

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

LUCCAS LOSSANO NAME

ESTUDO DE ISOMERIZAÇÃO DE TERPENOS PRESENTES NA TEREVENTINA

São Bernardo do Campo

2019

LUCCAS LOSSANO NAME

ESTUDO DE ISOMERIZAÇÃO DE TERPENOS PRESENTES NA TEREVENTINA

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

São Bernardo do Campo

2019

Lossano Name, Luccas.

ESTUDO DE ISOMERIZAÇÃO DE TERPENOS PRESENTES
NA TERESENTINA / Luccas Lossano Name. São Bernardo do
Campo, 2019.

73 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella.

1. terebentina. 2. ultrassom. 3. nanopartículas. I. Cella,
Rodrigo, orient. II. Título.

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

Aluno: Luccas Lossano Name

Matrícula: 417115-3

Título do Trabalho: Estudo de isomerização de terpenos presentes na terebentina.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella

Data da realização da defesa: 28/02/2019

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Cella	Ass.: _____
Profª Drª Maristhela Passoni de Araújo Marin	Ass.: _____
Prof. Dr. Stanley Nunes Siqueira Vasconcelos	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

Este trabalho é dedicado a todas as
pessoas que me deram força ao longo
desta longa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à todas as pessoas que já cruzaram meu caminho e se dispuseram a ceder alguns minutos do seu turbulento dia para compartilhar um pouco de conhecimento ou oferecer um momento de sabedoria com valiosos concelhos, uma vez que são de pequenos momentos e detalhes que a vida é feita.

Agradeço à minha família e amigos, principalmente a meu caro amigo Henry, pela força e suporte que sempre foi dado, mesmo nos momentos mais críticos.

Gostaria de escrever um parágrafo especial às duas mulheres mais importantes da minha vida: minha mãe, Sandra, que sempre me presenteou com palavras de força e sempre esteve perto de mim quando mais precisei e minha querida namorada Lucila, que me impressiona cada vez mais com sua maturidade e visão e aos poucos vem me ensinando a ser uma pessoa melhor.

Agradeço ao meu orientador. Apesar das visíveis diferenças, posso dizer que o considero como um pai e um dos maiores responsáveis pelo meu sucesso profissional até o momento.

Por fim, quero agradecer à entidade maior. Sem a presença e a crença em Deus, sem fé, nada seria. Agradeço por ter me protegido, colocado as pessoas certas no meu caminho e até mesmo pelos problemas que me apresentou, já que são eles que nos fazem crescer.

“Quem não vive para servir, não serve
para viver”

Dino Bigalli

RESUMO

A Terebentina é um óleo essencial retirado de pinheiros da família *pinus*. Uma de suas utilidades é como matéria-prima para a obtenção de isômeros com menor disponibilidade na natureza e igual importância econômica (indústria farmacêutica e alimentícia, por exemplo), como o canfeno. Neste trabalho, estuda-se o comportamento da reação de isomerização frente à aplicação de diferentes tipos de catalisadores como óxido de nióbio suportado em nanopartículas magnéticas conjugado ao ácido fosfotúngstico e solventes como hexano ou tolueno, que são conduzidas através de diferentes técnicas de reação (sonoquímica e termoquímica). Após o estudo foi possível atingir 50% de conversão e 33% de seletividade para canfeno em 15 minutos de trabalho de sonda de ultrassom.

Palavras-chave: terebentina, ultrassom e nanopartículas

ABSTRACT

Turpentine is an essential oil which is extracted from pine trees that belongs to the *pinus* family. One of the main applications involving the mixture is as raw material for the production of other isomers, which are usually less available in nature and demonstrate industrial interest (pharmaceutical and food industries, for example), such as camphene. In this work, the behavior of the isomerization reaction has been studied accordingly to the uses of different catalysts, such as niobium oxide supported on nanoparticles and different solvents, such as hexane or toluene, which are conducted through different kinds of reaction systems (thermochemical or sonochemical). After the tests, it was possible to reach a 50% of conversion and 33% of camphene selectivity in 15 minutes of sonication time.

Key words: turpentine, ultrasound and nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representações do 2-metilbutadieno, C_5H_8 (1), canfeno, $C_{10}H_{16}$ (2) e cariofileno, $C_{15}H_{24}$ (3)	15
Figura 2 - Estrutura do <i>alfa</i> -pineno (4) e <i>beta</i> -pineno (5)	17
Figura 3 - Representação do <i>p</i> -cimeno	17
Figura 4 - Representação do canfeno	18
Figura 5 - Reação de canfeno para formação de cânfora	19
Figura 6 - Representação do limoneno	20
Figura 7 - Representação do terpinoleno (10) e o <i>alfa</i> -terpineno (11).	20
Figura 8 - Exemplo de copolímero de estireno e divinilbenzeno funcionalizado com grupos sulfonato	22
Figura 9 - Estrutura tridimensional de Keggin, visualizada em ânions do tipo ($XM_{12}O_{40}$).....	23
Figura 10 - Exemplos de monoterpenos, isômeros estruturais	26
Figura 11 - Mecanismo de reação do <i>alfa</i> -pineno (4).....	27
Figura 12 - Mecanismo proposto para a halogenação do íon isobornila (13).	37
Figura 13 - Reação de isomerização de terebentina sob 80 °C, <i>overnight</i> , na presença de catalisador.....	39
Figura 14 - Reação de isomerização de terebentina em sonda de ultrassom	43
Figura 15 - Sistema reacional para reação de isomerização, com diluição de THF. ...	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da reação desenvolvida em banho de óleo.....	41
Tabela 2 - Resultados da reação desenvolvida em banho de óleo.....	42
Tabela 3 - Testes iniciais em sonda à amplitude 40.....	44
Tabela 4 - Testes iniciais em sonda à amplitude 40.....	46
Tabela 5 - Análises em sonda de ultrassom com amplitude 40	47
Tabela 6 - Comparativo de seletividade de reação em meios reacionais apresentando solventes polares apróticos	48
Tabela 7 - Ensaios em sonda de ultrassom	49
Tabela 8 - Ensaios de MAGNb + HPW em hexano.....	51
Tabela 9 - Ensaios em escala expandida em sonda de ultrassom	52
Tabela 10 - Ensaios em escala expandida em sonda de ultrassom	53
Tabela 11 - Ensaios em escala expandida em sonda de ultrassom	54
Tabela 12 - Ensaios em escala expandida em sonda de ultrassom	55

LISTA DE ABREVIATURAS

°C graus Celsius

))) ultrassom

cat. Catalisador

cat 1 resina da série CT275 com tratamento especial de ácido sulfúrico 64%

CG-MS Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas

DMSO dimetilsulfóxido

FEI Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

g gramas

GRAS *Generally recognized as safe*, ou em português, reconhecido de maneira geral como seguro

HPA Heteropoliácido

HPW ácido Fosfotúngstico

K Kelvin

MAG Nanopartículas de magnetita

MAGNb20 Nanopartículas de magnetita com superfície porosa em 20% de Nióbio

MAGNb50 Nanopartículas de magnetita com superfície porosa em 50% de Nióbio

MAGSi nanopartícula de magnetita e Sílica

MCM composição de material da Mobil

mL mililitros

ON *overnight* (período de uma noite)

Si+HPA sílica com ácido fosfotúngstico impregnado

THF tetrahidrofurano

UFABC Universidade Federal do ABC

US FDA *United States Food and Drug Administration*

Zeólito+Ag Zeólito contendo prata

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
3.1	TERPENOS	15
3.2	TEREBENTINA	16
3.3	<i>P</i> -CIMENO	17
3.4	CANFENO.....	18
3.5	TERPENOS RELACIONADOS.....	19
3.6	CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	21
3.6.1	Nióbio	21
3.6.2	Resinas de troca catiônica	22
3.6.3	Héteropoliácidos	23
3.6.4	Ácidos de Brønsted e de Lewis	24
3.6.5	Nanopartículas	24
3.7	ISOMERIZAÇÃO.....	25
3.7.1	Isomerização do <i>alfa</i>-pineno	26
3.8	PRODUÇÃO DE CANFENO A PARTIR DA TERESENTINA	27
3.9	ULTRASSOM.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	PROCEDIMENTO PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES IMPREGNADOS.....	33
4.2	PROCEDIMENTO PARA REAÇÃO EM BANHO DE ULTRASSOM	33
4.3	PROCEDIMENTO PARA A REAÇÃO EM BANHO DE ÓLEO	33
4.4	PROCEDIMENTO PARA A REAÇÃO EM SONDA DE ULTRASSOM.....	34
4.5	PROCEDIMENTO PARA A ANÁLISE DE GC-MS	34

4.6	ANÁLISE DE DADOS	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	TESTES EM BANHO DE ULTRASSOM.....	36
5.2	TESTES DA REAÇÃO CONDUZIDA EM BANHO DE ÓLEO	38
5.3	TESTES DA REAÇÃO EM SONDA DE ULTRASSOM	43
6	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS.....	58
	ANEXO 1 - Ensaio desenvolvido do equipamento de cromatografia gasosa acoplado à espectrômetro de massas.....	62

1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais ou voláteis são segundo Simões et al. (2017), uma mistura complexa de substâncias voláteis lipofílicas, em geral odoríferas e líquidas, obtidas a partir de matérias primas vegetais. Trata-se de uma composição complexa, contendo de 20 a 200 substâncias em uma mesma mistura. Mais de 3000 compostos químicos já foram caracterizados e catalogados em literatura referentes a óleos voláteis, sendo estes cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, furanos, cumarinas e terpenos (SIMÕES et al., 2017).

Óleos essenciais são conhecidos por apresentarem aspecto físico de líquido viscoso à temperatura ambiente, temperatura de ebulição baixa e pressão de vapor alta, qualificando-os como óleos voláteis, além de apresentarem odores característicos, geralmente agradáveis.

Os terpenos são constituintes de diversas misturas de óleos essenciais, estando presentes em espécies vegetais desde ervas como o manjeriço, que possui substâncias como o *beta*-cariofileno, por exemplo (TUCKER; DEBAGGIO, 2009), até grandes árvores como os pinheiros de onde é extraída a terebentina, substância oleosa composta principalmente por terpenos como o *alfa*- e *beta*-pineno (AUGUSTYN et al., 1998).

Dentre os terpenos estudados pela comunidade científica, um dos mais desejados é o canfeno, que é encontrado em óleos essenciais como a terebentina porém sempre em pequenas quantidades. Devido ao alto valor agregado que este e outros componentes relacionados carregam, torna-se necessária uma rota sintética para a sua obtenção em larga escala, impossível somente por métodos de extração e purificação destes compostos já existentes *in natura*.

Neste trabalho, estuda-se a isomerização da terebentina, de modo a obter terpenos de grande interesse econômico, como o canfeno, a partir do uso de diferentes metodologias.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa apresentar a descoberta de novos métodos de obtenção de produtos de isomerização da terebentina, de forma a se obter produtos de maior valor agregado no mercado, como o canfeno, bem como algumas substâncias relacionadas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliação de comportamento da reação de isomerização em diferentes condições reacionais: Banho de óleo sob temperatura, banho de ultrassom, sonda de ultrassom;
- Estudo da influência do tipo de catalisador e tipo de solvente sobre o processo de formação dos terpenos bicíclicos e monocíclicos oriundos da isomerização do *alfa*- e *beta*-pineno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

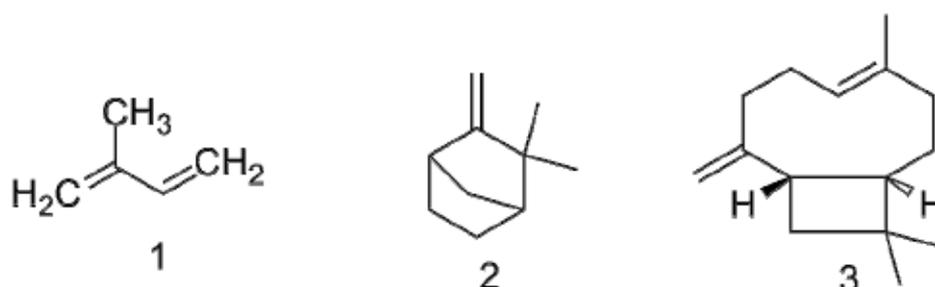
Nesta seção do trabalho será apresentado com mais detalhes as especificidades dos terpenos, os quais são trabalhados nesta dissertação, bem como o estado da arte com relação a obtenção do canfeno.

3.1 TERPENOS

Os terpenos são substâncias odoríferas, viscosas e voláteis presentes em diversas matrizes naturais como cascas de árvores (AUGUSTYN et al., 1998) ou folhas de ervas (DAGLIA et al., 2017). O extrato desta classe de compostos pode ser obtido por destilação, extrações convencionais com solventes ou até mesmo extrações supercríticas, sendo a natureza da operação unitária importante para a determinação da seletividade da recuperação dos terpenos em uma certa matriz (SIMÕES et al., 2017).

Define-se como terpeno como uma classe de compostos apolares, formados apenas por átomos de carbono e hidrogênio, que são derivados do 2-metilbutadieno, também conhecido como isopreno (1) que possui a fórmula molecular igual à C_5H_8 , como é apresentado na Figura 1. Os terpenos são combinações desta molécula, sendo a sua quantidade de matéria sempre um múltiplo da encontrada no isopreno.

Figura 1 - Representações do 2-metilbutadieno, C_5H_8 (1), canfeno, $C_{10}H_{16}$ (2) e cariofileno, $C_{15}H_{24}$ (3)



Fonte: o autor.

Os óleos voláteis ou óleos essenciais, grupo no qual a maioria dos terpenos estão inseridos conferem atividade antimicótica, como descrito por Solís et al.

(2004), antibacteriana e antiviral, como *alfa-* (4) e *beta*-pineno (5) segundo Schnitzler e Astani (2014), sendo constituintes de pomadas e géis, atuando inclusive como conservantes naturais (SIMÕES et al., 2017).

Pode-se notar atividade rubefaciente nestes compostos, ou seja, a capacidade de causar a sensação de calor e queimação, útil em situações onde são aplicados em lesões e contusões causadas em acidentes ou durante esportes (SIMÕES et al., 2017).

Alguns óleos essenciais também possuem boa atividade expectorante, uma vez que a aplicação correta desta mistura pode auxiliar na fluidificação de muco, melhorando a respiração de pacientes enfermos, atividade observada na administração de *p*-cimeno (6) (SIMÕES et al., 2017).

Pode-se perceber ainda, diversos efeitos gerados pelos óleos essenciais como o estímulo de apetite, de produção de secreções como saliva, de atividades digestivas e de mudança de humor, incluindo efeitos como o gerado pela lavanda, que tem ação tranquilizante e possui cânfora na sua composição, um terpenóide (SIMÕES et al., 2017).

3.2 TERESENTINA

A terebintina ou terebentina é uma mistura de substâncias caracterizada como a porção oleosa e volátil do extrato bruto obtido a partir dos pinheiros da família *pinus*, sendo composta principalmente por pinenos (AUGUSTYN et al., 1998).

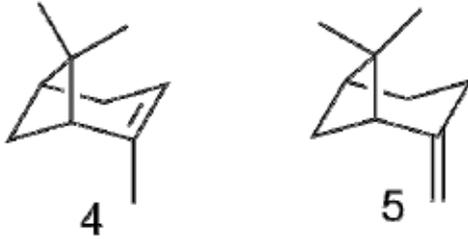
A terebentina possui uma série de aplicações como solvente tanto para reações químicas quanto para tintas e vernizes. Atualmente, tem sido avaliada como matéria prima na área de síntese orgânica, sendo um ótimo precursor na produção de resinas, pesticidas, aditivos de óleos e cânfora (AUGUSTYN et al., 1998).

Devido à grande importância deste produto, a necessidade de um método de caracterização e quantificação dos terpenos presentes na terebentina passou a ser cada vez mais necessária.

A norma da ASTM D 6387-99 foi elaborada especialmente para a análise de terebentina e outras misturas de óleos essenciais ricos em terpenos. Neste ensaio pode-se observar os principais componentes deste produto: *alfa-* (4) e *beta*-pineno

(5) (ASTM, 2005). A Figura 2 representa as estruturas dos dois terpenos mais abundantes desta mistura, *alfa*- (4) e *beta*-pineno (5).

Figura 2 - Estrutura do *alfa*-pineno (4) e *beta*-pineno (5)

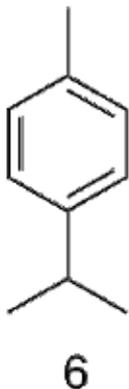


Fonte: o autor.

3.3 *p*-CIMENO

O *p*-cimeno (6), representado na Figura 3, também conhecido como 4-isopropiltolueno, é um composto que ocorre naturalmente e é relacionado aos terpenos, uma vez que sua estrutura é o resultado da combinação de duas moléculas de isopreno seguida de um processo de desidrogenação. Sendo assim, o *p*-cimeno (6) é uma substância que, apesar de apresentar propriedades físico-químicas próximas aos terpenos, não pode ser classificado com o terpeno por não cumprir o critério de massa molecular da classe. Este é o único entre seus isômeros posicionais que tem disponibilidade na natureza (DAGLIA et al., 2017).

Figura 3 - Representação do *p*-cimeno



Fonte: o autor.

O *p*-cimeno (6) é um importante produto no meio industrial sendo utilizado para inúmeras aplicações por exemplo, agente flavorizante, *building block* para a produção de diversos pesticidas e fungicidas, ação antioxidante, analgésica e anti-inflamatória entre diversas outras aplicações (DAGLIA et al., 2017).

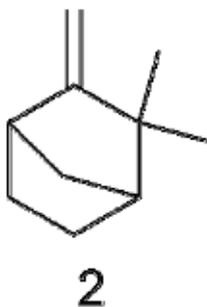
Além da série de aplicações, este composto também é qualificado como seguro (GRAS – *Generally recognized as safe*, ou em português, reconhecido de maneira geral como seguro) pelo conselho administrativo de alimentos e drogas dos Estados Unidos da América (US FDA – *United States Food and Drug Administration*).

Durante o levantamento de dados de Daglia et al. (2017), ressalta-se uma outra informação valiosa, apesar da grande quantidade de aplicações que giram em torno deste composto pouco se tem disponível naturalmente, uma vez que a maioria das fontes que apresentam grande concentração como 46% m/m, são ervas que não apresentam grande crescimento e conseqüentemente apresentariam baixo rendimento, como o tomilho.

3.4 CANFENO

O canfeno (2), representado na Figura 4, é um monoterpeneo bicíclico encontrado em baixa concentração em uma série de matrizes naturais, sendo uma delas a terebentina.

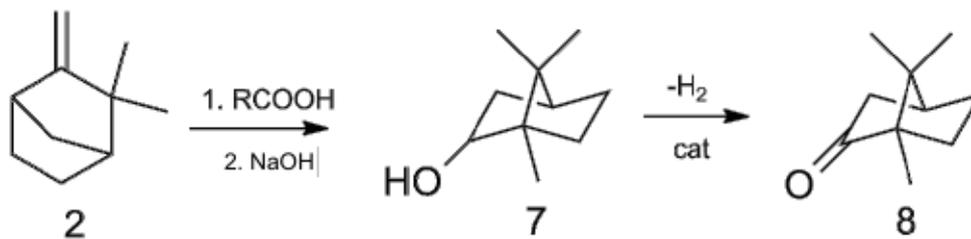
Figura 4 - Representação do canfeno



Fonte: o autor.

Este composto possui um alto valor agregado, podendo ser utilizado para uma série de aplicações como precursor para a produção de cânfora (8) (FLORES-HOLGUÍN et al., 2012), que por sua vez pode ser utilizada como fungicida (AL-NASER, 2014), ativo em composições medicinais para doenças de pele (VUUREN; Orchard, 2017) entre outras doenças. Na Figura 5 pode-se observar uma das rotas sintéticas para a produção de cânfora (8).

Figura 5 - Reação de canfeno para formação de cânfora



Fonte: o autor "adaptado de" Ponomarev e Mettee, 2016, p. 4.

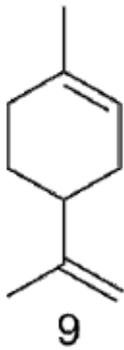
O próprio canfeno (2) possui aplicações de alto interesse farmacêutico segundo literatura. Este composto juntamente de vitamina C pode apresentar alta atividade anti-oxidante (RABINSKI, 2017).

O monoterpene possui aplicações mais delicadas ainda no ramo da saúde como foi observado em um grupo de ratos. Comprovou-se que o canfeno (2) é capaz de reduzir níveis de colesterol e triglicérides em plasma sanguíneo. Segundo a equipe, é sugerido que o monoterpene é capaz de ativar enzimas da família *lipase*, favorecendo a quebra de gordura e redução de níveis dos compostos mencionados (VALLIANOU et al., 2011).

3.5 TERPENOS RELACIONADOS

Um dos terpenos mais conhecidos no ramo de óleos essenciais é o limoneno (9), indicado na Figura 6, um dos óleos mais comuns encontrados na natureza, que é um líquido viscoso com aroma cítrico encontrado em frutas como o limão ou laranja (SUN, 2007).

Figura 6 - Representação do limoneno

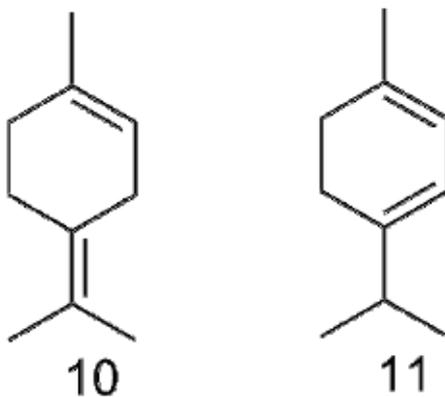


Fonte: o autor.

Este composto assim como o *p*-cimeno (6) é reconhecido pelo FDA como GRAS e é bastante utilizado no setor industrial, como ingrediente de produtos alimentícios. Este componente é muito indicado para o tratamento de colesterol alto, além de ser fortemente indicado para o tratamento de diversas formas de câncer (como de mama ou de fígado, por exemplo) segundo a medicina alternativa (SUN, 2007).

Outra classe de monoterpenos é a dos terpinenos, estes são um grupo de moléculas muito parecidos com o limoneno, sendo a sua única diferença as posições em que se encontram as insaturações. Na Figura 7, destacam-se dois dos 4 isômeros, o terpinoleno (10) e o *alfa*-terpineno (11).

Figura 7 - Representação do terpinoleno (10) e o *alfa*-terpineno (11)



Fonte: o autor.

3.6 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A indústria química vem crescendo a cada dia, com cobranças cada dia mais desafiadoras aos químicos responsáveis pelo desenvolvimento de produtos e rotas sintéticas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

Algumas das principais exigências giram em torno dos catalisadores empregados durante a síntese dos produtos desejados. Um bom catalisador usualmente, deve poder ser utilizado em pequenas quantidades e apresentar baixo custo.

Define-se catálise como o fenômeno em que uma quantidade relativamente baixa de material estranho à estequiometria da reação (catalisador) diminui a energia de ativação necessária para que uma reação se desenvolva e conseqüentemente, aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido (BURWELL, 1976) e catálise heterogênea como o emprego de um catalisador em uma fase diferente da dos reagentes de modo que a reação ocorra na interface entre as mesmas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

3.6.1 Nióbio

O nióbio é um metal altamente estudado no ramo científico, sendo utilizado em inúmeros processos tanto em aplicações industriais como na confecção de ligas metálicas utilizadas no setor industrial, como o automotivo ou marinho (COUTINHO, ALVES, 2015) e em sínteses orgânicas (DELAHAY et al., 2018).

É constatado que 98,2% de todo o nióbio do mundo está situado em solo brasileiro, distribuído entre os estados de Amazonas, Goiás e Minas Gerais somando o equivalente à 842 milhões de toneladas (COUTINHO, ALVES, 2015).

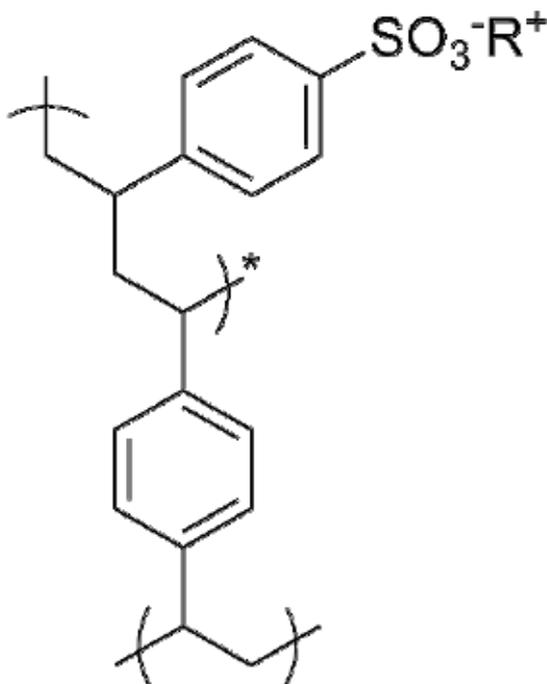
Atualmente, devido a possibilidade de sua substituição por outros metais já minerados em outros lugares no mundo, este torna-se um componente de baixo valor agregado, mas de caráter emergente dentro da economia brasileira (COUTINHO, ALVES, 2015).

3.6.2 Resinas de troca catiônica

É conhecido na literatura que muitas vezes se utilizam resinas de troca iônica em uma vasta linha de aplicações, seja para a descontaminação de efluentes (WEATHERLEY; JORGENSEN, 2003) como catalisadores na síntese orgânica (AGULAR-ELGUÉZABAL et al., 2004).

Este tipo de material trata de uma conformação única, onde uma matriz polimérica de qualquer natureza é gerada de forma a possuir grupos funcionais de caráter iônicos incluídos em sua estrutura, como demonstra a Figura 8, um copolímero de estireno e divinilbenzeno que possui funcionalização de grupos sulfonato.

Figura 8 - Exemplo de copolímero de estireno e divinilbenzeno funcionalizado com grupos sulfonato



Fonte: o autor.

A presença de um grupo funcional neste tipo de matriz pode possibilitar uma série de fenômenos, um deles é a interação com alguns íons típicos, como ocorre entre os polímeros de troca catiônica e o íon amônio (WEATHERLEY; JORGENSEN, 2003).

Algumas das resinas mais conhecidas no mercado são a Amberlyst e a série CT da Purolite, ambos os produtos são polímeros com base em copolímeros de

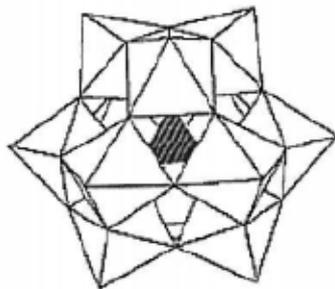
estireno e divinilbenzeno que são funcionalizados com grupos sulfônicos, adicionados ao anel aromático da matriz polimérica.

Ambos os materiais, devido à presença do ligante mencionado, exercem um caráter ácido, uma vez que o grupo sulfônico facilmente pode se ionizar e liberar um próton (H^+), conferindo então uma atividade típica de ácido de Brønsted.

3.6.3 Héteropoliácidos

Segundo Hattori e Ono (2015) define-se um heteropoliácido toda estrutura com um sítio ácido livre, cuja estrutura química envolva o hidrogênio ácido, um heteroátomo (X), que de maneira geral é um átomo de fósforo, sílica, germânio, arsênio ou boro, um metal (M), que geralmente é tungstênio ou molibdênio e uma grande quantidade de oxigênios. A combinação destes átomos gera estruturas tridimensionais, sendo a mais conhecida a estrutura de Keggin. Na Figura 9 tem-se o exemplo de conformação estrutural de um heteropoliácido, o ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$).

Figura 9 - Estrutura tridimensional de Keggin, visualizada em ânions do tipo ($XM_{12}O_{40}$)



Fonte: Hattori e Ono, 2015.

A estrutura do heteropoliânion é a responsável pela atividade do composto, portanto é importante conhecer a natureza do heteropoliácido que se utiliza, bem como os parâmetros à ele relacionados, tal como a estabilidade térmica. Para o ácido fosfotúngstico por exemplo, sabe-se que a temperatura máxima de operação é por volta de 738 K (aproximadamente 465 °C).

Algumas das aplicações mais interessantes para os heteropoliácidos envolvem um suporte para o catalisador, devido à baixa área superficial, utilizam-se de métodos de impregnação em matrizes metálicas para que estes compostos sejam melhor aproveitados. Alguns exemplos de suportes mais conhecidos são óxidos de nióbio, silício e titânio (HATTORI; ONO, 2015).

3.6.4 Ácidos de Brønsted e de Lewis

Uma substância pode exibir um caráter ácido, básico ou neutro. Ao longo da história, este conceito foi estudado e definido por uma série de cientistas. Dentro desta classificação, uma substância ácida ou básica pode ser definida pelos conceitos de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis, sendo neste trabalho, apenas os dois últimos conceitos estudados.

Segundo Hattori e Ono (2015) define-se ácido de Brønsted-Lowry ou simplesmente, ácido de Brønsted, como um composto capaz de se ionizar de forma a liberar um próton, o íon H^+ , e base de Brønsted uma substância capaz de aceitar um próton. Segundo os mesmos autores, algumas substâncias podem não apresentar caráter doador de prótons e mesmo assim ter caráter ácido.

Os ácidos de Lewis são definidos como uma substância capaz de receber um par de elétrons livre, como ocorre com metais de transição, e por consequência, uma base de Lewis aquela capaz de doar um par de elétrons, como é observado na amônia (HATTORI; ONO, 2015).

3.6.5 Nanopartículas

Nanopartículas são definidas como materiais cujo tamanho varia de 1 a 100 nm. É estudado que em tamanhos desta ordem, este tipo de partícula pode apresentar propriedades físico-químicas diferentes, como por exemplo propriedades óticas (KHAN et al., 2017). Além disso, é conhecido que devido ao seu tamanho reduzido, observa-se um aumento de área superficial, propriedade esta, muito importante na área de catálise.

Estes materiais vêm sendo alvo de grande interesse no meio científico (FREUND et al., 2012). Dentre a série de vantagens que um catalisador heterogêneo proporciona, as nanopartículas podem ainda adicionar a alta área

superficial, o que aumenta o número de sítios ativos no catalisador, favorecendo o aumento da cinética de reação em diversos estudos.

Nanopartículas magnéticas são um tipo específico de partículas compostas por um centro magnético, de magnetita ou ligas de terras raras, uma camada de revestimento e uma funcionalização, quando aplicável. Sua capacidade de se concentrar ao redor de campos magnéticos induzidos mesmo após dispersão em meios reacionais vem atraindo o interesse de diversos pesquisadores no ramo químico e biomédico (VATTA et al., 2006).

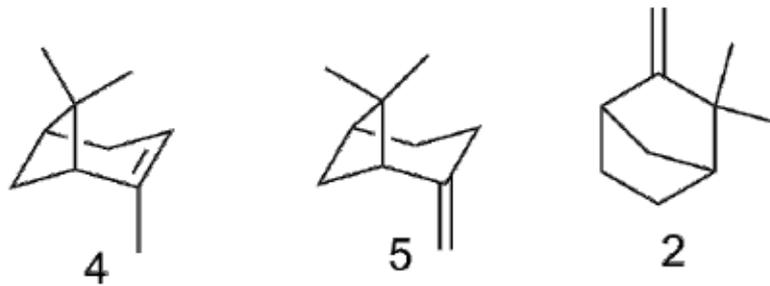
Usualmente, as nanopartículas podem ser preparadas por uma série de métodos, incluindo decomposição térmica, co-precipitação ou síntese “moldada” no interior de micelas. Usualmente trabalha-se com a primeira opção por proporcionar partículas com melhor monodispersividade e maior grau de cristalinidade (BEVERIDGE et al., 2011).

Dentre todos os metais que podem ser utilizados, usualmente utiliza-se o ferro, por ser biocompatível, reconhecido como seguro pelo FDA e possível de formar estruturas estáveis com uma série de metais como platina, cobalto e nióbio (BEVERIDGE et al., 2011).

3.7 ISOMERIZAÇÃO

A palavra “isômero” vem do vocabulário grego, onde “iso” significa igual e “meros” significa partes, a união destas palavras significa “partes iguais”. Neste contexto, define-se isômeros como substâncias cuja quantidade de matéria é a mesma, porém se diferenciam quanto às suas propriedades físico-químicas (JONES, 1998). Na Figura 10, pode-se observar três monoterpênicos que apesar de possuírem a mesma massa molecular, apresentam ligações e insaturações em posições diferentes.

Figura 10 - Exemplos de monoterpênos, isômeros estruturais



Fonte: o autor.

Define-se, portanto, qualquer tipo de reação de isomerização, um evento onde um composto tem a sua conformação reestruturada sem que haja diferença entre o peso molecular inicial e final.

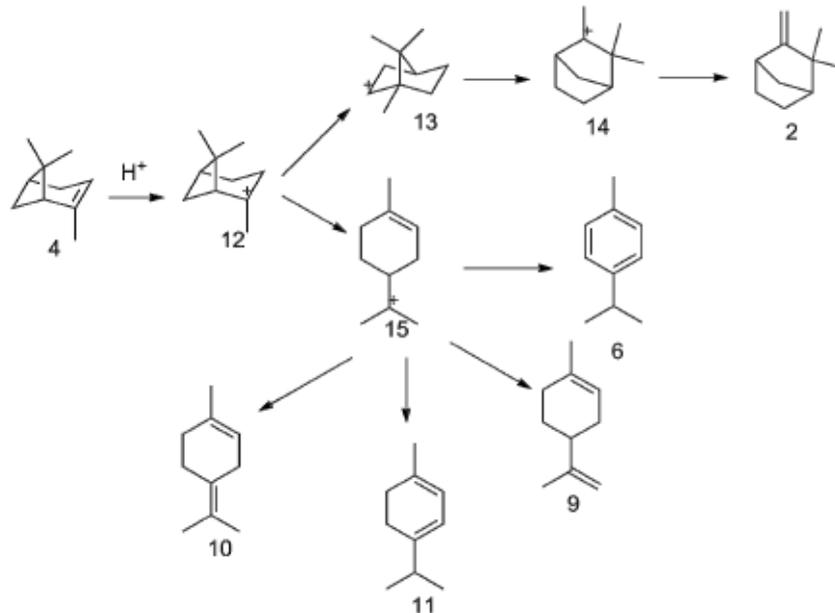
3.7.1 Isomerização do *alfa*-pineno

A reação se inicia com a desestabilização eletrônica da molécula em estudo, que segundo o processo convencional é realizada através de uma protonação, cujo íon H^+ é oriundo do ácido sulfúrico que é depositado em dióxido de Titânio IV (GSCHIDMEIER et al., 1998).

Como demonstrado na Figura 11, uma vez que a estrutura é protonada, um carbocátion é formado. A única hipótese aceitável como passo seguinte é a formação do íon pinanila (12), uma vez que a regra de Markovnikov deve ser respeitada e não existem componentes capazes de promover a regra oposta, ou seja, deve haver protonação de modo a gerar o carbocátion mais estável possível (SOLOMONS et al., 2000).

Devido ao caráter bicíclico da estrutura dos terpenos avaliados como reagentes, observa-se que as ligações entre o carbono quaternário e os carbonos terciários da estrutura têm certa fragilidade e tendem a se rearranjar em uma forma de maior estabilidade em condições propícias. A partir da formação do carbocátion precursor há uma infinidade de possíveis rotas sintéticas. Os dois íons mais comuns são o isobornila (13) e o *p*-mentenila (15), representando respectivamente, o íon precursor para a formação de isômeros bicíclicos e o precursor dos monocíclicos (FLORES-HOLGUÍN et al., 2012).

Figura 11 - Mecanismo de reação do *alfa*-pineno (4)



Fonte: o autor "adaptado de" Flores-Holguín et al., 2012, p.169.

Dentre as possíveis estruturas bicíclicas, pode-se observar o canfeno (2), oriundo da reestruturação do carbocátion isobornila (13) para canfílica (14), que é desprotonado de maneira a retomar a sua instauração e voltar a ser uma molécula neutra.

Dentre os monocíclicos existem várias outras opções oriundas da desprotonação do íon *p*-mentenila (15), como o limoneno (9) e o terpinoleno (10). Mecanismos de desidrogenação devido à exposição à alguns catalisadores e alta temperatura podem acarretar na formação de *p*-cimeno (6) além da formação de oligômeros randômicos (AGULIAR-ELGUÉZABAL et al., 2004).

3.8 PRODUÇÃO DE CANFENO A PARTIR DA TERESENTINA

O estudo de catalisadores capazes de promover a isomerização da terebentina é de grande interesse industrial (AGULIAR-ELGUÉZABAL et al., 2004; FINDIK; GUNDUZ, 1997; STOLLE, 2010). A necessidade de um grande tempo de reação, disponibilidade comercial de catalisador, baixa estabilidade do catalisador ou simplesmente, baixa conversão acompanhada de baixa seletividade são características observadas na maioria das publicações atuais.

Usualmente, as indústrias seguem a rota de produção do canfeno (2) a partir do uso de dióxido de titânio tratado com ácido sulfúrico, atingindo conversões de

aproximadamente 95% e seletividades para canfeno (2) de aproximadamente 60% em um reator à 160 °C e tempo de reação entre 1 e 2 horas, como relatado por Gschidmeier et al. (1998). Neste caso, os catalisadores precisam ser desenvolvidos *in situ* devido à ausência para venda ao mercado.

Outro modelo de reação que se destacou dentre as propostas de catálise heterogênea para a reação em discussão foi a utilização de ouro depositado em matriz de alumina (SIMAKOVA et al., 2011). Os pesquisadores apresentaram um dos melhores resultados em literatura com relação à formação de canfeno (2), com conversões próximas à 100% e seletividade de reação entre 70% e 80%.

O sistema empregado se baseia em um reator tubular alimentado por um fluxo de reagente e gás hidrogênio, determinado como o melhor para esta situação devido à sua capacidade de competir com outras partículas que aderem à superfície do catalisador, de maneira a reduzir a taxa de desativação do catalisador.

Apesar da medida preventiva, o catalisador apresenta alta fragilidade com relação à matéria prima utilizada, de forma a perder mais da metade de sua atividade em menos de duas horas operando com baixas concentrações de *alfa*-pineno (4).

Devido à deposição de matéria orgânica no catalisador, observa-se uma diminuição da área superficial do catalisador. Deste modo há uma menor disponibilidade de sítios ativos para que a reação ocorra. Por consequência, a cinética da reação é afetada, diminuindo a conversão de matéria prima e dependendo do grau de envenenamento do catalisador, inclusive modificando a seletividade da reação (SIMAKOVA et al., 2011).

Os pesquisadores chegam à um método de regeneração do catalisador e inclusive destacam a baixa histerese apresentada pelo mesmo, tendo este apresentado conversões e seletividades muito próximas entre os testes antes e depois de sua desativação e subsequente regeneração. Apesar da alta eficácia, o processo necessita de altas temperaturas de reação (200 °C) e trabalha com catalisadores de baixa estabilidade.

O trabalho realizado por Ponzi et al. (2003) e confirmado por Ponzi et al. (2004) mostra a importância do uso de catalisadores com base em heteropoliácidos. Pode-se encontrar catalisadores de óxido de silício, titânio e zircônio impregnados com ácido fosfotúngstico.

No trabalho dos autores citados verifica-se que o catalisador de sílica com

ácido fosfotúngstico é capaz de converter quase que a totalidade de *alfa*-pineno (4) à 80 °C em aproximadamente uma hora de reação.

A reação de isomerização de terpenos depende de três parâmetros reacionais: Uso de solventes, temperatura de operação e o uso de ácidos de Brønsted e Lewis.

Durante a reação, a formação de oligômeros pode ser observada devido às condições reacionais para a isomerização (AGUILAR-ELGUÉZABAL et al., 2004). Devido à tendência de formação de carbocátion estável dos terpenos, este pode desenvolver subseqüentes ligações com os demais terpenos devido à instauração dos compostos (NORSTRÖM, 2011).

Desta maneira, o uso de solventes pode ser estudado de maneira a diluir o reagente, o que certamente acarretaria em decréscimos da cinética de formação deste tipo de composto, como se explica por exemplo na teoria que é revisada na obra de Fogler (2014).

O grupo de Flores-Holguín et al. (2012) desenvolveu um estudo que serviu de base para estas discussões. No trabalho, os pesquisadores realizam um estudo computacional referente à variação da energia de Gibbs envolvida na formação dos carbocátions pinanila (12), isobornila (13) e *p*-mentenila (15) são avaliados em três condições diferentes: sob vácuo, hexano e tolueno.

Por fim, conclui-se dois pontos, o primeiro que a temperatura tem forte influência sobre a reação. Em realidade, os dois carbocátions têm a sua formação favorecida pela temperatura, porém a formação do cátion de *p*-mentenila (15) apresenta uma diferença muito mais perceptível quanto à variação de energia de Gibbs para a sua formação, o que leva a crer que em temperatura maior, a formação de compostos monocíclicos será mais observada, hipótese essa mais que confirmada em todos os trabalhos previamente comentados.

A segunda conclusão do trabalho é que a tendência de formação de cátions de isobornila (13) é fracamente influenciada pela presença dos solventes. Os solventes influenciam a formação e estabilização do carbocátion *p*-mentenila (15), sugerindo que não só a temperatura, mas os próprios solventes apolares influenciam a cinética de formação do cátion *p*-mentenila (15). Em outras palavras, a presença de solventes pode proporcionar mudanças em questão de seletividade de reação para a operação em estudo.

A reação de isomerização de terebentina não se resume à três carbocátions.

Como dito anteriormente, os três objetos de estudo são os precursores mais importantes, porém é importante que os passos seguintes à formação sejam igualmente avaliados visto que os dois últimos carbocátions podem gerar diversos produtos.

Em outras palavras, faz-se necessário o estudo com solventes apropriados a fim de se averiguar quais são os cátions que são melhores solvatados e estabilizados e como a natureza de diferentes solventes pode possivelmente modificar a seletividade final da reação.

O terceiro ponto a ser avaliado nas reações é a natureza do ácido a ser utilizado para catálise. No trabalho de Simakova et al. (2011) é explicada a dependência que a reação possui em relação à ácidos tanto de Brønsted quanto de Lewis.

A formação de componentes bicíclicos é fortemente influenciada pela presença de ácidos de Lewis. Apesar da explicação ser pouco elucidada, é um fato empiricamente observado e aceito que reações que possuem um agente que atue como ácido de Lewis apresenta melhores seletividades para canfeno (2).

3.9 ULTRASSOM

A síntese em ultrassom é uma técnica que vem crescendo desde 1980 quando os primeiros equipamentos de pequeno porte próprios para laboratório apareceram no mercado a um preço acessível. Hoje em dia as aplicações envolvendo o equipamento em reações químicas possuem um ramo próprio, a sonoquímica (CELLA, 2017).

O processo de ultrassom gira em torno da cavitação, um processo físico que envolve a criação, crescimento e colapso súbito (implosão) de cavidades gasosas formadas em um líquido irradiado. Este fenômeno tem sido muito utilizado para a otimização de uma série de tempos de reação na área da química (SUSLICK, 1990).

Basicamente, a irradiação de ondas de ultrassom promove movimentos de compressão e relaxamento do líquido, que resultam entre outros fatores na oscilação de densidade do líquido. Este evento gera a formação de microbolhas, que podem colapsar de maneira violenta de modo a atingir altos valores de temperatura e pressão, sendo esta a teoria de *hot spots*. A temperatura das bolhas pode atingir temperaturas até aproximadamente 5000 K (aproximadamente 4727 °C), porém

devido à alta taxa de transferência de energia, o meio reacional não atinge estas temperaturas, permitindo que as reações possam ser conduzidas sem um sistema de resfriamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se como catalisadores:

O carvão ácido, carvão "m" (carvão ativado proveniente de frutas cítricas), Amberlyst 70, Ludox HS40/Nb₂O₅, Si+HPA (sílica com ácido fosfotúngstico impregnado) e fosfato de nióbio V (Nb₃(PO₄)₅) foram cedidos pelo professor Dalmo Mandeli, da UFABC.

A resina da série CT275 com tratamento especial de ácido sulfúrico 64% (cat 1), Ludox AM com nitrato de zircônia, Ludox AM com oxalato de nióbio amoniacal e Ludox AM com ácido niobínico respectivamente, o MCM 41 foram cedidas pelo professor João Guilherme Poço, da FEI.

As nano partículas de magnetita (MAG), magnetita com superfície porosa nióbio depositado em 20% (MAGNb20), magnetita com superfície porosa nióbio depositado em 50% (MAGNb50) e sílica com magnetita (MAGSi) foram cedidas pelo professor Marcos Makoto, da FEI.

As resinas C175 e CT482 foram doadas pela empresa SOCER Brasil.

O Cloreto de nióbio V (NbCl₅), óxido de titânio IV (TiO₂), cloreto de paládio II (PdCl₂), zeólito com prata, ácido fosfotúngstico (HPW) e hexadecano foram comprados na empresa Sigma Aldrich. O óxido de nióbio V (Nb₂O₅), Cloreto de Níquel (NiCl₂), Cloreto de Ferro III (FeCl₃), carvão ativado, carbonato de sódio e acetato de etila foram comprados na empresa Dinâmica.

Os reagentes terebintina, *alfa*- e *beta*- pineno foram doados pela empresa SOCER Brasil.

Os padrões de *alfa*- e *beta*-pineno, *p*-cimeno, canfeno, limoneno, terpioleno e *alfa*-terpineno foram doados pela empresa SOCER Brasil..

Os solventes acetato de etila, hexano, tolueno, dioxano, tetrahidrofurano (THF) e dimetilsulfóxido (DMSO) foram comprados da empresa Dinâmica.

Os sais carbonato de sódio (Na₂CO₃) e cloreto de sódio (NaCl) foram comprados da empresa Dinâmica.

Utilizou-se água destilada, fornecida pelo próprio Centro de Laboratórios de Química da FEI.

4.1 PROCEDIMENTO PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADORES IMPREGNADOS

O óxido de nióbio, óxido de titânio e carvão ativado foram impregnados de acordo com o trabalho de Ponzi et al (2004).

Adicionou-se ao ácido fosfotúngstico (4 g) a quantidade necessária de uma solução etanol:água (1:1 em volume) para que houvesse dissolução completa do reagente, usualmente 5 mL.

Após completa diluição, adicionou-se 6 g de óxido de titânio, nióbio ou carvão ativado e se aqueceu a mistura até 100 °C sob agitação de um agitador magnético até completa evaporação da solução etanol:água. O catalisador foi calcinado por 4 horas à 300 °C.

4.2 PROCEDIMENTO PARA REAÇÃO EM BANHO DE ULTRASSOM

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 1 grama de terebentina (7,3 mmol) , 1 %m/m de hexadecano (0,05 mmol), neste caso utilizado como padrão interno, e 5 %m/m de catalisador. A reação foi desenvolvida por 1 hora em um banho de ultrassom de 135 Watts.

Em um tubo de ensaio adicionou-se 5 gotas do meio reacional, 1 mL de uma solução de carbonato de sódio a 10 %m/m e 2 mL de acetato de etila. Após a agitação do tubo de ensaio e posterior separação de fases, coletou-se a fase superior em um vial de 2 mL, para posterior análise em CG-MS.

Ao tubo de ensaio foram adicionados 2 mL de uma solução saturada de NaCl quando necessário para a quebra de emulsão.

4.3 PROCEDIMENTO PARA A REAÇÃO EM BANHO DE ÓLEO

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 1 grama de terebentina (7,3 mmol), 1 %m/m de hexadecano (0,05 mmol) e 5 %m/m de catalisador.

O balão foi acoplado à um sistema de refluxo refrigerado a água, submetido a agitação via agitador magnético, mantido sob uma atmosfera inerte de nitrogênio e aquecido em banho de óleo de silicone até 80 °C.

Alíquotas foram coletadas aproximadamente 13 horas após o início do experimento (*overnight*).

Em um tubo de ensaio adicionou-se 5 gotas do meio reacional, 1 mL de uma solução de carbonato de sódio a 10 %m/m e 2 mL de acetato de etila. Após a agitação do tubo de ensaio e posterior separação de fases, coletou-se a fase superior em um vial de 2 mL, para posterior análise em CG-MS.

Ao tubo de ensaio foram adicionados 2 mL de uma solução saturada de NaCl quando necessário para a quebra de emulsão.

4.4 PROCEDIMENTO PARA A REAÇÃO EM SONDA DE ULTRASSOM

Em um frasco de vidro, adicionou-se 2 gramas de terebentina (14,7 mmol), 1 %m/m de hexadecano, 2 ml de solvente (quando aplicável) e 5 %m/m de catalisador.

A sonda de ultrassom da marca QSONICA de 700 Watts foi programada para 20 minutos de trabalho em uma amplitude igual a 40 de forma que a cada 15 segundos de trabalho observar-se ia 10 segundos de pausa.

Em um tubo de ensaio adicionou-se 5 gotas do meio reacional, 1 mL de uma solução de carbonato de sódio a 10 %m/m e 2 mL de acetato de etila. Após a agitação do tubo de ensaio e posterior separação de fases, coletou-se a fase superior em um vial de 2 mL, para posterior análise em CG-MS.

Ao tubo de ensaio foram adicionados 2 mL de uma solução saturada de NaCl quando necessário para a quebra de emulsão.

4.5 PROCEDIMENTO PARA A ANÁLISE DE GC-MS

A análise para a caracterização dos compostos e determinação de conversões de reação foi realizada em um cromatógrafo GC-2010 plus acoplado a espectrometria de massas por impacto de elétrons Shimadzu equipado com um módulo de amostrador automático AOC-5000 plus.

Desenvolveu-se um método com modo de injeção Split à 250 °C com uma vazão de gás hélio de 0,83 mL/min em coluna, uma coluna Rtx-5MS 30m x 0,25 mm com 0,25 µm, da marca Restek é submetida à 50 °C por 5 minutos, seguida de um gradiente a uma taxa de 4 °C/min até que se atinja 150 °C com subsequente gradiente a uma taxa de 15 °C/min até que se atinja 240 °C onde a temperatura é mantida por 5 minutos, totalizando uma corrida analítica de 40 minutos.

4.6 ANÁLISE DE DADOS

Em primeiro lugar, foram analisados os padrões analíticos dos compostos estudados seguindo a metodologia descrita no item 4.5. Os padrões de *alfa*- (4) e *beta*-pineno (5), *p*-cimeno (6), canfeno (2), limoneno (9), terpinoleno (10) e *alfa*-terpineno (11).

Cada um dos picos de interesse foram não só avaliados quanto ao seu tempo de retenção como também de acordo com o seu *fingerprint* de fragmentos capturados pelo espectrômetro de massas, sendo devidamente avaliado segundo a biblioteca de comparativos da própria Shimadzu.

Cada um dos cromatogramas foi integrado de forma a calcular a conversão de matéria prima e a seletividade de reação.

A conversão segue o equação (1):

$$X = \frac{\left(\frac{A1}{PI1}\right) - \left(\frac{A2}{PI2}\right)}{\frac{A1}{PI1}} \quad (1)$$

Na equação (1), *A1* e *A2* são respectivamente a soma das porcentagens de áreas de *alfa*- (4) e *beta*- pineno (5) no tempo zero e no tempo de coleta da alíquota. De maneira similar, os termos *PI1* e *PI2* significam a porcentagem de área de padrão interno nos dois tempos de análise já citados.

A seletividade de reação é dada pela equação (2):

$$Sel_i = \frac{A_i}{100 - (Ar + PI)} \quad (2)$$

Na equação (2), *A_i* faz referência ao percentual em área que um produto apresenta (canfeno, *p*-cimeno, limoneno, terpinoleno, *alfa*-terpineno e oligômeros), *Ar* é a soma de porcentagem de área dos reagentes *alfa*- e *beta*-pineno e *PI* é a percentual de área de padrão interno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentados os resultados obtidos quanto à utilização de três técnicas de fornecimento de energia diferentes: banho de ultrassom, banho de óleo e sonda de ultrassom.

5.1 TESTES EM BANHO DE ULTRASSOM

As análises em banho de ultrassom foram realizadas com catalisadores a base de óxidos metálicos, resinas de troca iônica, sais inorgânicos, nanopartículas magnéticas e na ausência de catalisador.

Foi observada conversão nula ao se realizar ensaios isentos de catalisador. Durante o desenvolvimento do projeto, cogitou-se que a energia gerada pela própria aplicação de ultrassom seria o suficiente para a isomerização, visto que as moléculas usualmente tornam-se mais facilmente ionizáveis quando expostas a esse tipo de ambiente.

A combinação de uso de banho de ultrassom como fonte de energia e catalisadores com base em óxidos metálicos (por exemplo, óxido de nióbio e MCM 41) não apresentaram êxito apesar do caráter de ácido de Lewis que estes catalisadores apresentam.

Os sais metálicos inorgânicos como cloreto de níquel e cloreto de paládio são testados pelos mesmos motivos. Notou-se mais uma vez a ausência de atividade destes catalisadores frente ao sistema de banho de ultrassom, com excessão do cloreto de nióbio.

Durante uso de cloreto de nióbio, um pequeno sinal foi detectado na análise de massas deste ensaio. Após análises, é constatado que 30% da soma de *alfa*- (4) e *beta*-pineno (5) foi consumida de modo a gerar um único produto. Após a comparação do espectro de massas do produto desconhecido com a biblioteca de dados da Shimadzu, sugere-se a formação de cloreto de isobornila (16).

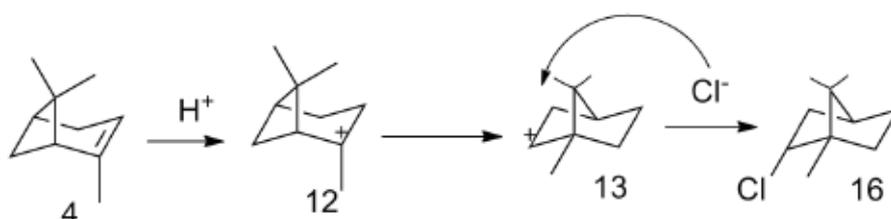
Apesar das baixas conversões, o cloreto de isobornila (16) faz parte da compreensão dos mecanismos no qual a isomerização dos terpenos ocorre.

Caso algum dos pinenos viesse a reagir com um haleto por qualquer um dos mecanismos usualmente conhecidos (nucleófilo ou radical, por exemplo) o haleto de alquila resultante deveria ser uma substância relacionada à estrutura bicíclica de pinanila (12).

O fato dos fragmentos do composto avaliado terem sido interpretados pelo software do banco de dados do equipamento de modo a sugerir uma equivalência molecular próxima à 100% de certeza para a molécula previamente citada, indica que o pineno (4) foi de fato protonado, mas que além disso sofreu uma isomerização que não se completou devido à forte instabilidade do cloreto de nióbio V.

Sugere-se que o catalisador liberou íons de cloreto que em primeiro lugar prontamente capturaram íons H^+ de moléculas de água (formando moléculas de ácido clorídrico) proveniente da umidade do ar, na interface entre meio reacional e a sua vizinhança ou capturados durante a pesagem do material que é fortemente higroscópico, e subseqüentemente foram os responsáveis por atacar o carbocátion de isobornila (13), que prontamente recebeu o ânion para a formação da estrutura observada, como apresenta a Figura 12.

Figura 12 - Mecanismo proposto para a halogenação do íon isobornila (13)



Fonte: o autor.

Pouco se observou dos demais prováveis haletos de alquila possíveis, o que pode ser explicado pelo trabalho de Flores-Holguín (2012). A variação de energia de Gibbs observada para a formação do íon isobornila (13) é fortemente negativa, levando a crer que uma vez formado o íon pinanila (12), este rapidamente se rearranja para um estado preferencial nestas condições, que em sua maioria foi o arranjo bicíclico.

Em resumo, o cloreto de isobornila (16) é um indicativo de dois pontos a serem discutidos futuramente. O primeiro, que este se torna mais um ponto de argumentação com relação ao mecanismo proposto para a síntese de compostos bicíclicos, onde necessariamente o íon pinanila (12) e isobornila (13) são formados.

O segundo ponto é que dentre os óxidos e cloretos metálicos testados, o único que apresentou resultados foi o cloreto de nióbio V com uma pequena quantidade de ácido clorídrico formado *in situ*.

O ensaio com cloreto de Nióbio foi o primeiro que desencadeou o interesse com relação às possíveis utilizações de nióbio como catalisador nas reações, devido ao seu caráter de ácido de Lewis amplamente reconhecido e atividade, mesmo que em uma situação desfavorecida.

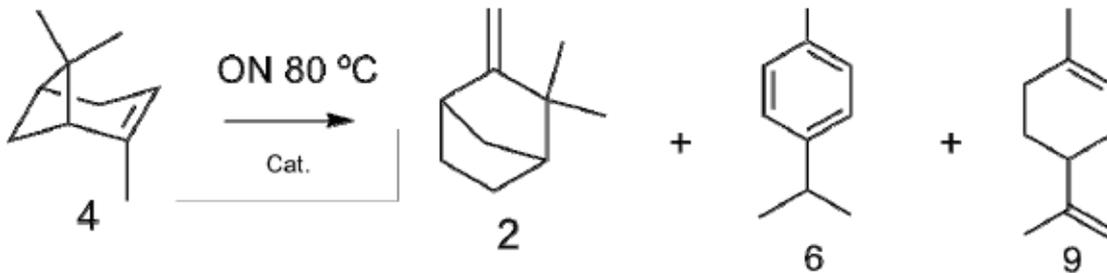
É importante ressaltar que apesar do resultado promissor, o cloreto de nióbio V não foi mais testado. Devido à sua forte instabilidade, o composto libera ácido clorídrico como produto de reação com a umidade do ar mesmo quando pesado (BAYOT; DEVILLERS, 2006). A perda de matéria prima devido à formação de terpenoides halogenados e dificuldade de recuperação de catalisador heterogêneo que ao final da reação usualmente já tem uma fração totalmente desativada também foi considerada, neste caso seria necessária a reação de regeneração do catalisador ou alimentação contínua de catalisador ao sistema, o que traria inviabilidade econômica ao processo.

Um segundo ensaio que se destacou durante o estudo de catalisadores em banho de ultrassom foi a utilização de cloreto de ferro III, cujo resultado foi a conversão de traços de produtos não identificados de caráter polimérico. Apesar do resultado mais qualitativo que quantitativo, esta foi particularmente interessante devido à observação da formação de um vapor de odor forte e aquecimento de meio reacional imediatamente após a adição do sal à mistura, indicando possível formação de um gás, no qual acredita-se ser HCl. Ao final de duas horas, as análises de GC determinaram um fraco ruído não percebido nas injeções anteriores no final da corrida cromatográfica, o que sugere a formação de uma quantidade insignificante porém existente de moléculas maiores oriundas da polimerização dos reagentes de natureza bicíclica.

5.2 TESTES DA REAÇÃO CONDUZIDA EM BANHO DE ÓLEO

De modo a avaliar o desempenho dos catalisadores heterogêneos em alta temperatura, bem como a eficácia de catalisadores a base de nióbio, decidiu-se que uma investigação mais específica com relação às reações em alta temperatura deveria ser conduzida, de acordo com a figura 13.

Figura 13 - Reação de isomerização de terebentina sob 80 °C, *overnight*, na presença de catalisador



Fonte: o autor

Faz-se necessária a observação de alguns pontos críticos sobre este método com relação à estrutura do meio reacional, bem como a importância de cada um dos detalhes à ele relacionados. De maneira a evitar a possível interação indesejada entre os terpenos e o oxigênio ou água presente no ar, durante a montagem do aparato para a reação flambou-se a vidraria e inertizou-se o meio reacional com gás nitrogênio.

A temperatura foi mantida à 80 °C de maneira a tentar maximizar a produção de compostos bicíclicos. O tempo de reação foi prolongado em um primeiro momento, de modo a observar com maior clareza a possível atividade de todos os catalisadores.

Aparentemente, os catalisadores heterogêneos utilizados devem passar por um período de aquecimento de modo a “quebrar a inércia” em que estão submetidos, atingindo a energia de ativação necessária para que as reações possam ser iniciadas.

A maioria dos catalisadores testados foram óxidos, sais metálicos ou até mesmo nanopartículas de magnetita com superfície recoberta em nióbio. As três classes de substância foram escolhidas com base em trabalhos prévios (AGUILAR-ELGUÉZABAL et al., 2004; GSCHIDMEIER et al., 1998; SIMAKOVA et al., 2011) onde se observava grande desempenho destes tipos de catalisadores, que devido à presença de metais de transição ou de alumínio apresentariam forte caráter de ácido de Lewis, agente necessário para o favorecimento da formação de produtos de natureza bicíclica.

A nanopartícula de magnetita com nióbio não apresentou o resultado esperado em um primeiro momento. O que foi percebido até então é que apesar da

seletividade da reação ser fortemente dependente do ácido de Lewis que em reação é utilizado, a reação não é iniciada a menos que se utilize um ácido de Brønsted.

O mecanismo de reação expressa a necessidade de utilização de um agente capaz de doar um próton, cujo propósito seria dar início à reação de isomerização, como já discutido. Desta forma, cria-se a hipótese de que os óxidos utilizados, como as a nanopartícula de magnetita com 20% de nióbio ou o zeólito com prata, não podem ser utilizados como catalisadores isolados por não serem capazes de desempenhar o papel de ácido de Brønsted no meio reacional.

De maneira semelhante aos grupos de Simakova et al. (2011) e Ponzi et al. (2004), decidiu-se acidificar uma matriz já existente de óxidos com um ácido conhecido. Dentre as três opções já documentadas de ácidos (ácido cloroáurico, sulfúrico e fosfotúngstico) a serem impregnados em uma matriz composta por óxidos metálicos, decidiu-se a aplicação do ácido fosfotúngstico. Após o estudo dos artigos científicos, sugere-se que o composto é facilmente recuperável e pode apresentar resistência ao envenenamento exercido pela própria terebentina. O nióbio foi o primeiro óxido metálico a ser estudado como matriz para a impregnação com ácido fosfotúngstico.

A tabela 1 expressa os primeiros resultados obtidos no banho de óleo. A entrada 1 da tabela 1 demonstra que o catalisador preparado a partir da impregnação de ácido fosfotúngstico em óxido de nióbio apresenta 100% de conversão em uma reação *overnight* à 80 °C.

Apesar do longo tempo de reação, observou-se a conversão da totalidade de terebentina, resultado dificilmente observado em literatura. De maneira interessante, o sólido aparentemente não sofreu envenenamento pelo reagente e pôde dar prosseguimento à reação até que se atingisse a totalidade da conversão. Apesar do resultado de conversão de 100%, é notório que a maior parte da matéria prima é convertida para produtos de caráter polimérico, cuja seletividade é inserida no termo “outros”.

O termo “outros” é discutido individualmente quando pertinente porém definido como uma mistura de monoterpenos cujo valor agregado é menor (terpinenos e limoneno (9), por exemplo) e uma mistura de compostos definida como “materiais poliméricos”. Os materiais poliméricos são compostos por produtos da condensação de moléculas de terpenos.

Neste momento, uma reação com este catalisador nestas condições, apesar da alta conversão, pode ser otimizada, visto que observa-se uma quantidade baixa de canfeno (2) em relação aos outros produtos formados, como os oligômeros de terpenos.

As resinas de troca catiônica são estudadas sob a mesma condição térmica. Diferentemente do ensaio em banho de ultrassom, a resina ácida CT275 com tratamento extra com ácido sulfúrico (cat 1) passa a apresentar conversões de 100%, como aponta a entrada 2 da tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da reação desenvolvida em banho de óleo

entrada	catalisador	Conversão (%)	Sel (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. outros (%)
1	Nb ₂ O ₅ + HPW (70%) (calcinado)	100	12,5	5,4	82,1
2	cat 1	100	13	11	76
3	PdCl ₂	0	0	0	0
4	Zeólito + Ag	0	0	0	0
5	MAGNb20	0	0	0	0

Fonte: o autor.

Nota: Ensaio foram realizados com 1 g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 80°C em overnight de 13 horas.

A resina de troca iônica modificada também se mostrou capaz de consumir todo o reagente de modo a produzir uma série de terpenos. Esta classe de composto apresenta um caráter unicamente de Brønsted e o fato do seu tratamento ser com mais ácido sulfúrico somente o torna um ácido de Brønsted mais potente.

Durante o uso do catalisador, observou-se a presença de algumas esferas descoloridas após alguns dias da sua utilização. Originalmente, esferas de Amberlyst ou de resinas CT possuem uma coloração que tende ao claro (alaranjado ou com tendência ao marrom) em contraste total à cor preta da resina modificada.

Apesar do forte interesse com relação ao catalisador, percebeu-se que com o correr dos dias a coloração escura do catalisador foi se perdendo cada vez mais, comprovando o ponto elaborado acima. Esta observação somada à perda de reprodutibilidade dos resultados obtidos durante subsequentes testes dias depois da realização do primeiro ensaio, levaram à hipótese de desativação da resina com

excesso de ácido sulfúrico que, segundo o que se observou, necessita de condições especiais de armazenamento.

Por esse motivo, decidiu-se testar resinas da série CT sem modificações, uma vez que este tipo de material dificilmente seria reutilizável e sua estocagem seria difícil e pouco aplicável em uma situação em larga escala.

Como Pode ser observado segundo as entradas 3, 4 e 5 da tabela 1, não houve êxito com testes envolvendo óxidos ou sais puros.

Outros catalisadores da Purolite da série CT sem tratamento extra foram testados e os resultados obtidos estão na tabela 2: a CT175 (ensaio 1 da tabela 2) e CT482 (ensaio 2 da tabela 2) apresentaram conversões levemente menores de 80% e 85,6% de conversão após a condição de overnight porém seletividades muito próximas e maiores que o catalisador de mesma natureza previamente discutido. Ambos os catalisadores apresentam seletividade próxima, porém a resina CT482 se destacou.

Tabela 2 - Resultados da reação desenvolvida em banho de óleo

entrada	catalisador	Conv. (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. outros (%)
1	CT175	80	33	18,6	48,4
2	CT482	85,6	35,2	14,3	49,5

Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 1 g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 80°C em overnight de 13 horas.

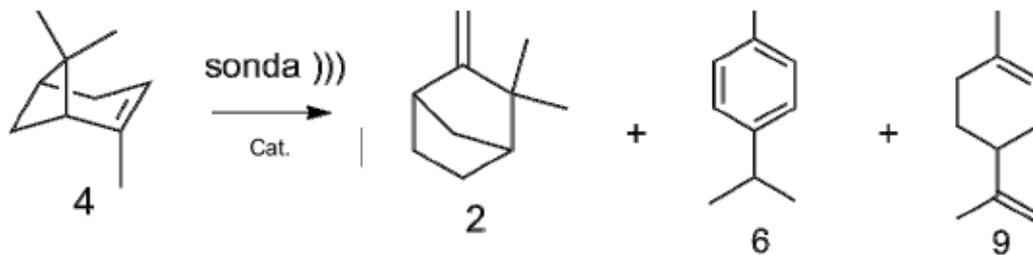
A resina CT482 é desenvolvida especificamente para trabalhos em alta temperatura, suportando até 190 °C. Muito provavelmente esta é a característica que predomina sobre todas as outras inclusive a quantidade de sítios ativos entre os dois catalisadores. Sugere-se que a exposição à altas temperaturas da resina CT175 pode ter colapsado sua matriz e portanto, acarretando na perda de atividade do catalisador, o que não a favoreceu em uma primeira reação e muito provavelmente significaria baixa reprodutibilidade em subseqüentes reações.

A resina CT482, apesar da menor conversão em relação à resina CT275 com tratamento extra de ácido sulfúrico, se torna o principal catalisador para a técnica de reações em banho de óleo à altas temperaturas.

5.3 TESTES DA REAÇÃO EM SONDA DE ULTRASSOM

Os resultados das reações conduzidas em sonda de ultrassom podem ser discutidos em várias partes, sendo previstos como o apresentado pela figura 14, e tratados inicialmente a partir da tabela 3.

Figura 14 - Reação de isomerização de terebentina em sonda de ultrassom



Fonte: o autor.

Uma das hipóteses com relação à isomerização de terebentina era a utilização do equipamento em ausência de catalisador. Em tese, a energia fornecida pelo equipamento muitas vezes é o suficiente para promover a polarização da molécula, o que seria suficiente para a movimentação de um par de elétrons e um subsequente rearranjo. Como pode ser observado, a ausência de agente protonante mais uma vez impediu que o mecanismo se consolidasse (Entrada 1, Tabela 3).

Baseados no trabalho de Ponzi et al. (2004) testou-se o catalisador de sílica e heteropoliácidos, sendo esta a melhor composição para tal procedimento. Após o teste com dois tipos diferentes de sílica fornecidas, observou-se a baixa atividade para os catalisadores por meio de métodos sonoquímicos. Entende-se que a atividade da sílica está diretamente relacionada a temperatura e neste caso, a energia cedida pela sonda de ultrassom não foi o suficiente para ativar o catalisador (Entrada 2, Tabela 3).

As nanopartículas de magnetita com revestimento de nióbio são novamente testadas, confirmando as observações obtidas durante as o estudo de reações em banho de óleo (Entrada 3, Tabela 3).

Tabela 3 - Testes iniciais em sonda à amplitude 40

entrada	catalisador	Conversão (%)	Sel (2) (%)	Sel (6) (%)	Sel Polim. (%)	Sel outros (%)
1	-	0	0	0	0	0
2	Silica + HPW	0	0	0	0	0
3	MAGNb20	0	0	0	0	0
4	CT482 ^a	0	0	0	0	0
5	Nb ₂ O ₅ + HPW (70%)	0	0	0	0	0
6	Nb ₂ O ₅ + HPW (70%) (calcinado)	100	8,7	13,6	56	21,7
7	HPW	100	5	8,9	46	40,1

Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 2 g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 20 min. ^a teste realizado em 10 minutos.

Assim como a sílica, as resinas ácidas da série CT se provaram catalisadores igualmente dependentes do fornecimento de energia térmica à reação. Neste caso, o melhor catalisador da batelada de reações em banho de óleo foi testada (entrada 4 da tabela 6) e após 10 minutos de reação não pôde-se observar absolutamente nenhum sinal de produtos, fazendo com que seus testes fossem descontinuados.

De maneira interessante, o catalisador de nióbio impregnado com ácido fosfotúngstico (70%) também não apresentou reação em um primeiro momento (entrada 5 da tabela 3). Sugere-se que a umidade do ar é responsável pelo envenenamento do catalisador.

Após a calcinação seguindo os mesmos parâmetros descritos no procedimento de Ponzi et al. (2004), observou-se atividade no catalisador, que foi capaz de consumir todo o reagente em 20 minutos de trabalho da sonda (entrada 6 da tabela 3). Como previamente observado, o catalisador apresentou alta porcentagem de compostos poliméricos e baixas concentrações dos demais componentes.

De maneira a testar a real atividade do catalisador misto entre dois componentes, decidiu-se testar o ácido fosfotúngstico na ausência de um suporte de óxidos, uma vez que como já havia sido discutido anteriormente, pouco havia sido obtido a partir do emprego dos óxidos em ausência de sítios ativos de ácido de Brønsted (entrada 7 da tabela 6).

A reação apresentou pequenas informações que se somaram à interpretação deste cenário. A aplicação do ácido sem o óxido de nióbio favoreceu mais ainda a predominância de agentes monocíclicos, sugerindo que a seletividade para terpenos bicíclicos pode ser o produto direto da sinergia entre o ácido e sítios ativos no óxido de nióbio em questão.

A sinergia entre as nanopartículas de magnetita com revestimento de nióbio e o ácido fosfotúngstico é estudada. Os catalisadores são adicionados separadamente devido à dificuldade da fixação do ácido à matriz de magnetita e nióbio.

Um dos fatores mais curiosos a serem observados é a diferença de seletividade entre o tempo 10 e o tempo 20 (entradas 1 e 2 da tabela 4). Duas grandes hipóteses podem ser desenvolvidas.

Sugere-se que esta diferença esteja diretamente ligada às reações secundárias que ocorrem ao longo da reação. A polimerização de terpenos monocíclicos e o rearranjo de possíveis espécies bicíclicas em quantidade menor, que após a exposição prolongada à fonte de energia foram novamente ionizados e rearranjados para a estrutura do canfeno (2) pode ser discutida como possível fonte de deslocamentos de seletividade.

O catalisador à base de carvão ativado não apresentou atividade catalítica alguma, uma hipótese para a falta de atividade pode ser a desestruturação da conformação de Keggin, comprometendo a correta atuação do composto quanto à doação de prótons (entrada 3 da tabela 4).

Tabela 4 - Testes iniciais em sonda à amplitude 40

entrada	catalisador	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)	Sel. outros (%)
1	MAGNb20 + HPW ^a	100	10,8	11,7	41	36,5
2	MAGNb20 + HPW	100	13	15,6	46	25,4
3	Carvão ativado+ HPW (40%)	0	0	0	0	0
4	Nb ₂ O ₅ + HPW (40%)	100	4,8	13	71	11,2
5	TiO ₂ + HPW (40%)	100	3,7	12,6	75	8,7
6	MAGSi + HPW	0	0	0	0	0

Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 2 g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 20 min. ^a teste realizado em 10 minutos.

De modo a estudar a impregnação de outras matrizes heterogêneas com ácido fosfotúngstico, decidiu-se impregnar outras matrizes com o ácido à 40%, ao invés de 70% de modo a reduzir a composição de ácido de Brønsted no sistema. Pouco se observou sobre as atividades catalíticas dos agentes, apesar das conversões extremamente altas dos compostos poliméricos para as aplicações envolvendo óxidos metálicos (Entradas 4-6, Tabela 4).

O óxido de titânio foi um dos catalisadores menos favoráveis para a observação de monoterpenos e conseqüentemente, foi o melhor resultado deste trabalho para a formação de compostos poliméricos (entrada 5 da tabela 4).

Devido à questão da formação exagerada de polímeros de terpenos, foi decidido que um método envolvendo solventes orgânicos seria elaborado, como demonstra a tabela 5. Os solventes em estudo naturalmente devem ter um ponto de ebulição alto o suficiente para evitar o descontrole do meio reacional, sendo neste trabalho sugerida a utilização de solventes cujo ponto de ebulição fosse maior que 60 °C. O caráter volátil de alguns solventes pode ser capaz de promover um aumento de pressão nos *hot spots* forte o suficiente para gerar rachaduras no recipiente de vidro e até mesmo quebra-lo completamente.

É importante notar que todos os solventes utilizados são de polaridade baixa, polares apróticos e ponto de ebulição alto. As primeiras duas características se

fazem necessárias por questões relacionadas a solubilização. O solvente empregado deve ter a capacidade de solubilizar os terpenos, que possuem caráter igualmente. Como um adendo, o catalisador utilizado é um ácido que naturalmente é solúvel em solventes de natureza polar prótica como etanol ou água, evita-se a utilização deste tipo de solvente para a reação de modo a evitar a lixiviação do ácido impregnado no óxido em estudo.

Tabela 5 - Análises em sonda de ultrassom com amplitude 40

entrada	catalisador	solvente	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)	Sel. Outros (%)
1	Nb ₂ O ₅ + HPW (70%) (calcinado)	2ml hexano	76	26,1	10	12	51,9
2	Nb ₂ O ₅ + HPW (70%) (calcinado)	2ml THF	100	8,3	5,7	21	65
3	MAGNb20 + HPW	2ml dioxano	100	6,7	7,4	43	42,9
4	MAGNb20 + HPW	2ml DMSO	0	0	0	0	0

Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 2 g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 20 min.

O primeiro ponto a ser levantado é a constatação com relação ao trabalho de Flores-Holguín et al. (2012). É evidente que os solventes altamente apolares como o hexano favorecem a produção de terpenos monocíclicos e seus derivados, bem como a do canfeno (2), como pode ser contemplado na entrada 1 da tabela 5.

O efeito de diluição desejado dos solventes é igualmente observado. Neste caso a quantidade de materiais poliméricos é reduzida, permitindo a maior concentração de monoterpenos. Infelizmente, a presença de hexano de alguma maneira diminui a atividade do catalisador, provavelmente devido à dificuldade de ionização devido ao meio fortemente apolar e, portanto, não se atinge a conversão completa.

Com exceção do DMSO que não foi capaz de diluir a amostra completamente (entrada 4 da tabela 5), descobriu-se que cada um dos solventes trabalhados apresenta uma seletividade diferente. Sendo assim, tanto THF quanto dioxano

(entradas 2 e 3 da tabela 5, respectivamente) não apresentam altas seletividades para a formação de canfeno (2) ou *p*-cimeno (6), porém apresentam maiores seletividades para outros monoterpenos monocíclicos, como apresenta a tabela 6.

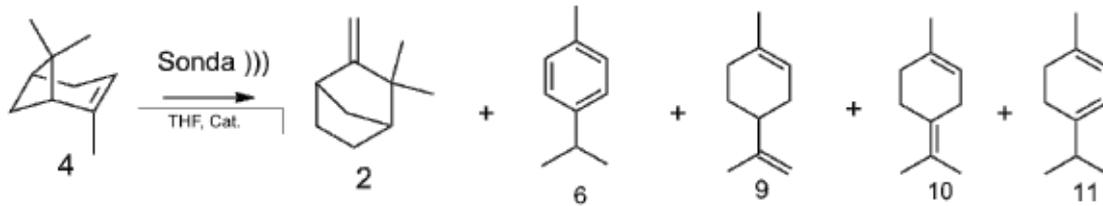
Tabela 6 - Comparativo de seletividade de reação em meios reacionais apresentando solventes polares apróticos

composto	Sistema diluído em THF	Sistema diluído em Dioxano
2	8,3%	6%
6	5,6%	7%
9	12%	4%
11	16,3%	17,8%
10	18%	6%
Poliméricos	21%	43%
Outras substâncias relacionadas não identificadas	18,8%	16,2%

Fonte: o autor.

Impressionantemente, os solventes orgânicos polares apróticos apresentaram seletividades complementares. Como pode ser observado na tabela 6, ambos os solventes apróticos, nunca antes testados na literatura, apresentaram forte seletividade para a produção dos isômeros de terpinenos (como demonstrado na figura 15), sendo os mais importantes, os isômeros *alfa* e *delta* (10 e 11). Apesar do foco do trabalho não ser devidamente a síntese de terpinenos, a alta seletividades frente a este grupo é algo interessante, uma vez que até o presente momento, não se observou a demonstração empírica da modulação da seletividade utilizando apenas de diferenças de solventes empregados.

Figura 15 - Sistema reacional para reação de isomerização, com diluição de THF



Fonte: o autor.

De maneira a sanar todas as dúvidas referentes a atividades catalíticas entre a matriz de óxidos e o ácido fosfotúngstico, decide-se utilizar nanopartículas de magnetita em conjunto com o ácido fosfotúngstico, sendo os resultados apresentados na tabela 7. As reações em ultrassom com o catalisador de nanopartículas de magnetita e ácido se provaram menos eficientes que os ensaios onde se emprega o nióbio, desta maneira sugere-se que o nióbio de fato possui alta sinergia com o ácido em questão e esta combinação é a responsável pela seletividade desejada.

A magnetita juntamente ao óxido de titânio podem inclusive ser considerados os dois catalisadores mais favoráveis à reações de polimerização dentre todos os testados. Seguindo as teorias de Ponzi et al. (2004) pode-se sugerir que o catalisador à base de óxido de ferro puro é capaz de gerar algumas modificações prejudiciais à estrutura de Keggin do ácido fosfotúngstico.

Tabela 7 - Ensaio em sonda de ultrassom

entrada	catalisador	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)	Sel. outros (%)
1	MAG + HPW	61	7	15	34	44
2	MAG (calcinação) + HPW	100	10,8	11,3	50	27,9
3	MAG (calcinação) + HPW ^{αβ}	100	2	14	73	11
4	Recuperação da entrada 3 tabela 7 ^α	100	8	12,7	71	8,3

Fonte: o autor.

Nota: Ensaio foram realizados com 2g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 20 min. ^α teste realizado em amplitude igual a 20. ^β teste realizado em 10 minutos.

Esta batelada de testes também foi capaz de comprovar a resistência deste tipo de catalisador à efeitos de envenenamento, previamente descritos em outros trabalhos. Após a reação de 10 minutos com conversão de 100%, o meio reacional foi vertido e realimentado com mais matéria prima, que após sonicação de 20 minutos apresentou rendimentos e seletividades relativamente próximos à entrada 2 da tabela 7 quanto aos produtos de maior interesse, canfeno (2) e *p*-cimeno (6), como apresentado na entrada 4 da tabela 7.

De modo a atingir um ponto ótimo no estudo, uma nova batelada foi desenvolvida de maneira a obter o melhor catalisador e a melhor condição de reação. Sendo assim, estuda-se o desempenho de nanopartículas carregadas com nióbio com adição de HPW e diluição de 2 ml de hexano, apresentados na tabela 8.

Com resultados motivadores, observa-se o desenvolvimento de processos de seletividade sempre altamente interessantes para o canfeno (2) e especialmente interessantes para o *p*-cimeno (6).

De maneira interessante, comprova-se que ao contrário do que a maioria dos artigos define, o catalisador não é desativado pelo *alfa*-pineno (4) e nem por nenhum outro terpeno, uma vez que após uma drenagem simples de meio reacional e realimentação de matéria prima rende resultados reprodutíveis.

Outro dado importante a ser descrito é referente à formação de oligômeros. No caso da MAGNb50 (entrada 1 e 2 da tabela 8) os oligômeros se apresentam em pequena quantidade e MAGNb20 (entradas 4 e 5 da tabela 8) uma seletividade de oligômeros é dobrada. Pode-se dizer que o hexano atingiu o objetivo proposto de reduzir a quantidade de oligômeros, favorecendo o aparecimento de outros terpenos em grande quantidade, igualmente importantes, como o limoneno (9) cuja seletividade contribui como a grande parte do valor estimado em "outros" (entrada 1 da tabela 8).

Tabela 8 - Ensaios de MAGNb + HPW em hexano

entrada	catalisador	solvente	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)	Sel. Outros (%)
1	MAGNb50 +HPW	2ml hexano	27,3	18,6	19	24	38,4
2	Recuperação da entrada 1 da tabela 8	2ml hexano	36,7	19,5	18	27	35,5
3	Recuperação da entrada 2 da tabela 8 + 0,1g HPW	2ml hexano	100	10	5	76	9
4	MAGNb20 + HPW	2ml hexano	0	0	0	0	0
5	Recuperação da entrada 4 da tabela 8	2ml hexano	46	21	11	31	37
6	Recuperação da entrada 5 da tabela 8+ 0,1g HPW	2ml hexano	85	18	5	46	31

Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 2g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 20 min.

A formação de oligômeros passa a ser entendida dentro do contexto da catálise via MAGNb como um reflexo direto da quantidade de ácido (como descrito pelas entradas 3 e 6 da tabela 8) e inversamente proporcional à quantidade de nióbio no sistema, uma vez que o catalisador MAGNb50 representou a menor seletividade deste tipo de classe de subproduto.

Os ensaios foram levados à larga escala, de maneira a evitar a turbulência devido ao fornecimento de energia durante o melhorando a transferência de energia ao meio reacional. Desta maneira, avalia-se o aumento da eficiência do processo, o comportamento dos reagentes e catalisadores e por consequência, conversão e seletividade observados em reação.

Como pode ser observado na tabela 9, as entradas 1 e 2 expressam a dependência das cinéticas de reação em relação ao ácido de Brønsted. O uso da

alta quantidade de HPW juntamente da matriz de óxido de nióbio apresenta resultados muito parecidos com a escala reduzida, com altas conversões e seletividade reduzida com relação aos monoterpenos.

Tabela 9 - Ensaios em escala expandida em sonda de ultrassom

entrada	catalisador	Quantidade de catalisador (%m/m)	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)
1	Nb ₂ O ₅ + HPW (40%) (calcinado)	5	100	14	7	79
2	Nb ₂ O ₅ + HPW (50%) (calcinado)	5	100	4	7	89
3	Nb ₂ O ₅ + HPW (40%) (calcinado)	1	traços	N/A	N/A	N/A

Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 10 g de reagente e 5 %m/m de catalisador, 20 min.

Pode-se observar a dependência da concentração de HPW frente a mistura, a alta concentração de ácido fosfotúngstico é capaz de favorecer os mecanismos relacionados à produção dos compostos de natureza polimérica.

Testou-se uma menor quantidade da mistura de óxido de modo à reduzir a cinética de formação dos produtos poliméricos. Neste caso, observa-se baixa conversão e seletividade (entrada 3 tabela 9)

Testou-se a utilização das nanopartículas de magnetita com 50% de nióbio em escala aumentada, expondo as nanopartículas a diferentes condições sendo a principal, o aumento do tempo de descanso de sonda de 10 para 20 segundos, como apresenta a tabela 10.

Como esperado, os resultados obtidos neste ensaio foram altamente interessantes apresentando baixa formação de produtos de natureza polimérica e altas conversões relacionadas ao limoneno (9), por volta de metade da seletividade de “outros” na entrada 1 da tabela 10.

De maneira interessante, a entrada 2 da tabela 10 apresentou uma conversão próxima a 100% de conversão com seletividade de canfeno (2) próxima a 20% ao se dobrar o tempo de reação, tendo como observação o leve aumento de agentes poliméricos em relação à entrada 1 da tabela 10 e observação de outros terpenos monocíclicos não encontrados anteriormente, como terpinenos.

Tabela 10 - Ensaio em escala expandida em sonda de ultrassom

entrada	catalisador	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)	Sel. Outros (%)
1	MAGNb50 +HPW	46	26	10	29	35
2	Recuperação da entrada 1 tabela 10 ^a	100	19	5	35	76
3	MAGNb50 + ác fosfórico	0	0	0	0	0
4	Recuperação da entrada 2 tabela 10 ^b	0	0	0	0	0
5	MAGNb50 +HPW ^y	0	0	0	0	0

Fonte: o autor.

Nota: Ensaio foram realizados com 5 g de reagente, 5 mL de hexano e 5 %m/m de catalisador, 20 min. ^a teste realizado em 40 min ^b teste realizado em banho de gelo ^y teste realizado em troca de calor com água.

De modo a provar atividade de outros ácidos testou-se a adição de ácido fosfórico ao catalisador MAGNb50 (entrada 3 da tabela 10). Com conversão nula, entende-se que a água presente no ácido adicionado foi a responsável pela desativação do catalisador, que se aglomerou em pequenas incrustações no fundo da do meio reacional.

Uma das hipóteses geradas também foi a operação da sonda de ultrassom com o auxílio de um banho de gelo ou troca de calor com água (entradas 4 e 5 da tabela 10). Em teoria, os *hot spots* ainda seriam gerados, porém com uma troca de calor mais eficiente de forma a evitar que a energia de ativação para possíveis

polimerizações fosse atingida. Infelizmente, um banho de gelo resfria o meio reacional de forma a impedir até mesmo a reação de isomerização.

De maneira a estudar separadamente os dois terpenos, resume-se uma das primeiras observações ao se iniciar o estudo. A velocidade de reação do *beta*-pineno (5) é bem maior que a cinética do *alfa*-pineno (4), como demonstram as entradas 1 e 2 da tabela 11.

Tabela 11 - Ensaio em escala expandida em sonda de ultrassom

entrada	catalisador	reagente	conversão	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Polim. (%)	Sel. Outros (%)
1	MAGNb50 +HPW	5g de <i>beta</i> -pineno	84	33	0	30	37
2	MAGNb50 +HPW	5g de <i>alfa</i> -pineno	31	52	0	0	48
3	MAGNb50 +HPW ^a	5g de <i>alfa</i> -pineno	51	33	5	31	31
4	MAGNb50 +HPW ^b	5g de <i>beta</i> -pineno	100	33	0	29	38
5	MAGNb50 +HPW ^y	5g de <i>alfa</i> -pineno	11	54	0	0	46

Fonte: o autor.

Nota: Ensaio foram realizados com 5 g de reagente, 5 ml de hexano e 5 %m/m de catalisador, 20 min, 15 segundos de trabalho de sonda e 20 segundos sem fornecimento de energia. ^a teste realizado em 40 min. ^b teste realizado em tolueno e sem duplicata, em 20 min. ^y teste realizado em tolueno e sem duplicata, em 40 min.

O *beta*-pineno (5) apresenta uma conversão maior em 20 min. Devido à esta observação, assume-se que a cinética de formação do íon pinanila (12) é maior para o isômero *beta*. Tendo em vista que há maior atividade deste isômero, é pertinente citar a hipótese de que devido à esta maior população de íons pinanila (12), há maior possibilidade do desenvolvimento de um mecanismo de polimerização, o que

explica a seletividade de agentes poliméricos que atinge 30%, marca que só é atingida após 40 minutos de reação para o *alfa*-pineno (4) (entrada 3 da tabela 11).

É importante ressaltar que na entrada 2 da tabela 11 não há formação de compostos poliméricos tendo sido os grandes focos de reação voltados para a formação de canfeno (2).

As entradas 4 e 5 da tabela 11 demonstram que os testes realizados em tolueno, mesmo que sem duplicata, apresentam um perfil de conversão e seletividade de reação muito próximos aos dados obtidos através do emprego de hexano como solvente.

Como dado importante também, é interessante ressaltar a resistência a envenenamento do catalisador que foi reutilizado sem a necessidade de calcinação durante todos os ensaios das tabelas 10 e 11.

Um estudo mais aprofundado em relação ao solvente empregado na reação pode ser avaliado segundo a tabela 12. Neste caso, compara-se o desempenho entre dois hidrocarbonetos a serem empregados como solvente.

Tabela 12 - Ensaios em escala expandida em sonda de ultrassom

entrada	catalisador	Solvente	Conversão (%)	Sel. (2) (%)	Sel. (6) (%)	Sel. Outros (%)
1	MAGNb50 +HPW	hexano	46	26	10	64
2	MAGNb50 +HPW	tolueno	72	22	0	88

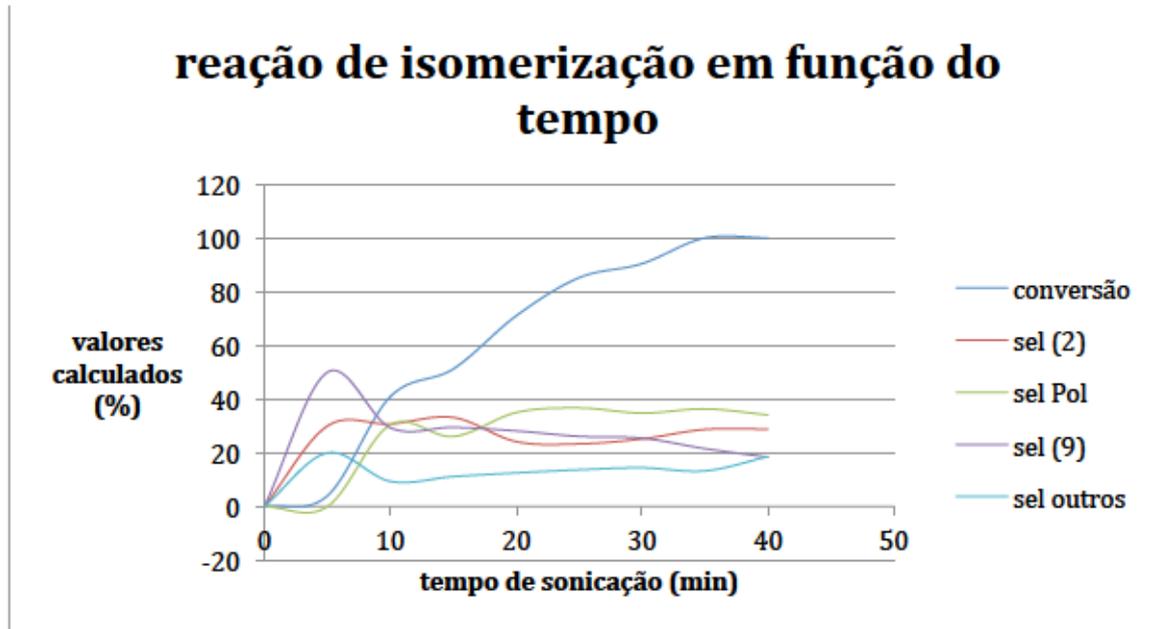
Fonte: o autor.

Nota: Ensaios foram realizados com 5 g de reagente, 5 mL de hexano e 5 %m/m de catalisador, 20 min, 15 segundos de trabalho de sonda e 20 segundos sem fornecimento de energia.

Como pode ser observado, o ensaio com tolueno (entrada 2 da tabela 12) é capaz de apresentar seletividades próximas ao hexano (entrada 1 da tabela 12), porém com uma conversão praticamente 1,6 vezes maior. A maior hipótese adotada como justificativa para este evento é a presença do anel aromático no tolueno, capaz de estabilizar melhor os carbocátions, permitindo maior desempenho de reação e por consequência, tornando o tolueno o melhor solvente para esta reação.

Uma vez que a maior taxa de conversão foi obtida a partir do emprego de tolueno como solvente do meio reacional, decidiu-se realizar um estudo detalhado deste conjunto de condições propostas de trabalho a partir do gráfico 1.

Gráfico 1 - reação de isomerização em função do tempo



Fonte: o autor.

Segundo o gráfico 1, é possível perceber traços dos produtos de interesse, porém sua conversão é baixa a ponto de não ser perceptível. É observado também que a seletividade de canfeno (2) decresce ao longo do tempo de operação enquanto a seletividade de materiais poliméricos, bem como de outros monoterpenos cresce fortemente.

Como solução, define-se 15 minutos como o novo tempo de sonicação para a reação, apresentando conversão de aproximadamente 50% e seletividade de aproximadamente 33%. A avaliação deste ponto girou em torno da máxima conversão antes que o patamar de máxima seletividade de produtos poliméricos e de mínima seletividade de canfeno (2).

6 CONCLUSÃO

Importantes resultados foram obtidos nos três meios de reação. Ao passo que o banho de ultrassom não forneceu dados tangíveis, este proporcionou dados importantes para a formulação de hipóteses referentes ao mecanismo de reação.

O banho de óleo proporcionou alguns dos melhores valores de conversão de reagente e seletividade para canfeno com as resinas ácidas, que foram descartadas por já terem sido trabalhadas neste meio em outros trabalhos e não terem apresentado resultados nos outros meios reacionais.

A sonda de ultrassom é um equipamento compacto, potente e altamente eficiente, sendo considerado uma tecnologia emergente por diversos cientistas, como o próprio professor Rodrigo Cella, orientador deste trabalho. Conseqüentemente, a sua utilização como meio reacional para a isomerização da terebintina é uma inovação, capaz de proporcionar resultados de alto interesse. Ao se utilizar tolueno, após 15 minutos de trabalho da sonda atinge-se aproximadamente 50% de conversão e 33% de seletividade para o canfeno (2).

As reações deste trabalho também tratam de marcas históricas dificilmente observadas em literatura. As conversões que atingem o máximo de 100% com catalisadores como a nanopartícula de magnetita com ácido fosfotúngstico, o tempo de reação de 15 minutos de duração com resultados surpreendentes e estudo do uso de solventes modulando a seletividade da reação de maneira a obter os componentes mais desejados podem ser observados e no futuro utilizados inclusive como forma de controle econômico de fornecimento de diferentes insumos de acordo com os critérios de oferta e procura.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR-ELGUÉZABAL, A. et al. Ion exchange resins as catalyst for the isomerization of α -pinene to camphene. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 2, p. 119-123, jun. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403003067>>. Acesso em: 22 ago. 2018.
- AL NASER, Z.AL-ABRASS,N. Chemical composition and fungitoxic activities of *Lavandula officinalis* L. oil and comparison with synthetic fungicide on the growth some fungi in vitro. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, n. 11, p. 4918-4926, out.-nov. 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/285184463_Chemical_composition_and_fungitoxic_activities_of_Lavandula_officinalis_L_oil_and_comparison_with_synthetic_fungicide_on_the_growth_some_fungi_in_vitro>. Acesso em: 22 ago. 2018.
- ASTM D6387-99(2005), Standard Test Methods for Composition of Turpentine and Related Terpene Products by Capillary Gas Chromatography, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2005. Disponível em: <<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D6387-99R05.htm>>. Acesso em: 22 ago. 2018.
- AUGUSTYN, A. et al. [Ed.]. Turpentine. [Chicago]: Encyclopedia Britannica. 1998. Disponível em: <<https://www.britannica.com/topic/turpentine>>. Acesso em: 18 out. 2018.
- BAYOT, D; DEVILLERS, M. In: Progress in Solid State Chemistry Research. 1 ed. Nova York: Nova Science Publishers, Inc. 2006. Cap 3, p. 117-164.
- BEVERIDGE, J. et al. The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 251-273, jul. 2011. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev-anchem-061010-114041?url_ver=Z39.88-2003&rfr_id=ori%3Arid%3Acrossref.org&rfr_dat=cr_pub%3Dpubmed>. Acesso em: 18 out. 2018.
- BURWELL, R, Jr. Manual Of symbols and terminology for physicochemical quantities and units-Appendix II-definitions,terminology and symbols in colloid and surface chemistry part II:heterogenous catalysis, **Pure and Applied Chemistry**, v. 46, n.1, p.71-90. Jan.1976. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/book/9780080213606/manual-of-symbols-and-terminology-for-physicochemical-quantities-and-units-appendix-ii>>. Acesso em: 10 dez. 2018.
- CELLA, R.; STEFANI, H. Reactions under ultrassound.In: **Encyclopedia of Physical Organic Chemistry**. 1 ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2017. cap. 21, p. 1009-1033.

COUTINHO, A.; ALVES, A. The evolution of niobium production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n.1, p. 1516-1439, jan.feb. 2015. Disponível em : <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000100106>. Acesso em : 11 nov. 2018.

DAGLIA, M. et al. **Update on Monoterpenes as Antimicrobial Agents**: A Particular Focus on p-Cymene. **Materials**, v. 10, n.8, p. 947, ago. 2017. Disponível em : <<https://www.mdpi.com/1996-1944/10/8/947>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

DELAHAY, GÉRARD et al. A highly efficient silver niobium alumina catalyst for the selective catalytic reduction of NO by *n*-decane. **Chemical Communications**, v. 47, n. 38, p. 10728-10730, ago. 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/51598120_A_highly_efficient_silver_niobium_alumina_catalyst_for_the_selective_catalytic_reduction_of_NO_by_n-decane/citations>. Acesso em: 15 set. 2018.

FIGUEIREDO, J.; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**, 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 2015.

FINDIK, S.; GUNDUZ, G. isomerization to α -pinene to camphene. **JAOCs**, v.74, n. 9, p. 1145-1151. Set. 1997. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-997-0038-8>>. Acesso em: 01 out. 2018.

FLORES-HOLGUÍN, N. et al. A theoretical study of the carbocation formation energy involved in the isomerization of α -pinene. **Chemical Physics Letter**, v. 546, p.168-170, set. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261412008925>>. Acesso em: 03 ago. 2018.

FOGLER, H. **Cálculo de Reatores** - o Essencial da Engenharia Das Reações Químicas, 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FREUND, H. et al. **Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis**: New Mechanistic Insights. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1673–1681, dez. 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar300225s>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

Gschidmeier, M.; Haberlein, H.; Haberlein, H.H.; Haberlein, J.T.; Haberlein, M.C. **Process for the preparation of camphene by the rearrangement of α -pinene**. US Patent 5826202, 20 out. 1998.

HATTORI, H.; ONO, Y. **Solid acid Catalysis**: From fundamentals to applications, 1. ed. Singapura: Pan Stanford Publishing, 2015.

JONES, M. Isomerism. [Chicago]: Encyclopedia Britannica. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/isomerism>>. Acesso em: 01 dez. 2018.

KHAN, I. et al. Nanoparticles: Applications, properties and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, mar. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217300990>>. Acesso em: 06 fev. 2019.

Norström, E. **Terpenes as renewable monomers for biobased materials**. 2011. 53 f. Dissertação (mestrado em engenharia)- KTH Chemical Science and Engineering, Estocolmo, 2011.

PONOMAREV, D.; METTEE, H. Camphor and its industrial synthesis. **Chemical Education Journal**, v.18, feb. 2016. Disponível em: <<http://www.edu.utsunomiya-u.ac.jp/chem/v18n1/102Ponomarev/Ponomarev.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2018.

RABINSKI, GOOEY. **Camphene**: the cannabis terpene the fights cardiovascular diseases. **Herb**. Jun. 2017. Disponível em: <<https://herb.co/news/health/camphene/>>. Acesso em: 10 set. 2018.

SCHNITZLER, P. ASTANI, A. Antiviral activity of monoterpenes beta-pinene and limonene against herpes simplex virus in vitro. **Iranian Journal of Microbiology**, v. 6, n. 3, p.149-155, jun. 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/274964863_Antiviral_activity_of_monoterpenes_beta-pinene_and_limonene_against_herpes_simplex_virus_in_vitro>. Acesso em: 11 set. 2018.

SIMAKOVA, IRINA et al. Evaluation of gold on alumina catalyst deactivation dynamics during a-pinene isomerization. **Chemical Engineering Journal**, v. 176-177, p. 42-48, dez. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006139>>. Acesso em: 01 out. 2018.

SIMÕES, C. et al. **Farmacognosia**: do produto natural ao medicamento, 1. ed. Porto alegre: Artmed, 2017.

SOLÍS, C et al. Antibacterial and antifungal terpenes from *Pilgerodendron uviferum* (D. DON) florin. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v.49, n. 2, p. 157-161, jun. 2004. Disponível em: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072004000200010>. Acesso em: 01 out. 2018.

SOLOMONS, G. et al. **Química Orgânica 1**, 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

STOLLE, A. et al. Fate of monoterpenes in near-critical water and supercritical alcohols assisted by microwave irradiation. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 1560-1567, abr. 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20237667>>. Acesso em: 03 dez. 2018.

SUN, J. **D-Limonene**: Safety and Clinical Applications. **Alternative Medicine Review**, v.12, n. 3, p. 259-264, set. 2007. Disponível em: <<http://archive.foundationalmedicinereview.com/publications/12/3/259.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

SUSLICK, K. Sonochemistry. *Science*, v. 247, n. 4949, p. 1439-1445, mar.1990. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/247/4949/1439.long>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

TUCKER, A.; DEBAGGIO, T. **The encyclopedia of Herbs** - A Comprehensive reference to herbs of flavor and fragrance. 1. ed. Portland: Timber Press, 2009.

VALLIANOU, I et al. Camphene, a plant-derived monoterpene, reduces plasma cholesterol and triglycerides in hyperlipidemic rats independently of HMG-CoA reductase activity. **PLOS one**, v. 6, n.11, e20516, nov. 2011. Disponível em: <<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0020516>>. Acesso em: 08 ago. 2018.

VATTA, L. et al. Magnetic nanoparticles: Properties and potential applications. **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 9, p. 1793–1801, jan 2006. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2006.78.issue-9/pac200678091793/pac200678091793.xml>>. Acesso em: 14 set. 2018.

VUUREN, S.; ORCHARD, A. Commercial essential oils as potential antimicrobials to treat skin diseases. **Evidence-based complementary and alternative medicine**, v. 2017, mai. 2017. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5435909/>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

WEATHERLEY, L.; JORGENSEN T. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1723-1728, abr. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135402005717>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

**ANEXO 1 - Ensaio desenvolvidos do equipamento de cromatografia gasosa
acoplado à espectrômetro de massas.**

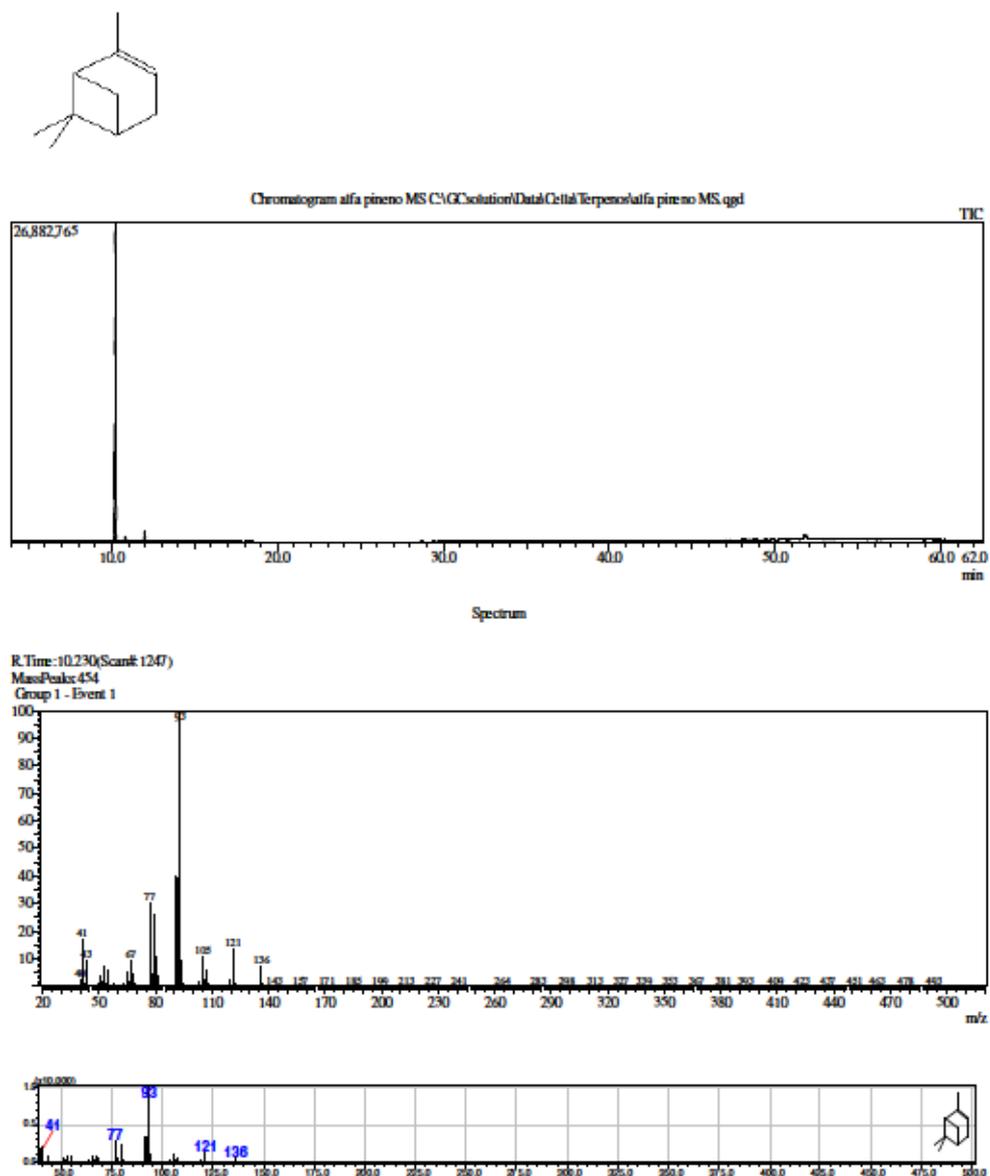
Figura 1: Análise de padrão de *alfa*-pineno

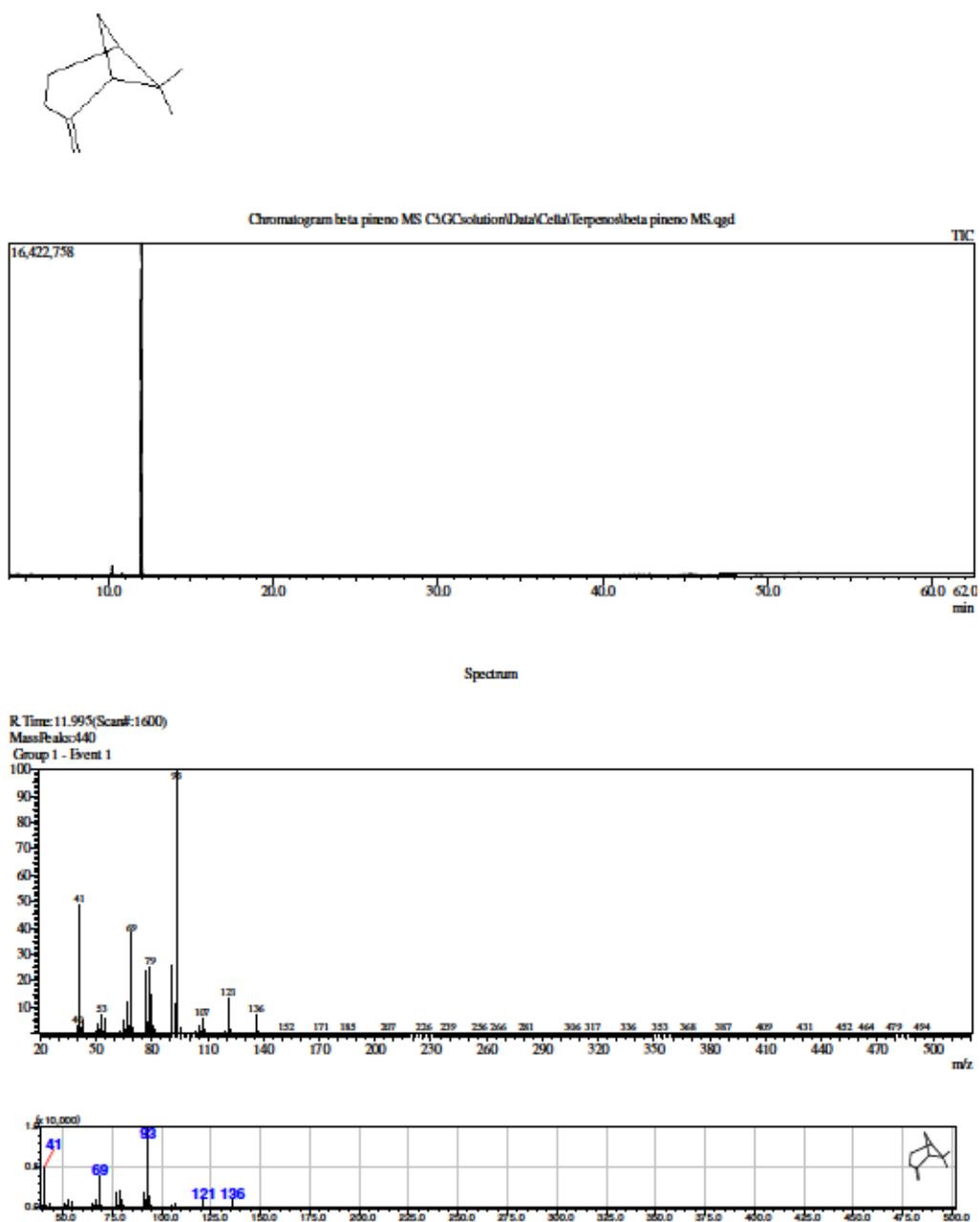
Figura 2: Análise de padrão de *beta*-pineno

Figura 3: Análise de padrão de canfeno

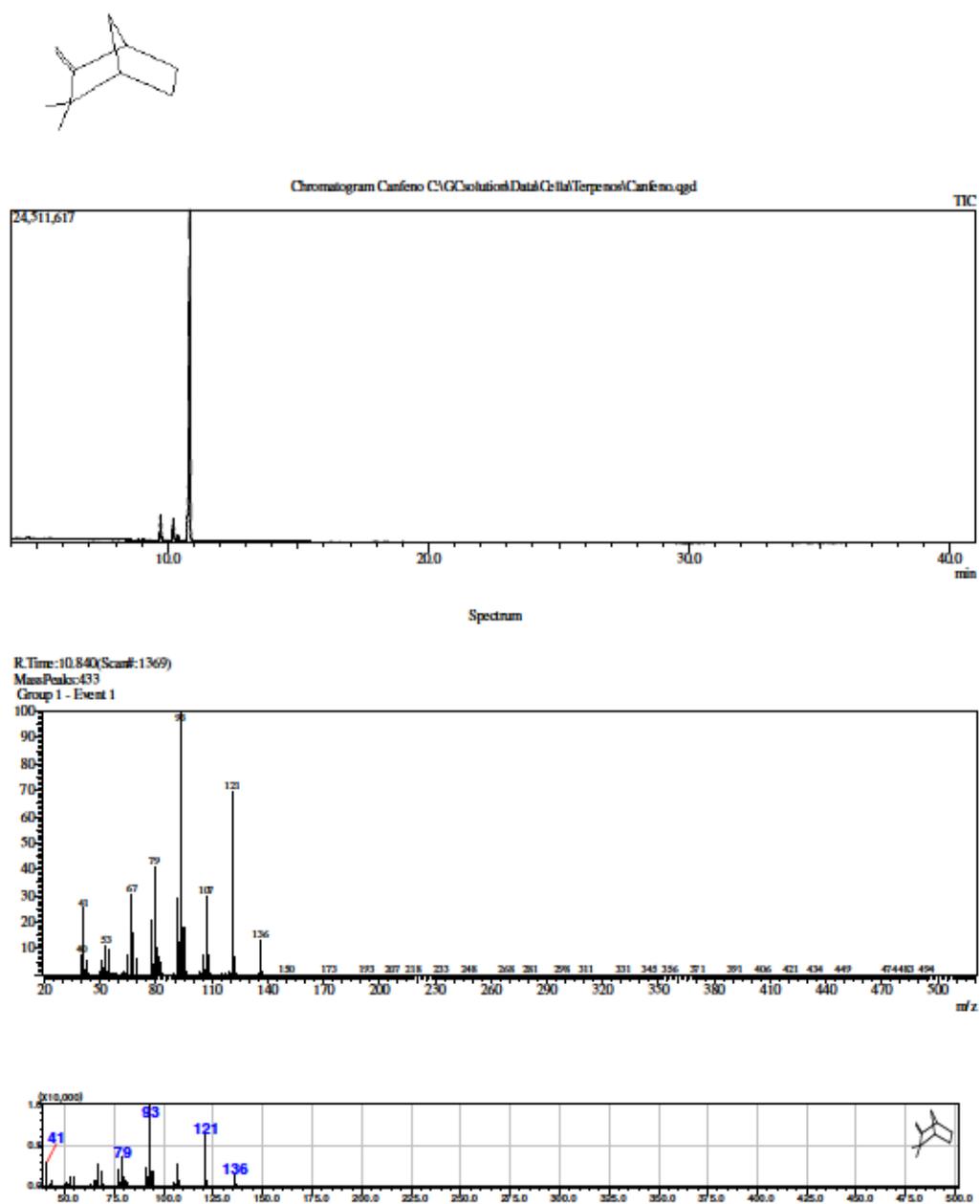


Figura 4: Análise de padrão de limoneno

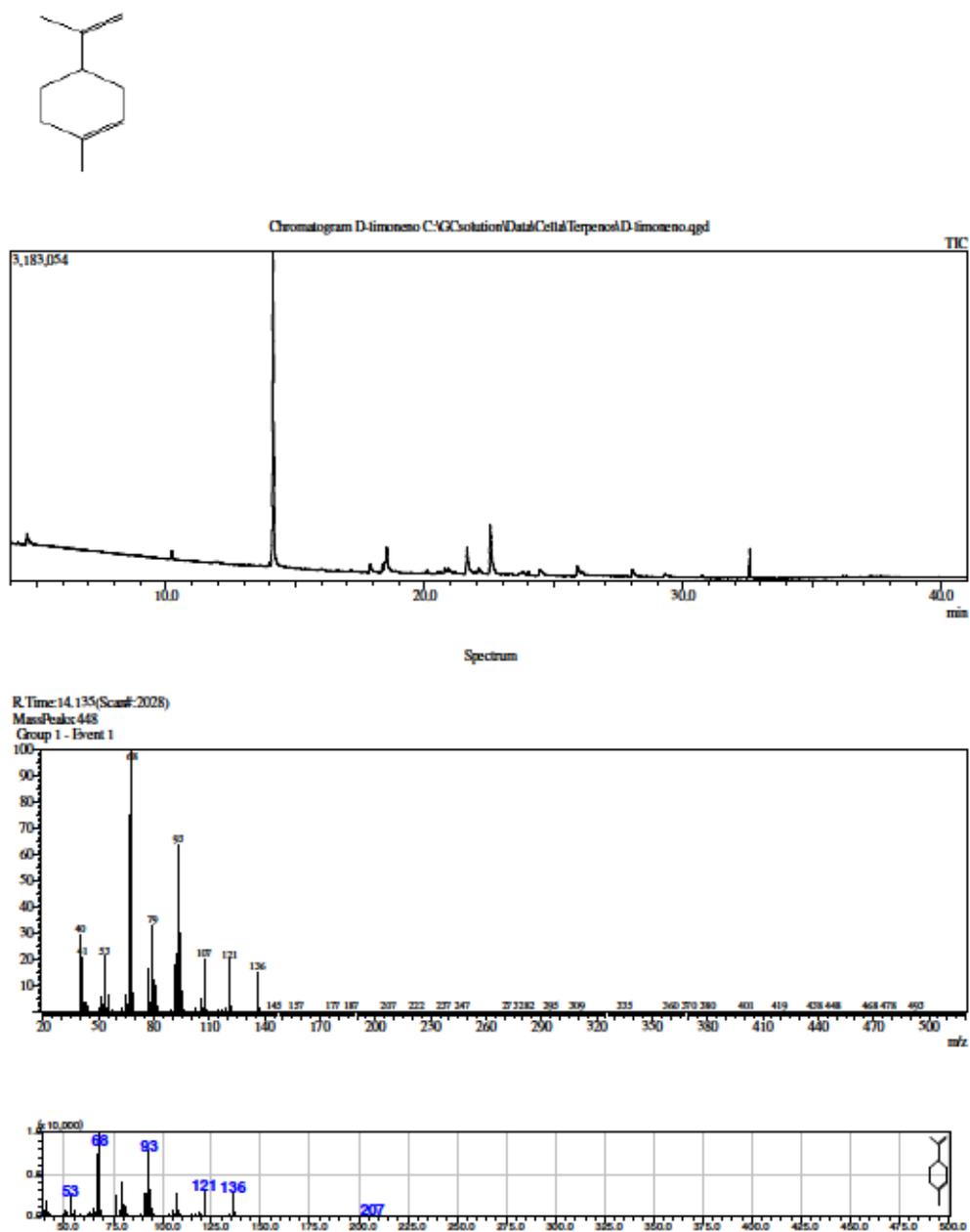


Figura 5: Análise de padrão de hexadecano (Padrão interno)

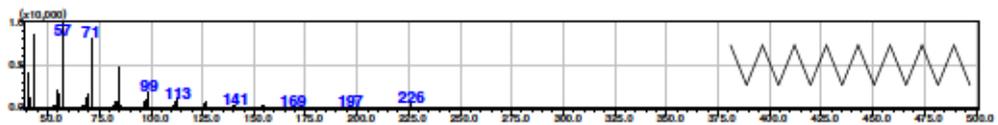
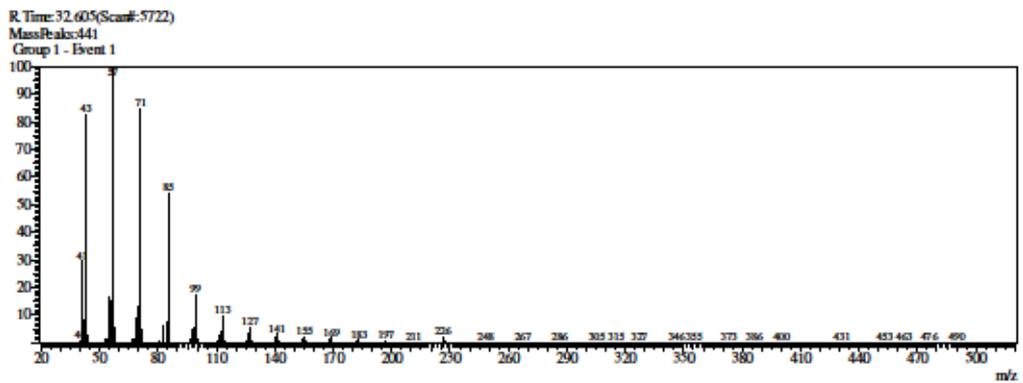
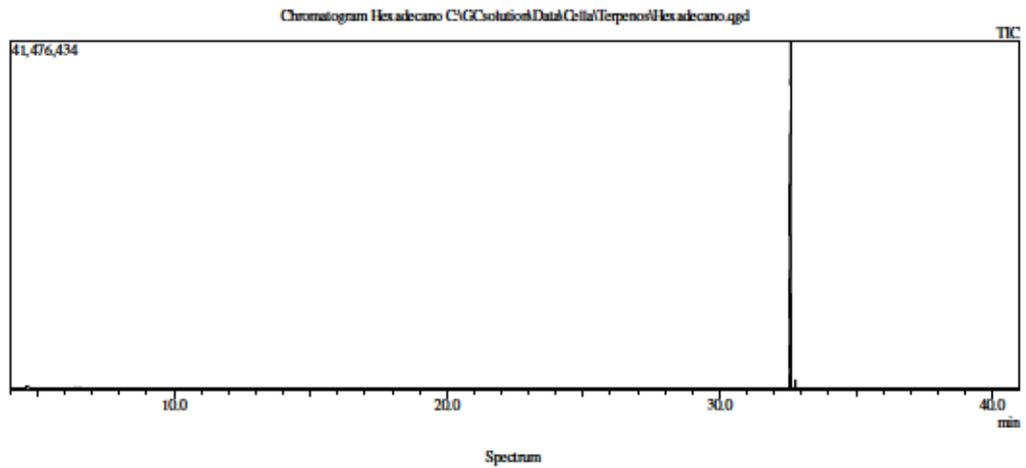


Figura 6: identificação e caracterização de *alfa*-terpineno em produto reacional

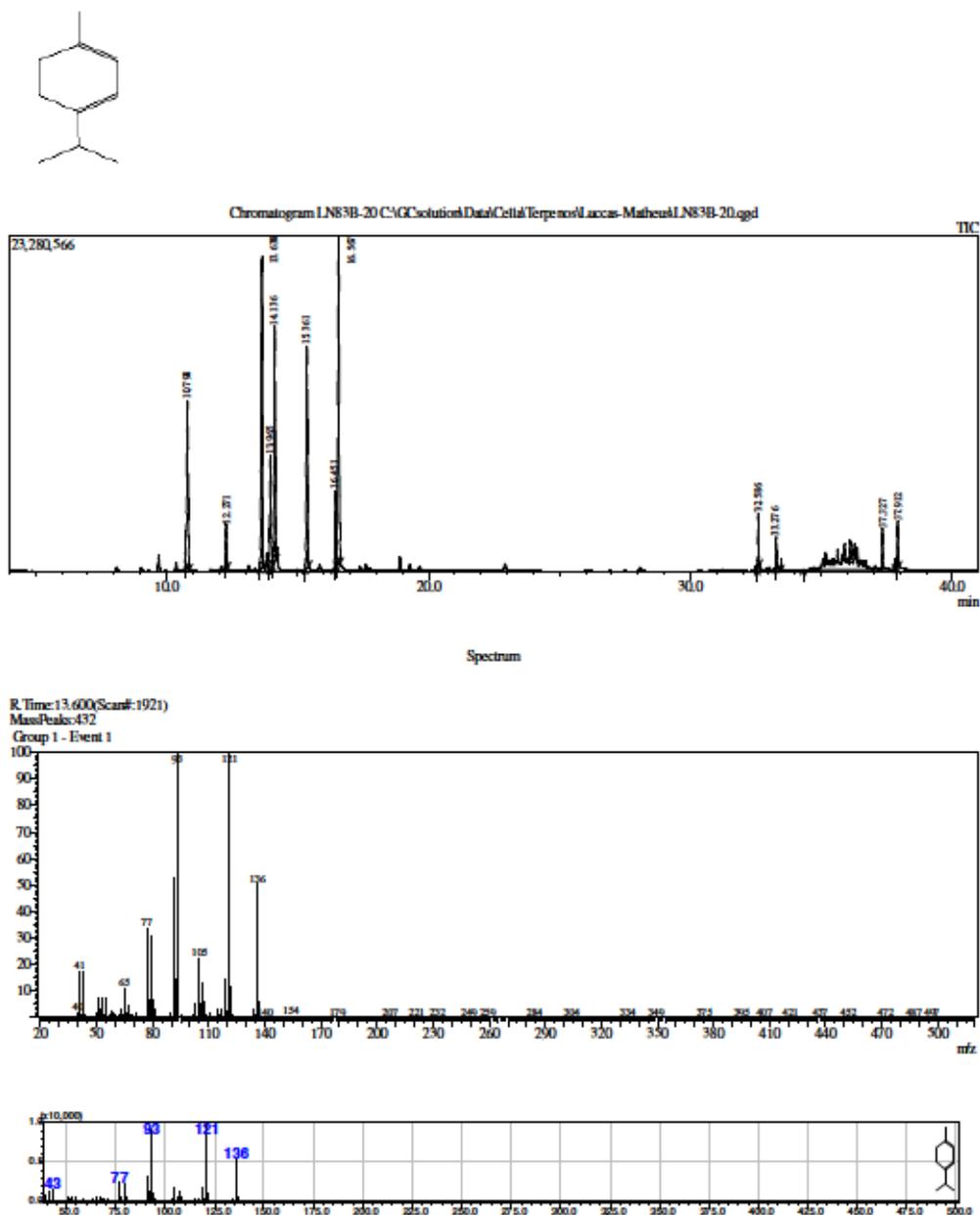


Figura 7: identificação e caracterização de *p*-cimeno em produto reacional

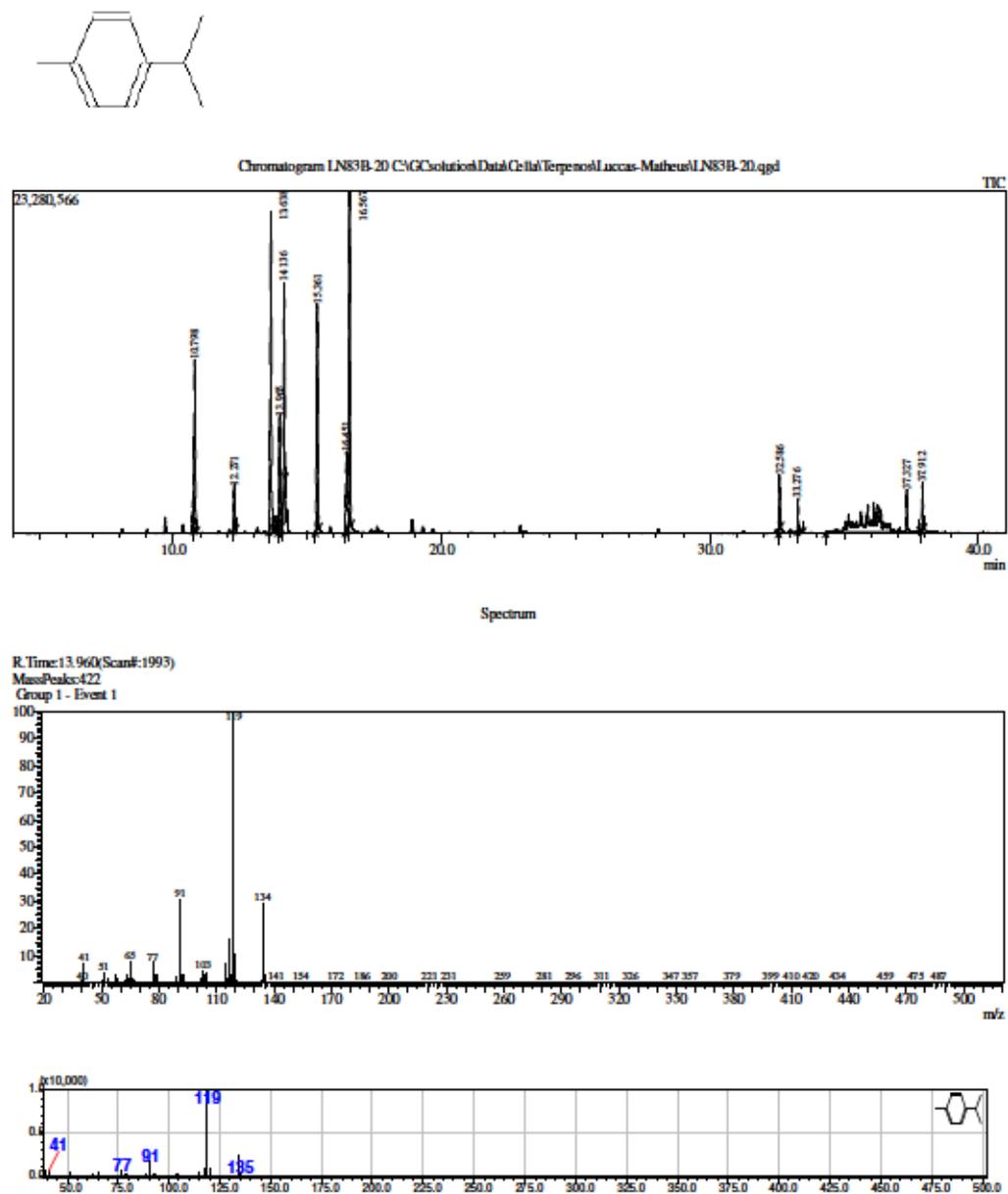


Figura 8: Análise de padrão de terpinoleno (TR=16.5 min aprox.)

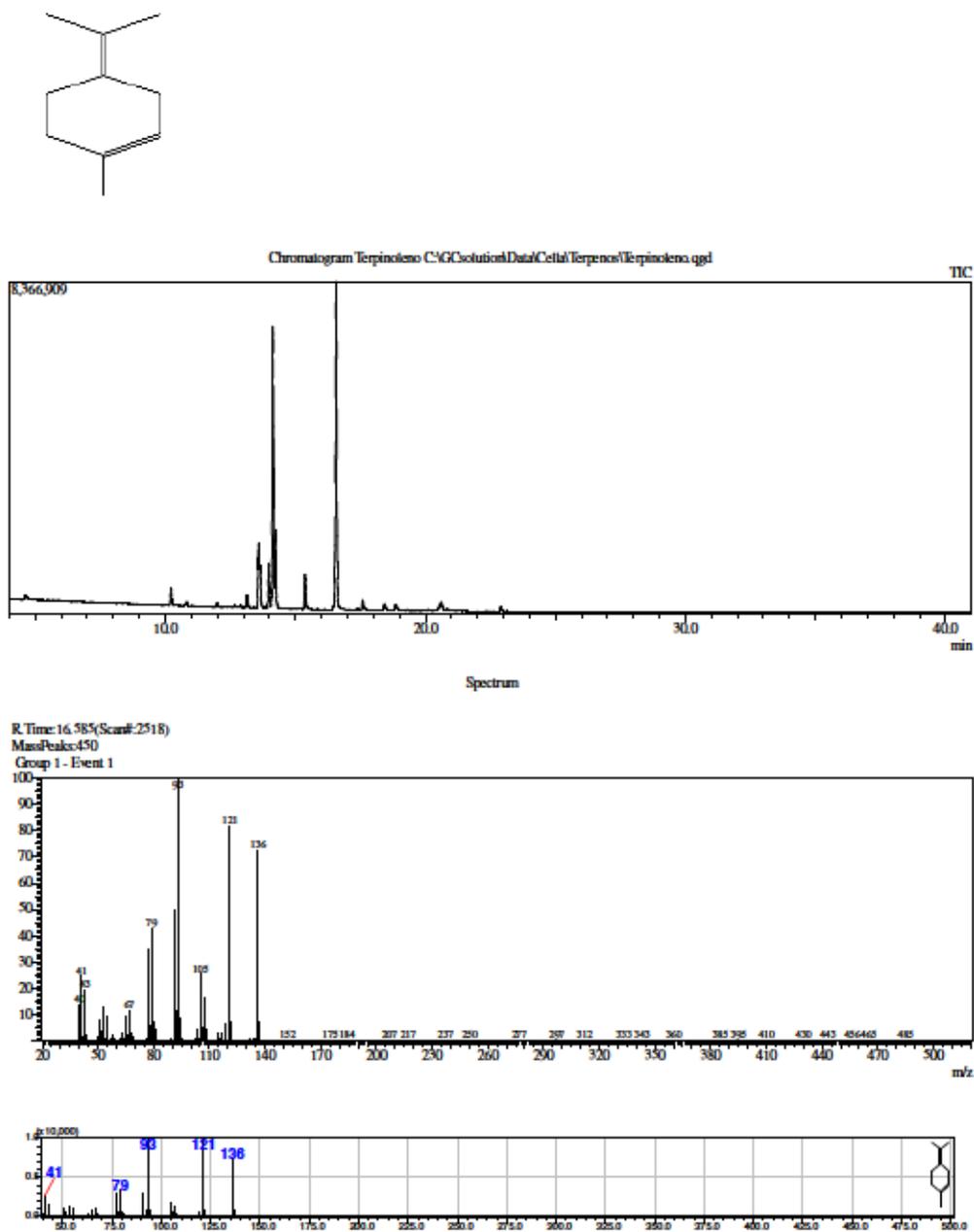


Figura 9: identificação e caracterização de cloreto de isobornila em produto reacional

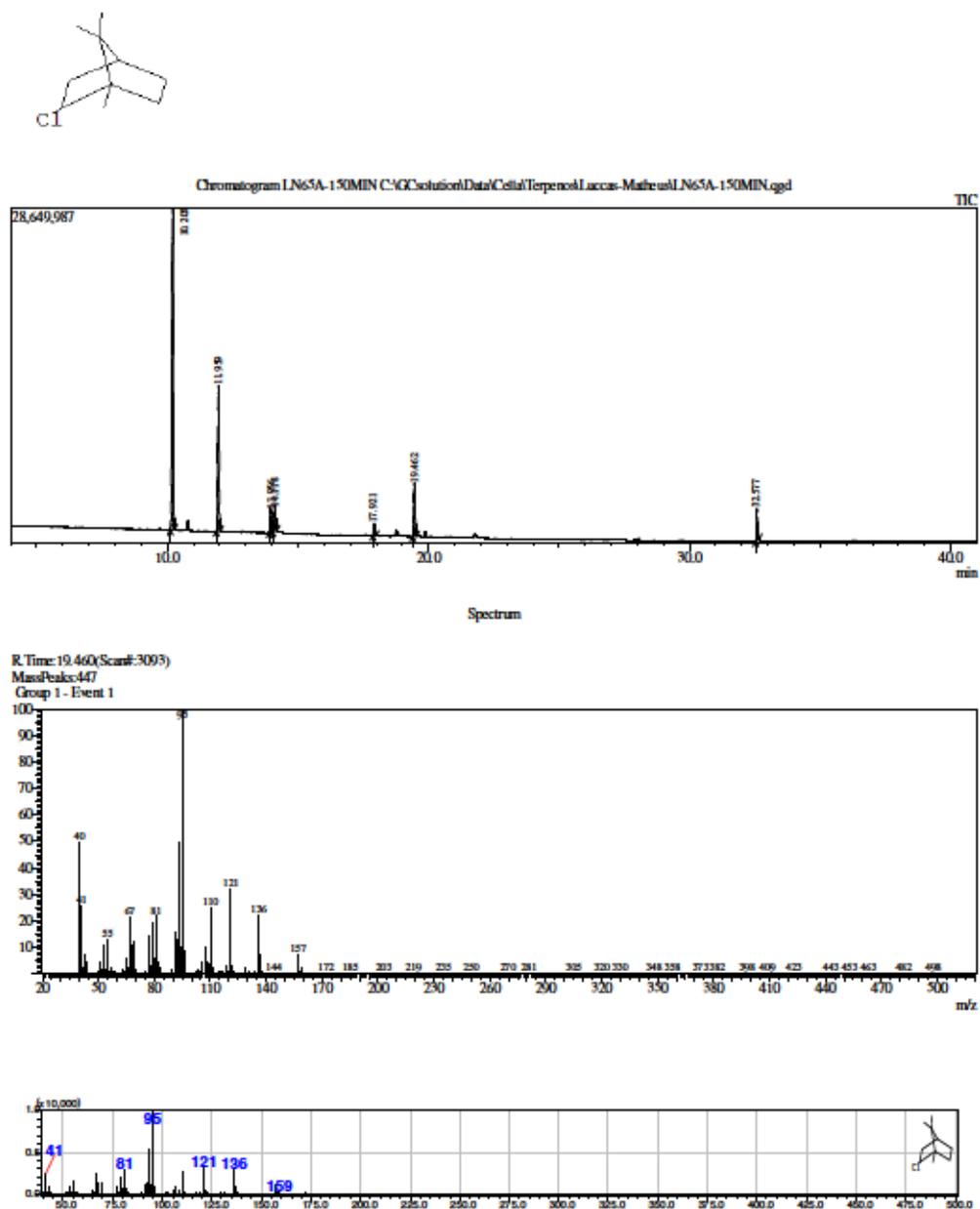
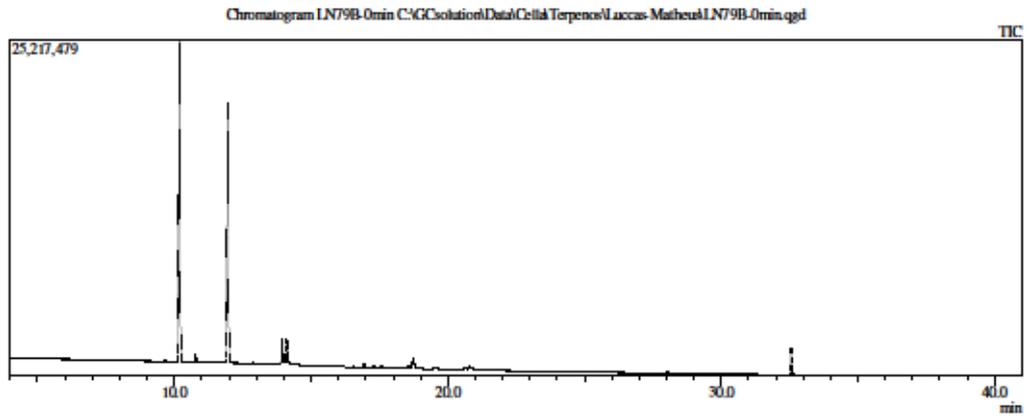
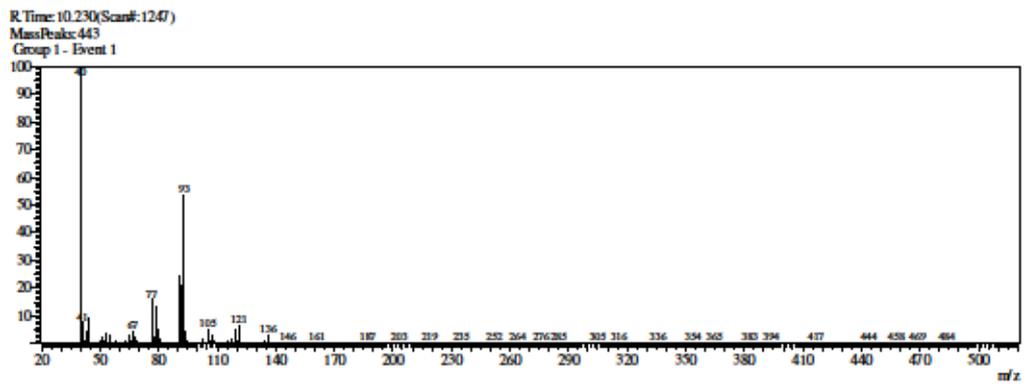


Figura 10: análise de terebentina



Spectrum



Spectrum

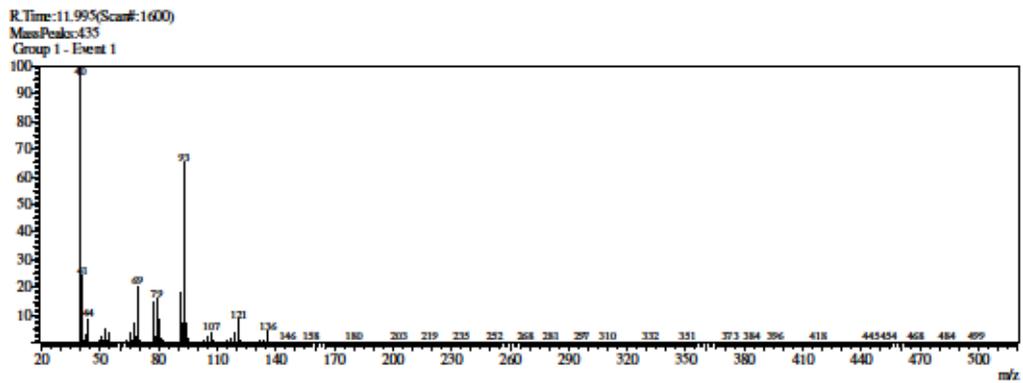


Figura 11: Exemplo de cromatograma típico observado.

