese do α -terpineol em batelada



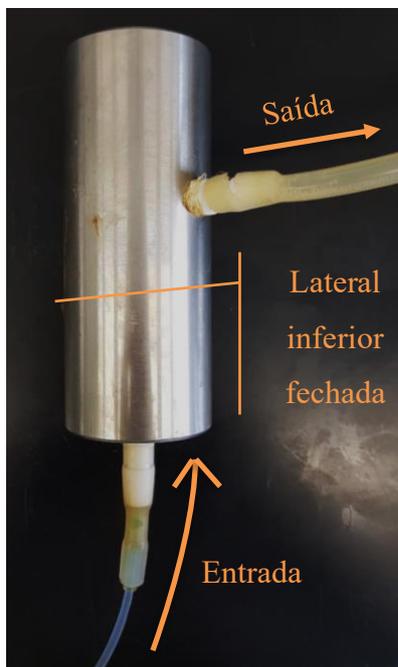
Fonte: Autor

Em seguida, a sonda ultrassônica de 700 W de potência foi introduzida no tubo contendo a mistura (Figura 13), foi ligada e programada, operando em um modo de pulsos de 15 segundos (*pulse-on*), a cada 10 segundos (*pulse-off*), a 40% da máxima amplitude (porcentagem variável nos experimentos para avaliação de sua influência) em temperatura ambiente, sendo recolhidas alíquotas de dez em dez minutos por um período de meia hora.

4.2.2 Procedimento para a síntese do α -terpineol em fluxo contínuo

Utilizando-se da melhor condição obtida para o processo em batelada, ou seja, a mesma proporção entre os reagentes (14,7 mmol terebentina/7,35 mmol HNO₃/1 mL água/4 mL acetona/0,06 g hexadecano) e amplitude (30%), realizaram-se os ensaios em fluxo contínuo. Os reagentes foram divididos em duas provetas de 250 mL, sendo que em uma proveta foram adicionadas a terebentina (735,3 mmol), o hexadecano (3 g) e a acetona (fase I), e em outra foram adicionadas a água (50 mL), o ácido nítrico (367,6 mmol) e a acetona (fase II), sendo que a acetona (200 mL) foi distribuída de modo que o volume total nas duas provetas fossem o mesmo. A fase I foi ligada à bomba 1 e a fase II à bomba 2, e os tubos de saída de ambas as bombas foram unidas por meio de um conector para tubos para que houvesse a mistura das fases antes de seguirem para o reator.

Figura 14 – Reator de aço inox

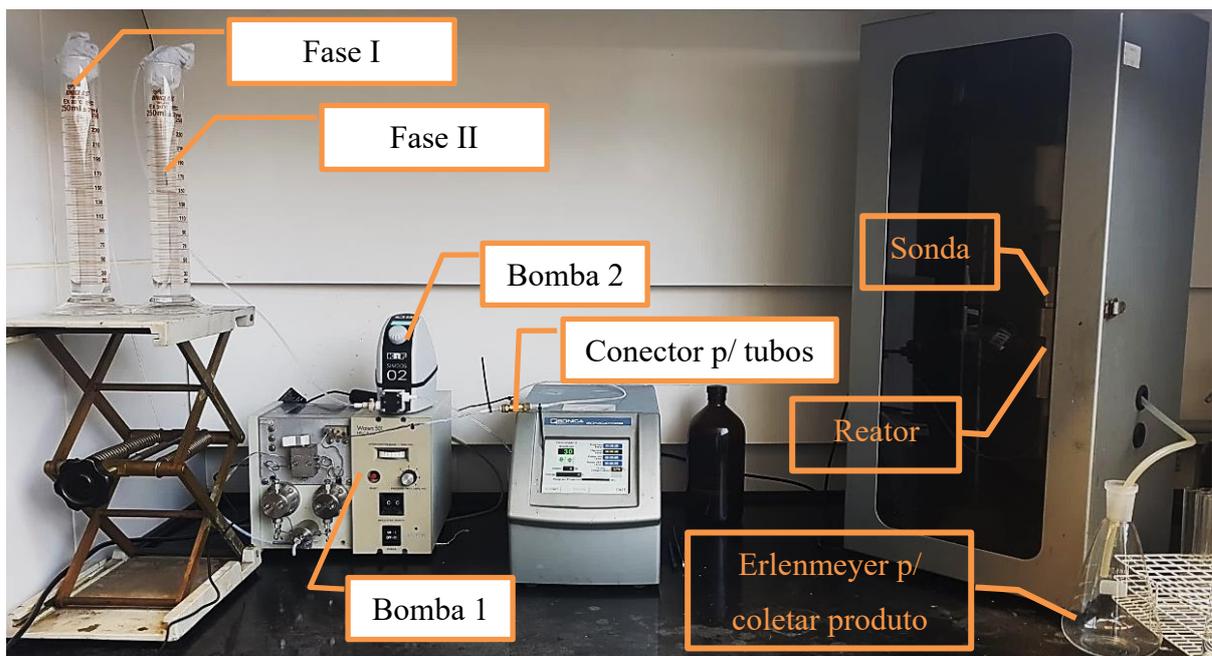


Fonte: Autor

A mistura foi então bombeada para um reator de aço inox com volume de trabalho aproximado de 50 mL, que permite trabalhar com vazão máxima de 0,5 L/min e pressão máxima de 100 psi (lbf/in²). O reator mostrado na Figura 14, possui 3 pontos de entrada/saída de reagentes, sendo um localizado na parte inferior central, um na lateral inferior e outro na lateral superior. A sonda de ultrassom foi introduzida na mistura através da abertura superior do reator e os reagentes foram bombeados pela parte inferior central.

É importante garantir que haja uma certa quantidade de líquido cobrindo a sonda antes de iniciar a sonicação, pois caso contrário, o equipamento pode ser danificado. Então, as soluções foram bombeadas, e aguardou-se até que a mistura atingisse o volume de trabalho da unidade, momento em que se observou a saída das primeiras gotas da mistura. Neste momento, ligou-se o ultrassom e desligaram-se as bombas por um tempo de dez minutos, aproximadamente, apenas para que não saísse amostra sem processar. Passado este tempo ligaram-se as bombas novamente, e à medida que a mistura passava pelo campo de cavitação, a reação ia ocorrendo. O produto saiu do reator através da lateral superior, no qual foi conectado um tubo que o encaminhava para um Erlenmeyer. O sistema montado pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Sistema montado para a síntese do α -terpineol em fluxo contínuo



Fonte: Autor

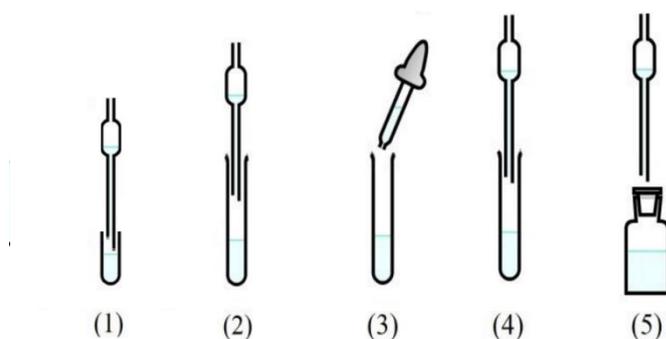
O grau de processamento pode ser controlado por meio do ajuste da intensidade da sonicação e da taxa de fluxo. A amplitude foi mantida em 30% da amplitude máxima, e a vazão real de ambas as bombas foi inicialmente de 1,6 mL/min. Foram então retiradas amostras do próprio tubo de saída do reator a cada 5 minutos. É importante ressaltar que a sonicação neste processo foi durante o tempo todo, ou seja, sem a utilização de pulsos como na batelada.

Em seguida, foi feito um outro ensaio utilizando uma quantidade equimolar de catalisador, ao invés de 50 mol%. Por fim, foi feito um ensaio diminuindo a vazão de ambas as bombas para 0,8 mL/min, retirando se alíquotas a cada 10 minutos. A quantidade total de reagentes foi calculada de modo que fosse possível a retirada de pelo menos 15 amostras.

4.2.3 Procedimento para preparo de amostras para CG/EM

O esquema de preparo de amostras está representado na Figura 16. Cada uma das alíquotas foi retirada do recipiente contendo a mistura reacional com o auxílio de uma pipeta de Pasteur (1) e colocada em um tubo de ensaio contendo, aproximadamente, 4 mL de solução 10% (m/m) de Na_2CO_3 em água para neutralizar o sistema (2). Lavou-se a pipeta com, aproximadamente, 1,5 mL de uma solução de acetato de etila 95% (m/m) e agitou-se o tubo (3). A amostra foi deixada em repouso até que houvesse a separação das fases orgânica (superior) e aquosa (inferior). Com a própria pipeta já utilizada, a fase superior foi recolhida (4) e transferida para um *vial* de 1,5 mL para posterior análise no CG-EM (5).

Figura 16 – Esquema de preparo de amostras



Fonte: Autor “adaptado de” Salvador, 2019, p. 39

4.2.4 Procedimento para análise das amostras em CG/EM

Todas as amostras coletadas foram analisadas utilizando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM) da empresa Shimadzu®, modelo GCMS-QP2010 Ultra, com analisador quadrupolo, taxa de varredura de 20.000 u/s, m/z de 1,5–1090 e amostrador automático modelo AOC-5000 (Figura 17).

Figura 17 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas



Fonte: Autor

A separação foi realizada através de uma coluna capilar 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.

O método utilizado baseou-se na ASTM D6387: *Standard test methods for composition of turpentine and related terpene products by capillary gas chromatography*, onde a temperatura da coluna foi estabelecida inicialmente em 50 °C, mantida por 5 minutos, seguida do aumento a uma taxa de 4 °C/min até 150 °C e, por fim, se elevou a uma taxa de 15 °C/min para 240 °C, mantida por 5 minutos; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 250 °C; pressão da coluna: 7 psi; espectrometria de massas com temperatura da fonte de íons em 250 °C em modo *SCAN*.

4.2.5 Análise de dados

Primeiramente, foram analisados os padrões analíticos de alguns compostos, como α -pineno, β -pineno, canfeno, limoneno e terpinoleno, conforme metodologia descrita no item 4.2.3. Cada um dos picos de interesse foi avaliado não só quanto o tempo de retenção, mas também comparando os fragmentos captados pelo espectrômetro de massas com a biblioteca de dados da própria Shimadzu®.

As concentrações de reagentes e produtos foram fornecidas diretamente pelo software GC/MSD ChemStation, de acordo com as áreas dos picos cromatográficos obtidas por integração. A conversão dos pinenos (C) e seletividade para o α -terpineol (S) foram calculadas de acordo com as seguintes equações:

$$C (\%) = \left(1 - \frac{\frac{P_f}{H_f}}{\frac{P_i}{H_i}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C = conversão em porcentagem;

P_i = % área do(s) pineno(s) (α -pineno, β -pineno ou α -pineno + β -pineno) no tempo inicial;

P_f = % área do(s) pineno(s) (α -pineno, β -pineno ou α -pineno + β -pineno) no tempo de coleta da alíquota;

H_i = % área do padrão interno (hexadecano) no tempo inicial;

H_f = % área do padrão interno (hexadecano) no tempo de coleta da alíquota.

$$S (\%) = \frac{A}{\sum a} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

S = seletividade em porcentagem;

A = % área do produto de interesse;

$\sum a$ = soma % área de todos os produtos obtidos, ou seja, exclui-se a % área dos pinenos, se houver, e do hexadecano.

Foi realizado também um cálculo de rendimento do α -terpineol ($Y_{\alpha\text{-terpineol}}$), conforme a equação abaixo:

$$Y_{\alpha\text{-terpineol}} (\%) = C_{total} \times S_{\alpha\text{-terpineol}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$Y_{\alpha\text{-terpineol}}$ = rendimento do α -terpineol;

C_{total} = conversão de α -pineno + β -pineno;

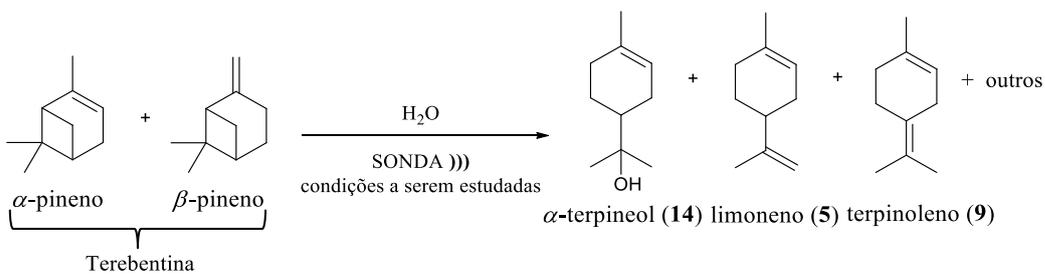
$S_{\alpha\text{-terpineol}}$ = seletividade para o α -terpineol em porcentagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como visto anteriormente, o maior desafio envolvido na reação de hidratação de pinenos é a obtenção do produto de interesse, α -terpineol (14), com uma alta seletividade, visto que juntamente ocorre a reação reversa de desidratação e a isomerização, formando muitos outros subprodutos. Desta forma, foram realizados diversos ensaios com o objetivo de estudar a reação de hidratação da terebentina, α -pineno e β -pineno, via catálise ácida homogênea, empregando a sonda de ultrassom em substituição ao método de aquecimento e agitação, e encontrar as melhores condições, visando a maior conversão possível dos pinenos juntamente com a maior seletividade para o α -terpineol.

No Esquema 10, é mostrada novamente a reação de estudo deste trabalho com os principais produtos obtidos. Além do produto de interesse, o α -terpineol (14), foram formados também o limoneno (5), terpinoleno (9), e alguns outros produtos da hidratação e isomerização, e materiais poliméricos formados pela condensação de moléculas de terpenos, os quais juntos foram denominados de “outros”.

Esquema 10 – Reação de hidratação da terebentina em sonda ultrassônica



Fonte: Autor

Visando a obtenção de condições ótimas que pudessem fornecer valores significativos de conversão e seletividade para o α -terpineol, realizaram-se inicialmente as reações utilizando-se a água como solvente. Entretanto, devido à baixa solubilidade da terebentina em água, foi necessária a utilização do Ultralex NP100, um composto surfactante, isto é, apresenta em sua molécula uma parte polar e outra apolar, possibilitando a interação da água, utilizada como solvente, com a matéria-prima que se apresenta como um óleo, facilitando a reação, funcionando como nas reações de transferência de fase.

Diversos catalisadores ácidos foram testados em meio a essas condições, visando a determinação dos que apresentariam resultados de conversão e seletividade significativos

dentro do tempo de estudo inicial de 30 minutos, com coletas de amostras a cada 10 minutos. Tem-se na Tabela 2 os dados de conversão e, seletividade para o α -terpineol (14), limoneno (5), terpinoleno (9) e os demais produtos, em 10 minutos de reação.

Primeiramente, testou-se a reação sem a utilização de um catalisador ácido (Entrada 1, Tabela 2), de modo a verificar se a energia gerada pelo ultrassom seria suficiente para que a reação ocorresse, uma vez que a ionização das moléculas é mais fácil. Entretanto, tanto a conversão quanto a seletividade para o α -terpineol foram muito baixas (17,1% de conversão e 4,2% de seletividade), o que pode ser explicado pelo fato de que a água é um ácido muito fraco e a ligação O-H é muito forte, não havendo eletrófilo suficiente no meio para iniciar a reação.

Testou-se então a utilização de ácidos orgânicos como catalisador (Entradas 2–5, Tabela 2), mas estes não apresentaram bons resultados de conversão e seletividade. A única exceção foi o ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA) que forneceu uma conversão de 100% em 10 minutos, entretanto, a seletividade para o α -terpineol foi de apenas 3,2% (Entrada 5, Tabela 2). Ácidos orgânicos como ácido acético, ácido monocloroacético e ácido fórmico são ácidos fracos e, desta forma, não há uma ionização completa, havendo uma menor quantidade de doadores de H⁺ no meio, o que explica as baixas conversões obtidas (Entradas 2–4, Tabela 2).

Tabela 2 – *Screening* das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se os catalisadores ^a

Entrada	Catalisador	C (%) ^e	Seletividade (%) ^e				Y _{α-terpineol} (%)
			14	5	9	Outros	
1 ^b	Nenhum	17,1	4,2	41,3	1,0	53,5	0,7
2 ^c	Ácido acético	5,5	17,1	32,6	3,0	47,3	0,9
3	MCAA	18,9	23,6	30,1	4,3	42,0	4,5
4	Ácido fórmico	3,7	18,9	32,5	3,4	45,2	0,7
5	PTSA	100,0	3,2	15,8	29,8	51,2	3,2
6	H ₂ SO ₄	98,0	1,2	12,0	25,8	61,0	1,2
7	HCl	100,0	2,1	10,9	22,1	64,9	2,1
8 ^d	H ₃ PO ₄	78,9	29,6	16,3	18,9	35,2	23,4
9	HNO ₃	100,0	0	11,0	0	89,0	0

5: limoneno; 9: terpinoleno; 14: α -terpineol. ^a Condições: terebentina (14,7 mmol), H₂O (4 mL), Ultranex NP100 (0,05 g), catalisador (14,7 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), 40% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s, temperatura ambiente, 10 minutos. ^b Sem catalisador. ^c 30 minutos. ^d Condições: terebentina (7,35 mmol), H₂O (2 mL), Ultranex NP100 (0,025 g), catalisador (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), 40% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s, temperatura ambiente, 10 minutos. ^e Determinado via CG/EM.

Fonte: Autor

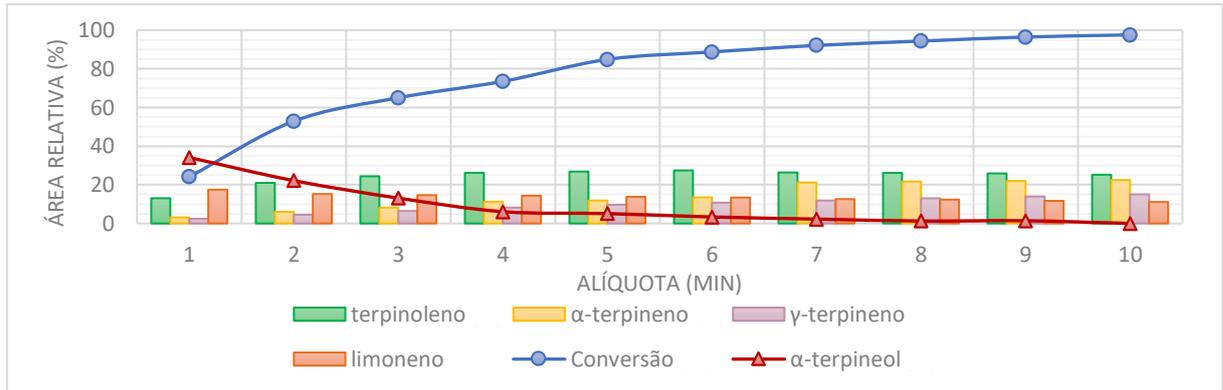
Ácidos inorgânicos também foram testados (Entradas 6–9, Tabela 2), mostrando excelentes conversões, mas com seletividades mais baixas que as obtidas com os ácidos orgânicos. Processos industriais de obtenção do α -terpineol utilizam uma quantidade equimolar de H_3PO_4 em água a 80 °C sob agitação mecânica em um período de 8 horas, resultando em uma conversão em torno de 80% e seletividade próxima de 30%. Quando o mesmo foi utilizado sob aplicação da sonda ultrassônica (em temperatura ambiente) (Entrada 8, Tabela 2), foi observada 79% de conversão e quase 30% de seletividade, valores muito próximos aos obtidos industrialmente, porém em um tempo muito mais curto de reação (10 minutos).

Os ácidos inorgânicos clássicos como H_2SO_4 , HCl e HNO_3 mostraram excelentes conversões (98–100%). Entretanto, pode-se observar que nessas reações que forneceram 100% de conversão de um modo muito rápido (Entradas 5–7 e 9, Tabela 2), as seletividades obtidas para o α -terpineol foram muito baixas, inclusive na reação com HNO_3 (Entrada 9, Tabela 2) foi possível notar que nos 10 minutos de reação já não havia o α -terpineol. Isto pode ser justificado devido ao fato de que a reação de desidratação também ocorre em meio ácido e aquoso, competindo com a formação do nosso produto de interesse. Em um certo momento, a desidratação do α -terpineol e formação dos isômeros terpênicos é favorecida em relação à hidratação.

De modo a investigar o comportamento destas reações, amostras foram retiradas a cada um minuto de sonicação para analisar a composição do produto. Foram testadas duas reações, utilizando H_2SO_4 e HNO_3 como catalisadores, e as conversões e seletividades para o α -terpineol e os principais produtos formados no decorrer do tempo estão resumidas nas Figuras 18 e 19. É possível notar a presença do produto de interesse nos primeiros 5 minutos, e que depois de 10 minutos todo α -terpineol já não constava no produto.

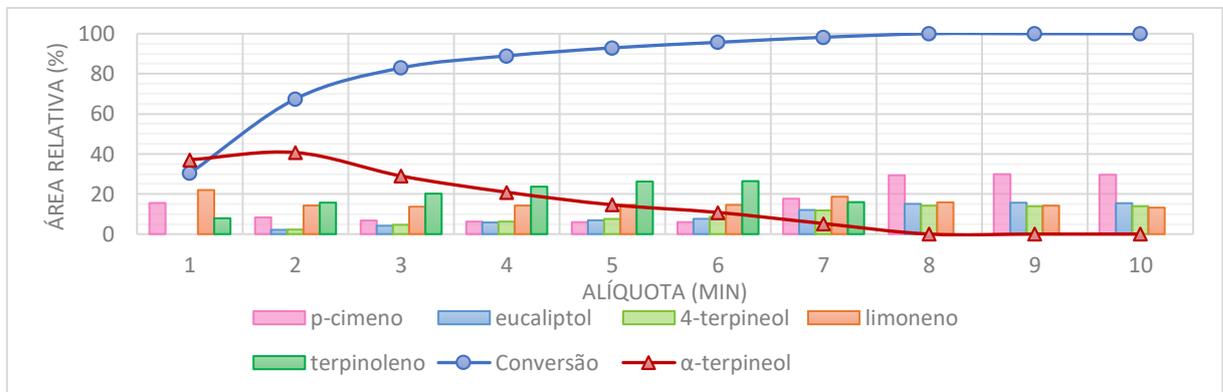
Em ambos os casos, nota-se que o α -terpineol foi formado em boas quantidades (em torno de 40%) em apenas 1 minuto de reação. Entretanto, a seletividade do produto desejado caiu pela metade quando H_2SO_4 foi utilizado como catalisador em torno de 2–3 minutos de reação e, em 6 minutos, a seletividade foi praticamente zerada (Figura 18). Quando HNO_3 foi utilizado, essa decomposição também ocorreu e, depois de 8 minutos todo o α -terpineol já não existia mais no produto (Figura 19). Juntamente a isso, podemos observar também a presença e aumento de alguns isômeros terpênicos e terpenóides.

Figura 18 – *Screening* da reação de hidratação da terebentina em sonda ultrassônica usando H_2SO_4 como catalisador



Fonte: Autor

Figura 19 – *Screening* da reação de hidratação da terebentina em sonda ultrassônica usando HNO_3 como catalisador



Fonte: Autor

Com estes resultados e dado a presença de muitos subprodutos no final das reações, optou-se pela inserção de um solvente que não fosse água, de modo a analisar sua influência na reação, visto que diferentes solventes poderiam gerar uma interação melhor entre a terebentina e a água, favorecendo a reação de hidratação. Além disso, foi visto em alguns processos citados na literatura que o uso de solventes diferentes da água trouxe melhores resultados em termos de conversão e seletividade. Deste modo, os testes posteriores foram realizados a fim de se verificar o efeito de solventes orgânicos nas reações de hidratação utilizando os ácidos inorgânicos e PTSA como catalisadores, que apresentaram os melhores resultados em termos de conversão (Tabela 3).

O PTSA em isopropanol (IPA) e etanol (EtOH) (Entradas 5 e 8, Tabela 3) mostrou excelentes conversões, porém, as seletividades para o α -terpineol foram menores que 20% nos

10 minutos de reação. O H₂SO₄ e HCl em IPA (Entradas 2 e 4, Tabela 3) também forneceram conversões de 100%, entretanto, as seletividades foram as mais baixas, 2,4% e 13%, respectivamente. Além disso, o HCl foi excluído dos demais testes de solvente por conta do seu alto poder corrosivo, que poderia trazer grandes problemas no equipamento e em um possível processo industrial.

Tabela 3 – *Screening* das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se os solventes para alguns catalisadores ^a

Entrada	Catalisador	Solvente	C (%) ^c	Seletividade (%) ^c				Y _{<i>α</i>-terpineol} (%)
				14	5	9	Outros	
1 ^b	H ₃ PO ₄	IPA	48,3	40,8	19,4	10,7	29,2	19,7
2	H ₂ SO ₄	IPA	100,0	2,4	6,4	20,3	71,0	2,4
3	HNO ₃	IPA	100,0	22,8	8,8	19,6	48,9	22,8
4	HCl	IPA	100,0	13,0	10,1	15,7	61,3	13,0
5	PTSA	IPA	100,0	18,8	9,8	22,5	48,9	18,8
6 ^b	H ₃ PO ₄	EtOH	77,2	31,0	17,6	11,5	39,8	24,0
7	HNO ₃	EtOH	100,0	25,8	11,5	16,9	45,8	25,8
8	PTSA	EtOH	100,0	16,6	8,4	19,8	55,2	16,6
9 ^b	H ₃ PO ₄	Acetona	92,7	20,8	20,4	21,9	36,9	20,8
10	HNO ₃	Acetona	100,0	41,1	12,5	16,1	30,3	41,1

5: limoneno; 9: terpinoleno; 14: *α*-terpineol. ^a Condições: terebentina (14,7 mmol), H₂O (1 mL), solvente (4 mL), catalisador (14,7 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), temperatura ambiente, 40% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s, 10 minutos. ^b Condições: terebentina (7,35 mmol), H₂O (0,5 mL), solvente (2 mL), catalisador (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), temperatura ambiente, 40% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s, 10 minutos. ^c Determinado via CG/EM.

Fonte: Autor

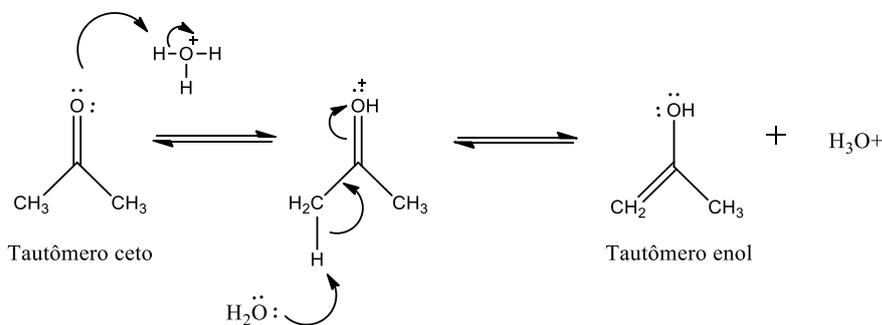
O H₃PO₄ foi testado em três solventes, IPA, EtOH e acetona (Entradas 1, 6 e 9, Tabela 3). Com IPA e EtOH foram obtidas boas seletividades, em torno de 41% e 31%, respectivamente (Entradas 1 e 6, Tabela 3), entretanto, a conversão foi quase completa (93%) somente com o uso da acetona como solvente (Entrada 9, Tabela 3). Neste último caso, porém, houve uma queda na seletividade para o *α*-terpineol para 21%.

O HNO₃ também foi testado com os três solventes (Entradas 3, 7 e 10, Tabela 3) e a conversão de 100% foi obtida em todos, entretanto, quando IPA e EtOH foram usados com HNO₃, as seletividades foram menores que 26%. O melhor resultado de conversão aliado à seletividade foi obtido quando a acetona foi utilizada, fornecendo 100% de conversão e 41,1% de seletividade para o *α*-terpineol (Entrada 10, Tabela 3). Deste modo, os resultados obtidos levaram a escolha do HNO₃ e acetona como melhor condição reacional.

De maneira geral, os resultados nessa etapa foram melhores quando comparados com as reações sem utilização de solvente. O IPA e EtOH são solventes polares próticos, desta forma são bons para estabilizar cátions e ânions, neste caso, o carbocátion *p*-mentenila, e assim, acabam favorecendo a adição da molécula de água e a formação do produto de hidratação. Além disso, existe a questão da solubilidade. Estes solventes podem ter melhorado a miscibilidade da terebentina em água, favorecendo a ocorrência da reação.

A acetona é um solvente polar aprótico, isto é, não seria possível formar ligação de hidrogênio, e mesmo assim forneceu os melhores resultados. Isto se deve ao fato de que em meio ácido, a acetona existe em equilíbrio com o seu tautômero enol (Figura 20), podendo atuar também como um solvente polar prótico.

Figura 20 – Interconversão ceto-enol da acetona catalisada por ácido



Fonte: Autor “adaptado de” Bruice, 2006b, p. 206

Como a sonda utilizada permitia variar a amplitude das ondas ultrassônicas, decidiu-se fazer um estudo variando-se a amplitude para avaliar os efeitos da mesma na reação de hidratação (Tabela 4). Cada sonda possui um valor máximo de amplitude. No nosso caso, em que foi utilizada uma sonda de $\frac{1}{2}$ polegada de diâmetro, a sonda alcançará uma amplitude de aproximadamente 120 μm , ou seja, na configuração de 40%, a amplitude é de aproximadamente 48 μm .

Observa-se que a variação da amplitude altera basicamente o tempo de reação necessário para se obter os melhores resultados em termos de conversão e seletividade para o α -terpineol, pois eles praticamente não variam (em torno de 98% de conversão e 50–55% de seletividade). Enquanto para uma amplitude menor, como a de 10% (Entrada 1, Tabela 4), foram necessários 25–30 minutos de sonicação para se alcançar este resultado, para uma amplitude maior, como a de 40% (Entrada 4, Tabela 4), foram necessários apenas 10 minutos.

Tabela 4 – *Screening* das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se a amplitude do equipamento ^a

Entrada	Amplitude (%)	Alíquota (min)	<i>C</i> (%) ^b	<i>S</i> _{<i>α</i>-terpineol} (%) ^b	<i>Y</i> _{<i>α</i>-terpineol} (%)
1	10	5	75,7 ± 5,5	41,0 ± 4,0	31,0
		10	84,8 ± 6,2	50,4 ± 3,1	42,8
		15	92,3 ± 2,9	49,4 ± 2,9	45,6
		20	95,2 ± 2,3	49,8 ± 3,5	47,4
		25	97,8 ± 1,1	52,0 ± 2,5	50,8
		30	99,4 ± 0,4	48,5 ± 2,7	48,2
2	20	5	80,4 ± 7,0	46,8 ± 0,9	37,6
		10	92,5 ± 3,1	52,3 ± 1,0	48,4
		15	96,7 ± 2,0	52,0 ± 1,4	50,3
		20	99,3 ± 0,3	50,8 ± 1,2	50,5
3	30	5	73,9 ± 8,4	52,1 ± 1,4	38,5
		10	88,9 ± 3,9	56,8 ± 1,5	50,5
		15	97,8 ± 1,1	55,2 ± 1,4	53,9
		20	100,0 ± 0,0	43,1 ± 5,4	43,1
4	40	5	89,3 ± 1,4	52,5 ± 0,6	46,9
		10	98,3 ± 0,2	49,8 ± 2,7	49,0
		15	100,0 ± 0,0	26,0 ± 0,1	26,0

^a Condições: terebentina (14,7 mmol), H₂O (1 mL), acetona (4 mL), HNO₃ (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), pulse-on 15 s, pulse-off 10 s, temperatura ambiente. Ensaio realizado em quadruplicatas. ^b Determinado via CG/EM

Fonte: Autor

Optou-se então pela utilização de 30% de amplitude (Entrada 3, Tabela 4), que promoveu 97,8% de conversão e 55,2% de seletividade em 15 minutos, pelo maior rendimento e tempo intermediário, para prosseguir com o estudo da reação.

Com exceção deste último teste de amplitude, os demais testes anteriores até este ponto foram todos realizados utilizando uma quantidade equimolar de catalisador. Os processos industriais utilizam quantidades superiores à equimolar de ácido fosfórico para a síntese do *α*-terpineol, mas visando diminuir a quantidade de catalisador, as reações variando-se a amplitude (Tabela 4) foram realizadas utilizando 50 mol% de HNO₃, ao invés de quantidade equimolar, de modo a verificar se a situação ainda seria favorável mesmo com a diminuição da quantidade de catalisador pela metade.

Então, para a amplitude escolhida (30%) foi realizada também a mesma reação, porém, em quantidade equimolar de catalisador (Entrada 1, Tabela 5). Deste modo, foi possível

observar que a conversão e seletividade para o α -terpineol, mesmo com a diminuição da quantidade de catalisador pela metade, praticamente não se alteraram. A diferença é que utilizando uma quantidade equimolar de catalisador, o tempo requerido para alcançar tais valores foi reduzido (cerca de 5 minutos), enquanto que utilizando 50 mol% (Entrada 2, Tabela 5) o tempo reacional necessário para garantir os mesmos resultados foi de 15 minutos, o que ainda é um tempo ótimo, visto que industrialmente essas reações levam horas.

Tabela 5 – *Screening* das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se a quantidade de catalisador ^a

Entrada	HNO ₃ (mol%)	Alíquota (min)	C (%) ^b	Seletividade (%) ^b				Y _{α-terpineol} (%)
				14	5	9	Outros	
1	100	5	100	51	13,9	13,5	21,6	51,0
2 ^c	50	15	97,8	55,2	14,2	12,0	19,9	53,9
3	40	20	97,3	45,1	13,7	13,7	27,5	43,9
4	30	25	93,4	47,2	13,4	12,9	26,6	44,1

5: limoneno; 9: terpinoleno; 14: α -terpineol. ^a Condições: terebentina (14,7 mmol), H₂O (1 mL), acetona (4 mL), *n*-hexadecano (0,06 g), temperatura ambiente, 30% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s. ^b Determinado via CG/EM. ^c Ensaio realizado em quadruplicata.

Fonte: Autor

Em seguida, foram feitos então testes diminuindo ainda mais a quantidade de catalisador para verificar se esses bons resultados ainda iriam se manter, e o melhor resultado referente a cada um está indicado nas Entradas 3 e 4 da Tabela 5. Quando 40 mol% de HNO₃ foi utilizado, uma conversão de quase 100% foi obtida em 20 minutos, porém a seletividade caiu para 45,1% (Entrada 3, Tabela 5). Com a utilização de 30 mol% de catalisador, o melhor resultado foi obtido em 25 minutos de reação, sendo que a conversão caiu para 93,4% e a seletividade foi de 47,2% (Entrada 4, Tabela 5).

Verificou-se que com a redução da quantidade de catalisador, o tempo necessário para a conversão do substrato aumentou e houve um decréscimo na seletividade. Para ambos, mesmo com o aumento do tempo de reação, quando a conversão foi próxima de 100%, a seletividade para o α -terpineol já não alcançou os 50%, assim como ocorreu quando se utilizou a quantidade equimolar ou metade. Isso pode ter ocorrido devido a uma menor quantidade de choques entre as moléculas de catalisador e substrato, uma vez que com a diminuição da concentração do catalisador há uma quantidade menor de partículas presentes no meio reacional, reduzindo a probabilidade de colisões eficazes ocorrerem. Além disso, existe o fato de haver uma menor

quantidade de íons H^+ presentes no meio, gerando mais isômeros dos pinenos. Optou-se então por prosseguir os testes seguintes utilizando-se 50 mol% de HNO_3 .

Finalmente, a concentração da reação sob sonda ultrassônica também foi estudada. Variaram-se os volumes de água (Entradas 1–7, Tabela 6) e acetona (Entradas 8–14, Tabela 6), visando alcançar uma melhor condição por meio da alteração da cinética da reação, visto que o aumento ou diminuição da concentração dos reagentes e produtos levam a um deslocamento do equilíbrio químico, influenciando nos produtos que serão formados e no tempo reacional, além disso, a variação da quantidade de solvente poderia melhorar a interação entre os reagentes.

Observa-se que a variação da quantidade de água praticamente não afetou as conversões e seletividades (Entradas 2–7, Tabela 6). Apenas na ausência de água ocorreu uma diminuição significativa da seletividade para o α -terpineol, caindo para 43,8% (Entrada 1, Tabela 6). É importante enfatizar que mesmo quando a água não foi adicionada, o α -terpineol foi formado, mesmo que em menor quantidade, devido a presença de água advinda da solução aquosa de HNO_3 .

Tabela 6 – *Screening* das reações de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica variando-se os volumes de água e acetona ^a

Entrada	H ₂ O (mL)	Acetona (mL)	C (%) ^c	Seletividade (%) ^c				Y _{α-terpineol} (%)
				14	5	9	Outros	
1	0	4	100	43,8	21,4	12,9	21,9	43,8
2	0,5	4	99,4	50,0	16,3	13,1	20,6	49,7
3	0,75	4	99,4	53,2	16,0	12,8	18,0	52,9
4 ^d	1	4	97,8	55,2	14,2	12,0	19,9	53,9
5	1,25	4	99,1	47,6	13,6	14,4	24,4	47,2
6	1,5	4	93,6	52,5	12,5	12,8	22,1	49,1
7	2	4	94,0	51,9	10,9	12,8	24,4	48,8
8	1	0	94,5	20,2	20,9	2,7	56,2	19,1
9	1	2	100,0	34,0	15,3	19,3	31,4	34,0
10	1	2,5	95,8	50,9	12,0	12,5	24,6	48,8
11 ^d	1	3	97,5	53,2	13,4	12,4	21,0	51,9
12 ^d	1	3,5	96,4	52,6	12,7	12,7	22,0	50,7
13 ^{b, d}	1	4,5	98,8	50,9	12,9	12,9	23,2	50,3
14 ^{b, d}	1	5	97,8	50,9	13,9	11,2	24,0	49,8

5: limoneno; 9: terpinoleno; 14: α -terpineol. ^a Condições: terebentina (14,7 mmol), HNO_3 (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), H₂O, acetona, temperatura ambiente, 30% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s, 15 minutos. ^b 20 minutos. ^c Determinado via CG/EM. ^d Média de pelo menos duas corridas.

Fonte: Autor

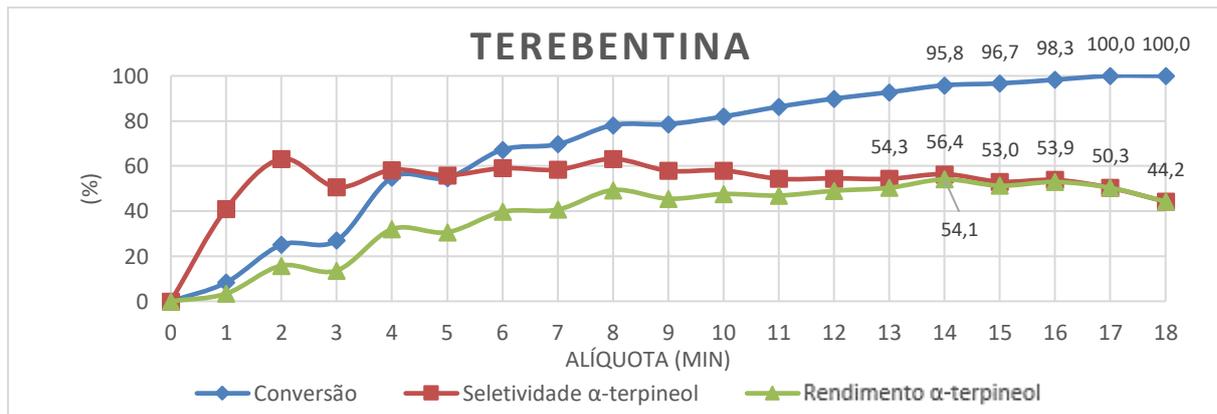
O melhor resultado continuou sendo utilizando 1 mL de água (Entrada 4, Tabela 6), então, este permaneceu o mesmo nas demais reações para analisar o impacto do volume de acetona (Entradas 8–14, Tabela 6). Em relação a esta variação, nota-se que quando a mistura reacional é menos concentrada (menor que 3,3 mol/L) o tempo de reação para se obter o melhor resultado em termos de conversão e seletividade aumenta para 20 minutos (Entradas 13 e 14, Tabela 6).

Quando a acetona não foi adicionada (Entrada 8, Tabela 6) ou quando as concentrações da mistura foram maiores que 7,4 mol/L (Entrada 9, Tabela 6), houve uma grande queda da seletividade para o α -terpineol (seletividades menores que 35%), inclusive quando não houve a adição do solvente, o principal produto obtido foi o limoneno, ao invés do nosso produto de interesse.

Quando a concentração foi reduzida para 5,9 mol/L (Entrada 10, Tabela 6), nota-se a melhora na seletividade para o α -terpineol, alcançando 50,9%. A concentração ideal para a reação de hidratação da terebentina sob condições ultrassônicas ficou entre 3,3 e 4,9 mol/L, onde as conversões foram maiores que 96% e as seletividades acima de 50% (Entradas 4 e 11–13, Tabela 6).

Portanto, as condições ótimas obtidas partindo-se de 14,7 mmol de terebentina foram 0,5 equivalente de HNO_3 (7,35 mmol), 1 mL de água e 4 mL de acetona sob sonicação a uma amplitude de, aproximadamente, 36 μm (30% da máxima amplitude). Utilizando-se essas condições, realizou-se um *screening* de minuto a minuto, de modo a verificar a cinética da reação (Figura 21).

Figura 21 – Variação da conversão da terebentina e seletividade para o α -terpineol na reação de hidratação sob sonda ultrassônica ^a



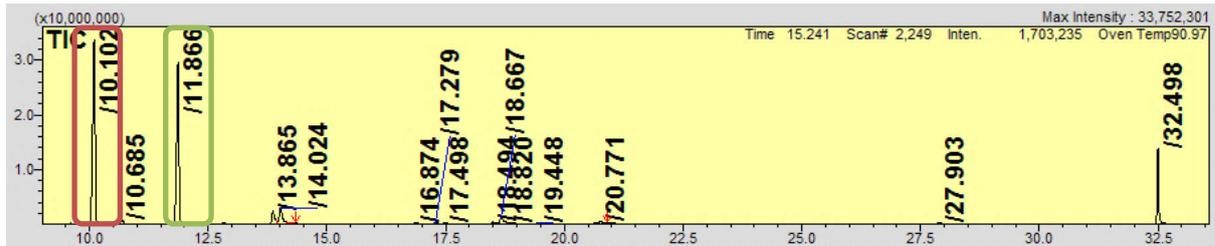
^a Condições: terebentina (14,7 mmol), HNO_3 (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), (1 mL) H_2O , (4 mL) acetona, temperatura ambiente, 30% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s.

Fonte: Autor

Analisando a Figura 21, nota-se que o tempo ótimo para a obtenção do α -terpineol está entre 14–17 minutos, quando a conversão é próxima de 100% e a seletividade permanece maior que 50%. Após este tempo, a conversão alcança 100%, porém, a seletividade cai para um valor menor que 45% e mantém-se decrescente conforme a irradiação ultrassônica é aplicada ao meio reacional. A explicação para isso é que uma vez que o álcool é obtido, e o meio reacional ainda é ácido, a reação de eliminação também é favorecida.

Durante este estudo, foi possível acompanhar os produtos que eram formados na reação de hidratação, bem como a conversão do α -pineno e β -pineno para o α -terpineol por meio das análises realizadas com o auxílio do CG/EM. Na Figura 22, temos um cromatograma de uma alíquota retirada antes do início da sonicação, e na Figura 23 um cromatograma do produto após 4 minutos de reação. No cromatograma da Figura 23 podemos observar a formação dos isômeros do α -pineno e β -pineno (*p*-cimeno, limoneno e terpinoleno), e os isômeros da reação de hidratação dos mesmos, tanto os álcoois monocíclicos (α -terpineol e β -terpineol) quanto os bicíclicos (fenchol e borneol).

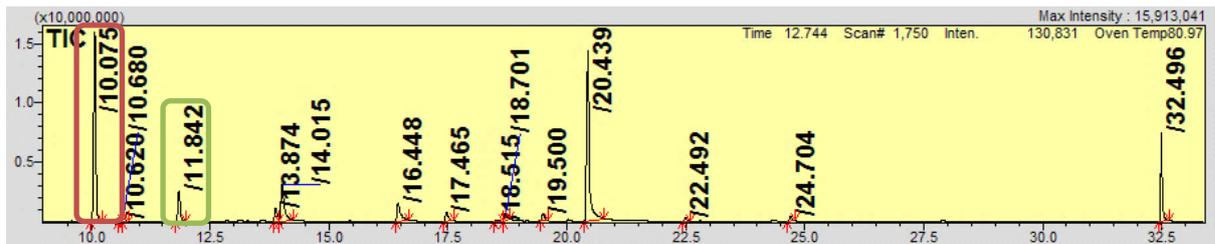
Figura 22 – Cromatograma da alíquota de tempo zero da Figura 21



10.1: α -pineno; 10.7: canfeno; 11.9: β -pineno; 13.9: *p*-cimeno; 14.0: limoneno; 17.5: fenchol; 18.8: β -terpineol; 19.5: borneol; 20.7: γ -terpineol; 32.5: hexadecano.

Fonte: Autor

Figura 23 – Cromatograma da alíquota de quatro minutos da Figura 21

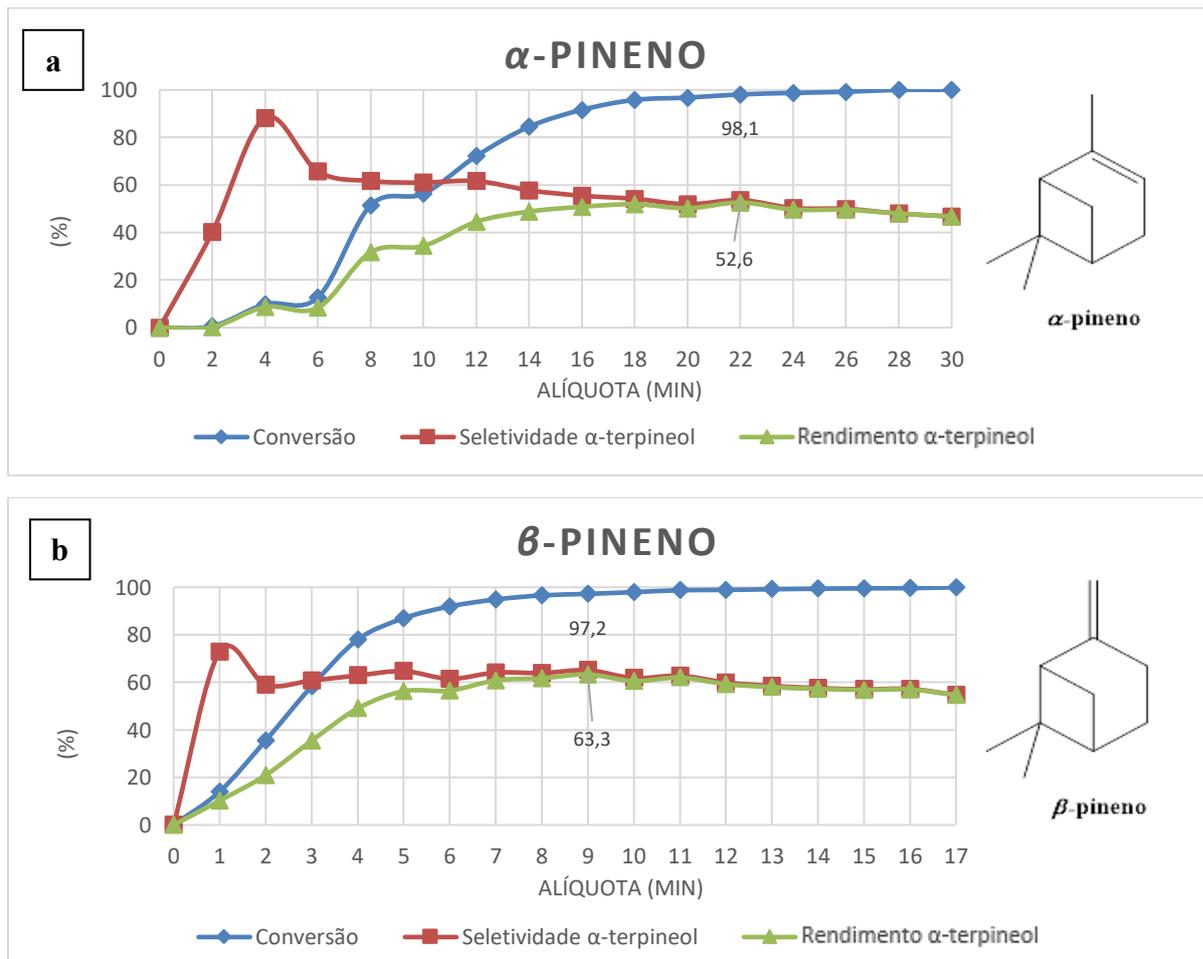


10.1: α -pineno; 10.7: canfeno; 11.9: β -pineno; 13.9: *p*-cimeno; 14.0: limoneno; 16.5: terpinoleno; 17.5: fenchol; 18.8: β -terpineol; 19.5: borneol; 20.5: α -terpineol; 32.5: hexadecano.

Fonte: Autor

É possível notar também a diferença de intensidade entre os picos de α -pineno e β -pineno, sendo o primeiro muito mais intenso do que o segundo, indicando que o β -pineno teve uma maior conversão. Visto essa diferença de reatividade, as taxas de reação sob sonda ultrassônica utilizando os isômeros isolados foram investigadas, visando compreender a conversão de ambos para o α -terpineol. Utilizando-se as melhores condições reacionais para a reação de hidratação da terebentina, foram realizados os ensaios da reação de hidratação do α -pineno e β -pineno, isoladamente, com HNO_3 e solvente acetona (Figura 24).

Figura 24 – Variação da conversão do α -pineno (a) e β -pineno (b), e seletividade para o α -terpineol na reação de hidratação sob sonda ultrassônica



Legenda: (a) α -pineno (14,7 mmol), HNO_3 (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), H_2O (1 mL), (4 mL) acetona, temperatura ambiente, 30% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s. (b) β -pineno (14,7 mmol), HNO_3 (7,35 mmol), *n*-hexadecano (0,06 g), H_2O (1 mL), (4 mL) acetona, temperatura ambiente, 30% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s.

Fonte: Autor

É possível observar na Figura 24 (b) que a taxa de conversão é muito mais rápida para o β -pineno, cuja conversão quase total foi obtida em 10 minutos, sendo que a parte não

convertida era atribuída à quantidade mínima de α -pineno presente no reagente, porém a conversão total considerando só o β -pineno foi obtida em apenas 8 minutos, enquanto que, utilizando-se o α -pineno como matéria-prima foram necessários cerca de 22 minutos para alcançar quase 100% de conversão (Figura 24 (a)).

Pelos resultados obtidos é possível confirmar que a reatividade do β -pineno é muito maior do que a do α -pineno frente à reação de hidratação. A formação do cátion pinanila para uma posterior isomerização para o cátion *p*-mentenila, partindo-se do β -pineno como matéria-prima, é termodinamicamente mais favorável do que via α -pineno, por conta de sua estrutura, na qual a dupla ligação encontra-se fora do anel, facilitando a protonação.

Em relação à seletividade, o comportamento foi similar em ambos os casos, sendo possível observar um pico de α -terpineol no começo da reação (1–4 minutos), e então, ela começa a decair conforme os produtos de desidratação e isomerização vão sendo formados. Ainda é possível notar que um maior rendimento (conversão x seletividade) foi alcançado quando a reação foi via β -pineno (63,3%), enquanto ao partir do α -pineno, o melhor resultado obtido foi de 52,6%. A maior reatividade do β -pineno frente a reação de hidratação e uma maior velocidade de reação fazem com que seja necessário um menor tempo de reação, o que possivelmente evita que a reação de desidratação comece a predominar.

5.1 ESTUDO DE *SCALE UP*

Inicialmente, foram realizados testes utilizando 20 g de terebentina, quantidade dez vezes maior do que a utilizada nos ensaios realizados até este ponto. Os resultados podem ser observados na Tabela 7. O teste foi realizado utilizando-se a mesma proporção entre os reagentes da melhor condição obtida para 2 g de terebentina e foram retiradas alíquotas em 15 e 20 minutos, período no qual foram obtidos os melhores rendimentos na menor escala.

Tabela 7 – Ensaios da reação de hidratação partindo-se de 20 g de terebentina ^a

Entrada	Alíquota (min)	C (%) ^b	Seletividade (%) ^b				<i>Y</i> _{α-terpineol} (%)
			14	5	9	Outros	
1	15	61,8	50,7	14,8	11,7	22,8	31,3
	20	74,4	46,4	15,3	13,0	25,3	34,5

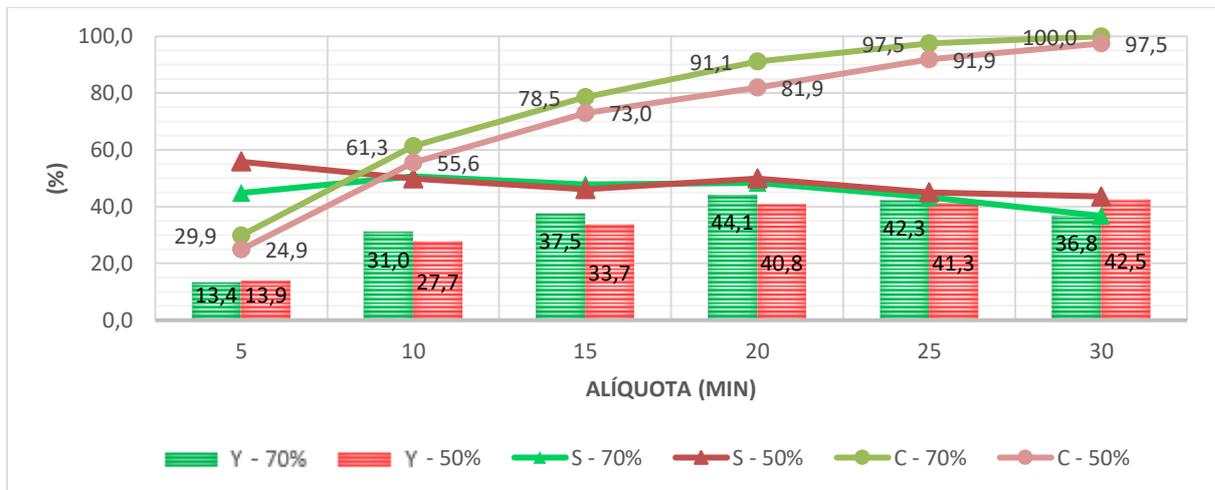
5: limoneno; 9: terpinoleno; 14: α -terpineol. ^a Condições: terebentina (147 mmol), HNO₃ (73,5 mmol), *n*-hexadecano (0,6 g), H₂O (10 mL), acetona (40 mL), temperatura ambiente, 30% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s. ^b Determinado via CG/EM.

Fonte: Autor

Diferente do que foi observado na Figura 21 (ensaio partindo-se de 2 g de terebentina), na qual a conversão foi quase completa em torno de 15 minutos, ao decuplicar a quantidade dos reagentes, a mesma não foi alcançada, chegando a uma conversão de 74% e seletividade de 46% em 20 minutos (Entrada 1, Tabela 7).

Deste modo, decidiu-se realizar alguns ensaios aumentando a amplitude da sonda, visto que essa variável mostrou diminuição do tempo de reação, conforme foi observado na Tabela 4. Os ensaios foram realizados em amplitudes de 50 e 70%, e os resultados estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Efeito da variação da amplitude nas reações de hidratação partindo-se de 20 g de terebintina^a



^a Condições: terebintina (147 mmol), HNO₃ (73,5 mmol), *n*-hexadecano (0,6 g), H₂O (10 mL), acetona (40 mL), temperatura ambiente, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s.

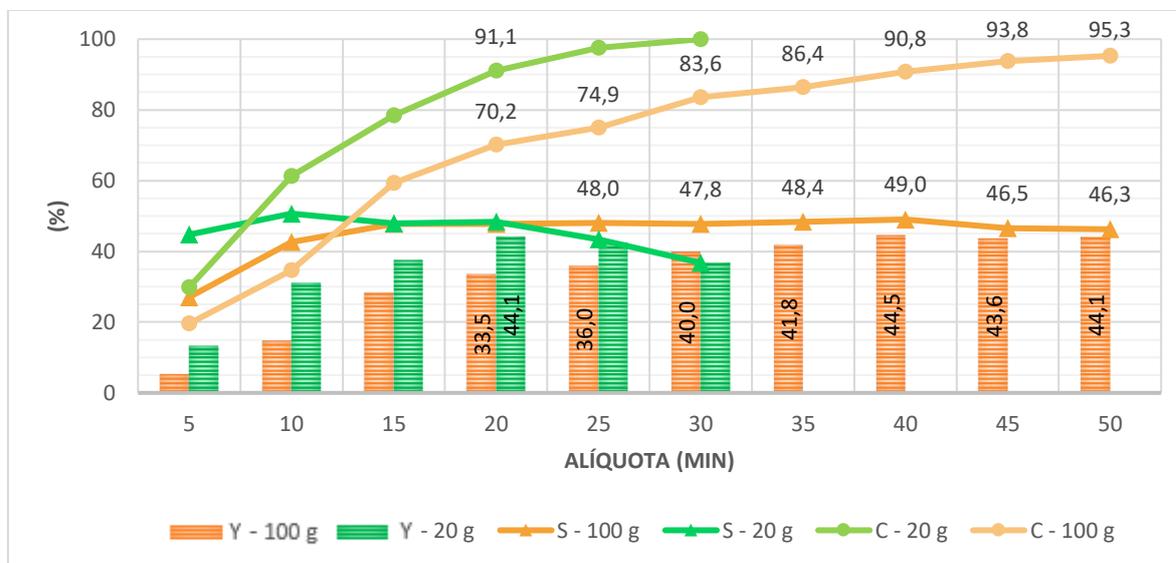
Fonte: Autor

Comparando-se as curvas de seletividade, observa-se que com o aumento da amplitude, a seletividade praticamente não se altera, ficando em torno de 49% em 20 minutos, por exemplo. Entretanto, nota-se uma melhoria na conversão, comparando-se as amplitudes testadas, e os rendimentos utilizando 70% de amplitude são sutilmente maiores do que os rendimentos com 50% de amplitude até os 25 minutos, ponto a partir do qual na amplitude de 50% alcança-se quase 100% de conversão, e na amplitude de 70% a conversão foi completa e, a seletividade começa a cair notoriamente por conta das reações secundárias.

Visto que foi obtido um resultado razoavelmente bom em termos de rendimento (44%) utilizando 70% de amplitude, em 20 minutos, prosseguiu-se o estudo com essa mesma amplitude de onda, aumentando a quantidade de terebintina para 100 g. Os resultados estão

expostos na Figura 26, juntamente com alguns resultados da Figura 25 para efeito de comparação.

Figura 26 – *Screening* da reação de hidratação partindo-se de 100 g de terebintina ^a



^a Condições: terebintina (735,3 mmol), HNO₃ (367,6 mmol), *n*-hexadecano (3 g), H₂O (50 mL), acetona (200 mL), temperatura ambiente, 70% amplitude, pulse-on 15 s, pulse-off 10 s.

Fonte: Autor

Nota-se que ao elevar a quantidade dos reagentes, isto é, partindo-se de 100 g de terebintina, e utilizando a mesma proporção entre reagentes e amplitude aplicada na reação com 20 g de terebintina, ocorre uma diminuição da conversão ao compararmos alíquotas retiradas no mesmo tempo. Por exemplo, partindo-se de 20 g de terebintina, a conversão obtida aos 20 minutos, que foi o tempo no qual foi retirada a alíquota de maior rendimento para o α -terpineol (44%), a conversão foi de 91%, enquanto que iniciando a reação com 100 g de terebintina a conversão para o mesmo tempo foi de 70%.

Apesar dessa queda na conversão ao se comparar alíquotas retiradas no mesmo tempo, é possível observar que um resultado semelhante foi obtido, porém em um maior tempo reacional. A partir dos 40 minutos, rendimentos em torno de 44% (91% de conversão e 49% de seletividade) foram obtidos, resultados similares aos obtidos em 20 minutos utilizando 20 g de terebintina.

Houve então uma reprodutibilidade do resultado, porém, foi necessário um maior tempo de sonicação. Entretanto, nota-se que é preciso fazer alterações nas variáveis, assim como foi feito com a amplitude, visto que se elevarmos ainda mais a quantidade de reagentes,

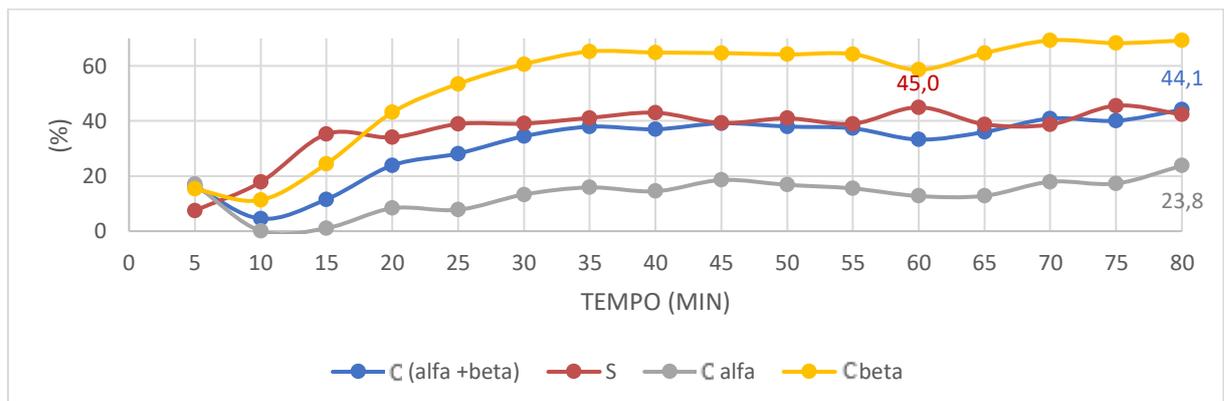
possivelmente este tempo irá aumentar, e existe a possibilidade de a seletividade para o α -terpineol diminuir ainda mais.

Muitas vezes, durante a transferência de escala, ocorrem alterações nas características do produto anteriormente otimizadas em escala laboratorial. No nosso caso, utilizamos ainda uma sonda ultrassônica para uso em escala laboratorial, que não reproduz adequadamente as condições em uma escala maior. Com o maior volume de reagentes, a mistura dos mesmos e a transferência de massa podem não ter sido eficientes, além disso, a ionização, que é facilitada com o uso do ultrassom, pode ter sido afetada, prejudicando a reação de hidratação. Isto porque apenas a região próxima à extremidade da sonda possui uma intensidade elevada. Essa intensidade é suficiente para garantir uma boa mistura da reação pensando nos ensaios que são feitos para estudo em laboratório, porém, em grandes quantidades este sistema de ultrassom pode não ser eficiente.

5.2 ESTUDO EM FLUXO CONTÍNUO

Inicialmente, foi feito um teste utilizando a mesma proporção entre reagentes da melhor condição obtida para 2 g de terebentina e, calculando um tempo de residência aproximado de 15 minutos (tempo aproximado no qual foi obtido um dos melhores rendimentos no processo em batelada) chegou-se a uma vazão total de aproximadamente 3,2 mL/min. Desta forma, neste primeiro ensaio a vazão utilizada para cada uma das bombas foi de 1,6 mL/min. Os resultados podem ser observados na Figura 27.

Figura 27 – Comportamento da reação em fluxo contínuo (50 mol% de catalisador e TR \approx 15 min) ^a

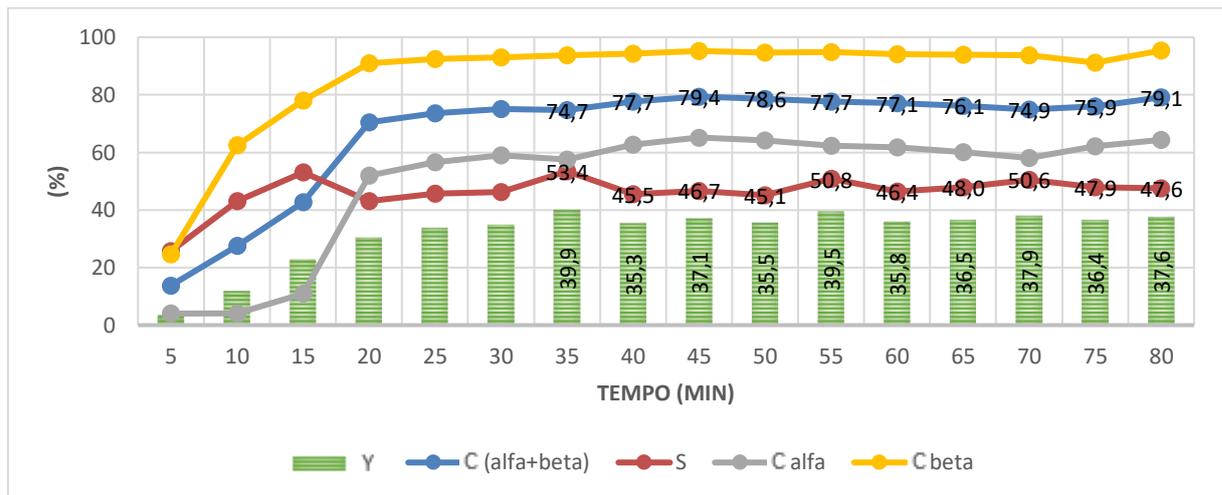


^a Condições: terebentina (735,3 mmol), HNO₃ (367,6 mmol), *n*-hexadecano (3 g), H₂O (50 mL), acetona (200 mL), temperatura ambiente, 30% amplitude, sonicação sem modo de pulsos, vazão em cada bomba: 1,6 mL/min.
Fonte: Autor

Nota-se que os resultados utilizando as mesmas condições do processo em batelada não foram satisfatórios. Apesar de os valores de seletividade para o α -terpineol terem sido bons (em torno de 45%), os valores de conversão total não alcançaram nem 45%, visto que os valores de conversão do α -pineno, em especial, foram muito baixos, atingindo 24% no máximo.

Visando alcançar melhores resultados em termos de conversão e seletividade, realizou-se então um ensaio utilizando uma quantidade maior de catalisador (quantidade equimolar), e mantendo na vazão de 3,2 mL/min. Os resultados estão expostos na Figura 28.

Figura 28 – Comportamento da reação em fluxo contínuo (quantidade equimolar de catalisador e TR \approx 15 min)^a

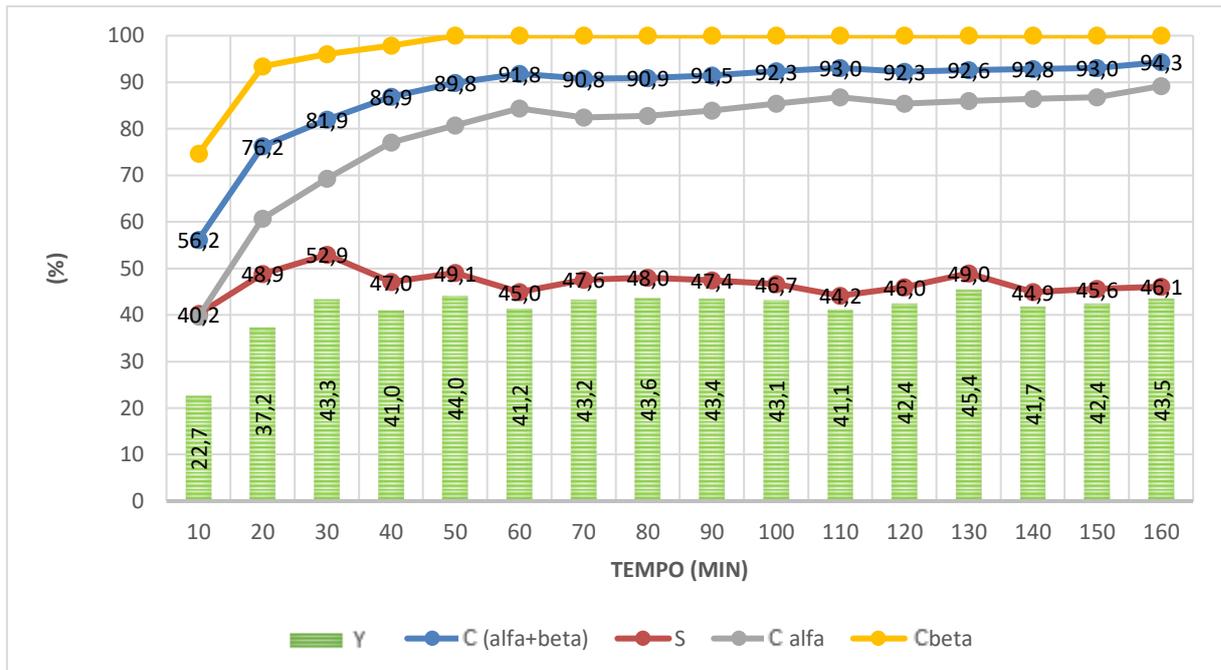


^a Condições: terebentina (536,8 mmol), HNO₃ (536,8 mmol), *n*-hexadecano (2,2 g), H₂O (36,5 mL), acetona (146 mL), temperatura ambiente, 30% amplitude, sonicação sem modo de pulsos, vazão em cada bomba: 1,6 mL/min. Fonte: Autor

É possível observar que os resultados foram bem melhores em comparação ao ensaio anterior. As conversões já alcançaram valores entre 76–79% e os rendimentos ficaram em torno de 36–37%, maiores do que os geralmente obtidos industrialmente (20–30%).

O grau de processamento pode ser controlado pelo ajuste da taxa de fluxo, que influencia no tempo de residência. Assim, testou-se a diminuição da vazão para verificar se o aumento do tempo de residência traria uma melhoria na eficiência do processo em fluxo contínuo. As condições do meio reacional foram mantidas as mesmas do ensaio anterior e a vazão de cada bomba foi reduzida pela metade (0,8 mL/min), levando a uma vazão total de 1,6 mL/min, e um tempo de residência de aproximadamente 30 minutos (Figura 29).

Figura 29 – Comportamento da reação em fluxo contínuo (quantidade equimolar de catalisador e TR \approx 30 min)^a



^a Condições: terebentina (536,8 mmol), HNO₃ (536,8 mmol), *n*-hexadecano (2,2 g), H₂O (36,5 mL), acetona (146 mL), temperatura ambiente, 30% amplitude, sonicação sem modo de pulsos, vazão em cada bomba: 0,8 mL/min; média de 3 ensaios.

Fonte: Autor

Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 29 que houve uma melhora em relação ao ensaio anterior, ao aumentar o tempo de residência. Ao se alcançar o regime estacionário (\approx 60 min), os valores de conversão mantiveram-se em torno de 91–94%, e a seletividade para o α -terpineol em torno de 44–49%, levando a rendimentos em torno de 41–45%, valores estes bem significativos, visto que o sistema adaptado era bem simples, e levando em conta as dificuldades relacionadas ao aumento de escala relatadas em literatura.

Na Tabela 8 estão resumidos os principais resultados obtidos com o estudo deste trabalho. O ultrassom se mostrou uma excelente fonte de energia alternativa na produção de α -terpineol a partir da terebentina. As condições ótimas com um ácido inorgânico (HNO₃) como catalisador e acetona como solvente proporcionaram a obtenção do produto de interesse com bons rendimentos (conversão x seletividade), quando comparados aos processos industriais atuais. Industrialmente, o α -terpineol é obtido com cerca de 20–30% de rendimento (80–85% de conversão e 25–30% de seletividade), após 6 a 8 horas de aquecimento (70–80 °C) e agitação. A metodologia ultrassônica aplicada neste estudo permitiu a obtenção do α -terpineol em rendimentos superiores a 50% (90–100% de conversão e 50–56% de seletividade), à temperatura ambiente e tempo de reação de 15 minutos, aproximadamente.

Tabela 8 – Resumo dos resultados obtidos

	Condições	Rendimento	Tempo	Temperatura
	Indústria	20–30% (80–85% de conversão) (25–30% de seletividade)	6–8 h	70–80 °C
Dissertação	Batelada - 2 g terebentina	51–54% (90–100% de conversão) (50–56% de seletividade)	15 min	Temperatura ambiente
	Batelada - 100 g terebentina	46–49% (90–95% de conversão) (≈ 44% de seletividade)	40–50 min	Temperatura ambiente
	Fluxo contínuo	41–45% (91–94% de conversão) (44–49% de seletividade)	–	Temperatura ambiente

Fonte: Autor

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foram avaliadas as reações de hidratação de pinenos utilizando-se variados catalisadores ácidos homogêneos assistidas por sonda de ultrassom com o intuito de substituição do método de aquecimento tradicionalmente utilizado em reações desse tipo. Avaliaram-se também a conversão e seletividade da reação de hidratação de pinenos quando conduzida juntamente com a utilização de um solvente orgânico. Foram avaliadas também a influência da amplitude das ondas ultrassônicas, quantidade de catalisador, volume de água e volume de solvente, além da cinética de reação de modo individual da hidratação do α -pineno e β -pineno.

Após a execução e análise de todos os testes, realizou-se uma combinação dos resultados obtidos de modo a estruturar a condição mais favorável e viável. O resultado mais interessante, partindo-se de 14,7 mmol de terebentina, foi obtido com a utilização de 50 mol% de HNO₃ (7,35 mmol), 1 mL de água, 4 mL de acetona, sob sonicação à uma amplitude de onda de aproximadamente 36 μ m (30% de amplitude).

Feito este estudo mais aprofundado, avaliando-se as diversas variáveis, realizaram-se também alguns ensaios para o estudo de *scale-up* e fluxo contínuo. Já era esperado que estes resultados não seriam semelhantes aos obtidos nos ensaios em batelada com menor quantidade de reagentes, visto que todo o sistema foi montado com equipamentos para uso em escala laboratorial, não fornecendo condições suficientes para tratar grandes quantidades. Porém, mesmo assim os resultados obtidos foram muito satisfatórios, com rendimentos ainda superiores aos obtidos industrialmente.

É importante ressaltar ainda que, na maior parte dos trabalhos publicados, altas seletividades são obtidas somente em conjunto com baixas conversões. Além disso, estes processos geralmente são caracterizados por uma ou mais das seguintes desvantagens: emprego de condições drásticas, longos tempos de reação e utilização de grandes quantidades de catalisador em relação à quantidade de substrato.

Acredita-se que a alta seletividade para o α -terpineol obtida da reação de hidratação da terebentina sob sonda ultrassônica seja por conta da eficiente transferência de massa proveniente das ondas ultrassônicas, que é um fator extremamente benéfico, pois como a formação do α -terpineol acaba sendo rápida, o mesmo não fica na presença de condições ácidas e altas temperaturas por períodos muito longos, evitando a competição com a reação de desidratação.

Também foram avaliadas as reatividades individuais de cada um dos pinenos, constatando-se que o β -pineno é muito mais reativo do que o α -pineno frente à reação de hidratação.

Com este trabalho foi possível aperfeiçoar o método de síntese do α -terpineol, por meio de condições reacionais diferentes das encontradas em literatura e favoráveis, fornecendo resultados positivos e possivelmente aplicáveis industrialmente. Além deste método ser considerado de fácil empregabilidade e ter apresentado um tempo reacional muito menor quando comparado aos processos tradicionais de obtenção do α -terpineol, o mesmo está estruturado em conceitos da química verde, visto que pela utilização do ultrassom diminui a quantidade de certos reagentes utilizados, como o catalisador ácido e, além disso, melhora a produtividade, devido a um menor tempo de processamento. No entanto, para que este processo se torne competitivo, faz-se necessária a avaliação econômica para estimativas de custos e viabilidade de construção de uma planta piloto.

REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p.4681-4715, out. 2001.
- AGUIAR, A. V. de; SHIMIZU, J. Y.; SOUSA, V. A. de. Goma resina: um mercado em franca expansão. **Campo & Negócios**, Florestas, p. 36-37, maio/jun. 2018. Disponível em: <https://bit.ly/2Qy0AoL>. Acesso em: 29 maio 2019.
- ARESB. **Estatísticas**. 2019. Disponível em: <https://bit.ly/2Qv8WNK>. Acesso em: 29 maio 2019.
- ARESB. **Preço Médio Resina**. 2020. Disponível em: <https://bit.ly/2xhHtKm>. Acesso em: 27 abr. 2020.
- ARESB. **Programa de competitividade e produtividade do setor de goma-resina de pinus do Brasil**. 2003. Disponível em: <https://bit.ly/2rj0Tbi>. Acesso em: 30 abr. 2018.
- ARESB. [Sem título]. 2015. 1 fotografia. Disponível em: <https://bit.ly/2McHDCn>. Acesso em: 29 maio 2019.
- ASSUMPÇÃO, R. M. V; JORDÃO, M. C. S. Qualidade da resina de coníferas. **Silvicultura**, São Paulo, v. 8, n. 33, p.14-22, 1983. Disponível em: <https://bit.ly/2wwfjqU>. Acesso em: 03 jun. 2019.
- 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
- ÁVILA, M. C. et al. Study of solid acid catalysis for the hydration of α -pinene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 322, n. 1-2, p. 106-112, 1 maio 2010.
- BAENA, E. de S. **Análise da viabilidade econômica da resinagem em *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii* nas regiões sul do estado do Paraná e sul e sudoeste do estado de São Paulo**. 1994. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994. Disponível em: <https://bit.ly/2FGSEtY>. Acesso em: 30 abr. 2018.
- 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. Disponível em: <https://bit.ly/2I5Mud5>. Acesso em: 8 maio 2018.
- BARROS, T. R. B. et al. Estudo e Monitoramento Tecnológico da Utilização do Ultrassom em Processos Químicos e com Membranas. **Cadernos de Prospecção**, v. 12, n. 2, p. 360-373, jun. 2019.
- 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. Disponível em: <https://bit.ly/2Wbayxl>. Acesso em: 03 jun. 2019.

- BRITO, J. O. **Goma-Resina de Pinus e Óleos Essenciais de Eucalipto**: Destaques na Área de Produtos Florestais Não-Madeireiros. 2002. Disponível em: <https://bit.ly/3ckBTpf>. Acesso em: 29 maio 2019.
- BRUCE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. v. 1. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006a.
- BRUCE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. v. 2. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006b.
- BUDIMAN, A. et al. Continuous Production of α -Terpineol from α -Pinene Isolated from Indonesian Crude Turpentine. **Modern Applied Science**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.225-232, 5 mar. 2015.
- CAMPOS, J. [Sem título]. 2018. 1 fotografia. Disponível em: <https://bit.ly/2WzsGFi>. Acesso em: 29 maio 2019.
- CELLA, R.; STEFANI, H. A. Ultrasound in Heterocycles Chemistry. **Tetrahedron**, v. 65, n. 13, p. 2619-2641, mar. 2009.
- CHARLTON, R. W.; DAY, A. R. Isomerization and Hydration of Pinene. **Industrial & Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.92-95, jan. 1937.
- CICHEWICZ, R. H.; KOUZI, S. A. Chemistry, biological activity, and chemotherapeutic potential of betulinic acid for the prevention and treatment of cancer and HIV infection. **Medicinal Research Reviews**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.90-114, 2003.
- 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.
- FERREIRA, J. P. da R. J. **Análise da Cadeia produtiva e estrutura de custos do setor brasileiro de produtos resinosos**. 2001. 120 f. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada), ESALQ – USP, Piracicaba, 2001. Disponível em: <https://bit.ly/2Z1jtmZ>. Acesso em: 29 maio 2019.
- FIGUEIREDO FILHO, A.; MACHADO, S. do A.; HOSOKAWA, R. T. Avaliação econômica da resinagem em florestas de *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii*. **Scientia Forestalis** (IPEF), Curitiba, n.45, p.48-63, jan./dez. 1992. Disponível em: <https://bit.ly/2KeorIW>. Acesso em: 29 maio 2019.
- FOELKEL, E. Resinagem do Pinus. **PinusLetter**, n. 3, mar. 2008. Disponível em: <https://bit.ly/2KzSMPW>. Acesso em: 30 abr. 2018.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores: O Essencial da Engenharia das Reações Químicas**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- GUENTHER, E. **The essential oils**. New York: D. Van Nostrand Company, Inc, v. 1, 1948.

HOMA, M. Considerações técnicas e potencialidade da produção de derivados e resinas de *Pinus*. **Silvicultura**, São Paulo, v. 8, n. 33, p.61-65, 1983. Disponível em: <https://bit.ly/2wwfjqU>. Acesso em: 03 jun. 2019.

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. In: KRONKA, F. J. do N.; BERTOLANI, F.; PONCE, R. H. **A cultura do Pinus no Brasil**. São Paulo: SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2005. cap. 5, p. 70-81. Disponível em: <https://bit.ly/2IaqxZD>. Acesso em: 30 abr. 2018.

LEY, S. V.; LOW, C. M. R. **Ultrasound in Synthesis**. Berlim: Springer-Verlag, v. 27, 1989. (Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry).

LIU, B. et al. **Method for preparing terpinyl acetate**. CN n. CN 101503354A, 30 mar. 2009, 12 ago. 2009. Disponível em: <https://bit.ly/2xfKCXu>. Acesso em: 20 maio 2019.

LIU, S. et al. Reactions of α -pinene using acidic ionic liquids as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 279, n. 2, p.177-181, 18 jan. 2008.

LOOMIS, W. D.; CROTEAU, R. Biochemistry of Terpenoids. **Lipids: Structure and Function**, [s.l.], p.363-418, 1980.

LOURENÇO, R. R. et al. Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário CaO-Al₂O₃. **Cerâmica**, [s.l.], v. 56, n. 337, p.28-38, mar. 2010. Disponível em: <https://bit.ly/2G3tiqv>. Acesso em: 8 maio 2018.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.251-256, abr. 2000.

MEIRELES, A. L. P. de. **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: esterificação e eterificação do canfeno / isomerização do óxido de alfa-pineno**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química – Química Inorgânica), Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <https://bit.ly/2yGXEhd>. Acesso em: 29 maio 2019.

MOCHIDA, T. et al. Hydration of α -pinene over hydrophobic zeolites in 1,4-dioxane-water and in water. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 101, n. 1-2, p.176-183, abr. 2007.

NAUMAN, E. B. Elementary Reactions in Ideal Reactors. In: NAUMAN, E. B. **Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup**. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007. Cap. 1, p.1-40.

NEVES, G. A. et al. **Análise econômico-financeira da exploração de pinus resinífero em pequenos módulos rurais**. 2001. 57 f. Monografia (MBA de especialização em Agribusiness), Universidade de São Paulo – USP, Sorocaba, 2001. Disponível em: <https://bit.ly/2wBmXjQ>. Acesso em: 03 jun. 2019.

NUNES, M. A. G. **Desenvolvimento de sistema em fluxo empregando ultrassom para remoção de enxofre de óleo diesel**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica), Departamento de Química do Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

PAKDEL, H.; SARRON, S.; ROY, C. α -Terpineol from Hydration of Crude Sulfate Turpentine Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s.l.], v. 49, n. 9, p.4337-4341, set. 2001.

PRAKOSO, T. et al. Synthesis of Terpineol from α -Pinene Using Low-Price Acid Catalyt. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 148, n. 2, p.725-731, 8 dez. 2017.

RACHWALIK, R. et al. Isomerization of α -pinene over dealuminated ferrierite-type zeolites. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 252, n. 2, p.161-170, 10 dez. 2007.

ROBLES-DUTENHEFNER, P. A. et al. Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 175, n. 1-2, p.33-42, out. 2001.

ROCHA, K. A. da S. **Utilização do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ 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.

ROMÁN-AGUIRRE, M. et al. Synthesis of terpineol from α -pinene by homogeneous acid catalysis. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 107-108, p.310-314, out. 2005.

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.

SANTOS, K. T. dos. **Esterificação de álcoois terpênicos catalisada por compostos de estanho (II)**. 2014. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014. Disponível em: <https://bit.ly/2xcPsEP>. Acesso em: 20 maio 2019.

SANTOS, M. G. dos **Refino da terebintina sulfatada desodorizada por destilação e sua utilização na síntese de α -terpineol**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://bit.ly/2rtdiZK>. Acesso em: 7 maio 2018.

SCHNEIDER, C. C. **Utilização de ultrassom em química orgânica**. 2005. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2005. Disponível em: <https://bit.ly/2IrC3Qt>. Acesso em: 8 maio 2018.

SEHGAL, C. M.; WANG, S. Y. Threshold intensities and kinetics of sonochemical reaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 103, n. 22, p.6606-6611, nov. 1981.

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. IN 2000DE00663, 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.

SP LABOR. **Processador Ultrassônico Desruptor (Sonicador) – Volume da amostra 0,2 mL a 40 Litros – Com Cronômetro Programável**. 2015. 1 fotografia. Disponível em: <https://bit.ly/2rBpbwA>. Acesso em: 8 maio 2018.

STEFANI, H. A.; CELLA, R. Reactions under ultrasound. In: WANG, Z.; WILLE, U.; JUARISTI, E. **Encyclopedia of Physical Organic Chemistry**. 1st ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2017. p. 1009-1033.

STRUGO, M. C. A. **Estudo da cinética da reação de isomerização catalítica do β -pineno em fase vapor**. 2003. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003. Disponível em: <https://bit.ly/2InfsVn>. Acesso em: 3 maio 2018.

SURBURG, H.; PANTEN, J. **Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses**. 5th ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

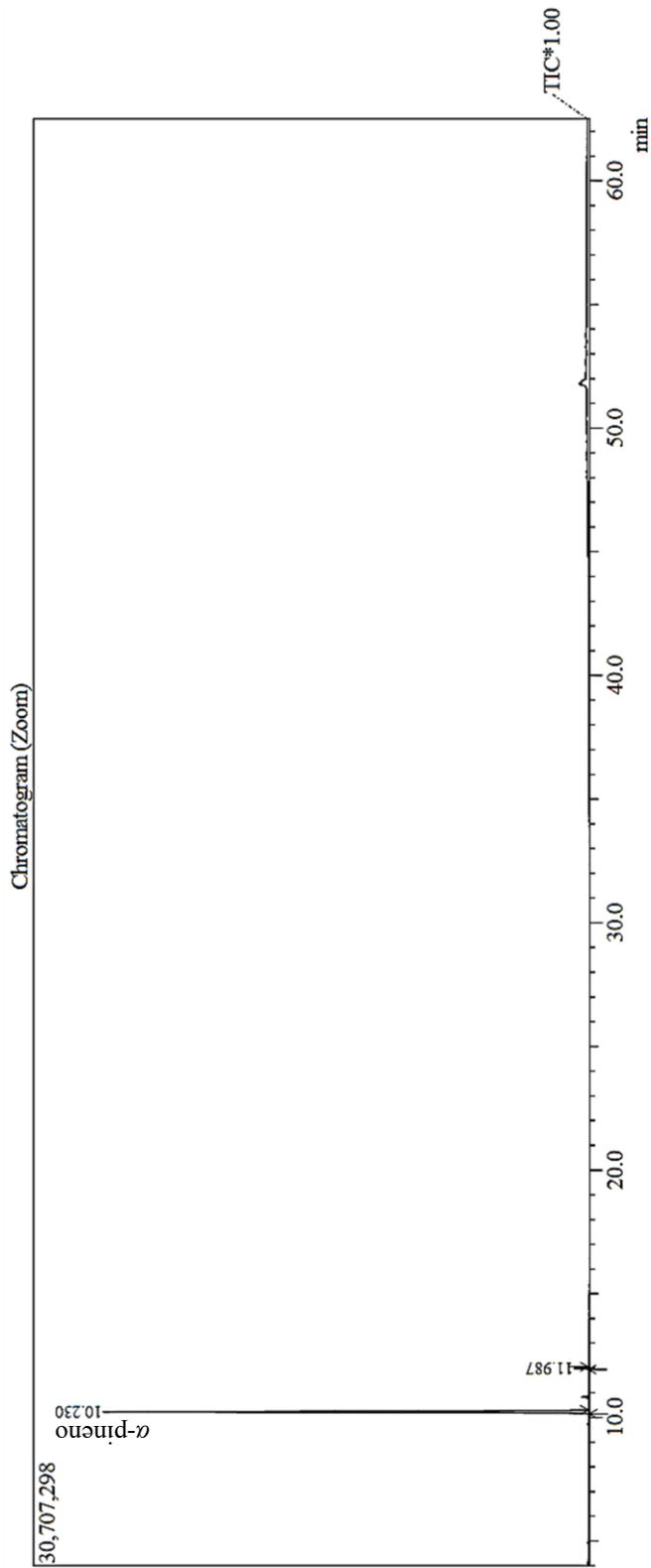
VINATORU, M.; MASON, T. Comments on the use of loop reactors in sonochemical processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 39, p.240-242, nov. 2017.

WELSH, F. W. et al. Microbiological and Enzymatic Production of Flavor and Fragrance Chemicals. **Critical Reviews in Biotechnology**, [s.l.], v. 9, n. 2, p.105-169, jan. 1989.

YUAN, B. et al. Heteropolyacid Bisalt of *N*-octyl Ethoxylated Octadecylamine: An Efficient and Reusable Catalyst for Carboxylic Acid-Free Hydration of α -Pinene. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 146, n. 5, p.929-936, 16 fev. 2016.

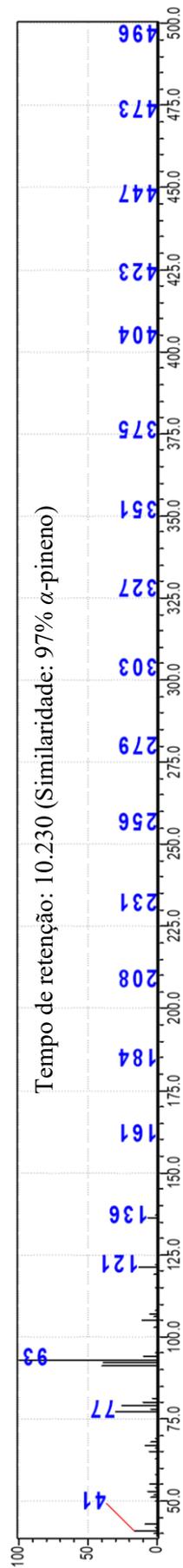
**APÊNDICE A – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE
 α -PINENO**

Figura 30 – Cromatograma do padrão de α -pineno



Fonte: Autor

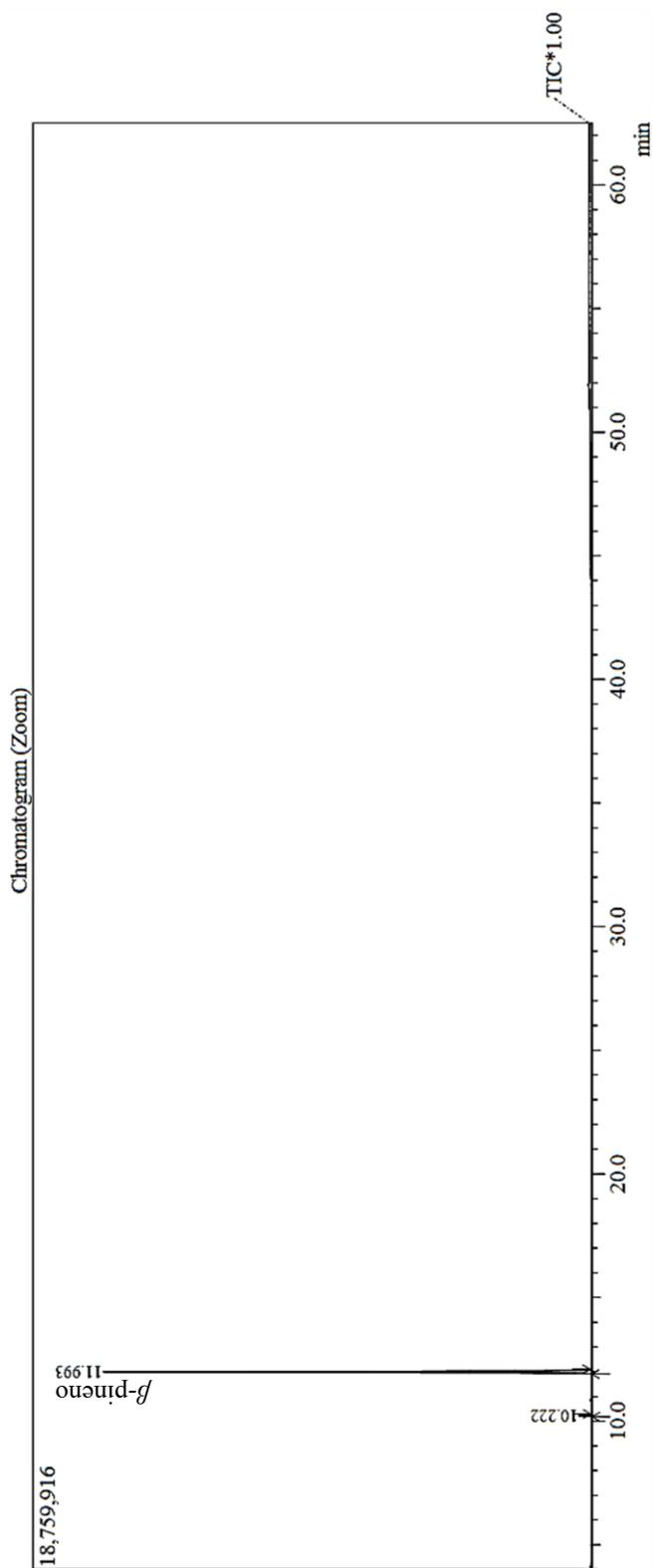
Figura 31 – Espectro de massas do padrão de α -pineno



Fonte: Autor

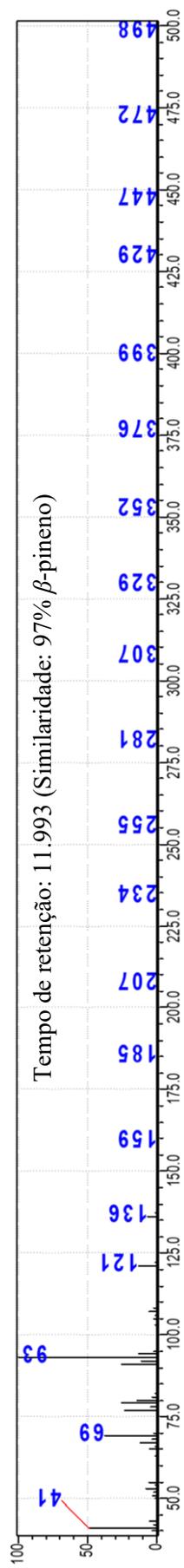
**APÊNDICE B – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE
β-PINENO**

Figura 32 – Cromatograma do padrão de β -pineno



Fonte: Autor

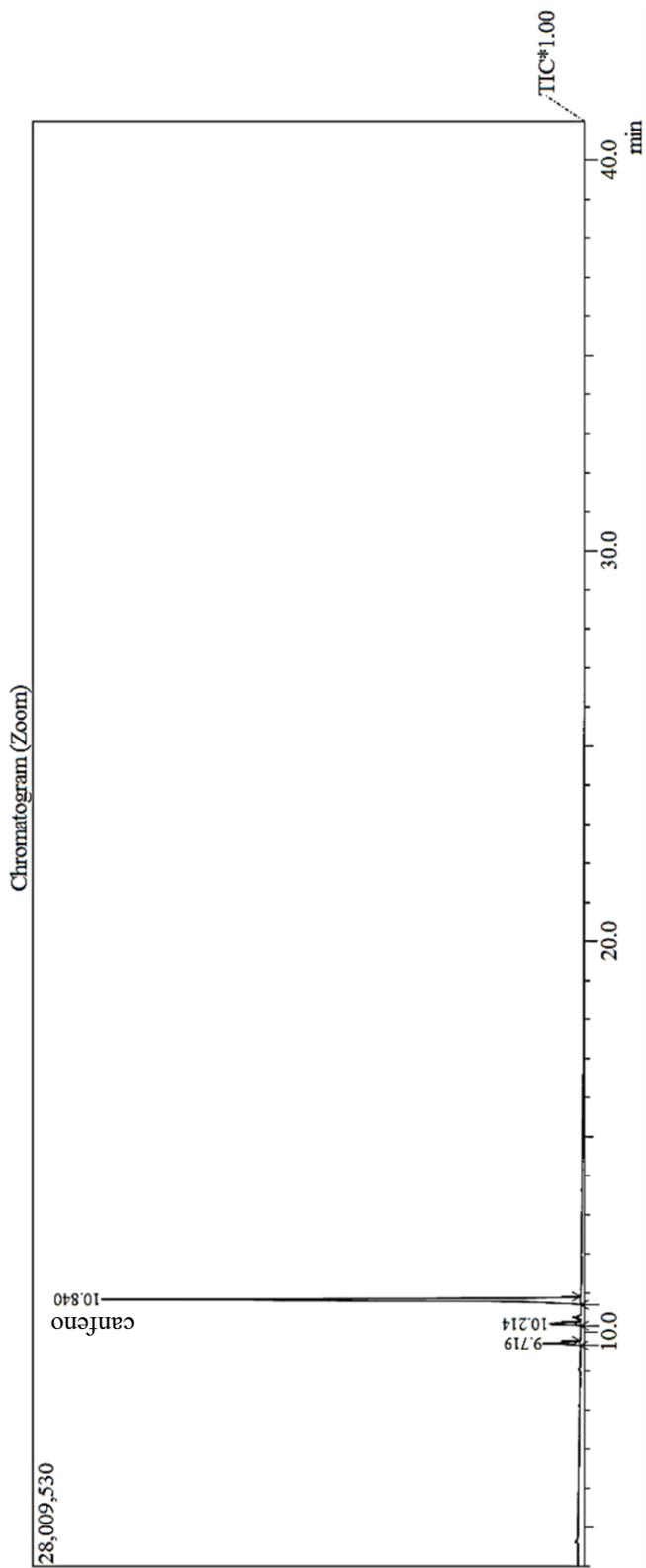
Figura 33 – Espectro de massas do padrão de β -pineno



Fonte: Autor

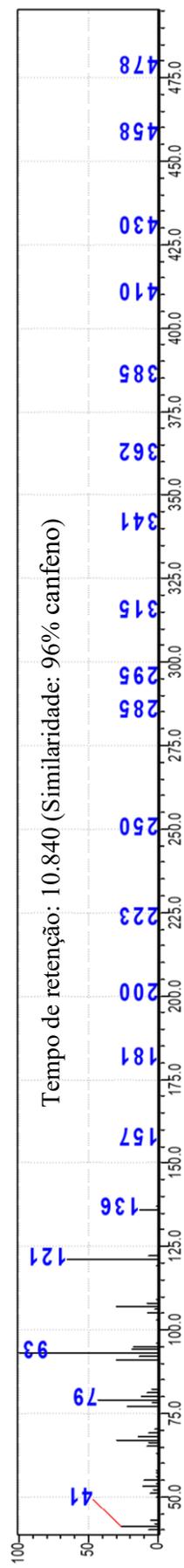
**APÊNDICE C – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE
CANFENO**

Figura 34 – Cromatograma do padrão de canfeno



Fonte: Autor

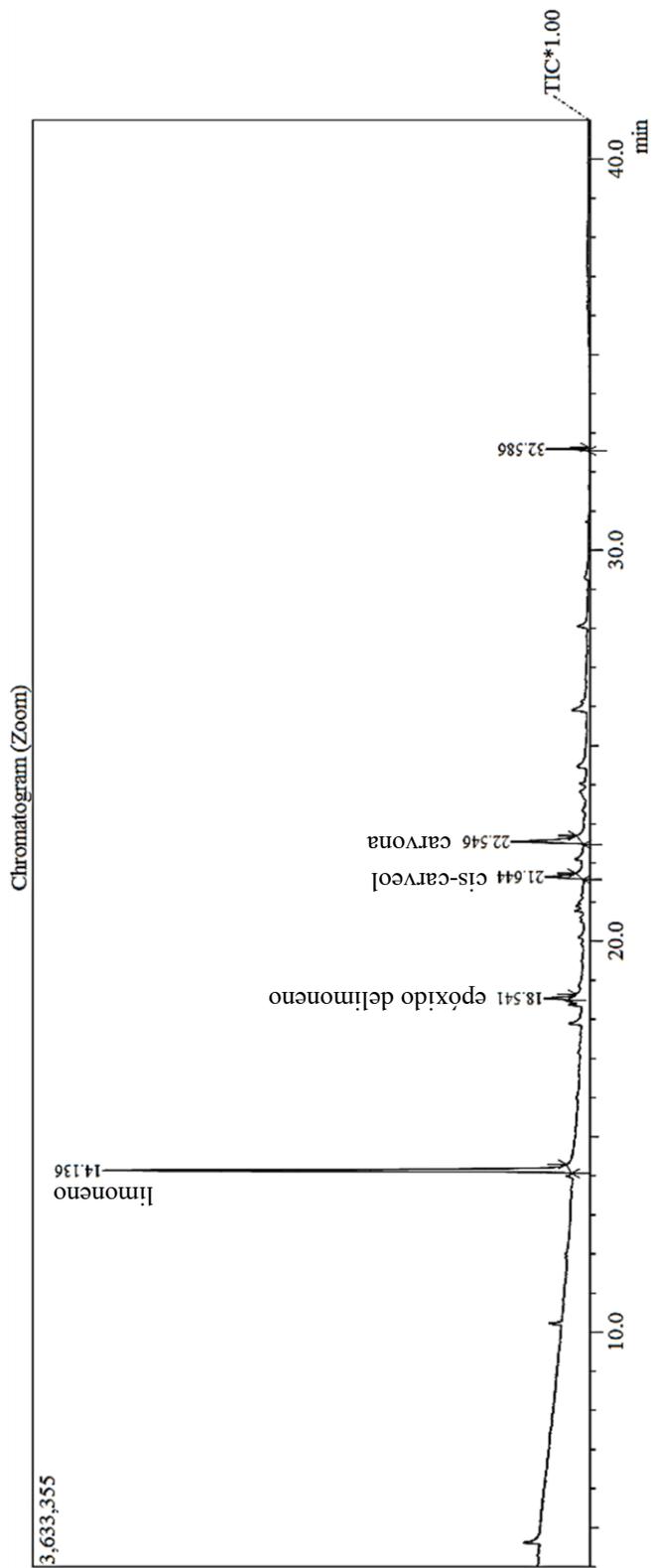
Figura 35 – Espectro de massas do padrão de canfeno



Fonte: Autor

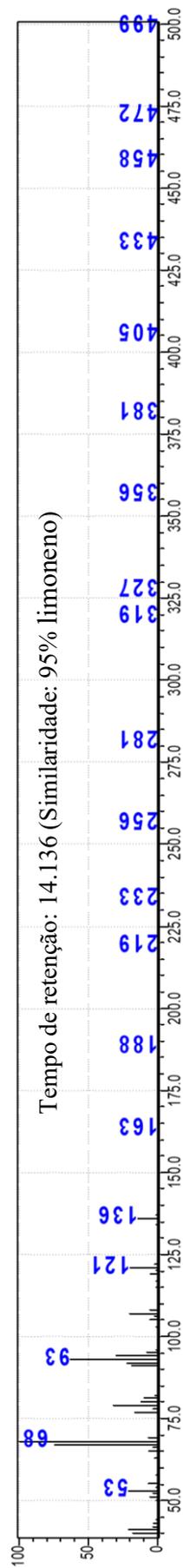
**APÊNDICE D – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE
LIMONENO**

Figura 36 – Cromatograma do padrão de limoneno



Fonte: Autor

Figura 37 – Espectro de massas do padrão de limoneno



Fonte: Autor

**APÊNDICE E – CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE
TERPINOLENO**

Figura 38 – Cromatograma do padrão de terpinoleno

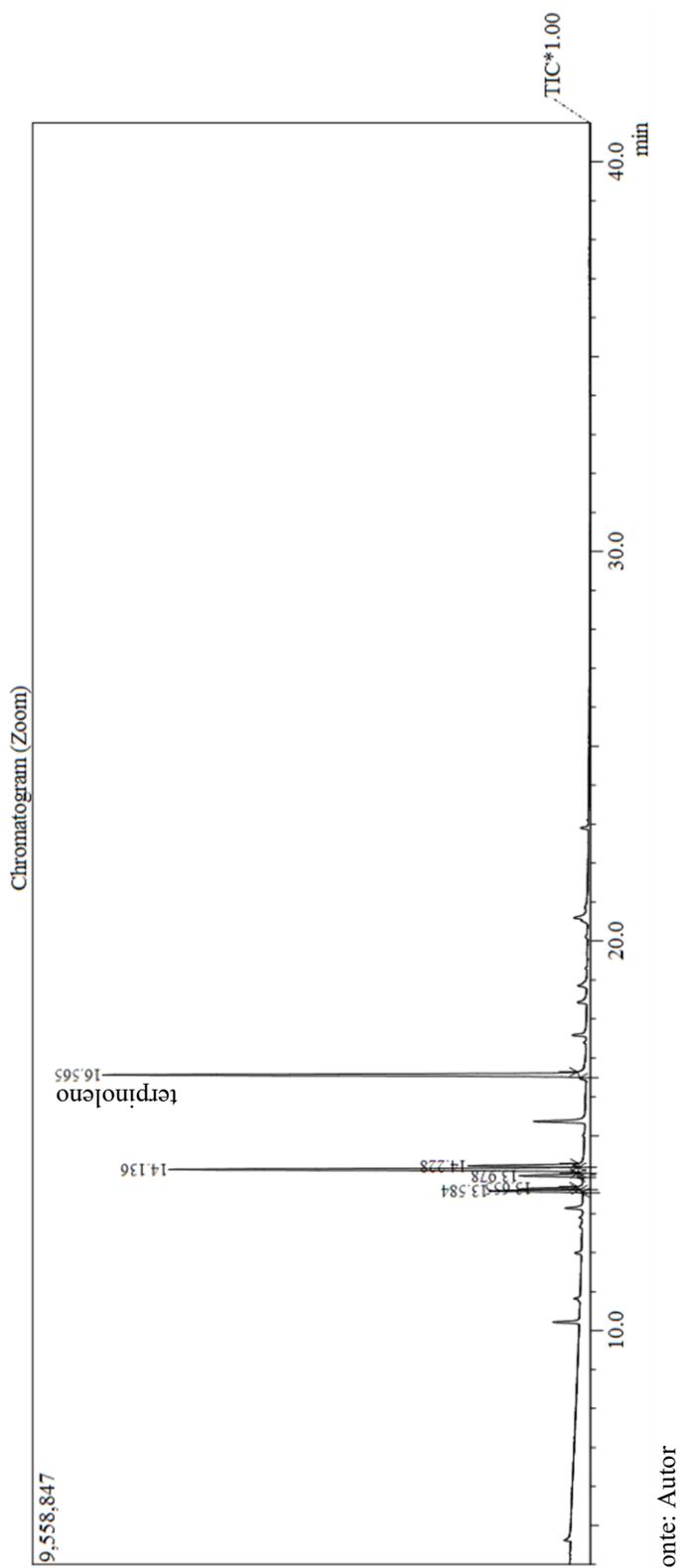
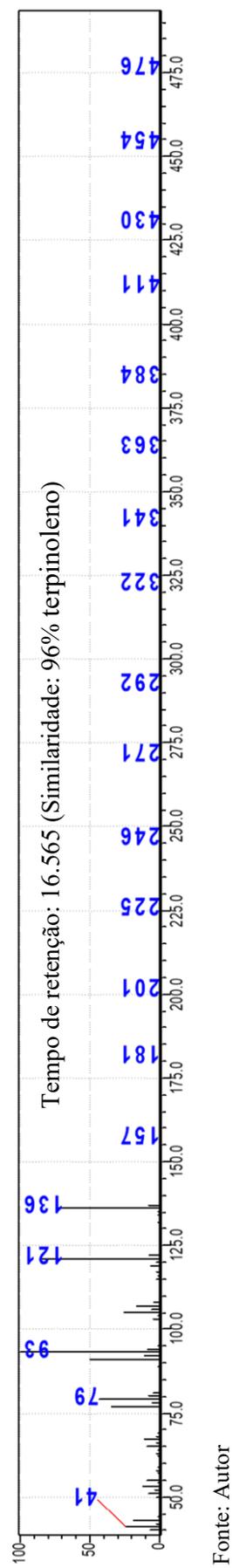
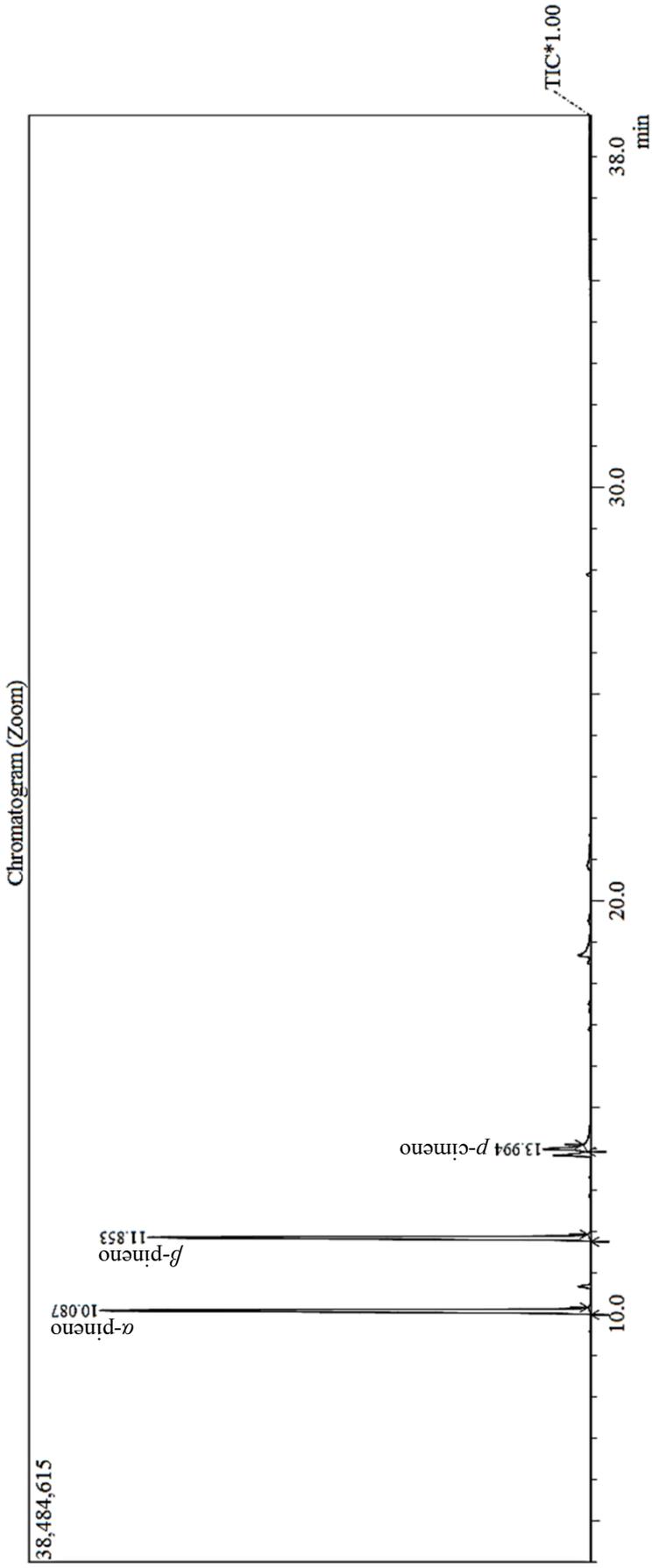


Figura 39 – Espectro de massas do padrão de terpinoleno



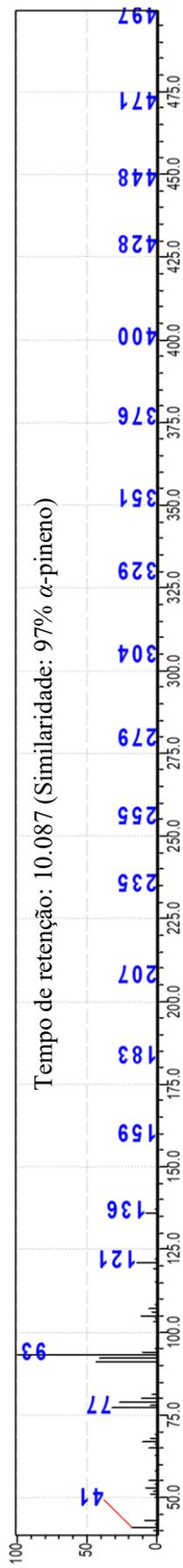
**APÊNDICE F – CROMATOGRAMA DA TERESENTINA E ESPECTRO DE
MASSAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS**

Figura 40 – Cromatograma da terebentina



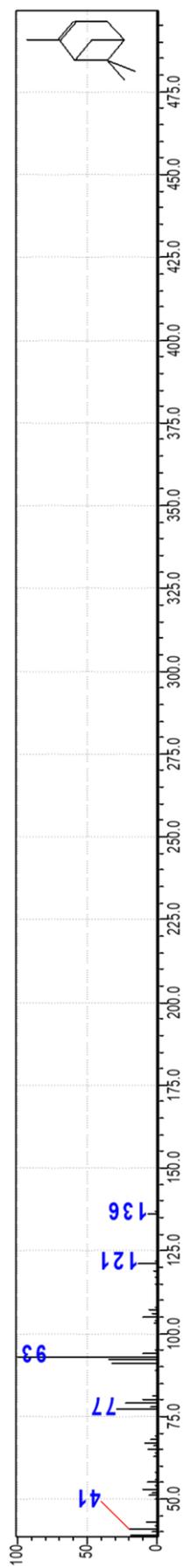
Fonte: Autor

Figura 41 – Espectro de massas do α -pineno presente na terebentina



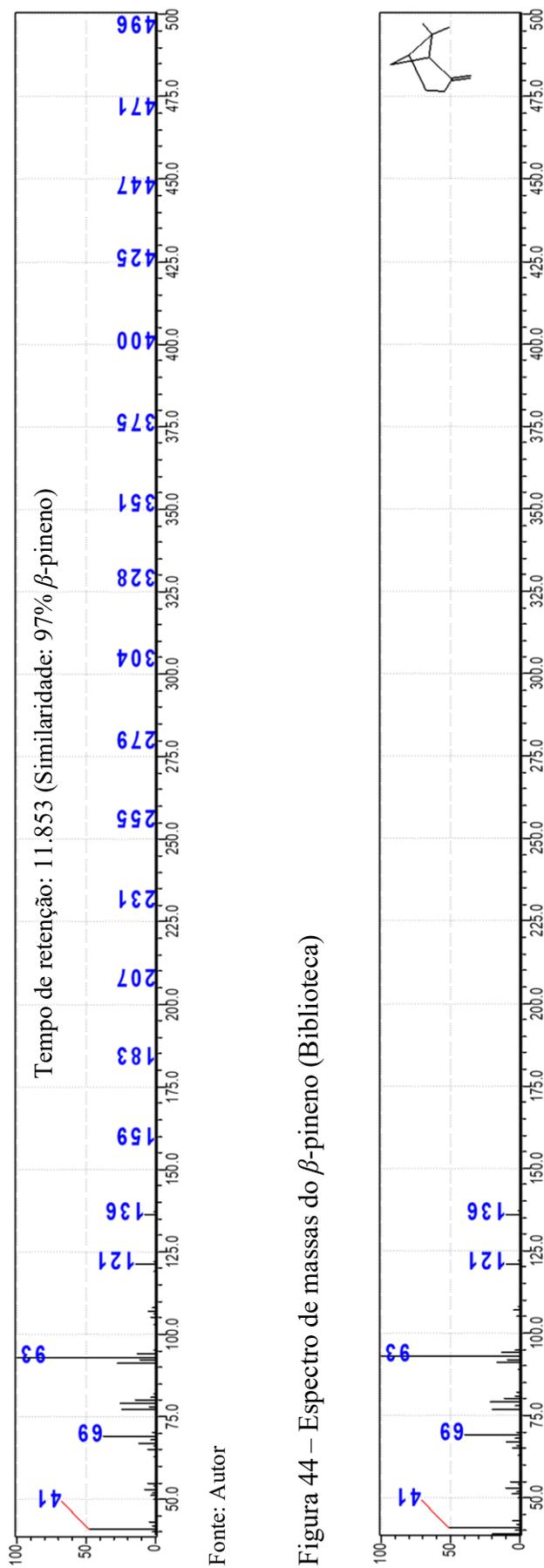
Fonte: Autor

Figura 42 – Espectro de massas do α -pineno (Biblioteca)



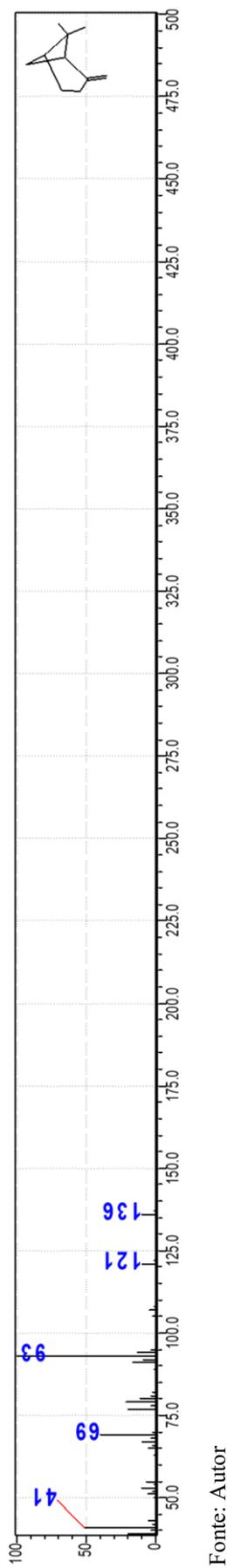
Fonte: Autor

Figura 43 – Espectro de massas do β -pineno presente na terebentina



Fonte: Autor

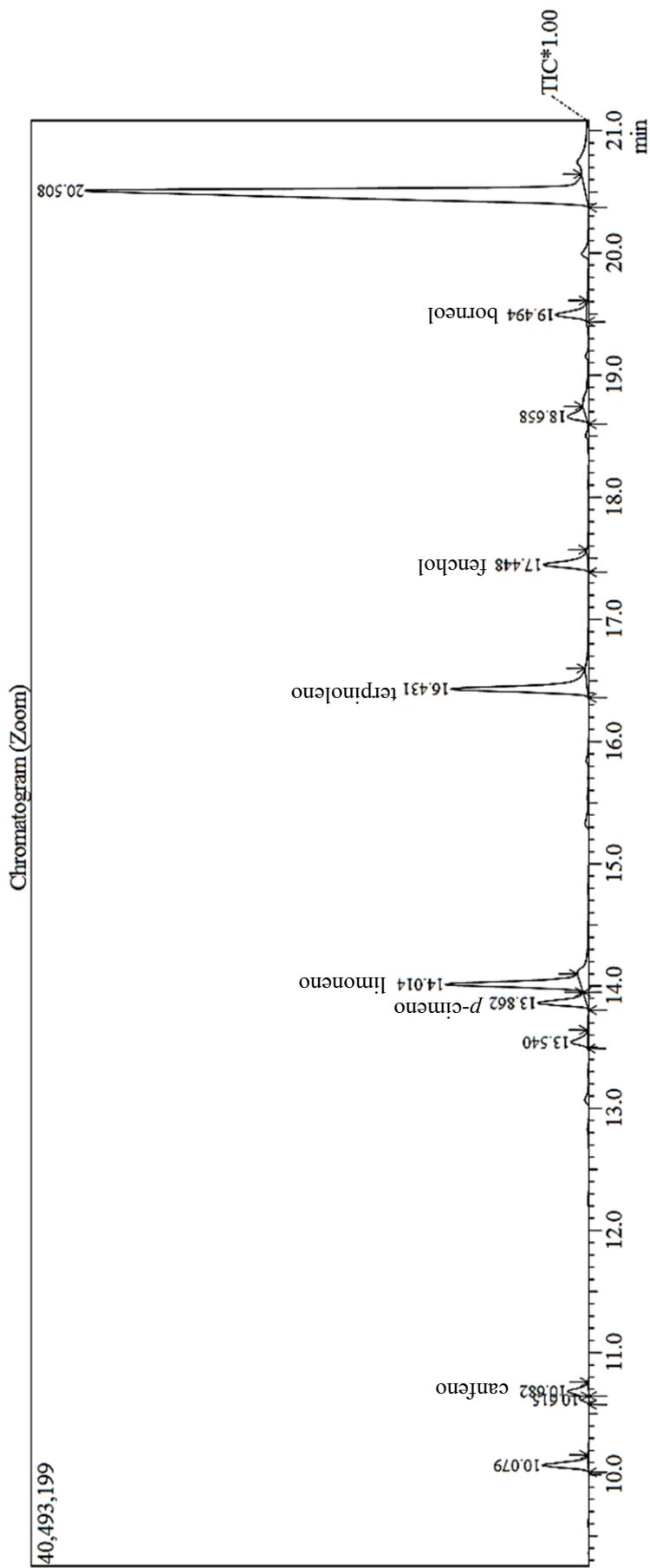
Figura 44 – Espectro de massas do β -pineno (Biblioteca)



Fonte: Autor

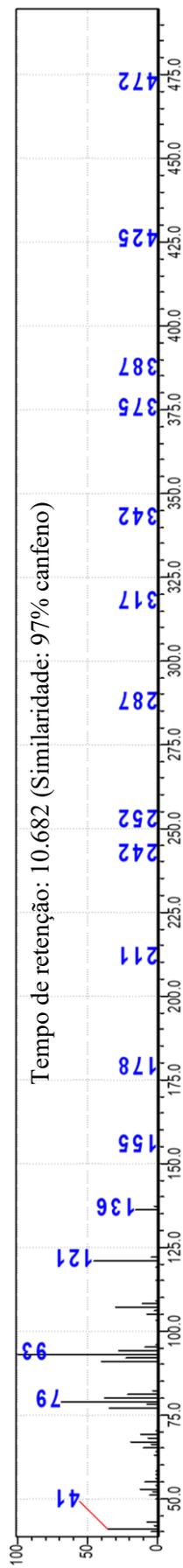
**APÊNDICE G – CROMATOGRAMA DO PRODUTO REACIONAL E ESPECTROS
DE MASSAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS**

Figura 45 – Cromatograma do produto reacional



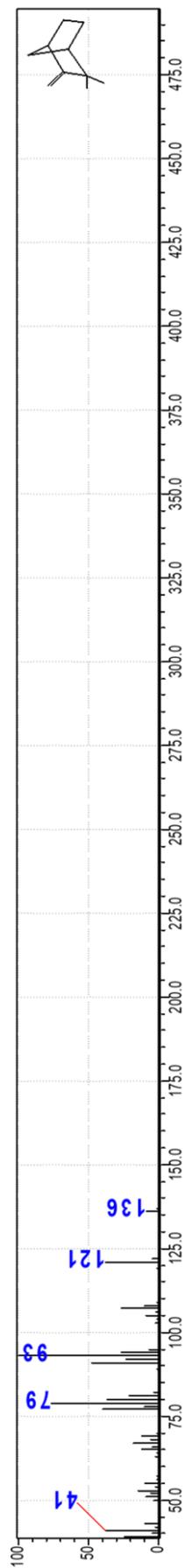
Fonte: Autor

Figura 46 – Espectro de massas do canfeno presente no produto reacional



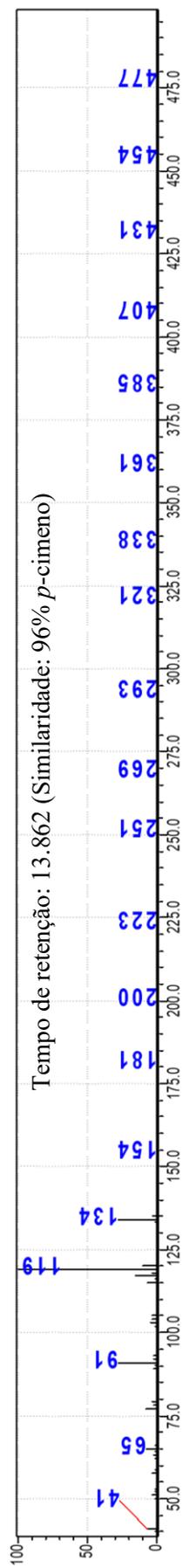
Fonte: Autor

Figura 47 – Espectro de massas do canfeno (Biblioteca)



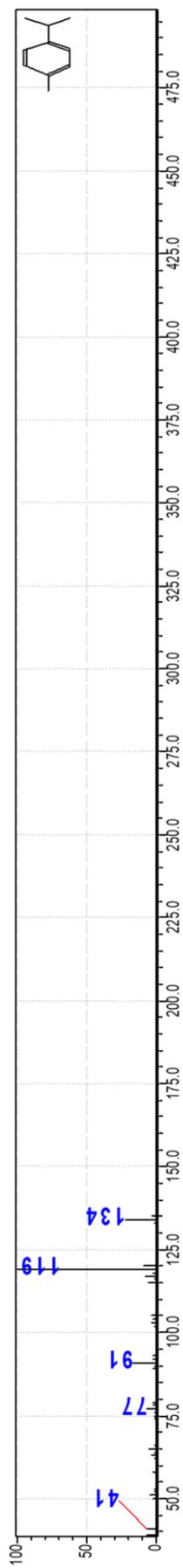
Fonte: Autor

Figura 48 – Espectro de massas do *p*-cimeno presente no produto reacional



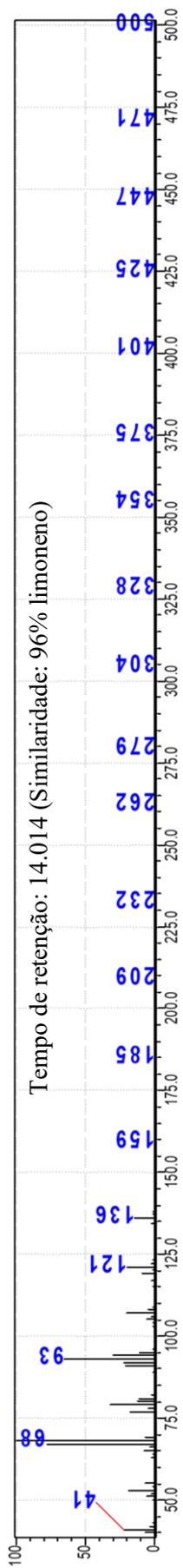
Fonte: Autor

Figura 49 – Espectro de massas do *p*-cimeno (Biblioteca)



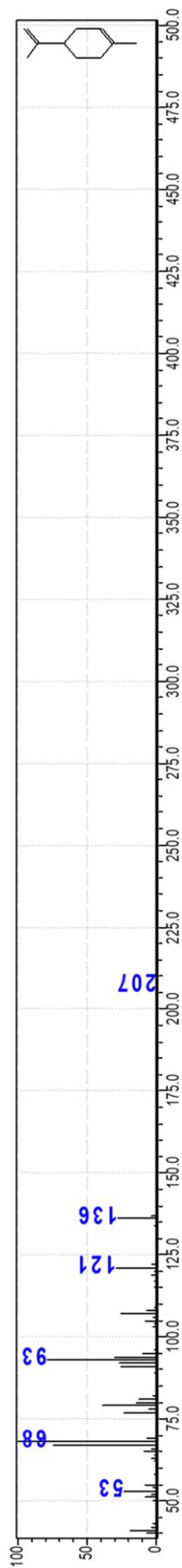
Fonte: Autor

Figura 50 – Espectro de massas do limoneno no produto reacional



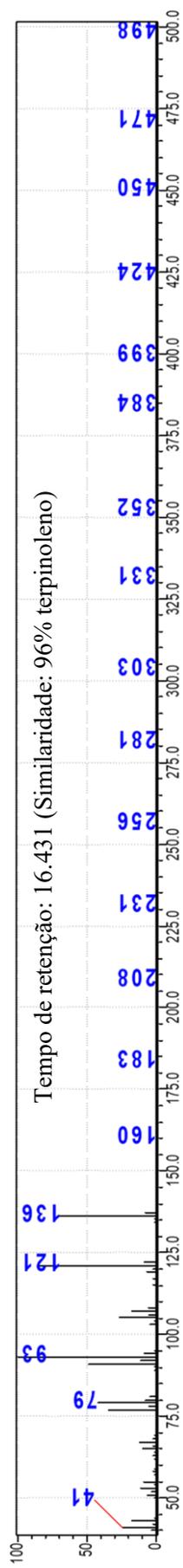
Fonte: Autor

Figura 51 – Espectro de massas do limoneno (Biblioteca)



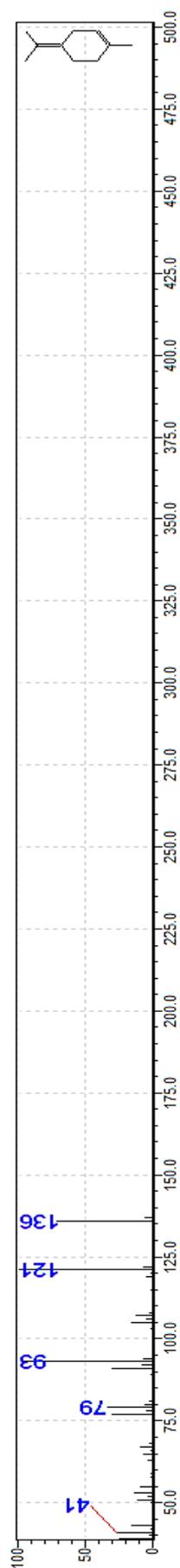
Fonte: Autor

Figura 52 – Espectro de massas do terpinoleno no produto reacional



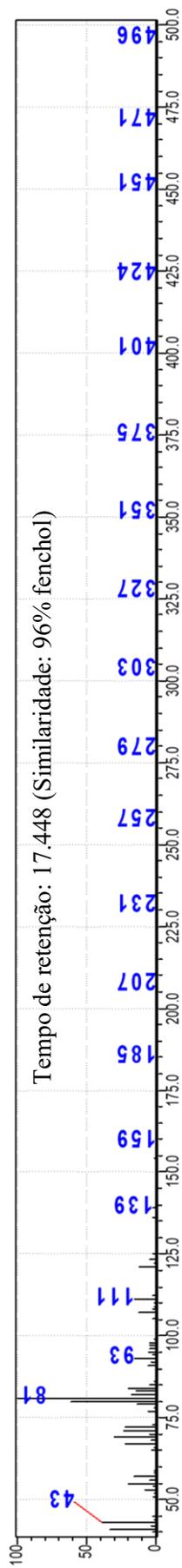
Fonte: Autor

Figura 53 – Espectro de massas do terpinoleno (Biblioteca)



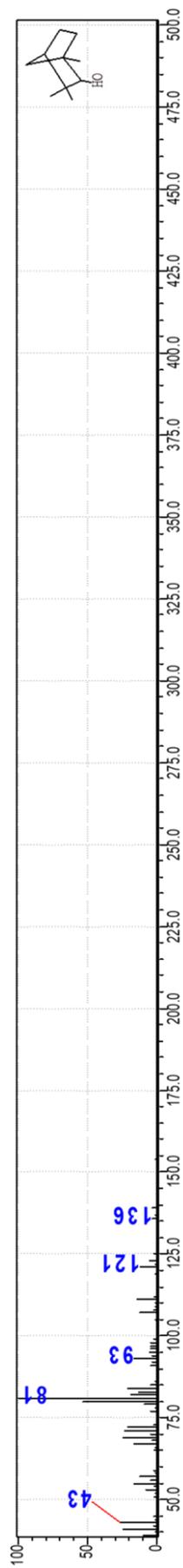
Fonte: Autor

Figura 54 – Espectro de massas do fenchol no produto reacional



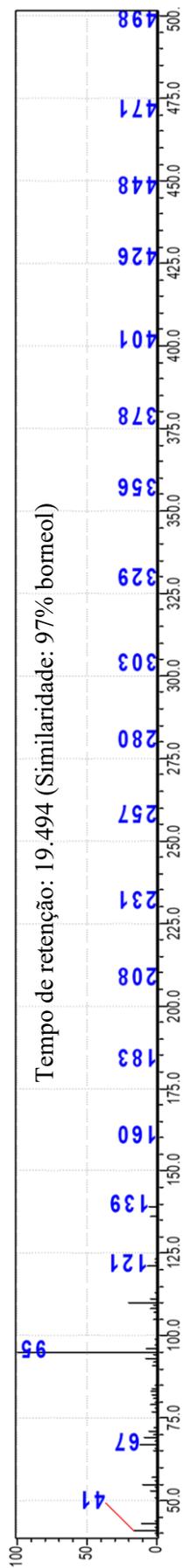
Fonte: Autor

Figura 55 – Espectro de massas do fenchol (Biblioteca)



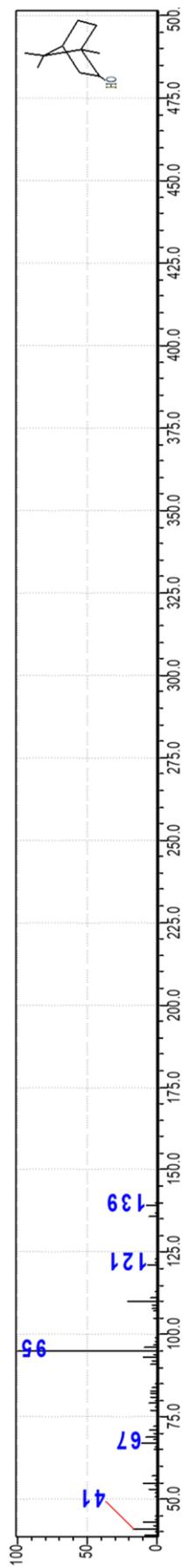
Fonte: Autor

Figura 56 – Espectro de massas do borneol no produto reacional

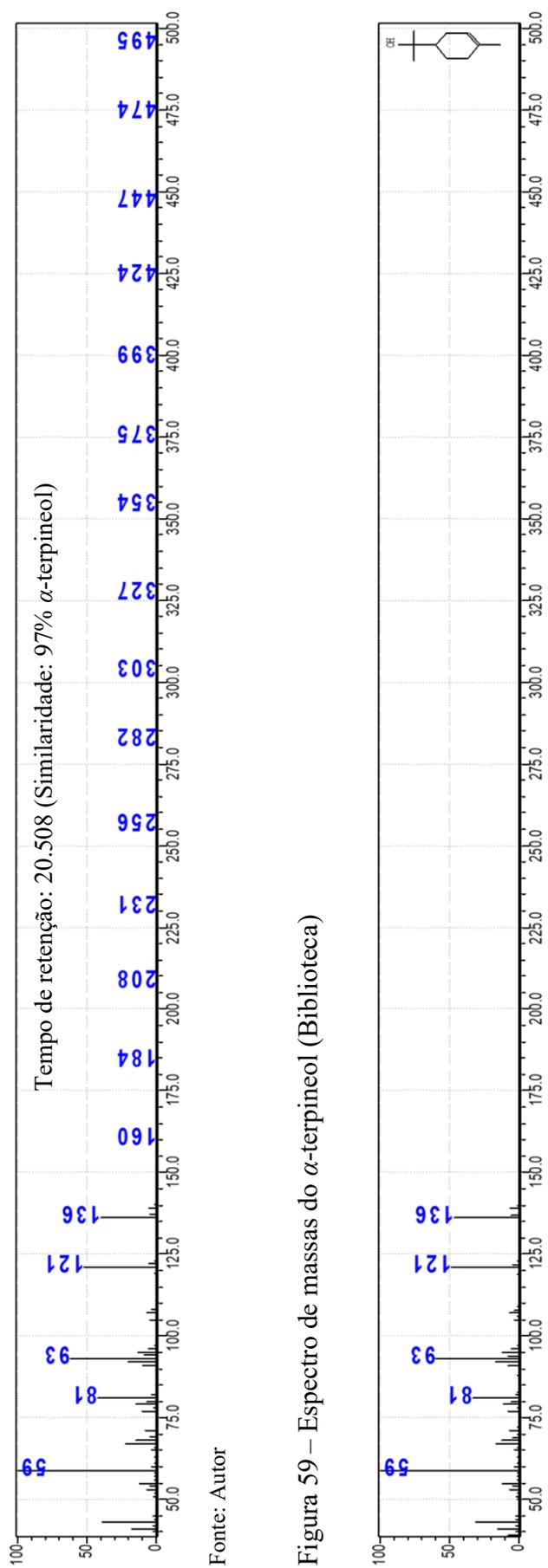


Fonte: Autor

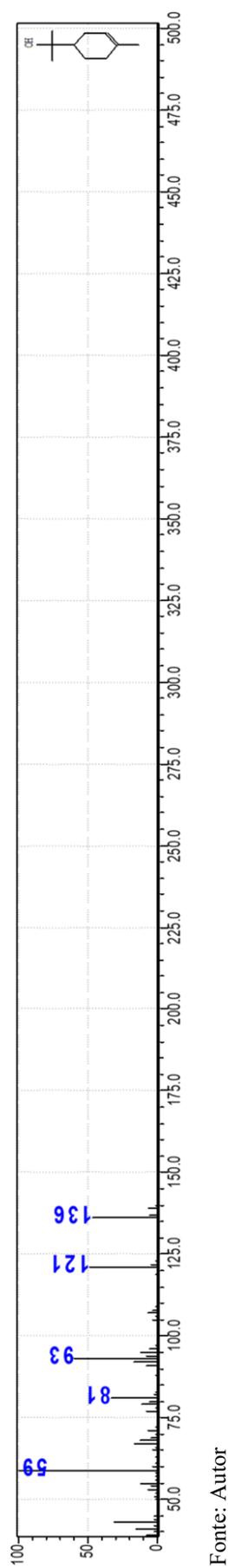
Figura 57 – Espectro de massas do borneol (Biblioteca)



Fonte: Autor

Figura 58 – Espectro de massas do α -terpineol no produto reacional

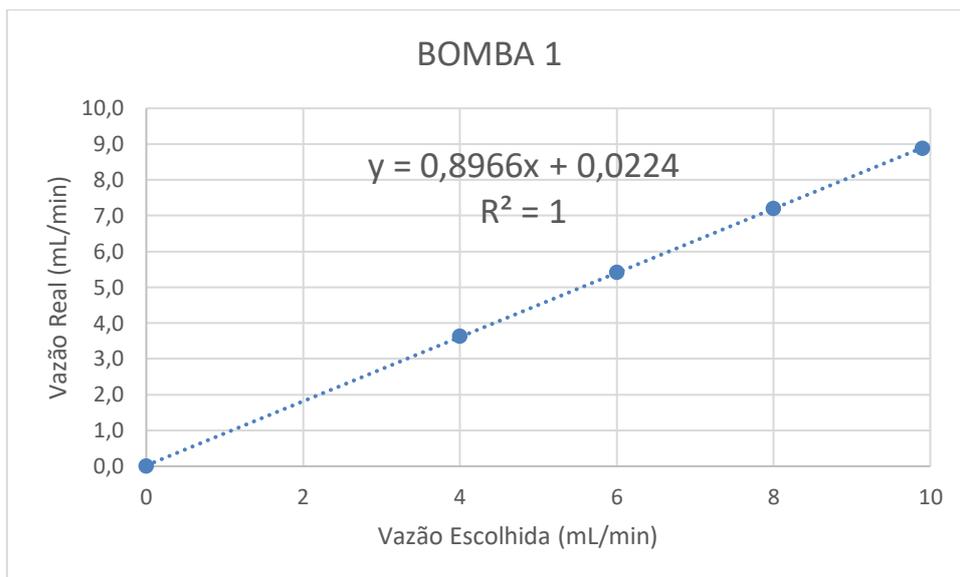
Fonte: Autor

Figura 59 – Espectro de massas do α -terpineol (Biblioteca)

Fonte: Autor

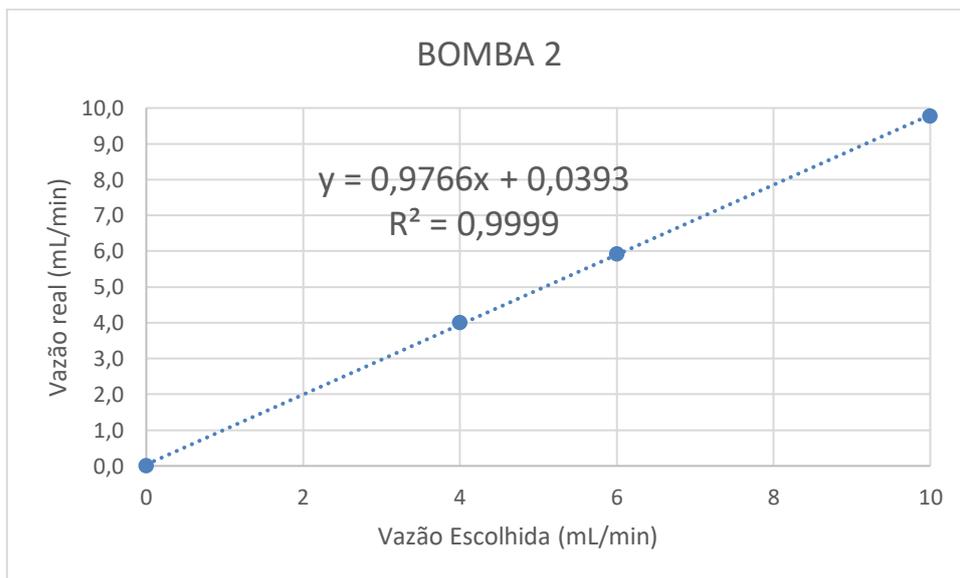
APÊNDICE H – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS PERISTÁLTICAS

Figura 60 – Curva de calibração da bomba 1



Fonte: Autor

Figura 61 – Curva de calibração da bomba 2



Fonte: Autor

APÊNDICE I – ARTIGO CIENTÍFICO PUBLICADO

Sustainable Chemistry

Ultrasound-Assisted Conversion of Biomass Turpentine into α -TerpineolVanessa T. Murakami, Isabel O. Marques, and Rodrigo Cella*^[a]

Biomass is an alternative and renewable carbon feedstock for fossil fuel in chemical industry. An important pathway for biomass conversion is the conversion of turpentine oil into different chemical intermediates. Herein we described the hydration of turpentine assisted by ultrasound waves in the

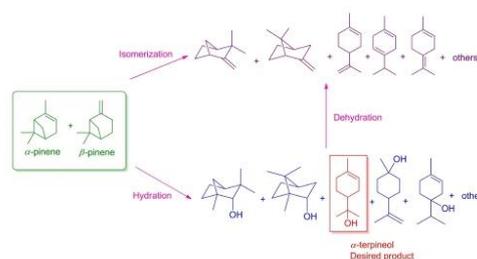
presence of an inorganic acid. The desired product α -terpineol was obtained up to 60% of selectivity after 100% of conversion of the turpentine oil, and short reaction times were needed (15 minutes to 1 hour).

Introduction

Brazil is one of the largest turpentine producer in the world, with *Pinus elliotti* the main species used in its production. This resin is composed of turpentine, which is mostly exported to other countries for the synthesis of products for the food, pharmaceutical and the perfum industries;^[1] pitch is another fraction that is used in the manufacture of enamel, paints, varnishes, lubricants, adhesives and, mainly, pitch glue, used in the paper industry.^[2]

Turpentine is chemically composed of cyclic monoterpene hydrocarbons, with α -pinene as the main component, followed by β -pinene. The ratio of these two components enables the production of a large diversity of derivatives and high added value products such as terpenic alcohols and esters via synthetic routes, such as acid-catalyzed hydration and acetoxylation of terpenes.^[1,3] Homogeneous catalysis is the traditional process of production of α -terpineol in industry, among homogeneous catalysts the most prevalent are: a) H_2SO_4 and H_3PO_4 ,^[4] b) monochloroacetic acid (MCAA),^[5,6] c) mixture of HNO_3 and *p*-toluenesulfonic acid (PTSA),^[7] d) recently, several ionic liquids have been used as acid catalyst in the hydration reaction.^[8,9,10]

Despite the fact, that α -terpineol can be synthesized from pinenes with the use of several homogeneous acid catalysts, these reactions are not known for high selectivities or high conversions, as pinenes are easily isomerized to several mono or bicyclic terpenes and α -terpineol itself is also effortlessly dehydrated and isomerized,^[11] resulting in a complex mixture of alcohols, monoterpenes and hydrocarbons (Scheme 1).^[12] In addition, long reaction times and elevated temperature (80–110 °C) are required for those methodologies.



Scheme 1. Acid catalyzed isomerization/hydration reaction of pinene.

Sonochemistry, the study of ultrasound effects in chemical reactions studies the phenomena of cavitation, the formation, growth and collapse (implosion) of bubbles in liquids, providing high energy for chemical reactions (temperature around 5000 K and pressure around 1000 bar).^[13,14] In organic chemistry, several advantages of ultrasound have been described,^[15,16, 17] such as the higher yields of desired products from reactions that usually produce complex mixtures under non-sonicated conditions, reduction of reaction time, increased selectivity and favoring reactions that don't normally occur under normal, non-sonicated conditions.

Generally, there are two types of ultrasonic wave apparatus: (a) ultrasound bath, in which the reaction flask is suspended in the cleaning bath and at the base of the metal bath is attached the piezoelectric transducer that transmits the ultrasonic pulses into the flask via propagation through a volume of water; (b) ultrasound probe (HIU), which is in direct contact with the reaction media.^[18] However, there are several disadvantages of ultrasound baths that limit their general applicability due to the lack of control over different important parameters, such as the acoustic intensity, the frequency of ultrasound generated, the position of the flask and the heights of liquid in both the reaction flask and the bath are all critical factors for reproducibility of reaction. Concomitantly, an ultrasound probe allows access to a wide range of acoustic intensities, allowing great

[a] V. T. Murakami, I. O. Marques, Dr. R. Cella
Chemical Engineering Department, Centro Universitário FEI, Av. Humber-
to A. C. Branco, 3972, São Bernardo do Campo-SP 09850-901 (Brazil)
E-mail: r.cella@fei.edu.br

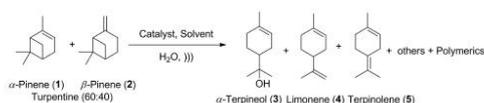
Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/slct.201902239>

reproducibility. Thus, reactions that provide low yields in cleaning baths could produce high yields when a probe transducer is used.

In our continued interest in the use of ultrasound as the energy source for organic reactions, we recently published^[19] the halogenation of aromatic rings under ultrasonics waves; here we would like to present the studies of the ultrasound on α -terpineol synthesis by hydration of turpentine oil, with ultrasound in both bath and probe form. By optimizing the reaction variables, such as types and concentrations of catalysts (homogeneous Brønsted acid) and solvents, we achieved high selectivity towards the desired product, α -terpineol.

Results and Discussion

This study of turpentine's hydration was started by using an ultrasound bath as the generator of ultrasound waves. Determination of the best catalyst was initially performed where water was the solvent. However, turpentine solubility in water is low, so a surfactant, Renex 95⁺ (an ethoxylated nonylphenol) was used to facilitate the reaction. Our focus was to obtain the α -terpineol 3 (Scheme 2), however many other



Scheme 2. Turpentine hydration.

byproducts (such as limonene 4, terpinolene 5, camphene, 4-terpineol, β -terpineol *p*-cymene, etc...) can be obtained from the reactions as discussed above (Scheme 1).

Organic acids were first screened in the ultrasound bath at room temperature. The best result was from the use of a stoichiometric amount of *p*-toluenesulfonic acid (PTSA), resulting in a 63% conversion and 53% selectivity for α -terpineol (Entry 6, Table 1). Methanesulfonic acid (MSA) (Entry 5, Table 1) provided almost 30% conversion, however, a poor selectivity was observed (<20%). Weaker organic acids such as acetic, monochloroacetic, formic and oxalic acids, all having positive pKa, provided almost no conversion (Entry 1 to 4, Table 1).

Inorganic acids were also tested (Entries 7–12, Table 1). Boric acid, having pKa of 9.3, showed both terrible conversion and selectivity (Entry 7, Table 1). Industrial processes use stoichiometric amounts of H₃PO₄ in water at 80 °C with mechanical agitation over 8 h, resulting in conversion around 80%, and selectivity close to 30%. When H₃PO₄ was used under ultrasonic conditions (at room temperature) only 14% conversion and 14% selectivity for α -terpineol was observed (Entry 10, Table 1).

Phosphotungstic acid hydrate (Entry 12, Table 1) showed a poor conversion and selectivity. However, classical inorganic acid such as HCl, H₂SO₄ and HNO₃ showed better conversion (30–49%) and good selectivities, greater than 41%. At this point,

Table 1. Catalyst screening for turpentine hydration in an ultrasound bath.^[a]

Entry	Catalyst	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
			3	4	5	Others
1	Acetic Acid	4.0	0	49	0	51
2	Monochloroacetic acid	6.0	7.0	42	2.0	49
3	Formic Acid	5.0	0	48	0	52
4	Oxalic Acid	11	7.0	44	2.0	47
5	MSA	29	19	35	4.0	42
6	PTSA	63	53	14	11	22
7	Boric Acid	3.0	0	60	0	40
8	H ₂ SO ₄ (98%)	49	47	16	8	29
9	HCl (36%)	30	42	27	11	20
10	H ₃ PO ₄ (63%)	14	14	40	2.0	44
11	HNO ₃ (64%)	33	48	21	7.0	24
12	H ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄] \cdot xH ₂ O	5.0	9.0	31	16	44

[a] Conditions: turpentine (7.35 mmol); H₂O (2 ml); Renex 95 (0.025 g); catalyst (7.35 mmol); *n*-hexadecane (drops- internal standard); room temperature, 3 hours. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs.

we decided to test PTSA, HNO₃ and H₂SO₄ in different solvents to see if the effect of solvation in the reaction plays a role, where solvation plays aid in viable reaction mechanism (carbocations, etc). Hydrochloric acid was excluded of the solvent screening due to its high corrosion power, which could be an issue in an industrial process.

During the solvent screening no surfactant was used as turpentine is soluble in most solvents tested. The use of PTSA combined with polar aprotic solvents (Entries 3, 6, 11 and 14, Table 2) gave good to excellent conversion; however, selectivity suffered a significant decrease. The use of acetone and PTSA afforded 100% conversion, but only 13% selectivity to α -terpineol (Entry 6, Table 2); when THF was used conversion was worse with 67% and only 9% selectivity (Entry 14, Table 2). We believe that the reason for the selectivity decrease is due to higher solubility of PTSA in those solvents, thus the elimination reaction will be favored and that is why more terpenes were detected, such as limonene and terpinolene.

Sulfuric acid showed a similar reaction profile to PTSA, in polar aprotic solvents excellent conversions were observed and poor selectivity (Entries 1, 4, 9 and 12, Table 2). An exception was when 1,4-Dioxane was used where a very poor conversion 8% and only 15% selectivity was observed (Entry 7, Table 2). Better results were obtained when Nitric acid was used in presence of polar aprotic solvents (Entries 2, 5, 8, 10 and 13, Table 2). In all cases acceptable conversion (>43%) and selectivities (up to 62%). We would like to highlight the combination between HNO₃ and acetone (Entry 5, Table 2) which the product α -terpineol was observed in 62% after 79% conversion of turpentine.

Monoalcohols such as ethanol and isopropanol (IPA) showed good activity in the reactions. When H₂SO₄ was used (Entries 15 and 17, Table 2) the conversions were slightly better than HNO₃ (Entries 16 and 18, Table 2), however, selectivities were worse. We would like to highlight the combination of HNO₃ in ethanol (Entry 16, Table 2) which showed an excellent

Table 2. Solvent screening for turpentine hydration in ultrasound bath.^[a]

Entry	Catalyst	Solvent	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
				3	4	5	Others
1	H ₂ SO ₄ (98%)	AcOEt	100	9.0	15	24	52
2	HNO ₃ (64%)	AcOEt	79	54	17	12	17
3	PTSA	AcOEt	96	18	24	24	34
4	H ₂ SO ₄ (98%)	Acetone	100	5.0	9.0	25	61
5	HNO ₃ (64%)	Acetone	79	62	12	11	15
6	PTSA	Acetone	100	13	27	13	47
7	H ₂ SO ₄ (98%)	DMSO	8	15	39	6.0	40
8	HNO ₃ (64%)	DMSO	43	26	34	9.0	31.0
9	H ₂ SO ₄ (98%)	1,4-Dioxane	64	22	18	19	41
10	HNO ₃ (64%)	1,4-Dioxane	60	48	20	12	20
11	PTSA	1,4-Dioxane	53	31	22	18	29
12	H ₂ SO ₄ (98%)	THF	72	48	13	14	25
13	HNO ₃ (64%)	THF	52	58	14	7.0	21
14	PTSA	THF	67	9.0	25	21	45
15	H ₂ SO ₄ (98%)	Ethanol	72	46	16	16	22
16	HNO ₃ (64%)	Ethanol	66	65	10	9	16
17	H ₂ SO ₄ (98%)	IPA	83	25	24	23	28
18	HNO ₃ (64%)	IPA	79	56	15	13	16
19	H ₂ SO ₄ (98%)	MEG	34	18	30	10.0	42
20	HNO ₃ (64%)	MEG	44	25	18	11	46
21	H ₂ SO ₄ (98%)	PEG 200	48	27	24	13	36
22	HNO ₃ (64%)	PEG 200	13	28	29	10	33
23	H ₂ SO ₄ (98%)	Glycerin	34	27	24	12	37
24	HNO ₃ (64%)	Glycerin	37	34	28	11	27

[a] Conditions: Turpentine (7.35 mmol); H₂O (1 ml); Solvent (2 ml); Catalyst (7.35 mmol); *n*-hexadecane (drops- internal standard); room temperature, 3 hours. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs

selectivity of 65%, although the conversion was worse than the use of HNO₃/acetone.

Polar protic solvents were also tested (Entries 15–24, Table 2). Once the PTSA showed poor selectivity in the previous organic solvents we excluded it in the polar protic solvents screening. Polyalcohols, such as MEG, PEG 200 or the green solvent glycerin (Entries 19–24, Table 2), did not show good results either in conversion or selectivity.

After careful analysis in the solvent screening, we decided that the best result was the use of HNO₃ as catalyst and acetone as solvent, so we started to look in the impact of concentrations of each reagent in the turpentine hydration under ultrasound conditions (Tables 3 and 4).

The amount of catalyst used until this point was 1 equivalent of acid in the screenings. As it is possible to see on Table 3, lower amounts of HNO₃ such as 10 and 50 mol% do not afford better results (Entries 2 and 3, Table 3), with 10 mol% the conversion dropped almost to zero and with 50 mol% only 21% conversion was observed. When 1.5 equivalent was

Table 3. Screening for the best catalyst loading for turpentine hydration in ultrasound bath.^[a]

Entry	HNO ₃ 64%(equiv.)	Conv.(%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
			3	4	5	Others
1	1.0	79	62	12	11	15
2	0.1	4	15	41	2.0	42
3	0.5	21	56	17	7	20
4	1.5	96	61	11	13	15
5[c]	2.0	100c	62	9.0	13	16

[a] Conditions: Turpentine (7.35 mmol); H₂O (1 ml); Solvent (2 ml); Catalyst; *n*-hexadecane (drops- internal standard); room temperature, 3 hours. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs. [c] Total conversion was achieved within 1 h.

Table 4. Concentration screening for turpentine hydration in ultrasound bath.^[a]

Entry	H ₂ O (mL)	Acetone (mL)	Conv.(%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
				3	4	5	Others
1	0.0	0.0	100	19	0.0	8.0	73
2	0.0	2.0	100	58	6.0	12	24
3	0.5	2.0	100	55	14	14	17
4 ^c	2.0	2.0	76,5	56	14	13	17
5	0.0	0.5	100	54	4.0	7.0	35
6	0.0	1.0	100	60	6.0	8.0	26
7 ^[c]	0.0	3.0	100	59	12	13	16

[a] Conditions: Turpentine (7.35 mmol); HNO₃ 64% (14.7 mmol); *n*-hexadecane (drops- internal standard); room temperature, 1 hours. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs. [c] 3 hours of reaction.

used (Entry 4, Table 3) the conversion increased to 96% in 3 hours of reaction and excellent selectivity was observed. However, when a double loading of HNO₃ (Entry 5, Table 3) was used, 100% conversion was achieved in only 1 hour of reaction and 62% selectivity was observed.

Although the catalyst loading appears large, it is important to note that at the end of the process an aqueous layer containing the HNO₃ can easily be recovered by a simple layer separation - after acetone evaporation - and this way the catalyst can be reused. For this reason, and due to the faster reaction, the use 2.0 equivalent of HNO₃ as ideal condition.

It was also studied the concentration by varying the water and solvent volume, the results are summarized on Table 4. When no water and no acetone was used (Entry 1, Table 4) 100% conversion was obtained in one-hour reaction, however the selectivity decreased to 19%. we believe the reason for this behavior is that the higher catalyst concentration favored the dehydration reaction.

It is important to highlight here that when no water was loaded to the reaction, water necessary for the hydration reaction coming from the HNO₃ that is a 63% aqueous solution. Reactions ran over higher dilutions took 3 hours to be completed (Entries 4 and 7, Table 4), but the selectivity remained consistent.

Best results were afforded when no water is added and at least 1 mL of acetone is added (Entry 6, Table 4). Optimal conditions discovered were 7.35 mmol of turpentine, the use of

2 equivalents of HNO_3 (14.7 mmol), with 1 mL of acetone over 1 hour of sonication at room temperature.

During this study it was possible to observe with GC analysis the difference on reaction kinetics between α -pinene and β -pinene. The consumption of β -pinene was always faster than α -pinene conversion, leading us to investigate the reaction rates and α -terpineol selectivity using both isomers isolated. The reaction of α -pinene needs 50 to 60 minutes to reach 100% conversion (Figure 1), but selectivity has an

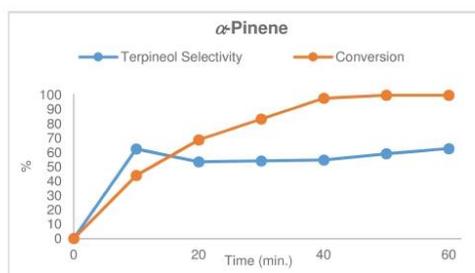


Figure 1. Variation of the % conversion of α -pinene and % selectivity of α -terpineol on hydration reaction in the ultrasound bath.

interesting behavior: in the first 10 minutes, greater selectivity (~63%) is observed; interestingly, in the following minutes, the selectivity decreases to 53%, then selectivity starts to increase up to 63%.

This up and down of selectivity is believed to be an equilibrium between the hydration and dehydration, it means that once the terpeneol is generated it suffers acidic dehydration affording limonene and terpinolene, and then these two by-products suffer other hydration to regenerate terpeneol again. Similar behavior is observed in Figure 2, when β -pinene is hydrated.

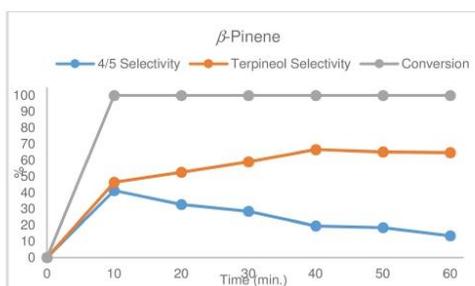


Figure 2. Variation of the % conversion of β -pinene and % selectivity of α -terpineol on hydration reaction in the ultrasound bath.

As it was observed in the hydration of turpentine oil, the β -pinene indeed reacts faster, within 10 minutes, complete conversion was reached (Figure 2), though selectivity at this time was only 46% and as the reaction goes on selectivity increases and almost 68% selectivity is observed within 40 minutes and at 60 minutes, selectivity dropped to 65%. We believe that in this case, the limonene **4** and terpinolene **5** are first formed and then it is hydrated to α -terpineol, as limonene and terpinolene concentration is high in the beginning and then selectivity drops.

A similar study was performed with a high intensity ultrasound (HIU) probe (700 W) for turpentine hydration. We started the screening to determine the best catalyst with water as solvent. As described above, the turpentine solubility in water is low, so Renex 95* (an ethoxylated nonilphenol) was used to facilitate the reaction. Our focus still is to obtain high selectivity for α -terpineol (**2**), although many other products are formed along (Scheme 2).

Firstly, we tried the organic acids as the catalyst (Entries 1 to 4, Table 5) and again these acids did not show good activity.

Entry	Catalyst	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
			3	4	5	Others
1	Acetic Acid	6.0	18	35	3.0	44
2	Monochloroacetic acid	19.0	25	30	4.0	51
3	Formic Acid	4.0	19	33	3	45
4	PTSA	100	3.0	16	30	51
5	H_2SO_4 (98%)	98	1.0	12	26	61
6	HCl (36%)	100	2.0	11	22	65
7	H_3PO_4 (63%)	79	30	16	19	35
8	HNO_3 (64%)	100	0	13	0	87 ^[c]
9	None	22	3.0	39	0	58

[a] Conditions: turpentine (7.35 mmol); H_2O (4 mL); Renex 95 (0.05 g); catalyst (7.35 mmol); *n*-hexadecane (drops- internal standard); amplitude 40; room temperature, 20 min. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs.

The exception was PSTA (Entry 4, Table 5), it afforded 100% in 20 minutes, but only 3.0% selectivity for α -terpinol. Inorganic acids were also tested (Entries 5 to 8, Table 5) and as it is showed all shown excellent conversions but terrible selectivities. During inorganic acid catalyst screening, samples were taken every 5 minutes and it was possible to notice the presence of desired product in the first 5 minutes and after 10 minutes the α -terpinol was all gone. Hence, we decided to analyze the product composition with time, minute by minute. Two reactions were performed, using H_2SO_4 and HNO_3 as the catalysts.

The reaction rates and product distribution are summarized in Figures 3 and 4, respectively. In both cases, it is possible to see that the α -terpineol is formed in good amounts (around 40%) in 1 minute of reaction, however the desired product selectivity drops by half, when H_2SO_4 is used as catalyst within 2 minutes; after 6 minutes, selectivity went to zero (Figure 3).

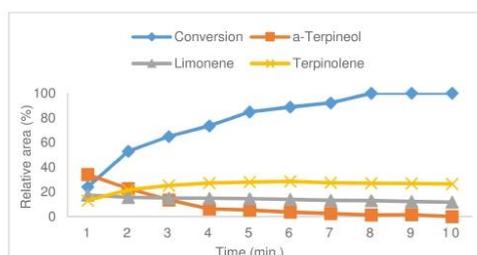


Figure 3. Kinetic study for turpentine hydration using sulphuric acid as catalyst in ultrasound probe.

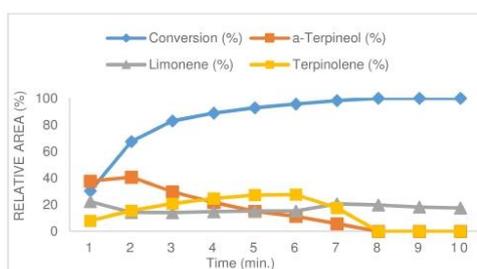


Figure 4. Kinetic study for turpentine hydration using nitric acid as catalyst in ultrasound probe.

When HNO_3 is used the decomposition reaction is slower, but still after 8 minutes α -terpineol was all gone (Figure 4).

With these results, we decided to determine the effect of organic solvents in the hydration reaction using the inorganic acids and PTSA as catalyst using the ultrasonic probe device. We determined that acetone and alcoholic solvents were better for hydration on the ultrasound bath, therefore we used these type of solvents here. PTSA in isopropanol (IPA) and ethanol (EtOH) (Entries 5 and 8, Table 6) showed excellent conversion. However, selectivities were lower than 20%, after 10 minutes of sonication. Sulphuric acid in IPA (Entry 2, Table 6) also gave 100% conversion, but provided the poorest selectivity.

Phosphoric acid was tested in three solvents IPA, EtOH and acetone (Entries 1, 6 and 9; Table 6) and in all cases, it showed reasonable selectivities at 30–45%, but conversion was only complete when acetone was used. Nitric acid was screened in all three solvents, as well (Entries 3, 7 and 10, Table 6) and the use of acetone afforded 100% conversion and 42% selectivity for α -terpineol. When IPA and EtOH were used in association with HNO_3 , 100% conversions were observed, though selectivities decreased to lower than 25%. The results lead us to select HNO_3 and acetone as the optimal catalyst and solvents for the reaction.

As the available ultrasonic device allowed us to vary the amplitude of ultrasonic waves, we also studied the effect on

Entry	Catalyst	Solvent	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
				3	4	5	Others
1	H_3PO_4 (63%)	IPA	48	40	20	11	29
2	H_2SO_4 (98%)	IPA	100	2.0	6.0	21	71
3	HNO_3 (64%)	IPA	100	23	9.0	19	49
4	HCl (35%)	IPA	100	13	10	16	61
5	PTSA	IPA	100	19	10	22	49
6	H_3PO_4 (63%)	EtOH	77	31	18	11	40
7	HNO_3 (64%)	EtOH	100	26	11	17	46
8	PTSA	EtOH	100	17	8	20	55
9	H_3PO_4 (63%)	Acetone	100	21	21	23	35
10	HNO_3 (64%)	Acetone	100	42	12	16	30

[a] Conditions: Turpentine (14.7 mmol); H_2O (1 mL); solvent (4 mL); Catalyst (14.7 mmol); *n*-hexadecane (0.05 g); amplitude 40; room temperature, 10 minutes. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs

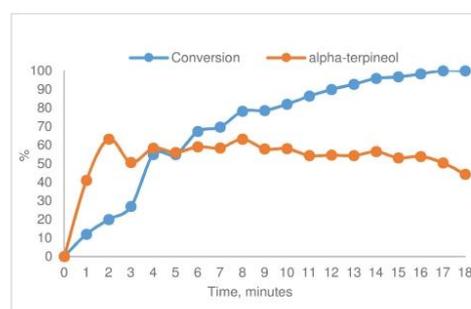


Figure 5. Variation of the % conversion of turpentine oil and % selectivity of α -terpineol on hydration reaction in the ultrasound probe (HIU).

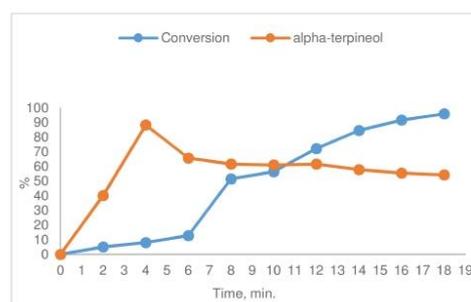


Figure 6. Variation of the % conversion of α -pinene and % selectivity of α -terpineol on hydration reaction in the ultrasound probe (HIU).

hydration reaction (Table 7). Smaller amplitude afforded better selectivities and conversions were almost not affected, however longer reaction time was required. Amplitude of 30 μm (Entry 3, Table 7) afforded 98% conversion and 55% selectivity after 15

Table 7. Effect of amplitude of ultrasonic wave over turpentine hydration in HIU.^[a]

Entry	Amplitude (μm)	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
			3	4	5	Others
1	10	95	51	17	12	20
2	20	98	53	16	12	19
3	30	98	55	14	12	19
4	40	100	42	12	16	30
5	50	100	30	21	9.0	40

[a] Conditions: turpentine (14.7 mmol); H₂O (1 mL); acetone (4 mL); HNO₃ 64% (14.7 mmol); *n*-hexadecane (drops- internal standard); room temperature, 10 min. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs.

minutes of sonication. Amplitude bigger than 50 μm , afforded worse selectivities.

Until this point it has been used stoichiometric amount of catalyst, industrial processes use super stoichiometric amounts of phosphoric acid to produce α -terpineol.⁴ When 30 mol% of HNO₃ was used conversion and selectivity dropped to 74% and 42%, respectively (Entry 3, Table 8). The use of 40 mol% of

Table 8. Effect of amplitude of ultrasonic wave over turpentine hydration in HIU.^[a]

Entry	HNO ₃ 64% (mol%)	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
			3	4	5	Others
1	50	98	56	13	10	21
2	40	90	54	15	11	20
3	30	74	42	15	13	30

[a] Conditions: turpentine (14.7 mmol); H₂O (1 mL); acetone (4 mL); *n*-hexadecane (drops- internal standard); amplitude 30, room temperature, 15 min. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs.

catalyst kept a good selectivity value of 54%; however, conversion was 90% (Entry 2, Table 8). Much to delight, when 50 mol% of HNO₃ was used both conversion and selectivity were the same as the stoichiometric amount (Entry 1, Table 8).

Finally, the reaction concentration under probe equipment was studied by varying the water and solvent volume (Table 9). Variation on water content did not affect conversions and selectivities over the turpentine hydration on HIU (Entries 1–7, Table 9), only when no water is added a significant decrease on selectivity was observed (Entry 1; Table 9). So, water and acetone volume remained constant in the rest of the reactions (Entries 8–13, Table 9).

Variation on acetone volume did not affect the conversion of turpentine, a point to highlight is that as the reaction is less concentrated (lower than 3 mol/L) conversion starts to decrease and selectivity is slightly elevated, 90% and 57%, respectively (Entry 14, Table 9). However, when no acetone is added (Entry 8, Table 9) or concentrations higher than 7.3 mol/L (Entry 2, Table 9) α -terpineol was obtained as the main product. The ideal concentration for turpentine hydration over HIU is between 3.2 to 5.9 mol/L, where conversions were higher

Table 9. Concentration screening for turpentine hydration HIU.^[a]

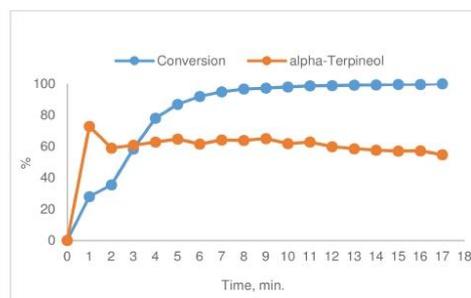
Entry	H ₂ O (mL)	Acetone (mL)	Conv. (%) ^[b]	Selectivity (%) ^[b]			
				3	4	5	Others
1	0	4.0	100	44	21	13	22
2	0.5	4.0	99	50	16	4.0	30
3	0.75	4.0	99	50	18	14	18
4	1.0	4.0	98	54	14	12	19
5	1.25	4.0	99	47	14	14	25
6	1.5	4.0	94	52	13	13	22
7	2	4.0	94	52	11	13	24
8	1	0	94	20	21	3	56
9	1	2.0	100	34	15	19	32
10	1	2.5	96	50	12	12	26
11	1	3.0	97	54	14	12	20
12	1	3.5	96	54	13	12	21
13	1	4.5	95	53	14	12	21
14	1	5.0	90	57	15	11	17

[a] Conditions: Turpentine (14.7 mmol); H₂O; acetone; HNO₃ 64% (7.35 mmol); *n*-hexadecane (drops- internal standard); amplitude 30; room temperature, 15 min. [b] Determined by GCMS and average of at least 2 runs.

than 95% and selectivities stayed over 50% (Entries 10–13, Table 9).

The reaction rates under HIU were also investigated for turpentine oil, α -pinene and β -pinene (Figures 5 to 7). From Figure 5, it appears that the optimum time for turpentine oil conversion is about 14–15 minutes, where conversion is close to 100% and selectivity is higher than 50%; after that, conversion reaches 100% however, selectivity drops lower than 45% and keep decreasing as ultrasonic irradiation is applied to the reaction medium. The explanation for this is that once the alcohol is obtained, and reaction is still acid, the elimination reaction is the next possible, favored reaction.

It is possible to see in Figure 7 similar to the rates with the ultrasound bath, the conversion rate is much faster for β -


Figure 7. Variation of the % conversion of β -pinene and % selectivity of α -terpineol on hydration reaction in the ultrasound probe (HIU).

pinene and total conversion was obtained in 10 minutes, while α -pinene needs 18 minutes to reach 100% conversion, Figure 6. Selectivity behavior are similar in both cases, where a

peak of α -terpineol is observed in the beginning (2–4 initial minutes) and then it started to decrease.

Conclusions

Ultrasound was determined to be an excellent alternative energy source in the production of α -terpineol from turpentine oil. Optimal reaction conditions with an inorganic acid (HNO_3) and acetone as solvent afforded the desired product in good yields (conversion versus selectivity), when compared to current industrial processes: the perfunctory benefits of ultrasound are not dismissed.

Industrially, the α -terpineol is obtained in about 20–30% yield (80–85% conversion and 25–30% selectivity) after 6 to 8 hours of heating (70–80 °C) and stirring. In our ultrasonic methodology, α -terpineol is obtained in yields higher than 55% (95–100% conversion and 50–58% selectivity), at room temperature and reaction time of 1 hour in an ultrasonic bath or incredible 15 minutes when ultrasonic probe (HIU) was employed.

It is believed that the high selectivity of ultrasound-assisted turpentine hydration is due efficient energy and mass transfer delivered from ultrasonic waves. This is beneficial because the α -terpineol formation is fast, meaning it does not stay in presence of acid condition and high temperature for long times where the dehydration reaction is competitive. The scale-up and a flow-process of ultrasound-assisted turpentine hydration is under investigations in our lab.

Supporting Information Summary

The experimental procedure for hydration reaction on ultrasound bath or in high intensity ultrasound, GC analysis and representative chromatograms can be seen in the Supporting Information material.

Acknowledgements

Financial support for this research was provided by FAPESP (Grant # 2018/10128-8), Centro Universitário FEI (undergrad students' fellowships) and PROSUC I-CAPES (Master fellowship). The authors are grateful for the financial support.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: biomass feedstock · hydration · sonochemistry · terpenes · terpineol

- [1] W. E. Erman, "Chemistry of the Monoterpenes, An Encyclopedic Handbook" Marcel Dekker, New York, 1985.
- [2] M. B. Kolischeski, "Synthesis of Myrcene from Thermal Isomerization of β -Pinene", PhD Thesis, UFPR, Curitiba, 2006.
- [3] A. J. Chalk, "Catalysis of Organic Reactions" P. N. Rylander, H. Greenfield, R. L. Augustine (Eds.), vol. 22, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [4] D. H. Sheffield (to Hercules, Inc.), Method for the Production of Terpineol from Pinene. U. S. 2,178,349 (1939).
- [5] M. Román-Aguirre, L. De La Torre-Sáenz, W. A. Flores, A. Robau-Sánchez, A. A. Elguézabal, *Catal. Today* 2005, 107–108, 310–314.
- [6] A. Budiman, T. I. Arifita, D. Sutijan, *Modern App. Sci.* 2015, 9, 225–232.
- [7] T. Prakoso, J. Hanley, M. N. Soebianta, T. H. Soerawidjaja, A. Indarto, *Catal. Lett.* 2018, 148, 725–731.
- [8] S. Liu, C. Xie, S. Yu, F. Liu, K. Ji, *Catal. Comm.* 2008, 9, 1634–1638.
- [9] S. Liu, S. Yu, F. Liu, C. Xie, L. Li, K. Ji, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 279, 177–181.
- [10] B. Yuan, H. Zhong, P. Liu, X. Liu, C. Xie, F. Yu, S. Yu, J. Zhang, *Catal. Lett.* 2016, 146, 929–936.
- [11] D. Whittaker, in: A. A. Newman (Ed.), Chemistry of Terpenes and Terpenoids, Academic Press, London, 1972.
- [12] J. L. F. Monteiro, C. O. Veloso, *Top. Catal.* 2004, 27, 169–180.
- [13] K. S. Suslick, *Science* 1990, 247, 1439–1445.
- [14] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Adv. Mater.* 2010, 22, 1039–1059.
- [15] R. Cella, H. A. Stefani, *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry*, 2nd Ed. (Eds.: W. Zhang, B. W. Cue), John Wiley & Sons, Hoboken, 2018, p. 343–372.
- [16] H. A. Stefani, R. Cella, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, Vol. 2, 1st Ed. (Eds.: Z. Wang, U. Wille, E. Juaristi), John Wiley & Sons, Hoboken, 2017, p. 1009–1034.
- [17] R. Cella, H. A. Stefani, *Tetrahedron* 2009, 65, 2619–2641.
- [18] R. Cella, *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, 1st Ed. D. (Eds.: Chen, S. K. Sharma, A. Mudhoo), CRC Press, Boca Raton, 2012, p. 263–280.
- [19] H. H. L. B. Lima, G. R. da Silva, J. M. Pena, R. Cella, *ChemistrySelect* 2017, 2, 9624–9627.

Submitted: June 17, 2019

Accepted: July 24, 2019