CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
VITOR THOMÉ SALVADOR

ESTUDO DE REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DE PINENOS UTILIZANDO RESINAS IÔNICAS

São Bernardo do Campo
2019

VITOR THOMÉ SALVADOR

ESTUDO DE REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DE PINENOS UTILIZANDO RESINAS DE TROCA IÔNICA

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

São Bernardo do Campo

2019

Salvador, Vitor Thomé.
Estudo de reações de hidratação de pinenos utilizando resinas iônicas / Vitor Thomé Salvador. São Bernado do Campo, 2019.
76 f.

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

1. Pineno. 2. Resinas iônicas. 3. Hidratação. I. Cella, Rodrigo, orient. II. Título.

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

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Vitor Thomé Salvador **Matrícula:** 416307-7

Título do Trabalho: Estudo de reações de hidratação de pinenos utilizando resinas iônicas.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Cella

Data da realização da defesa: 29/01/2019

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

_____

_____

_____

_____

_____

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Cella Ass.: _____

Prof. Dr. Rodrigo Condotta Ass.: _____

Prof. Dr. Dalmo Mandelli Ass.: _____

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

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

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

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico o presente trabalho a todos que me incentivaram, me apoiaram e me ajudaram direta ou indiretamente durante toda essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família e a minha noiva Juliana, por estarem sempre ao meu lado me apoiando durante todo esse tempo.

Ao meu orientador, o Professor Dr. Rodrigo Cella por toda atenção, dedicação e orientação.

Ao Professor Dr. Dalmo Mandelli docente da UFABC pelo auxílio e envio de amostra de catalisadores heterogêneos.

Agradeço aos alunos de iniciação científica Isabel Marques, Fernanda Boscari e Erickson Soares por toda a dedicação e competência.

A todos os professores do programa de mestrado por todo conhecimento adquirido durante essa caminhada.

Ao Centro Universitário FEI por toda a estrutura oferecida durante os meus estudos e todos os funcionários do Centro de Laboratório de Química pela organização e dedicação.

Também um agradecimento especial aos meus colegas de trabalho e empregadores, por permitirem que eu me dedicasse ao meu mestrado mesmo durante minha jornada na empresa.

“O conhecimento nos faz responsáveis”

Ernesto “Che” Guevara

RESUMO

Esse trabalho visou o estudo de reações de hidratação de terebintina (líquido obtido a partir da destilação de resinas de coníferas), composta principalmente dos terpenos bicíclicos α-pineno e β-pineno, para α-terpineol via catálise heterogênea utilizando diferentes catalisadores. Utilizou-se diferentes resinas de troca iônica, diferentes catalisadores, em diferentes solventes para avaliar a conversão do substrato e a seletividade para α-terpineol, o produto de interesse. A escolha de uma resina com características de ácido de Brønsted-Lowry e um solvente estabilizador para reações que acontecem via carbocátion foram essenciais para uma boa conversão aliada a uma boa seletividade. As reações foram feitas sob agitação e refluxo, a reação ocorre com formação inicial do cátion *p*-mentil seguido de ataque nucleofílico de uma molécula de água. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização do solvente isopropanol e da resina catiônica Purolite® CT175 sob refluxo. As amostras foram analisadas em CG-EM com adição de um padrão interno hexadecano para o cálculo de conversão e seletividade. Em comparação à literatura e ao processo empregado industrialmente com utilização de ácidos minerais, conseguiram-se condições de maior seletividade, maiores conversões, possibilitando a reutilização do solvente, catalisador e mitigando a geração de efluentes.

Palavras-chave: Pineno. Resinas iônicas. Hidratação.

ABSTRACT

This work aimed to study the hydration reactions of turpentine (liquid obtained from conifer resins distillation), composed mainly of the bicyclic terpenes α-pinene and β-pinene, for α-terpineol via heterogeneous catalysis using various catalysts. Various ion exchange resins were used in different solvents to evaluate the substrate conversion and the selectivity to α-terpineol, the main product. The choice of a Brønsted-Lowry acid resin characteristics and a carbocation stabilizing solvent were essential for good conversion and good selectivity. Reactions were run out under agitation and reflux. The reaction occurs with initial formation of *p*-menthil cation followed by nucleophilic attack of one molecule of water. The best results were obtained with isopropanol as solvent and the cationic resin Purolite® CT175. The samples were analyzed by GC-MS with addition of hexadecane as internal standard for conversion and seletivity calculations. Compared to the literature and the industrial process with the use of mineral acids, higher selectivity conditions and higher conversions were achieved, allowing the reuse of the solvent, catalyst and mitigating the generation of wates.

Keywords: Pinene. Ionic resins. Hydration.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1– Reação de hidratação de pinenos 19
Esquema 2 – Mecanismo proposto para hidratação de pineno via catálise ácida 20
Esquema 3 – Rota metabólica de obtenção dos terpenos 22
Esquema 4 – Reação simplificada de hidratação de um alqueno catalisada por ácido 23
Esquema 5 – Mecanismo de hidratação de um alqueno (1) – (3)..... 24
Esquema 6 – Formação de isômeros através da reação de hidratação em meio ácido 25

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Árvore de *Pinus elliotii* com estrias e recipiente para colheita de goma resina 17
Figura 2 – Cadeia produtiva da resinagem 17
Figura 3 – Floresta de exploração de resinagem de Pinus elliotii em Guareí – SP 18
Figura 4 – Exemplificação da regra do isopreno 21
Figura 5 – Estruturas dos isômeros de pineno 23
Figura 6 – Estrutura do α-terpineol..... 23
Figura 7 – Produtos da isomerização de α-pineno e β-pineno..... 26
Figura 8 – Isômeros da reação de hidratação de α-pineno e β-pineno..... 26
Figura 9 – Ordem de estabilidade de carbocátions devido ao efeito indutivo 27
Figura 10 – Efeito de hiperconjugação 27
Figura 11 – Diagrama de energia livre 28
Figura 12 – Diagrama livre para uma reação genérica A + B = C 29
Figura 13 – Etapas de um processo de catálise heterogênea 31
Figura 14 – Esquema de aparelhagem de laboratório utilizada nas reações de hidratação 37
Figura 15 – Esquema de amostragem..... 39
Figura 16 – Solvatação de um carbocátion hipotético por um solvente polar prótico..... 50
Figura 17 – Equilíbrio ceto-enólico da acetona..... 50
Figura 18 – Cromatograma da matéria prima da entrada 6 da Tabela 8..... 51
Figura 19 – Cromatograma do produto final da entrada 6 da Tabela 8 51
Figura 20 – Gráfico mostrando o efeito da temperatura na conversão e seletividade 53
Figura 21 – Gráfico da conversão e seletividade ao longo das reutilizações..... 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados durante as reações de hidratação 35
Tabela 2 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisada por ácidos minerais. 41
Tabela 3 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisados por nióbio 42
Tabela 4 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas porheteropoliácidos 43
Tabela 5 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por zeólitas 44
Tabela 6 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por carvão ativado 45
Tabela 7 – Características das resinas de troca iônica utilizadas 46
Tabela 8 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por Purolite® 47
Tabela 9 – Composição dos produtos de reação das entradas 15 e 16 da Tabela 9 47
Tabela 10 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por Amberlyst™ 48
Tabela 11 – Solventes utilizados nas reações de hidratação 49
Tabela 12 – Screening das reações de hidratação de α e β-pineno catalisadas por Purolite® 52
Tabela 13 – Efeito da temperatura na reação de hidratação 53
Tabela 14 – Efeito do catalisador na reação de hidratação 54
Tabela 15 – Efeito do solvente na reação de hidratação 54
Tabela 16 – Efeito da água na reação de hidratação 54
Tabela 17 – Efeito da terebintina na reação de hidratação 55
Tabela 18 – Recuperação da Resina Purolite® CT175 55

LISTA DE CONVENÇÕES

$>C_{40}$	politerpenos
®	marca registrada
Acetil CoA	Acetil coenzima A
Al_2O_3	alumina
BEA	zeólita beta
BET	método de adsorção molecular Brunauer, Emmett, Teller
C%	conversão
C_{10}	monoterpeno
C_{15}	sesquiterpeno
C_{20}	diterpeno
C_{25}	sesterpeno
C_{30}	triterpeno
C_{40}	tetraterpeno
C_5	hemiterpeno
C_5H_8	isopreno
CG/EM	cromatografia gasosa/ espectrometria de massas
D	dipolo
DMAPP	pirofosfato de dimetilalilo
DMSO	dimetilsulfóxido
DXP	1-desoxilulose 5-fosfato
E1	eliminação de primeira ordem
EtOH	etanol
FAU	zeólita faujasita
FEI	Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros
FPP	pirofosfato de farnesilo
g	gramas
GPP	pirofosfato de geranilo
h	horas
H^+	próton
H_2SO_4	ácido sulfúrico
H_3PO_4	ácido fosfórico
$H_8Nb_6O_{19}$	ácido nióbico

HMG CoA	3-hidroxi-3-methyl-glutaril-CoA
IPA	isopropanol
IPP	pirofosfato de isopentenilo
m/z	relação massa/carga
MCM-41	zeólita MCM-41
MFI	zeólita ZSM-5 MFI
min.	minutos
mL	mililitro
mmol	milimol
MOR	zeólita mordenite
Na_2CO_3	carbonato de sódio
$Nb(OEt)_5$	etóxido de nióbio
Nb_2O_5	óxido de nióbio
$NbCl_5$	cloreto de nióbio
$NbOPO_4$	fosfato de nióbio
$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)_3$	oxalato de nióbio amoniacal
p	para
PEG 200	polietilenoglicol 200
PW12	ácido fosfotúngstico
®	marca registrada
S%	seletividade
S_N1	substituição nucleofílica de primeira ordem
S_N2	substituição nucleofílica de segunda ordem
sp^2	orbital híbrido
TCA	ácido tricloro acético
TerButOH	*terc*-butanol
THF	Tetrahidrofurano
™	*trademark*
α	alfa
β	beta
γ	gama
ΔG	energia livre de Gibbs
ε	constante dielétrica

SUMÁRIO

1 OBJETIVOS 16
1.1 OBJETIVO GERAL 16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 16
2 INTRODUÇÃO 16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
3.1 TERPENOS 21
3.2 HIDRATAÇÃO DE ALQUENOS 23
3.3 HIDRATAÇÃO VIA CARBOCÁTION *VS* ELIMINAÇÃO DE 1ª ORDEM (E1) 26
3.4 PROCESSOS TRADICIONAIS: CATÁLISE HOMOGÊNEA 29
3.5 CATÁLISE HETEROGÊNEA 31
3.5.1 RESINAS DE TROCA IÔNICA COMO CATALISADORES 31
3.5.2 CATALISADORES BASE NIÓBIO 33
3.5.3 ZEÓLITAS 34
4 MATERIAIS E MÉTODOS 35
4.1 REAGENTES UTILIZADOS 35
4.2 SISTEMA REACIONAL 37
4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG/EM) 37
4.4 MÉTODOS CROMATÓGRAFO GASOSO / ESPECTROMETRIA DE MASSAS 37
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 38
5.1 PROCEDIMENTO GERAL DE SÍNTESE 38
5.2 PROCEDIMENTO GERAL DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA CG/EM 38
5.3 CÁLCULO DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE 39
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 39
7 CONCLUSÕES 56
REFERÊNCIAS 58
ANEXO A – ESPECTROS DE MASSAS DO α-PINENO 63
ANEXO B – ESPECTRO DE MASSAS DO β-PINENO 65
ANEXO C – ESPECTRO DE MASSAS DO CANFENO 67
ANEXO D – ESPECTRO DE MASSAS DO γ - TERPINENO 69
ANEXO E – ESPECTRO DE MASSAS DO LIMONENO 71
ANEXO F – ESPECTRO DE MASSAS DO α – TERPINEOL 73

ANEXO G – ESPECTRO DE MASSAS DO CARENO (TERPINOLENO) 75

1 OBJETIVOS

Nessa seção foram abordados os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar reações de hidratação de pinenos via catálise heterogênea utilizando resinas de troca iônica e outros catalisadores.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Otimizar a conversão de pinenos frente a reação de hidratação;

Otimizar a seletividade da reação de hidratação para obtenção de para α-terpineol;

Avaliar a eficiência de diferentes catalisadores na reação de hidratação;

Avaliar a utilização de diferentes solventes;

Avaliar a eficiência das melhores condições de reação;

Avaliar a performance das resinas durante processos de reutilização;

2 INTRODUÇÃO

Os terpenos são os compostos químicos presentes nos óleos essenciais dos vegetais e constituem a maior classe de produtos naturais. Fazem parte do sistema de defesa natural das plantas contra agentes externos, bióticos e abióticos (THOLL 2014), e por possuírem essa atividade biológica, são muitas vezes utilizados para propósitos medicinais; os relatos dessa utilização vêm desde a antiguidade (MERCIER, PROST e PROST 2009). Na indústria são utilizados principalmente como matéria prima para a síntese e formulação de diversos produtos de interesse, especialmente dos setores de aromatizantes, fragrâncias, perfumaria e cosméticos. São classificados de acordo com o número de unidades de isopreno C_5H_8, ou simplesmente C_5, presentes na molécula, desta maneira os nomeamos como: hemiterpenos (C_5), monoterpenos (C_{10}), sesquiterpenos (C_{15}), diterpenos (C_{20}), sesterpenos (C_{25}), triterpenos (C_{30}), tetraterpenos (C_{40}) e politerpenos ($>C_{40}$) (SINGH e SHARMA 2014). Dentre os monoterpenos podemos destacar o pineno.

O pineno é um monoterpeno bicíclico encontrado sob a forma de dois isômeros estruturais: α-pineno e β-pineno. É terpeno presente em maior quantidade em árvores da família dos pinheiros (família *Pinaceae*),o responsável pelo seu aroma característico além de possuir atividades biológicas como fungicida, agindo contra fungos do gênero *Candida,* inseticida, atuando no estágio larval de moscas domésticas e também agindo contra mosquitos dos gêneros *Culex* e *Aedes*, como o mosquito dengue entre outras atividades biológicas já comprovadas por meio de estudos científicos (MERCIER; PROST; PROST, 2009).

O pineno é o principal constituinte da terebintina, o óleo essencial obtido da resinagem. A resinagem é uma atividade conhecida desde a antiguidade que consiste na extração de goma resina, ou resina de breu, em árvores vivas do gênero *Pinus* (RINCOSKI, 1994), fazendo cortes em estrias nas aberturas naturais do lenho (similar a extração do látex para borracha em seringueiras) para que a resina que se encontra nos canais resiníferos sob pressão, exsude (Figura 1). Os egípcios já utilizavam a resina de breu para fins religiosos, na mumificação de corpos, os gregos na produção de vinho, enquanto os fenícios e os romanos na calafetação de navios (MARCELINO, 2004).

A goma resina é constituída de cerca de 70-80% de breu e 20-30% de terebintina. Extraída, a goma então é submetida a um processo de destilação (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005), onde o fundo, parte sólida, é chamada de breu (ácidos resínicos e ácidos graxos)

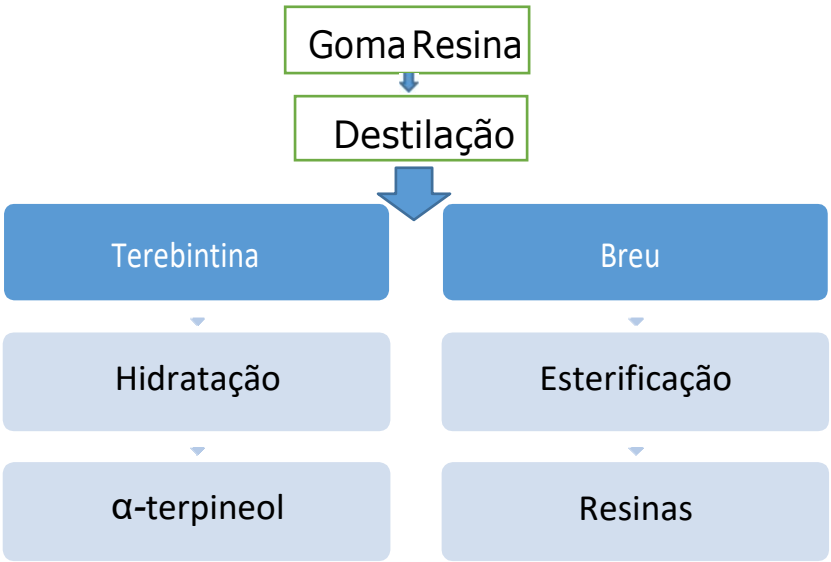
e a parte volátil, líquida, terebintina, formada majoritariamente por α-pineno e β-pineno (NEVES; MARTINS; MOURA, 2001).

Normalmente a idade mínima para o início de resinagem em árvores do gênero *Pinus* é aos oito anos (BAENA, 1994). A cadeira produtiva é apresentada na Figura 2:

Figura 1– Árvore de *Pinus elliotii* com estrias e recipiente para colheita de goma resina

Fonte: Autor

Figura 2 – Cadeia produtiva da resinagem.



Fonte: Autor

A terebintina é largamente empregada na indústria química sendo matéria prima para a formulação de desodorantes, desinfetantes, inseticidas e germicidas, para a fabricação de cânfora e percursora de outros derivados terpênicos. Já o breu é utilizado para a síntese de derivados com grande importância para a indústria de sabões, colas, vernizes, tintas, gomas de

mascar, entre outros (FIGUEIREDO FILHO, 1991). Os produtos resinosos, breu e terebintina podem ser obtidos de três fontes distintas:

a) Resina de *tall oil*: Um subproduto do processo *Kraft*, fabricação de papel. Obtém-se a terebintina sulfatada e o breu de *tall oil*, além dos ácidos graxos de *tall* oil.
b) Resina de madeira (*wood resin*) - através de um processo tecnológico de secagem e extração dos componentes resínicos presentes na madeira e realizado fora da floresta. São obtidos os produtos breu natural (*wood rosin*), terpenos e óleo de pinho, entre outros.
c) Goma-resina ou resina natural (*gum resin*): Obtida a partir da coleta de resina de árvores vivas (resinagem) por meio de um processo de exsudação da goma resina, um processo semelhante ao da extração da borracha (FERREIRA, 2001).

Este último processo (c) é o utilizado no Brasil e de onde advém a terebintina utilizada em nosso projeto. A resinagem no Brasil teve início na década de 1970, e foi evoluindo até que no ano 1989, o país passou da condição de importador para a de exportador da matéria prima e dos seus derivados (FIGUEIREDO FILHO, et al., 1992). No Brasil, a principal espécie utilizada na produção comercial de resina é *Pinus elliottii var. elliottii*. No entanto também são exploradas a variedades *Pinus caribaea* de variedades *caribaea, hondurensis* e *bahamensis*, também conhecidos como *Pinus tropicais.*

Atualmente, a maior concentração da atividade de resinagem e reflorestamento de *Pinus* encontra-se nos estados de São Paulo (Figura 3) e Rio Grande do Sul, de onde se explora não só o breu e terebintina, usados como matéria-prima na indústria química, como também a madeira.

Figura 3 – Floresta de exploração de resinagem de Pinus elliotii em Guareí – SP

Fonte: Autor

Hoje o setor brasileiro de produção de goma-resina ocupa uma posição de destaque no mercado mundial. Somos os maiores produtores ao lado de Indonésia e China, que continua

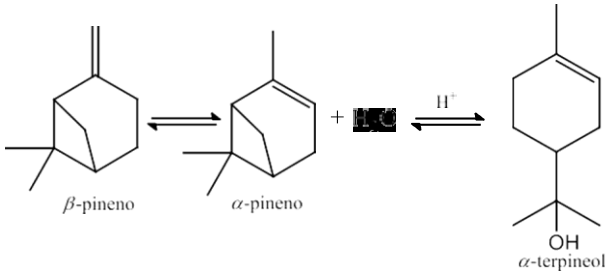
sendo o maior produtor mundial com uma produção de cerca de 400.000 ton por ano em 2016 (CUNNINGHAM, 2019). Segundo dados da Associação dos Resinadores do Brasil, ARESB, no perído de safra (09/2017 a 08/2018) foram produzidas mais de 185.000 toneladas de goma resina (ARESB, 2019). Dados de 2004 apontavam que a produção brasileira se aproximava das 100.000 toneladas por ano, representando a movimentação financeira de cerca de 25 milhões de dólares (MARCELINO, 2004). Atualmente só em exportação de breu movimenta-se mais de 100 milhões de dólares e quase 25milhões de dólares em exportação de terebintina.

A terebintina é precursora do nosso material de interesse α-terpineol, um álcool terpênico e um importante composto na fabricação de fragrâncias, ceras, aromas, tintas, solventes, desinfetantes e sabões. É um dos mais importantes álcoois terpênicos monocíclicos, sendo um dos 30 compostos mais utilizados para fragrâncias (ROBLES-DUTENHEFNER et al., 2001; WELSH et al., 1989). Sendo assim um produto de alto valor agregado

É utilizado como agente espumante na flotação mineral, agente umectante na indústria têxtil, além de possuir atividade bactericida, fazendo parte da formulação de produto veterinários e de desinfetantes a base de óleo de pinho, sendo o principal composto e responsável pelo odor característico desses produtos. Também é componente importante na formulação fragrâncias, solventes, aromas, etc.

Sua obtenção é através da reeação de hidratação de α-pineno e β-pineno. Após o processo de destilação do breu o α-pineno e β-pineno são submetidos ao processo de hidratação conforme Figura 2. A síntese clássica consiste na adição de uma molécula de água no alqueno, no caso o pineno, em meio ácido conforme demonstrado no Esquema 1.

Esquema 1– Reação de hidratação de pinenos

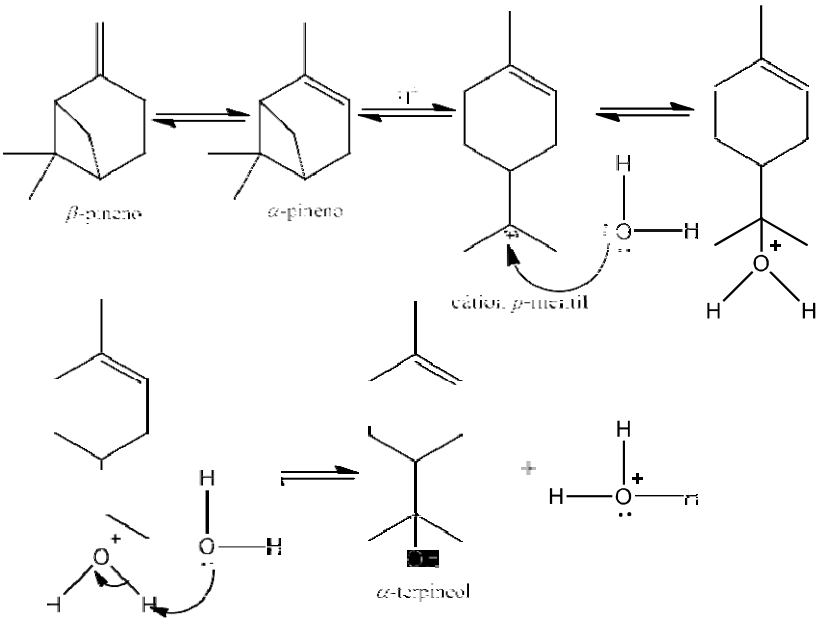


Fonte: Autor

Esse processo é normalmente catalisado por ácido de Brønsted, doador de H^+ (KAUFFMAN, 1988), geralmente um ácido mineral como ácido sulfúrico, ou fosfórico (SHEFFIELD; BRUNSWICK, 1937) a qual envolve a protonação da dupla ligação do alqueno, seguida pelo ataque nucleofílico de uma molécula de água ao carbocátion formado, e

desprotonação do grupo $-OH_2^+$, dando origem ao álcool conforme mecanismo proposto no Esquema 2:

Esquema 2 – Mecanismo proposto para hidratação de pineno via catálise ácida



Fonte: Autor

Outra utilização importante é o produto derivado da sua esterificação com ácido acético, o acetato de α-terpinila. Substância de grande valor no mercado de perfumarias utilizado em formulações de fragrâncias para aroma de lavanda, tangerina, entre outros. A reação de obtenção do éster é tradicionalmente realizada em meio ácido, onde ocorre a reação de esterificação entre o terpineol e o anidrido acético (AESCHBACH,1944), com catalisadores como ácido p-toluenosulfônico e até mesmo reação de terpineol com anidrido acético na presença de uma amina com alto ponto de ebulição (JOHNSON; GORMAN,2006).

Como é possível observar trata-se de um mercado em plena expansão e muito promissor, podendo gerar produtos de alto valor agregado, moléculas complexas além de se tratar de matéria prima provinda de fontes renováveis, gerando produtos verdes, mitigando a utilização de matérias primas e outros produtos derivados do petróleo.

Existem na literatura diferentes rotas de sínteses para obtenção de α-terpineol, no entanto, o presente estudo foca na reação de hidratação de α-pineno e β-pineno via catálise heterogênea frente a diferentes catalisadores, com ênfase nas resinas de troca iônica além de avaliar a influência de diversos solventes na conversão e seletividade da reação. As reações

serão acompanhadas por cromatografia gasosa e também caracterizadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas da Shimadzu.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é realizada uma abordagem teórica sobre as definições de terpenos, reações de hidratação de alquenos, reações de via carbocátion e de eliminação, catálise homogênea e heterogênea além utilização de resinas catiônicas como catalisadores.

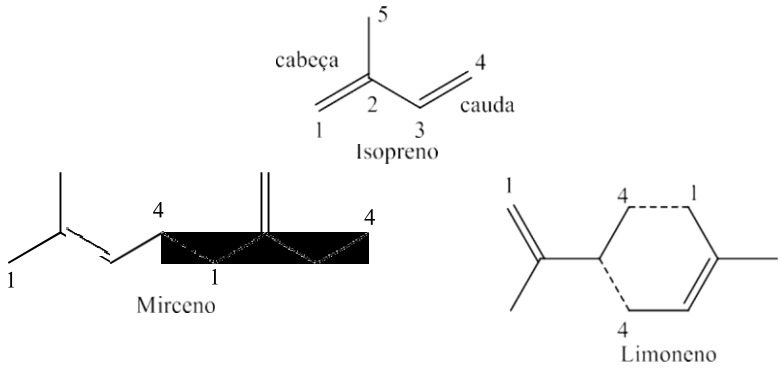
3.1 TERPENOS

Conforme abordado anteriormente os terpenos são os compostos químicos que constituem os óleos essenciais dos vegetais, onde desempenham a função de serem um mecanismo de defesa natural desses organismos (THOLL 2014).

De forma sucinta os terpenos são constituídos de combinação de unidades de isopreno C_5H_8. São blocos estruturados ligados entre si em um modelo chamado "cabeça-a-cauda" (ligação 1-4), conforme apresentado na Figura 4, caracterizando o que chamamos de "regra do isopreno" (LOMMIS; CROTEAU, 2014; ESCHENMOSER; ARIGONI, 2005).

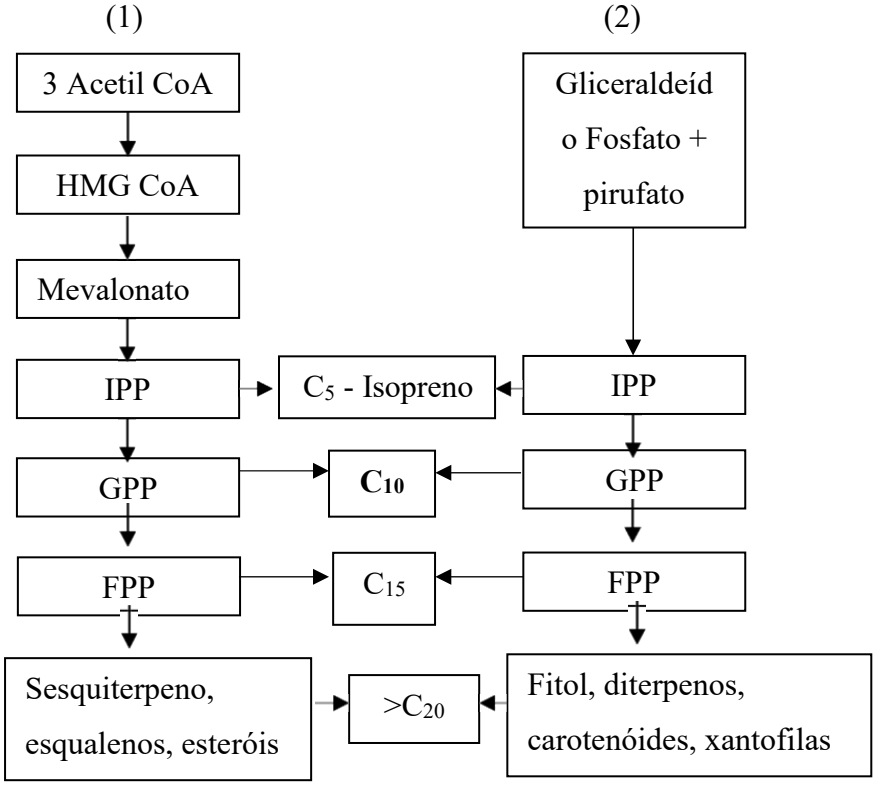
Quimicamente falando, os terpenos são alquenos de origem natural, ou seja, são hidrocarbonetos que apresentam uma dupla ligação carbono-carbono, são compostos insaturados (MC MURRY, 2011). Quando um terpeno possui outra função orgânica como hidroxila, carbonila, entre outros, é denominado um terpenóide, como apresentado na Figura 4 o carveol. Bioquimicamente, podem ser provenientes de dois isômeros: isopentenil pirofosfato (IPP) ou dimetilalil pirofosfato (DMAPP), via duas rotas metabólicas distintas conforme apresentado no Esquema 2 (KITAOKA et al., 2015) originando os diferentes terpenos e terpenóides.

Figura 4 – Exemplificação da regra do isopreno



Fonte: Autor

Esquema 3 – Rota metabólica de obtenção dos terpenos:



(1) via do mevalonato (2) via do 1-desoxilulose 5-fosfato (DXP)

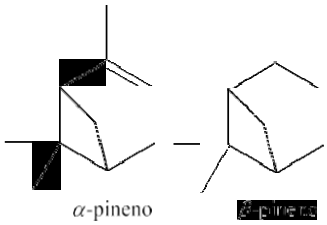
Fonte: Autor "adaptado de" Berger, 2007, p. 47

Onde IPP: pirofosfato de isopentenilo; DMAPP: pirofosfato de dimetilalilo. GPP: pirofosfato de geranilo; FPP: pirofosfato de farnesilo. Observa-se como ocorre biologicamente a formação de terpenos como os esqualenos e terpenóides como esteróis e xantofilas (derivados dos carotenoides).

Sua utilização na indústria pode ser desde matéria prima para a síntese e formulação de produtos dos setores de aromatizantes, fragrâncias, perfumaria, cosméticos ou até como um precursor para a síntese de moléculas mais complexas na indústria de fármacos, entre outros.

Em nosso estudo utilizamos a terebintina como matéria prima a terebintina, derivada da destilação da goma resina de *Pinus elliottii*, composta basicamente pelo pineno, um monoterpeno (uma unidade C_{10}) bicíclico e encontrado sob a forma de dois isômeros estruturais: α-pineno e β-pineno como apresentado na Figura 5.

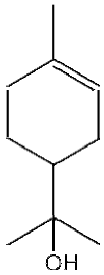
Figura 5 – Estruturas dos isômeros de pineno



Fonte: Autor

O α-pineno e β-pineno quando submetidos a condições necessárias para que ocorra a reação de hidratação, geram o nosso produto de interesse, o α-terpineol conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura do α-terpineol

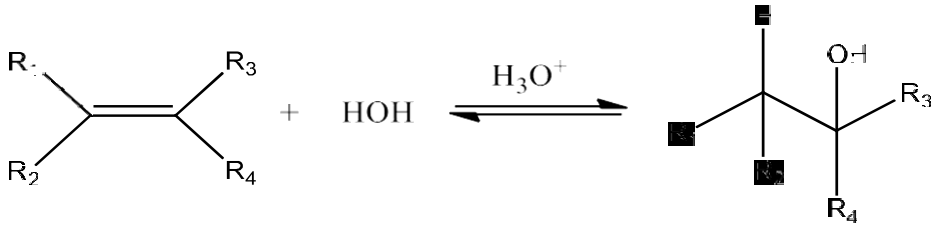


Fonte: Autor

3.2 HIDRATAÇÃO DE ALQUENOS

A reação de hidratação de alquenos é um importante método industrial para a síntese de álcoois. É uma rota muito utilizada na síntese álcoois de baixa massa molecular. De forma sucinta a reação consiste na adição de uma molécula de água na dupla ligação de um alqueno, catalisada por ácido. Os ácidos mais utilizados são soluções aquosas diluídas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). A reação pode ser descrita de maneira simplificada no Esquema 3:

Esquema 4 – Reação simplificada de hidratação de um alqueno catalisada por ácido



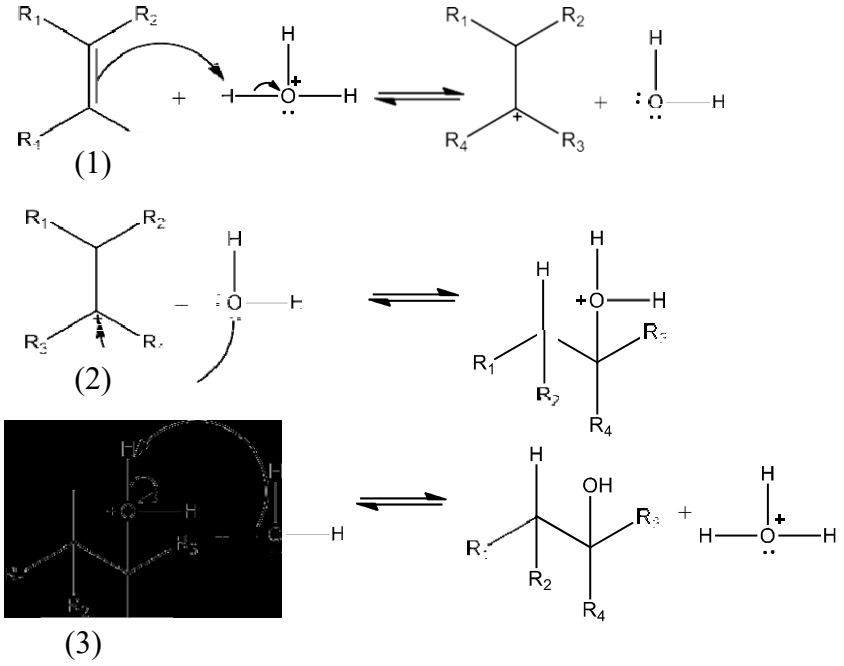
Fonte: Autor

Quimicamente falando a reação de hidratação baseia-se na doação de um par de elétrons da dupla ligação do alqueno para um próton, formando um carbocátion, seguida da adição

nucleofílica de uma molécula de água, e a transferência de um próton para uma molécula de água levando ao produto final. Uma vez que segue a regra de Markovnikov as hidratações geram como preferência álcoois terciários > secundários > primários.

Entretanto, a reação de hidratação de alqueno é catalisada por ácido assim como a reação de desidratação de um álcool, via mecanismo de uma reação E1 (eliminação de 1ª ordem) sendo reações reversas que ocorrem basicamente nas mesmas condições. Desta maneira conforme o andamento da reação, há um equilíbrio entre a formação do álcool e a desidratação, ocasionando novamente a formação do alqueno, (STREITWIESER; HEATHCOCK; KOSOWER, 1992) sendo seu mecanismo exatamente o reverso. Tanto o mecanismo da reação de hidratação, quanto o de desidratação, estão descritos no Esquema 4. Nota-se que o mecanismo de desidratação e exatamente o inverso do mecanismo de hidratação, seguindo o sentido de (3)-(1).

Esquema 5 – Mecanismo de hidratação de um alqueno (1) – (3)



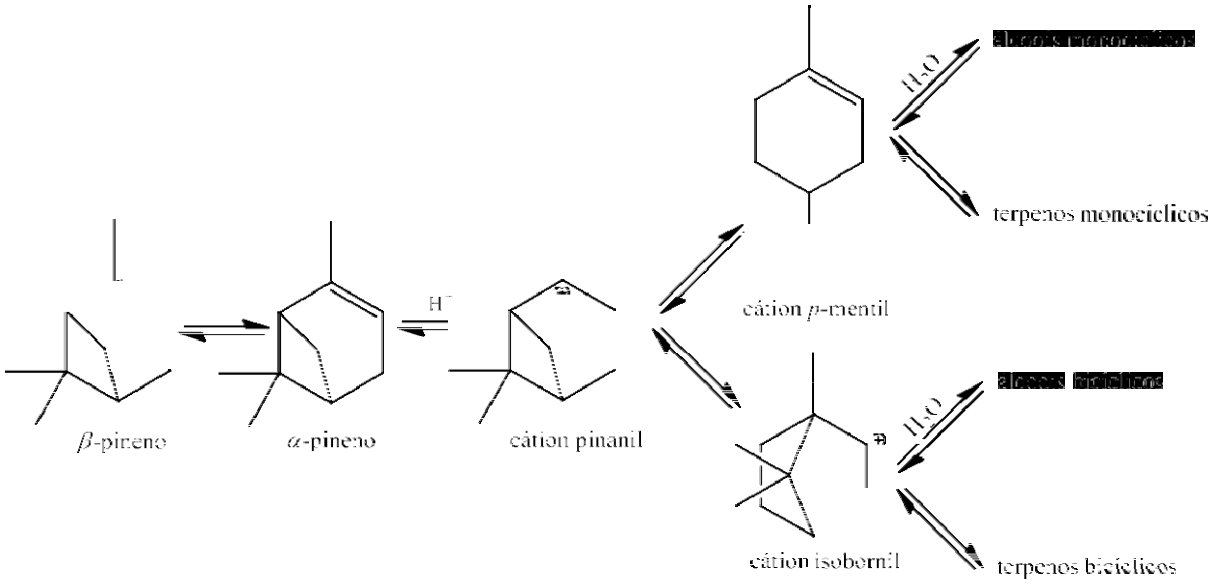
Fonte: Autor

De forma análoga a obtenção de α-terpineol ocorre através da adição nucleofílica de uma molécula de água no cátion *p*-mentil, seguida da transferência de um próton para uma molécula de água como já demonstrado no Esquema 2.

Na reação de hidratação de α-pineno e β-pineno catalisada por ácido ocorre a formação de uma complexa mistura de monoterpenos, pois além da hidratação gerando os álcoois

terpênicos (como nosso composto de interesse o α-terpineol), também temos a ocorrência da reação reversa de desidratação somada a competição da formação de diversos isômeros que ocorre em meio ácido (ROCHA, 2008), como já dito anteriormente e descrito no Esquema 4. É uma reação de equilíbrio complexa que gera isômeros monoterpênicos bicíclicos derivados da formação do cátion isobornil e os derivados de *p*-mentano, monocíclicos devido a formação do cátion *p*-mentil como pode-se observar de maneira sucinta no Esquema. 6 (ÁVILA et al., 2010; RACHWALIK et al., 2007, FLORES-HOLGUÍN, et al., 2012).

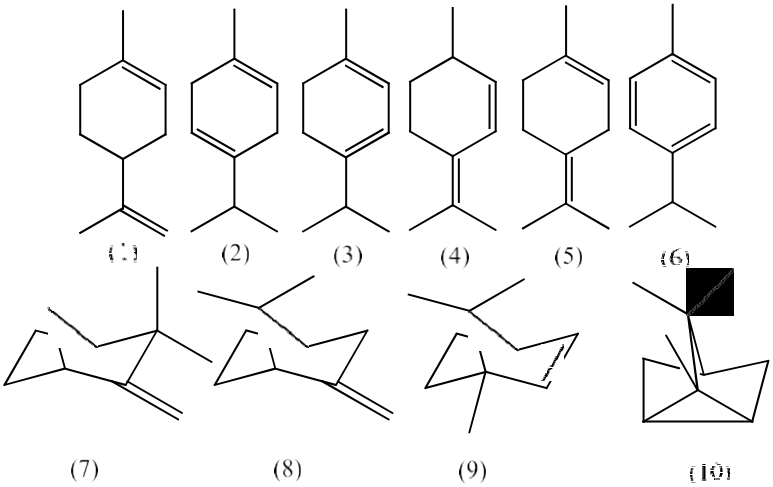
Esquema 6 – Formação de isômeros através da reação de hidratação em meio ácido



Fonte: Autor

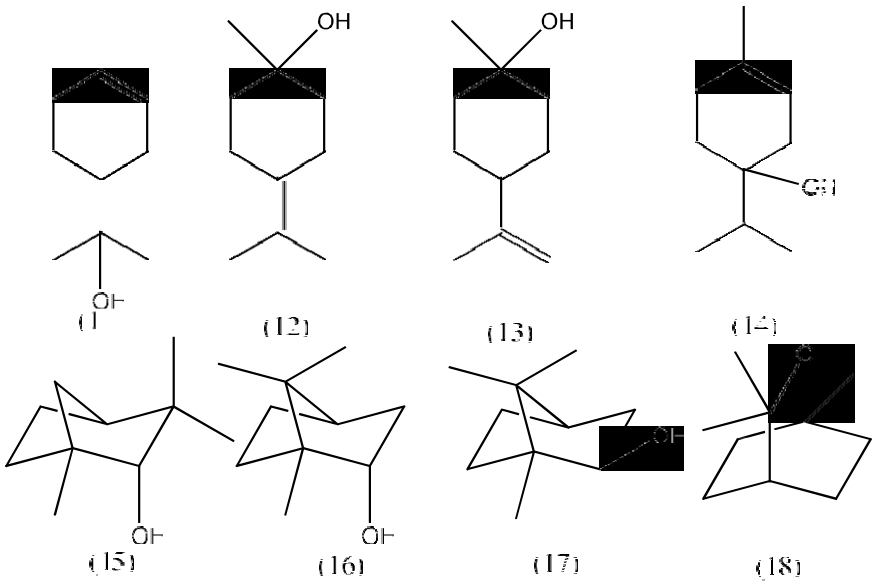
Os principais produtos decorrentes das isomerizações dos carbocátions estão apresentados na Figura 7. Onde temos os compostos monocíclicos derivados do cátion *p*-mentil: (1) limoneno; (2) γ-terpineno; (3) α-terpineno; (4) isoterpinoleno; (5) terpinoleno; (6) *p*-cimeno e os compostos bicíclicos derivados do cátion isobornil: (7) canfeno; (8) α-fencheno; (9) bornileno e (10) tricicleno. Na Figura 8, encontramos os principais isômeros decorrentes da reação de hidratação. Onde temos os compostos monocíclicos derivados da hidratação do cátion *p*-mentil: (11) α-terpineol; (12) β -terpineol; (13) γ-terpineol; (14) 4-terpineol; e os compostos bicíclicos derivados da hidratação do cátion isobornil: (15) fenchol; (16) borneol, (17) isoborneol e (18) eucaliptol.

Figura 7 – Produtos da isomerização de α-pineno e β-pineno



Fonte: Autor "adaptado de" Rachwalik et al, 2007, p. 162 e Williams e Whittaker, 1971b, p 674

Figura 8 – Isômeros da reação de hidratação de α-pineno e β-pineno



Fonte: Autor "adaptado de" Liu et al, 2008b, p. 180 e Williams e Whittaker, 1971a, p. 670

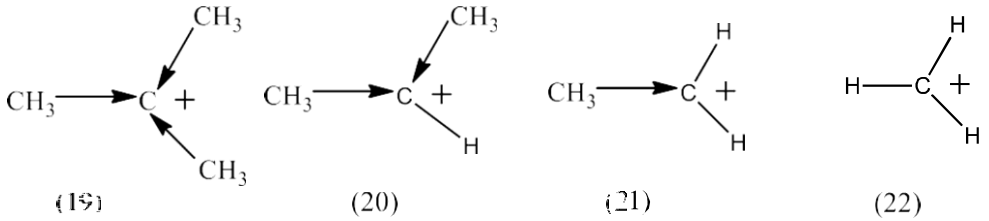
3.3 HIDRATAÇÃO VIA CARBOCÁTION *VS* ELIMINAÇÃO DE 1ª ORDEM (E1)

Conforme citado e explicado no item 3.2, a reação de hidratação de um alqueno via catálise ácida, no caso do presente estudo α-pineno e β-pineno, ocorre via carbocátion, onde uma molécula de água age como nucleófilo e ataca o carbono com a carga positiva.

A reação de hidratação segue a regra de Markovnikov, produzindo como produto principal o álcool mais estável, como no α-terpineol, onde temos a formação de um álcool

terciário. Isto deve-se ao fato que o cátion *p*-mentil ser carbocátion terciário, sendo assim mais estável do que um carbocátion secundário, que é mais estável do que um carbocátion primário que por fim é mais estável do que um cátion metila. Uma das explicações para esse fenômeno se deve ao efeito indutivo.

Figura 9 – Ordem de estabilidade de carbocátions devido ao efeito indutivo.

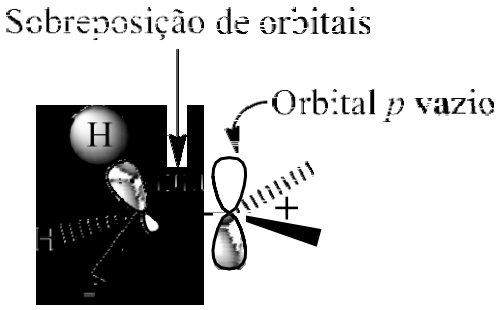


Fonte: Autor "adaptado de" Solomons e Fryhle, 2009, p. 144

Onde (19) é o cátion *tert*-butila (terciário, mais estável), (20) é o cátion isopropila (secundário), (21) é o cátion etila (primário) e (22) o cátion metila (menos estável). Podemos observar na Figura 10 como os grupos metilas doam densidade eletrônica ao carbocátion via ligação sigma, ajudando a estabilizar a carga positiva no átomo de carbono, o que não acontece no (22).

Outra explicação é devido ao efeito de sobreposição de orbitais chamado de hiperconjugação. Corresponde ao fato de que a densidade eletrônica presente na ligação sigma carbono-hidrogênio do grupo metila flui para o orbital *p* vazio do carbocátion. Os orbitais se sobrepõem de maneira parcial, tornando o carbono *sp2* do carbocátion menos positivo. Esse efeito seria o responsável pela maior estabilidade do carbocátion terciário, fazendo com que este seja mais susceptível ao ataque nucleofílico de uma molécula de água. O modelo é melhor explicado na Figura 10.

Figura 10 – Efeito de hiperconjugação.



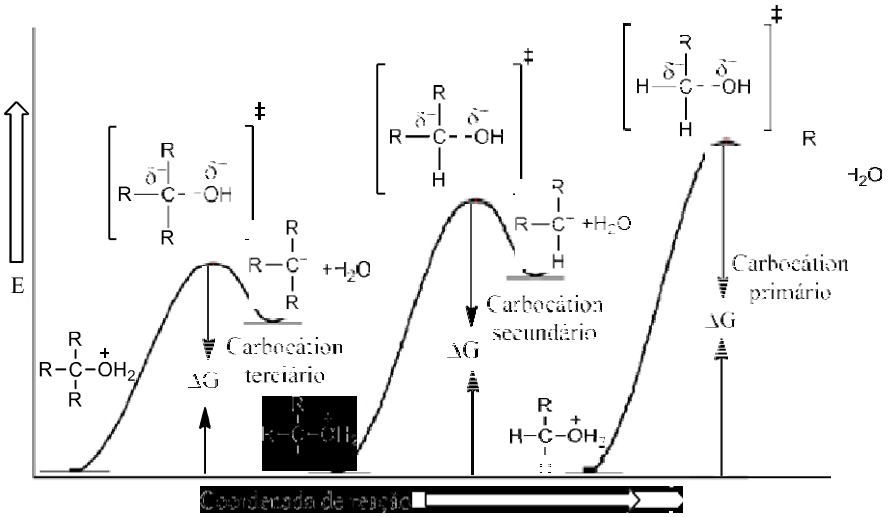
Fonte: Autor "adaptado de" Solomons e Fryhle, 2009, p. 144

Este mesmo motivo favorece a reação de desidratação, que acontece via eliminação de primeira ordem (E1). Uma reação E1 é uma reação unimolecular (somente uma espécie participa do estado de transição), em que na etapa determinante da velocidade somente o substrato inicial está envolvido, sendo a etapa mais lenta e determinante da velocidade de reação, a formação do carbocátion.

Como uma reação via mecanismo E1 também passa pela formação de carbocátion, segue-se o mesmo critério explicado anteriormente: o carbocátion terciário é o mais estável, devido a interações eletrônicas com os grupos metila vizinhos, portanto a reação de eliminação de um álcool terciário é favorecida em relação a um álcool secundário e assim por diante.

Podemos observar pelo gráfico da variação da energia (E) pela coordenada de reação (Figura 11) que a energia necessária para formação do carbocátion, estado de transição, aumenta do carbocátion terciário para o primário em uma reação de desidratação.

Figura 11 – Diagrama de energia livre



Fonte: Autor “adaptado de” Solomons e Fryhle, 2009, p. 275

A explicação deve-se ao fato que a medida que o estado de transição se desenvolve, o átomo de oxigênio protonado se separa do carbono, levando os elétrons da ligação. Consequentemente, este átomo de carbono acaba desenvolvendo uma carga parcial positiva. Essa carga parcial positiva, conforme discutido anteriormente, é mais facilmente estabilizada em carbonos terciários, deste modo o estado de transição possui uma menor energia do que em carbono secundário e primário, tornando uma reação de desidratação muito mais fácil nesse caso.

Isso explica o fato pelo qual a reação de desidratação de α-terpineol compete com a reação de hidratação, formando os isômeros monocíclicos de α-pineno e β-pineno ao invés de

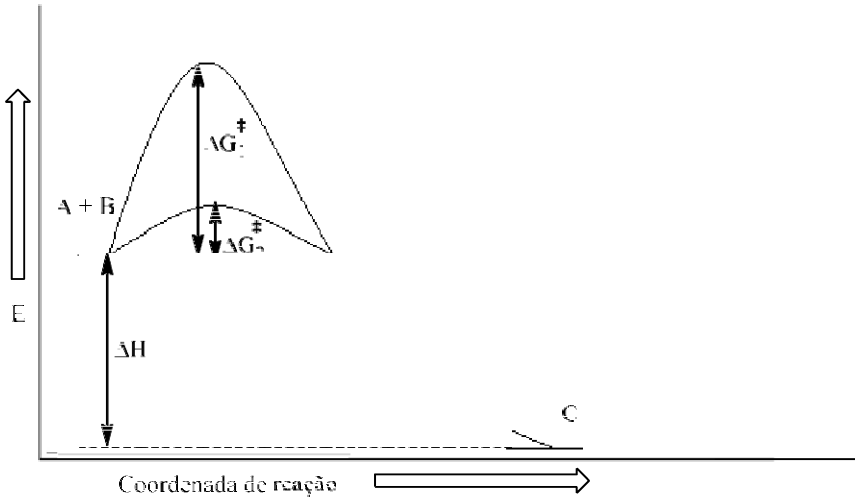
o equilíbrio continuar a favor do ataque nucleofílico da água. A disponibilidade de álcool terciário acaba sendo maior e com o meio favorável, o equilíbrio é deslocado para desidratação, diminuindo a seletividade para síntese de α-terpineol.

Podemos trabalhar essa seletividade com a utilização de um solvente. Sabe-se que para reações de substituição nucleofílica de primeira ordem (S_N1) onde há formação de carbocátion, os solventes polares próticos como álcoois possuem uma excelente capacidade de estabilização de carbocátion, estado de transição. Estabilizando esse carbocátion, podemos deixá-lo mais suscetível a reação de hidratação, com uma energia de ativação mais baixa, e aumentar a seletividade para a formação de α-terpineol. Além disso, essas reações são favorecidas com utilização de nucleófilos fracos, como a água.

3.4 PROCESSOS TRADICIONAIS: CATÁLISE HOMOGÊNEA

Catalisadores são substâncias que participam de uma reação química, mas ao final não são consumidas. Atuam fornecendo um novo caminho para a reação, abaixando a energia de ativação da reação química, permitindo que ela ocorra (Figura 12).

Figura 12 – Diagrama livre para uma reação genérica A + B = C



Fonte: Autor "adaptado de" Clayden, Greeves e Warren, 2012, p. 254

Onde $\Delta G_1^{\ddagger}$ é a energia livre necessária para que ocorra a reação sem catalisador e $\Delta G_2^{\ddagger}$ a energia necessária para que ocorra a reação via catálise. Percebe-se que $\Delta G_1^{\ddagger} > \Delta G_2^{\ddagger}$.

A catálise pode ser homogênea, quando o catalisador é solúvel no meio racional, como na hidratação catalisada por ácido mineral ou heterogênea, quando o catalisador está em outra fase, disperso no meio racional, como na utilização de catalisadores metálicos suportados em

sólidos como aluminas, zeólitas, carvão ou catalisadores como as resinas catiônicas, que são um polímero.

A catálise homogênea é o processo tradicional de produção de α-terpineol na indústria. Como já citado anteriormente, o terpineol é um produto amplamente utilizado na indústria de perfumaria, fungicida, desinfetante e também em repelente de insetos (ROMÁN-AGUIRRE et al., 2005). As reações de hidratação e isomerização de pineno são estudadas desde as décadas de 1930 e 1940 com utilização de ácidos como H_2SO_4 e ácido 1-cloro-4-naftalenosulfônico.

Roman-Aguirre et al (2005) prepararam terpineol através da hidratação de α-pineno catalisada com ácido acético, ácido clorídrico, ácido cloroacético ou ácido oxálico, variando a concentração do catalisador sob temperatura de 70°C durante 6h de reação. Como melhores resultados obteve 100% de conversão com 70% de seletividade utilizando ácido cloroacético.

Prakoso et al. (2017) obteve 51% de conversão com 62% de seletividade utilizando em conjunto ácido fosfórico e ácido *p*-toluenosulfônico. Também obteve 51 % de conversão e 85% de seletividade quando reação feita com uma mistura de ácido fosfórico e ácido acético.

Já Budiman et al. (2015) realizaram testes em coluna reativa utilizando α-pineno e como catalisador o ácido cloroacético. A coluna de destilação reativa foi operada ao refluxo total, de modo que o produto superior era devolvido ao fundo coluna. O tempo total de operação foi de aproximadamente 5h. As amostras foram analisadas por CG atingindo uma pureza máxima de 39% de α-terpineol em massa.

Em catálise homogênea também podemos citar a utilização dos líquidos iônicos. Yuan et al. (2016) utilizaram bisais de heteropoliácido com *n*-octil octadecilamina etoxilada. Os experimentos foram conduzidos reagindo α-pineno à 80°C com agitação durante 8h. Após decantação o produto permaneceu na fase orgânica, enquanto o catalisador manteve-se na fase aquosa, podendo ser reutilizado em uma próxima reação. Como resultados apresentou 77% de conversão de α-pineno com uma seletividade de 44% para α-terpineol. Os catalisadores apresentaram boa atividade mesmo sem a utilização de um co-catalisador como o ácido cloroacético, um ácido orgânico com boa solubilidade em água e α-pineno. Os resultados apresentandos mostram uma boa performance na hidratação.

Liu et al. (2008b) testou a utilização de líquidos iônicos com características ácidas em reações de hidratação de α-pineno e posterior esterificação a acetato de α-terpinila (LIU, 2008a). Os melhores resultados foram alcançados com $[SO_3H\text{-pmim}]H_2PO_4$ obtendo 98% de conversão e 46% de eletividade para α-terpineol e >99% e 87% de seletividade na reação de esterificação.

No entanto de maneira geral a catálise homogênea apresenta algumas desvantagens principalmente devido a utilização de ácidos minerais, a difícil separação dos mesmos do meio reacional ao final do processo, estocagem dos materiais, geração de efluentes, entre outros.

3.5 CATÁLISE HETEROGÊNEA

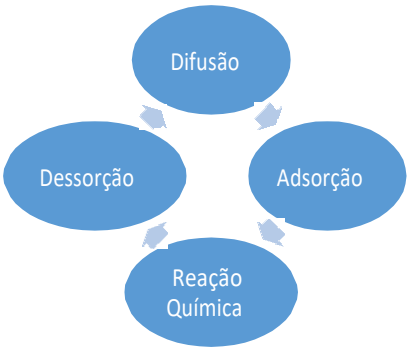
A catálise heterogênea tem sido muito explorada devido ao fato de ser um processo limpo, onde o catalisador sólido pode ser facilmente separado do meio reacional e também reutilizado. Dentro destes catalisadores podemos destacar, resinas de troca iônica, zeólitas e heteropoliácidos imobilizados, pois apresentam altos desempenhos catalíticos em sucessivas reutilizações (MOCHIDA et al., 2007). Seguem abaixo melhores exemplos encontrados na literatura.

3.5.1 RESINAS DE TROCA IÔNICA COMO CATALISADORES

As resinas de troca iônica são matrizes insolúveis que contém íons lábeis. São matrizes poliméricas capazes de trocar íons com o substrato, como o íon H^+, sem que haja alterações em sua estrutura, catalisando as reações químicas. São utilizadas em substituição aos ácidos minerais e tem também como vantagem a fácil separação e reutilização. Geralmente, é empregado ácido sulfônico como trocador de íons em resinas catiônicas, esses grupos ficam ancorados na matriz polimérica da resina. A maioria das matrizes poliméricas são polímeros vinílicos, como o poliestireno apresentando uma boa estabilidade térmica e estrutural. Essa matriz então passa por um processo de sulfonação, podendo assim ser empregada como um catalisador. (CHAKRABARTI; SHARMA, 1993).

O processo de catálise por resinas catiônicas, assim como outras catálises heterogêneas, passa por quatro etapas: (1) difusão, (2) adsorção, (3) reação e (4) dessorção. (ERTL, 1990; HELFFERICH, 2004; DAVIS; DAVIS,2003), conforme exemplificado na Figura 13.

Figura 13 – Etapas de um processo de catálise heterogênea



Fonte: Autor

Como vantagem da utilização de resinas de troca iônica temos a separação do catalisador do substrato por decantação ou filtração, possibilidade de realizar ensaios em leito fixo, substituição da utilização de ácidos minerais. Como desvantagens temos o fator da temperatura do meio reacional, visto que a utilização das resinas se limita a temperatura de 120°C.

Chimal-valencia et al. (2004), Ringgani, Budhijanto e Budiman (2014) utilizaram a resina Amberlyst™ 35 para reação de isomerização de α-pineno para canfeno, observou que a reação quando conduzida a temperaturas mais baixas (máximo 120°C) e com concentração menor de catalisador em relação a matéria prima (1/100) os rendimentos eram melhores, havendo menor formação de isômeros. A formação dos isômeros em meio ácido foi abordada por Williams e Whittaker (1971a) onde esses são favorecidos em catálise ácida meios não aquosos.

Robles-dutenhefner et al. (2001) realizou testes de hidratação de α-pineno e β-pineno com resina Amberlyst™ 15. Os ensaios foram feitos a temperatura de 25°C e com tempo de residência relativamente curto de 90 min para α-pineno e 10 min para β-pineno, sendo assim não alcançou boa conversão nem seletividade para terpineol. A resina Amberlyst™ 15 também foi utilizada por Mochida et al. (2007) a 70°C por 4h obtendo como resultados 39% de conversão e 32% de seletividade para álcoois monocíclicos. Quando utilizado 1,4-dioxano como solvente, nas mesmas condições de reação a 70°C por 4h obteve como resultados 56% de conversão e 27% de seletividade para álcoois monocíclicos. Em ambos os casos a seletividade para a formação dos isômeros dos pinenos ultrapassou 40%.

Yang et al. (2011) utilizou resina Amberlyst™ 15 e solvente IPA em reação de hidratação de pinenos. Atingiu conversão de 98% com seletividade de 31% para α-terpineol.

Neves e Vital (1984) utilizaram resina Dowex 50W-X8 para reação de hidratação de α-pineno utilizando acetona como solvente. A reação levou não somente a obtenção dos álcoois terpênicos como também aos isômeros bicíclicos e monocíclicos de α-pineno e β-pineno. Obteve como resultados uma conversão de 38% de α-pineno com uma seletividade de 32% em solução contendo 99% de acetona em massa.

Estudos da utilização de resinas também são encontrados para outras reações como a esterificação. Diana et al. (2014) utilizou como resinas de troca iônica a resina Amberlyst™ 36 e Dowex 50x4, para reações de esterificação de α-pineno a acetato de bornila. Reagiu terebintina contendo 79%-88% de α-pineno em de ácido acético utilizando a Amberlyst™ 36 como catalisador. Conduziu experimentos em reator de vidro, imerso em banho termostatizado,

equipado com condensador. Obteve 100% de conversão de α-pineno e 26% de seletividade para acetato de bornila depois de 6h de reação a temperatura de 90°C.

Budiman et al. (2015) realizou estudo de esterificação de terebintina em meio de ácido acético com Amberlyst™ 36. No entanto conseguiu como produto o acetato de bornila gerando inclusive mais isômeros do pineno do que propriamente os acetatos.

O estudo de reações de hidratação de pinenos via catalise heterogênea utilizando resinas de troca iônica não é muito explorado, carece de referências e artigos específicos sobre o tema, sendo assim uma ótima oportunidade de desenvolvimentos de novas tecnologias, estudos de novas condições, novas resinas e outros solventes.

3.5.2 CATALISADORES BASE NIÓBIO

O Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio (cerca de 98 %) e por isso nos últimos anos, catalisadores baseados em Nb_2O_5 têm recebido especial atenção devido à sua atividade catalítica em vários processos químicos importantes, principalmente onde elevada acidez e tolerância à água são necessárias. Catalisadores de nióbio têm sido utilizados em diversos tipos de reações de desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, desidratação, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação. Possuem uma boa interação metal suporte, diferente dos compostos feitos com seus de elementos vizinhos (V, Zr, Mo) além de um boa atividade catalítica, seletividade e maior tempo de vida do catalisador (COELHO, 2013).

Diversos catalisadores baseados em nióbio, suportadoes em diferentes matrizes, e derivados de diversos precursores vem sendo sintetizados e descritos na literatura. Jehng e Wachs (1990) e Kitano (2012) prepararam pelo método de impregnação catalisadores de nióbio suportados em Al_2O_3 usando como precursor oxalato de nióbio. Kitano avaliou a reação de isomerização de α-pineno. Marin et al. (2014) sintetizaram catalisadores de Nb_2O_5 usando como precursores o cloreto de nióbio ($NbCl_5$) e o etóxido de nióbio ($Nb(OEt)_5$) com objeivo de avaliar as características estruturais.

Reguera et al. (2004) utilizaram como precursores o fosfato de nióbio ($NbOPO_4$) e ácido nióbico ($H_8Nb_6O_{19}$), para preparar os catalisadores $NbOPO_4$, Nb_2O_5 e H_3PO_4/Nb_2O_5 com o objetivo de avaliar a conversão de ácido oleico em combustíveis líquidos.

Carniti et al. (2006) avaliou a utilização fosfato de nióbio ($NbOPO_4$), ácido nióbico ($H_8Nb_6O_{19}$) como catalisadores na reação de desidratação de frutose. Carniti et al. (2014) também testou a utilização de catalisadores de nióbio, suportados em hidroxiapatitas, com

características anfotéricas em reações de isomerização, oxidação e desidratação. Foram preparados pelo método de coprecipitação utilizando o cloreto de nióbio como precursor.

Weng et al. (2011) utilizou catalisadores de fosfato de nióbio partindo como precursor o cloreto de nióbio com objetivo de avaliar a reação de dehidrogenação oxidativa do etano. A oxidação de monoterpenos, no caso β-pineno, foi avaliada mediante a utilização catalisador de nióbio suportado no material mesoporoso MCM-41 na presença de H_2O_2. Foi utilizado como precursor o oxalato de nióbio amoniacal $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)](H_2O)_3$ (COELHO et al., 2012).

De maneira geral os catalisadores foram caracterizados por técnicas como difração de raio-X, microscopia eletrônica de transição ou varredura, adsorção de N_2, adsorção de CO_2, BET e Raman.

A utilização desses catalisadores para reação de hidratação e esterificação de α-pineno e β-pineno poderão ser inéditas na literatura.

3.5.3 ZEÓLITAS

Dentre os catalisadores heterogêneos já utilizados e bem divulgados na literatura podemos destacar os catalisadores microporosos e mesoporosos como as zeólitas. Wijayati, Pranowo e Jumina (2011) avaliaram a hidratação de α-pineno na presença de catalisador TCA (ácido tricloroacético) suportado em zeólita Y. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação. O catalisador TCA/zeólita-Y apresentou para a reação de hidratação uma conversão de 66% e seletividade de 55% para o α-terpineol em 10 min. Wijayati também avaliou a performance da zeólita HY impregnado com TCA (TCA/ZHY) (WIJAYATI; PRANOWO; JUMINA,2013). Atingindo uma conversão de 99,6% com concentração de terpineol de 30,7% em 6h de reação.

Yadav, Patil e Jasra (2009) prepararam zeólitas H-beta para utilizarem como catalisadores de troca iônica, agindo como ácidos de Brønsted para reação de hidratação e acetoxilação de limoneno e pinenos. Realizaram os ensaios a 50°C durante com duração de 24h. A zeólita Li-beta apresentou os melhores resultados com 51% de conversão e 65% de seletividade para α-terpineol. Nas mesmas condições, porém utilizando α-pineno, mesmo com conversão de 90% utilizanda zeólita Fe-beta, a seletividade foi de apenas de 12% para terpineol com 27% para limoneno.

Mochida et al. (2007) utilizou zeólitas MFI, BEA, MOR e FAU para realização de testes de hidratação de α-pineno, a 70°C com duração de 4 horas. Os melhores resultados foram

alcançados com FAU atingindo conversão de 96%, seletividade de 13% para álcoois monocíclicos e BEA atingindo 50% de conversão e 23% de seletividade para álcoois monocíclicos. Ambas gerando uma grande quantidade dos isômeros de pineno. Também foram realizados testes com utilização 1,4-dioxano como solvente, nas mesmas condições de 70°C por 4h. Os melhores resultados foram alcançados com FAU atingindo conversão de 100%, seletividade de 42% para álcoois monocíclicos e BEA atingindo 100% de conversão e 41% de seletividade para álcoois monocíclicos. Mostrando a influência positiva do solvente na seletividade da reação em conjunto com as respectivas zeólitas.

Gainsford, Hosie e Weston (2001) realizaram um estudo da síntese direta de α-pineno para acetato de terpinila. Utilizou α-pineno comercial (92%), ácido acético glacial, sob agitação por 30h a 20°C na presença de zeólita H-beta como catalisador, conseguindo obter até 30% de acetato como rendimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão descritas as matérias primas, solventes, catalisadores e equipamentos utilizados na condução das reações de hidratação. Os métodos analíticos, bem como o preparo de amostras e equipamentos usados na caracterização do produto final também serão abordados.

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os produtos utilizados para a realização dos experimentos são apresentados abaixo na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados durante as reações de hidratação

(continua)

Matéria Prima	**Fornecedor**	**Pureza (%)**
Terebintina	Socer RB	99,5
α-pineno	Socer RB	99,0
β-pineno	Socer RB	98,5
H_3PO_4	Sigma-Aldrich	85,0
Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	≥99,0
PW12	Sigma-Aldrich	100%
Ultranex NP100	Oxiteno	-
hexadecano	Sigma-Aldrich	≥99,0
Acetona	Sigma-Aldrich	≥99,5

Tabela 1 – Reagentes utilizados durante as reações de hidratação

(continua)

Matéria Prima	**Fornecedor**	**Pureza (%)**
DMSO	Sigma-Aldrich	99,9
1,4-dioxano	Sigma-Aldrich	≥99,0
EtOH	Sigma-Aldrich	≥99,5
Hexano	Sigma-Aldrich	≥95,0
IPA	Sigma-Aldrich	≥99,5
PEG200	Dow	-
TerButOH	Sigma-Aldrich	≥99,5
THF	Sigma-Aldrich	≥99,0
$NbCl_5$	Sigma-Aldrich	≥99,0
NbH_3PO_4	UFABC	-
$Nb_2O_5.nH_2O$	CBMM	-
HPA Sílica	UFABC	-
Zeólita SM55	FEI	-
Zeólita SM27	FEI	-
Ludox AM.Nb_2O_5 (calcinado)	FEI	-
Ludox AM.Nb_2O_5	FEI	-
LudoxAMNb_2O_5+$NH_4NbO(C_2O_4)2$	FEI	-
Carvão AC[a]	UFABC	-
Carvão MR[a]	UFABC	-
Carvão MC[a]	UFABC	-
Amberlyst™ 15	Dow	-
Amberlyst™ 35	Dow	-
Amberlyst™ 35 (moída)	Dow	-
Amberlyst™ 36	Dow	-
Amberlyst™ 70	Dow	-
Purolite® 482	Purolite	-
Purolite® CT 175	Purolite	-
Purolite® CT 275	Purolite	-
Purolite® CT 275 M[b]	Purolite	-
Purolite® SGC65OH	Purolite	-
Purolite® SGC65OHM[b]	Purolite	-

[a]Cada carvão passou por tipo específico de ativação.

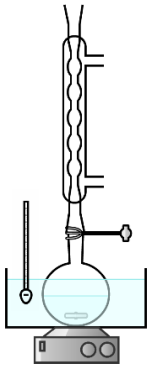
[b]Modificadas com H_2SO_4

Fonte: Autor

4.2 SISTEMA REACIONAL

As reações foram realizadas em balões de fundo redondo de 25mL montados com condensador para sistema de refluxo, sob banho de silicone em agitadores magnéticos com aquecimento. Conforme esquema apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema de aparelhagem de laboratório utilizada nas reações de hidratação.



Fonte: Autor

4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA / ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG/EM)

As amostras foram analisadas em sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) em equipamento modelo GCMS-QP2010 Ultra, da empresa Shimadzu®, com analisador quadrupolo, taxa de varredura de 20.000 u/sec, m/z de 1.5 – 1090 e amostrador automático modelo AOC-6000.

Utilizou-se coluna capilar Rtx®-5MS apolar com comprimento de 30 cm, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm, apresentando fase estacionária de 5 % difenil / 95 % dimetil polisiloxano e podendo operar em temperaturas que variam entre 60 °C a 350 °C. As condições de operação do Cromatógrafo gasoso e da Espectrometria de massas são descritas a seguir.

4.4 MÉTODOS CROMATÓGRAFO GASOSO / ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O método de cromatografia foi baseado na ASTM D6387: *Standard test methods for composition of turpentine and related terpene products by capillary gas chromatography*.

Temperatura do injetor: 250°C

Temperatura do detector: 250°C

Temperatura coluna: 50°C por 5min; iniciar rampa de 4°C/min até 250°C e manter por 10min.

Pressão da coluna: 7psi

Fluxo: 200mL/min

Gás de arraste: H_2

Espectrometria de massas: temperatura da fonte de íons de 250 °C em modo SCAN.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nessa seção serão detalhados os procedimentos experimentais, preparo de amostras bem como as estruturas das moléculas obtidas, produto de interesse α-terpineol e os isômeros bicíclicos e monocíclicos gerados durante a síntese.

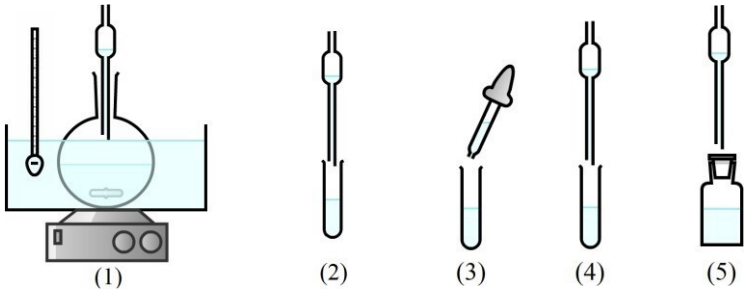
5.1 PROCEDIMENTO GERAL DE SÍNTESE

Em um balão de fundo redondo de 25mL, acoplado a um sistema de refluxo foram adicionados 7,3 mmol (1g) de terebintina, α-pineno ou β-pineno, 33 mmol (0,6g) de água, 2g de solvente (massa molar variável de acordo com o solvente), quando utilizado e 0,1g de catalisador (10% sob a quantidade de terebintina). Quando não utilizado solvente, utilizado Ultranex NP100 (0,01g) como emulsificante. Também foi adicionado 0,04g de hexadecano, utilizado como padrão interno para os cálculos de conversão e seletividade. A mistura foi submetida a agitação e aquecimento à temperatura de refluxo do solvente (temperatura variável de acordo com o solvente utilizado) com auxílio de um agitador magnético com aquecimento.

5.2 PROCEDIMENTO GERAL DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA CG/EM

As amostragens foram realizadas a cada 2h com auxílio de uma pipeta (Figura 15). Uma alíquota foi retirada do sistema (1) e neutralizada em 5mL solução 10% de Na_2CO_3 em água, previamente colocada em um tubo de ensaio (2). Em seguida foi adicionado 2mL de acetato de etila e agitado (3). Foi mantido repouso e assim que separadas a fases orgânica (superior) e fase aquosa (inferior), a fase orgânica foi retirada com o auxílio de uma pipeta (4) e transferida para um vial de 1.5mL para realizar análise de CG-EM (5).

Figura 15 – Esquema de amostragem.



Fonte: Autor

5.3 CÁLCULO DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE

$$\text{Conversão (C\%)} = \left(1 - \frac{(Af \div Pf)}{(Ai \div Pi)}\right) x100 \quad (1)$$

Onde:

Ai = % área inicial (pineno(s))

Pi = % área inicial do padrão interno

Af = % área final (pineno(s))

Pf = % área final do padrão interno

$$\text{Seletividade (S\%)} = \frac{A}{(\Sigma\ a)}\ x100 \quad (2)$$

Onde:

A = % área do produto

Σa = soma % área de todos os produtos obtidos

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados em laboratórios ensaios com o objetivo de estudar a reação de hidratação de terebintina (α-pineno e β-pineno*)* e encontrar as melhores condições para a síntese. Como principais objetivos temos a substituição da utilização de ácidos minerais por catalisadores heterogêneos que possuam característica de ácido de Brønste-Lowry, maior conversão possível dos pinenos aliada a maior seletividade para síntese de α-terpineol mitigando a formação dos isômeros terpênicos bicíclicos e monocíclicos.

Para os ensaios foi fixado o tempo máximo de 8h de reação devido aos estudo de pesquisa bibliográfica realizado em periódicos, teses, dissertações e também porque em tempos

superiores em muitos casos a reação de desidratação era favorecida no lugar da reação de hidratação.

De início foram feitas reações modelos (Tabela 2) com utilização de catálise homogênea conforme utilizada na indústria, sem solvente, e outra com utilização de solvente com o intuito de verificar a influência na conversão e seletividade da reação e poder aplicar o mesmo conceito nas reações com catalisadores heterogêneos.

Utilizando a catálise heterogênea primeiramente foram testadas as ações dos catalisadores base nióbio (Tabela 3), devido a possibilidade da utilização desses materiais como catalisadores com características ácidas. Segundo estudos, o óxido de nióbio hidratado quando calcinado apresenta sítios ácidos com características de ácido de Brønsted (SILVA, 2010), doadores de H^+, podendo assim o $Nb_2O_5.nH_2O$ ser utilizado como catalisador em diversas reações químicas como a hidratação.

No entanto a atividade catalítica só apareceu quando adicionado ácido mineral em conjunto com o material a base de nióbio (Tabela 3 entradas 2-6), ou quando suportado um heteropoliácido (Tabela 4 entradas 3 e 4). Na Tabela 3 entradas 5 e 8 obtivemos resultados muito bons aliando conversão e seletividade conduzindo os testes com utilização de solvente IPA.

Em seguida foram avaliadas as performances dos materiais a base de sílica-alumina e carvão ativado. Onde também foi necessário a adição de um ácido mineral para que ocorresse a reação com exceção da sílica HPA na Tabela 5 entrada 3, e a pequena conversão gerada pelo Carvão A na Tabela 6 entrada 1.

Para as reações via resinas de troca iônica foram utilizados alguns tipos de Amberlyst™ e de Purolite® (Tabelas 9 e 11). Foram avaliadas suas performances na reação de hidratação de terebintina em diferentes solventes: polares, apolares, polares próticos e polares apróticos. Também foram feitos ensaios individuais de hidratação de α-pineno e β-pineno, com o intuito de avaliar a conversão e seletividade dos pinenos de maneira isolada.

A seguir serão apresentados, de modo mais completo, os resultados obtidos durante as reações de hidratação de terebintina e α-pineno e β-pineno de maneira isolada. Todos os resultados foram obtidos via análise por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massas acoplado.

Temos na Tabela 3 o *screening* das reações utilizando ácido mineral na presença e ausência de solvente. O solvente escolhido foi o IPA, devido ao fato de ser um solvente polar

prótico, estabilizador de carbocátion e apresentar ponto de ebulição de 82,6 °C a 1 atm de pressão, próximo aos 80 °C da reação sem solvente.

Tabela 2 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisada por ácidos minerais.

Entrada	Alíquota (h)	C(%)	S(%)	1 (%)	2 (%)	5 (%)	6 (%)	7 (%)	11 (%)	18 (%)
1[a]	0	0,0	0,0	9	0,0	0,0	6	1	0,0	0
	2	85	42	10,0	2,0	11	4	1	37	3,3
	4	98	11	13	5	20	5	0,0	11	10
	6	98	0,0	13	9	22	7	0,0	0,0	13
	8	100,0	0,0	11	11	21	9	0,0	0,0	12
2[b]	0	0,0	0,0	8,	0,0	0,0	4,	1	0,0	0,0
	2	19	35	12	0,0	4	5	2	16	0,0
	4	54	45	13	0,0	6	5	3	26	0,0
	6	56	41	14	0,0	5	5	3	27	0,0
	8	74	44	14	0,0	6	5	3	34	0,0

1: limoneno; 2:γ-terpineno; 5: terpinoleno; 6: *p*-cimeno; 7: canfeno; 11: α-terpineol; 18: eucaliptol [a] 7,3 mmol (1g) de terebintina, 33 mmol (0,6g) de água, 0,1g de H_3PO_4 e 0,01g de Ultranex NP100

b 7,3 mmol (1g) de terebintina, 33 mmol (0,6g) de água, 2g de IPA e 0,1g de H_3PO_4

Fonte: Autor

Com a utilização do solvente a conversão foi de 74% contra 100% sem a utilização do mesmo. No entanto, quando utilizado IPA alcançamos uma seletividade 43% de α-terpineol contra 0,0% da reação sem solvente após 8h de experimento. Isso ocorre devido a competição da reação de desidratação que também acontece em meio ácido e aquoso. Á partir de um certo ponto a desidratação do α-terpineol e formação dos isômeros terpênicos monocíclicos é favorecida em relação a reação de hidratação.

Pode-se observar que uma conversão de 100% de maneira muito rápida acaba favorecendo a formação de muitos isômeros, principalmente limoneno, γ-terpineno e terpinoleno. Como já foi discutido anteriormente a reação de desidratação compete com a hidratação. Na Tabela 2 entrada 2 observamos que com 2 horas de ensaio já tínhamos 85% de conversão com 42% de seletividade, porém com grande formação de terpinoleno (5-12%), um indício da reação de desidratação. Já em uma a reação com utilização de solvente há um aumento da seletividade para a síntese do nosso produto de interesse α-terpineol, evitando a formação dos isômeros terpênicos e terpenóides.

Na sequência foram realizados os ensaios de catálise heterogênea utilizando catalisadores base de nióbio. Os resultados estão apresentados na Tabela 3. Na entrada 1 da Tabela 3 verificamos que no caso da reação de hidratação de pinenos a ação catalítica do óxido de nióbio hidratado como ácido de Brønsted não é observada. Não houve formação do produto de hidratação, α-terpineol.

A conversão foi observada apenas quando o $Nb_2O_5.nH_2O$ foi utilizado na presença de um ácido mineral, como podemos perceber nas entradas 2-6 e 8 da Tabela 3. Obtivemos como melhor resultado de conversão, aliado a seletividade nas entradas 5 e 8 onde houve a utilização de H_3PO_4, com IPA como solvente. A seletividade de α-terpineol obtida ao final de 6 horas de reação foi de 38% e 58% respectivamente. Uma explicação para a melhora é a influência de um solvente polar prótico, que estabiliza o carbocátion formado durante a reação e favorece a hidratação em relação as reações de isomerização e desidratação.

Tabela 3 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisados por nióbio.

Entrada	Catalisador	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	$Nb_2O_5.nH_2O$	-	4	0,0	0,0
2	Nb_2O_5/H_3PO_4[a]	-	8	37	49
3	Nb_2O_5/H_3PO_4[b]	-	8	35	46
4	Nb_2O_5/H_3PO_4[c]	-	4	62	45
5	Nb_2O_5/H_3PO_4[d]	IPA	6	87	38
6	Nb_2O_5/H_2SO_4	-	4	100	0,0
7	NbH_3PO_4	-	6	4	9
8	$NbCl_5/H_3PO_4$	IPA	6	75	58

[a] 66 mmol de água, 2mmol de H_3PO_4, 20% de Nb_2O_5 sob massa de terebintina

[b] 66 mmol de água, 4mmol de H_3PO_4, 10% de Nb_2O_5 sob massa de terebintina

[c] 33 mmol de água, 4mmol de H_3PO_4, 20% de Nb_2O_5 sob massa de terebintina

[d] 33 mmol de água, 2mmol de H_3PO_4, 10% de Nb_2O_5 sob massa de terebintina

Fonte: Autor

Com utilização de um ácido mineral mais forte, H_2SO_4, em conjunto com óxido de nióbio,na entrada 6 Tabela 3, foi observada a total conversão de α-pineno e β-pineno, no entanto sem formação de α-terpineol. Foi observado apenas a formação dos isômeros monocíclicos, já representado na Figura 7. Resultado decorrente da reação reversa de desidratação, que também tem como condições ideais meio aquoso e catalisada por ácido de Brønsted.

Na entrada 7 da Tabela 3, onde foi utilizado NbH_3PO_4, sem auxílio de um ácido mineral observa-se que ocorreu apenas uma pequena formação do produto hidratado. Pelas análises via cromatografia o β-pineno demonstrou ser mais reativo do que o α-pineno. Nos casos em que não houve conversão de 100%, sempre havia maior quantidade de α-pineno.

No entanto o objetivo do presente trabalho é a utilização de catalisadores heterogêneos que possuam características de ácidos de Brønsted em substituição aos ácidos minerais e catálise homogênea. Dessa maneira, apesar de ser observado conversão para α-terpineol e sinergismo dos catalisadores de nióbio em conjunto com ácidos minerais, principalmente

quando a reação é conduzida em um solvente polar prótico, acaba não sendo o alvo da investigação do projeto em questão devido a todos os pontos negativos já citados anteriormente.

Como tentativa de se comprovar e utilizar as características catalítica do óxido de nióbio, foi preparado um catalisador de nióbio suportado com ácido fosfotúngstico (PW12), um heteropoliácido (COMELLI, 2004).

O catalisador foi preparado via impregnação do ácido fosfotúngstico em Nb_2O_5. 3g de PW12 e 7g de Nb_2O_5 foram pesados em um béquer com 20mL de solução EtOH:H_2O 50% v/v. O sistema foi mantido em agitação por 1h, seguido de secagem em estufa para evaporação do solvente e mantido em mufla por 400ºC por 4h.

Foram realizados 3 testes de hidratação utilizando como matéria prima a terebintina para comparação: reação padrão com e sem solvente, e reação utilizando o catalisador preparado e solvente IPA. A amostragem foi feita a cada 2h, num total de 8h de reação. Os resultados são encontrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por heteropoliácidos

Entrada	Catalisador	Solvente	Hora							
			2		4		6		8	
			C(%)	S(%)	C(%)	S(%)	C(%)	S(%)	C(%)	S(%)
1	PW12	-	-	-	8	23	58	29	63	12
2	PW12	IPA	-	-	-	-	11	32	23	33
3	Nb_2O_5. PW12	IPA	24	32	42	46	64	58	77	57

C(%) Conversão; S(%) seletividade para α-terpineol.

Fonte: Autor

O catalisador preparado, heteropoliácido suportado em óxido de nióbio, apresentou muito boa conversão e seletividade, quando comparada a ação isolada do ácidofosfotúngstico. Pode-se notar a influência do solvente, na entrada 1 Tabela 4, sem utilização de solvente a seletividade é menor do que na entrada 2 Tabela 4. O solvente polar prótico estabiliza o carbocátion *p*-mentil favorecendo o ataque nucleofílico de uma molécula de água, para obtenção do α-terpineol como produto principal.

No entanto, observa-se na entrada 3 que ao estender a reação de 6h para 8h ocorre uma diminuição da seletividade. Tal fato ocorre, conforme citado anteriormente, devido a competição da reação de desidratação, que ocorre em meio aquoso catalisada pro ácido de Brønsted.

Após a realização do teste o catalisador foi recuperado por filtração, lavado e utilizado novamente em reação de hidratação. Porém não foi observada conversão para α-terpineol.

Durante a reação ou lavagem o ácido PW12 pode ter sido lixiviado, ficando apenas o suporte, que não apresentou atividade catalítica.

Também foram testados outros suportes com características ácidas. Na Tabela 5 estão apresentados os dados referentes aos testes de catálise utilizando derivados zeólitas e de aluminosilicatos.

Tabela 5 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por zeólitas

Entrada	Catalisador	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1ª	SM55	-	4	0,0	0,0
			8	21	35
2ª	SM27	-	4	0,0	0,0
			8	17	26
3ª	HPA Sílica	-	4	31	28
			8	100	5
4ª	Ludox Am + Nb_2O_5 (calc.)	IPA	3	0,0	0,0
			8	78	49
5ª	Ludox AM + Nb_2O_5	IPA	3	0,0	0,0
			8	97	35
6ᵇ	Ludox AM + Nb_2O_5 + $NH_4NbO(C_2O_4)2$	IPA	3	0,0	0,0
			8	95	48

[a]Adicionado 1,0g de H_3PO_4 40% em água a partir da 4ª hora.

[b]Adicionado 1,0g de H_3PO_4 40% em água a partir da 3ª hora

Fonte: Autor

Foi observada conversão dos pinenos para α-terpineol, sem adição de ácido mineral, apenas na entrada 3 Tabela 5. Na entrada 3 Tabela 5 foi utilizado catalisador a base de sílica com heteropoliácido (ácido fosfotúngstico) suportado. Em 4h de reação foi observada a formação conversão de 31% com seletividade de 28% para α-terpineol.

Efeito semelhante de sinergismo com ácidos minerais como na utilização de óxidos de nióbio, ocorreu quando as reações foram conduzidas na presença de H_3PO_4 aliado ao solvente polar prótico IPA. As entradas 4 e 5 da Tabela 5 que utilizaram Ludox AM + Nb_2O_5 e a entrada 6 da Tabela 5 com catalisador Ludox AM + Nb_2O_5 + $NH_4NbO(C_2O_4)_2$ apresentaram os melhores resultados, com conversão de 68%, 97% e 95% e seletividade de 49%, 35% e 48% para α-terpineol. Nos três casos foram observadas total conversão do β-pineno.

De maneira geral apenas o catalisador HPA Sílica, entrada 3 da Tabela 5, conseguiu apresentar atividade catalítica sem adição de ácidos minerais, devido ao heteropoliácido suportado que atuou como doador de H^+. No entanto não obteve uma conversão nem rendimento próximo ao heteropoliácido suportado em óxido de nióbio. Também como nos testes anteriores com os catalisadores base Nb_2O_5 o β-pineno demonstrou mais ser susceptível

a reação de hidratação quando em comparação ao α-pineno além da necessidade da utilização de um ácido mineral.

Também foram avaliadas as performances de carvões ativados como catalisadores de reação de hidratação de pinenos conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por carvão ativado

Entrada	Catalisador	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1[a]	Carvão AC	-	4	30	6
			9	33	21
2[a]	Carvão MR	-	[illegible]	0,0	0,0
			9	39	57
3[a]	Carvão MC	-	[illegible]	0,0	0,0
			9	34	42
4[b]	Carvão AC	IPA	[illegible]	0,0	0,0
			6	99	34
5[b]	Carvão MR	IPA	[illegible]	0,0	0,0
			6	100,0	32
6[b]	Carvão MC	IPA	[illegible]	14	8
			6	100,0	33

[a]Adicionado 1,0g de H_3PO_4 40% em água a partir da 4ª hora.
[b]Adicionado 1,0g de H_3PO_4 40% em água a partir da 3ª hora.

Fonte: Autor

O comportamento observado foi o mesmo referente aos catalisadores base nióbio e base sílica/aluminosilicatos, não há atividade sem adição em conjunto de um ácido mineral. Apenas na entrada 1 Tabela 6 verificou-se conversão de 30% dos pinenos para o álcool de interesse, sem adição de ácido mineral, porém muito baixa e com seletividade de apenas 21%.

Com adição de ácido mineral foi observada a conversão terpineol. Os melhores resultados também foram observados com a utilização de solvente IPA, conforme observado na Tabela 6 entradas 4-6.

Como alternativa aos catalisadores heterogêneos anteriormente reportados, que necessitam sempre da adição de um ácido mineral para apresentar atividade, foram realizados testes com catalisadores do tipo resinas de troca iônica. As resinas utilizadas e suas características podem ser observadas na tabela 7.

Tabela 7 – Características das resinas de troca iônica utilizadas

Resina	Forma iônica	Eq. Ácido (eq/kg)	Diâmetro (μm)	Área sup. (m^2/g)	Diâm. Poro (nm)	Temp. max (°C)
Amberlyst™ 15	H^+	≥1.8	650-800	53	30	120
Amberlyst™ 35	H^+	≥2.1	700-850	50	30	150
Amberlyst™ 36	H^+	≥1.95	600-800	33	24	150
Amberlyst™ 70	H^+	≥0.9	500	36	22	190
Purolite® CT175	H^+	4.9 (seco)	425-1200	20-40	40-70	-
Purolite® CT275	H^+	5,2 (seco)	425-1200	20-40	40-70	130
Purolite® CT482	H^+	2.7 (seco)	425-1200	-	-	190
Purolite® SGC650	Na^+	2.2	600-700	-	-	120

Fonte: valores fornecidos fabricantes

As resinas do tipo Purolite® e Amberlyst™ foram avaliadas quanto a performance frente a de hidratação de terebintina com tempo fixo em 8h de reação. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 8 e 10 respectivamente.

Dentre as reações utilizando as resinas Purolite® podemos destacar na Tabela 8 a entrada 6 utilizando resina CT175 e solvente IPA. Foi alcançado 82% de conversão com 57% de seletividade para α-terpineol. A mesma reação foi replicada sem utilização de solvente (Tabela 8 entrada 1) e alcançou 55% de conversão com 31% de seletividade. Esses resultados quando comparados, mostram a eficiência da utilização de um solvente frente a seletividade na reação de hidratação.

Nas entradas 10 e 12 da Tabela 8 foram avaliadas respectivamente as resinas CT275 e CT275, modificada após tratamento utilizando H_2SO_4, também utilizando com IPA como solvente. Foram alcançados bons resultados, no entanto a resina CT275 sem modificação apresentou melhores resultados de conversão e seletividade. Foi observado 92% de conversão para 39% de seletividade contra 82% e 38% de seletividade da sua versão modificada.

A utilização do solvente EtOH também demonstrou ser muito interessante. Em conjunto com a resina CT175 foi obtido 70% de conversão com 50% de seletividade para α-terpineol.

Já as reações utilizando como solvente hexano e THF (entradas 5, 9 e 13 da Tabela 8) apresentaram 0,0% de conversão. Esses solventes não se mostraram adequados para utilização em reações de hidratação. Utilizando acetona como solvente (entrada 11 da Tabela 8) obtivemos um bom resultado para seletividade de 51%, no entanto a conversão foi de apenas 58,%.

Tabela 8 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por Purolite®

Entrada	Catalisador Purolite®	Solvente	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	CT175	-	55	31
2	CT175	DMSO	35	12
3	CT175	1,4-dioxano	59	47
4	CT175	EtOH	70	50
5	CT175	Hexano	0,0	0,0
6	CT175	IPA	82	57
7	CT175	PEG 200	50	17
8	CT175	TerBuOH	38	49
9	CT175	THF	0,0	0,0
10	CT275	IPA	92	39
11	CT275M	Acetona	58	51
12	CT275M	IPA	82	38
13	CT275M	THF	0,0	0,0
14	SGC65OH	IPA	83	17
15	SGC65OHM	IPA	77	28
16	482	IPA	28	36

Fonte: Autor

Outro fato interessante é observado nas entradas 14 e 15 da Tabela 8 onde foi avaliada a performance das resinas SGC65OH e SGC65OHM (modificada com H_2SO_4) respectivamente com IPA como solvente. Apesar das altas conversões apresentadas 83% para SGC65OH e 77% para SGC65OHM as seletividades foram muito baixas 17% e 28%, indicando que favoreceram as reações de isomerização de β-pineno e α-pineno.

Podemos comprovar analisando a Tabela 9 onde está descrita a composição final das entradas 14 e 15, em relação aos produtos formados

Tabela 9 – Composição dos produtos de reação das entradas 15 e 16 da Tabela 9

Entrada	Alíquota (h)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	7 (%)	5 (%)	6 (%)	11 (%)	12 (%)	15 (%)
1	8	13	6,0	7	5	10	9	11	2	3
2	8	11	4	1	3	2	9	15	1	4

(1): limoneno; (2):γ-terpineno; (3): α-terpineno; (5): terpinoleno; (6): *p*-cimeno; (7): canfeno; (11): α-terpineol; (12): β-terpineol; (15): fenchol

Fonte: Autor

Observa-se na entrada 14 da Tabela 9 os principais isômeros de pineno formados são o limoneno (1) com 13%, seguido do terpinoleno (2) com 10% e *p*-cimeno (6) com 9%. Já para os produtos derivados de hidratação temos o α-terpineol (11) com 11%, seu isômero monocíclico (12) β-terpineol com 2% e seu isômero bicíclico fenchol (15) com 3%. Na entrada 15 da Tabela 9 os principais isômeros dos pinenos formados são o limoneno (1) com 11% seguido do *p*-cimeno (6) com 9%. Já para os produtos derivados de hidratação temos o α-

terpineol (11) com 15%, seu isômero monocíclico (12) β-terpineol com 3% e seu isômero bicíclico fenchol (15) com apenas 1%.

Foram avaliadas também a performance de resinas do tipo Amberlyst™. Os resultados estão apresentados na Tabela 10. Dentre as reações utilizando as resinas Amberlyst™ podemos destacar na Tabela 10 a entrada 6 utilizando resina Amberlyst™ 35 moída e solvente IPA. Foi alcançado 90% de conversão com 44% de seletividade para α-terpineol. Com a resina Amberlyst™ 36 na entrada 11 da Tabela 10 conseguimos 80% de conversão e maior seletividade, alcançando 50%. A mesma reação foi replicada sem utilização de solvente (entrada 7 da Tabela 10) e alcançou 66% de conversão com 23% de seletividade. Esses resultados quando comparados, mostram a novamente eficiência da utilização de um solvente frente a seletividade na reação de hidratação assim como nas reações utilizando as resinas Purolite®

Tabela 10 – Screening das reações de hidratação de terebintina catalisadas por Amberlyst™

Entrada	Catalisador Amberlyst™	Solvente	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	15	1,4-dioxano	4	29
2	15	IPA	66	38
3	35	1,4-dioxano	28	39
4	35	IPA	52	46
5	35	TerBuOH	26	42
6	35 (moída)	IPA	90	44
7	36	-	66	23
8	36	DMSO	41	16
9	36	1,4-dioxano	22	31
10	36	EtOH	80	18
11	36	IPA	80	49
12	36	Hexano	0,0	0,0
13	36	PEG 200	23	0,0
14	36	THF	0,0	0,0
15	36	TerBuOH	33	37
16	70	IPA	16	40

Fonte: Autor

De modo semelhante as reações com reinas Purolite®, as reações utilizando como solvente THF e Hexano apresentaram 0,0% de conversão. Esses solventes não se mostraram adequados para utilização em reações de hidratação. Dentre todas as resinas a que apresentou melhores resultados foi a resina Purolite® CT175, nos mais variados solventes, no entanto com melhores resultados quando utilizado um solvente polar prótico.

Tabela 11 – Solventes utilizados nas reações de hidratação

Nome	**Estrutura**	**Característica**	**P.E (°C)**	**D**	ε
Acetona		polar aprótico	56	2,88	21
1,4-dioxano		apolar	101	0,45	2,4
DMSO		polar aprótico	189	3,96	47
EtOH		polar prótico	79	1,69	24,3
Hexano		apolar	69	0,0	1,9
IPA		polar prótico	82	1,66	18
PEG 200		polar prótico	>150	-	-
TerBuOH		polar prótico	83	1,76	3,84-5,25
THF		polar aprótico	66	1,75	12

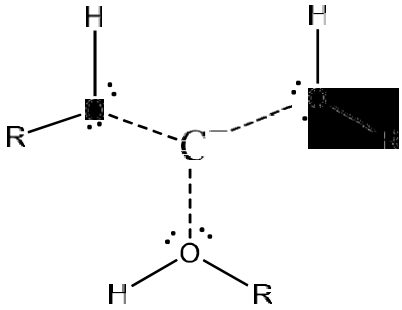
Fonte: Autor "adaptado de" Clayden, Greeves e Warren, 2012, p. 254 e Mohapatra, Roy e Dash, 2001, p. 448

Para compreendermos a influência dos solventes na reação de hidratação e a conversão de α-pineno e β-pineno estão representadas na Tabela 11 a estrutura e característica de todos utilizados nas reações.

Pelos resultados obtidos verificamos que os melhores solventes foram IPA, EtOH e também a acetona. IPA e EtOH são solventes polares próticos, são bons solventes para estabilizar cátions (como o cátion *p*-mentil) e também ânions. Estabilizando o carbocátion intermediário, favorece a adição de uma molécula de água e por consequência o produto de hidratação.

Além disso podemos incluir a questão da solubilidade. O IPA pode ter apresentado uma melhor solubilidade de terbintina e água, promovendo uma melhor miscibilidade e consequentemente favorecendo com que a reação ocorresse.

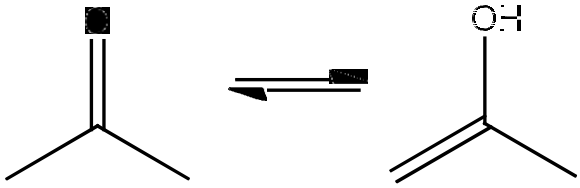
Figura 16 – Solvatação de um carbocátion hipotético por um solvente polar prótico



Fonte: Autor

A acetona, apesar de ser um solvente polar aprótico, devido ao apresentar um fenômeno conhecido com tautomerismo, no caso o equilíbrio ceto-enólico, Figura 17, pode atuar como sendo um solvente polar prótico. Sendo assim um motivo de ter apresentado um resultado interessante frente a reação de hidratação de pinenos.

Figura 17 – Equilíbrio ceto-enólico da acetona



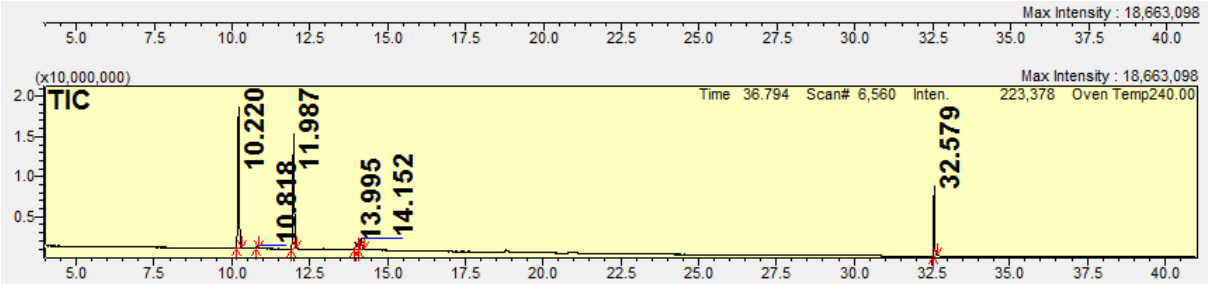
Fonte: Autor "adaptado" de Kaweetirawatt et al., 2012, p. 1908

Já o solvente polar aprótico DMSO não apresentou bons resultados, não sendo adequado para esse tipo de reação. Os solventes polares apróticos são mais adequados para reações SN_2 onde ajudam a estabilizar o contra íon do nucleófilo para que este esteja mais disponível para realizar o ataque nucleofílico.

Como esperado para esse tipo de reação os solventes apolares não apresentaram bons resultados, pois não possuem a capacidade de interação com cátions, sendo sua estabilização muito fraca ou nenhuma. Com THF e hexano não houve nenhuma conversão. Já com a utilização do solvente 1,4-dioxano, apesar de ser apolar, houve conversão e até formação de α-terpineol. Isso deve-se ao fato da estrutura em cadeira, que causa um comportamento polar (REICHARDT, 2004), observado na Tabela 12 pelo momento de dipolo de 0,45.

Para compreendermos a reação de hidratação e a conversão de α-pineno *e* β-pineno para α-terpineol podemos verificar os cromatogramas da matéria prima, terebintina, (Figura 18) e do produto final após 8h de reação (Figura 19). Picos identificados via CG-EM.

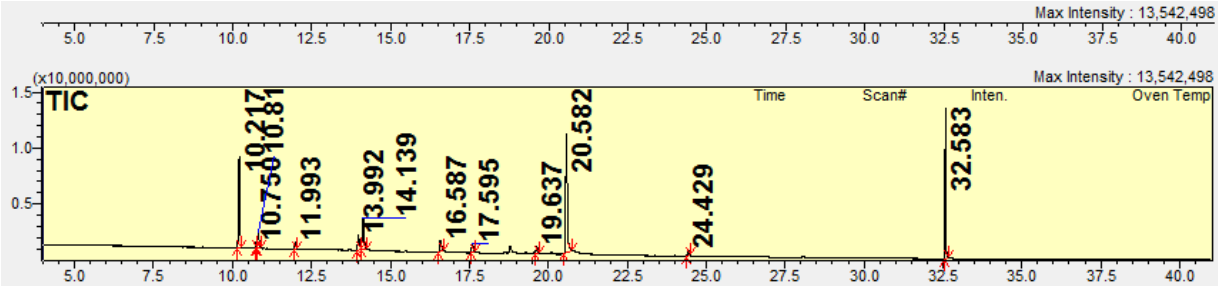
Figura 18 – Cromatograma da matéria prima da entrada 6 da Tabela 8



10.2: α-pineno; 10.8: canfeno; 11.9: β-pineno; 13.9: *p*-cimeno; 14.1: limoneno; 32.5: padrão hexadecano.

Fonte: Autor

Figura 19 – Cromatograma do produto final da entrada 6 da Tabela 8



Identificação dos picos via CG MS:

10.2: α-pineno; 10.8 canfeno; 11.9: β-pineno; 13.9: *p*-cimeno; 14.1: limoneno; 16.5: terpinoleno; 17.5: fenchol; 19.6: borneol; 20.5: α-terpineol; 24,4: álcool terpênico monocíclico não identificado; 32.5: padrão hexadecano.

Fonte: Autor

É possível observar no cromatograma (figura 19) a formação dos isômeros de α-pineno e β-pineno, porém em muito pouca quantidade (*p*-cimeno, limoneno, terpinoleno). Também a formação dos álcoois bicíclicos fenchol e borneol, produtos decorrentes da hidratação do cátion isobornil conforme descrito anteriormente.

Outro fator interessante é a observação da intensidade dos picos de α-pineno e β-pineno, o primeiro muito mais intenso do que o segundo, indicando uma maior conversão β-pineno.

De maneira geral é nítido perceber que o β-pineno e mais reativo e mais susceptível a reação de hidratação do que o α-pineno. Assim, devido a reação de formação dos isômeros e diferente reatividade de α-pineno e β- pineno foram estudadas de maneira isolada a reação de hidratação de ambos, com o objetivo de compreender a conversão de ambos para α-terpineol e os isômeros gerados.

De posse das informações retiradas pela hidratação de terebintina (Tabelas 8 e 10) e sobre a utilização do solvente mais adequado (Tabela 12), foram realizados ensaios de reação

de hidratação de α-pineno e β-pineno com resina Purolite® CT175 e solvente IPA. Os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Conforme esperado, observamos na entrada 1 da Tabela 12 que a conversão de α-pineno durante as 8 horas de reação foi muito menor do que a conversão do β-pineno nas mesmas condições (entrada 2 da Tabela 12). Mesmo a entrada 1 da Tabela 12 apresentando uma seletividade um pouco maior do que a entrada 2 ao final de 8 horas (64% contra 61%) a conversão é muito menor (27% contra 100%).

Tabela 12 – Screening das reações de hidratação de α e β-pineno catalisadas por Purolite®

Entrada	Alíquota (h)	C(%)	S(%)	1 (%)	5 (%)	7 (%)	11 (%)	12 (%)	15 (%)	16 (%)
1[a]	0	0,0	0,0	0	0	2	0,0	0	0	0
	2	30	0,0	0	0,0	2	0,0	0,0	0,0	0,0
	4	23	27	1	0,0	3	2	0,0	0,0	0,0
	6	31	60	2	0,0	3	7	0,0	0,0	0,0
	8	27	64	4	0,0	4	21	0,0	0,0	0,0
2[b]	0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	0,0	0,0	0,0	0,0
	2	35	63	5	4,0	2	24	1	1	0,0
	4	96	74	6	6,7	1	68	1	5	4
	6	98	67	9	8,0	2	65	4	5,	0,0
	8	100	61	10	6,5	6	51	0,0	4	3

(1)limoneno; (5)terpinoleno; (7)canfeno; (11)α-terpineol ; (12)β-terpineol; (15)fenchol; (16) borneol;

[a] 7,3 mmol (1g) α-pineno, 33 mmol (0,6g) de água, 2g de IPA e 0,1g de Purolite® CT175

[b] 7,3 mmol (1g) β-pineno, 33 mmol (0,6g) de água, 2g de IPA e 0,1g de Purolite® CT175

Fonte: Autor

Observa-se que com 2h de reação, 96% de todo o β-pineno já havia sido consumido, com seletividade de 74% para α-terpineol, que representava 68% da composição. Ao passo que conforme o tempo do experimento foi passando, a reação de desidratação começou a predominar. Com 8h de reação e 100% de conversão de β-pineno, a seletividade caiu para 61% e o α-terpineol, representava 51 % da composição. Foram formados os isômeros de pineno; canfeno, limoneno e terpinoleno, além dos isômeros álcoois bicíclicos fenchol e borneol.

Pelos resultados apresentados na Tabela 12 comprova que a reatividade do β-pineno frente reações de hidratação é muito maior do que do α-pineno. A formação do cátion pinanil para posterior isomerização para o cátion p-mentil via β-pineno é termodinamicamente mais favorável do que via α-pineno.

Além dos testes individuais com α-pineno e β-pineno foram realizados ensaios de modo a verificar o efeito da temperatura, massa de catalisador, massa de solvente, massa de água e terebintina na conversão de α-pineno e β-pineno para α-terpineol. As condições dos testes foram realizadas de acordo com o item 5.1, com resina Purolite® CT175 e solvente IPA.

Efeito da temperatura

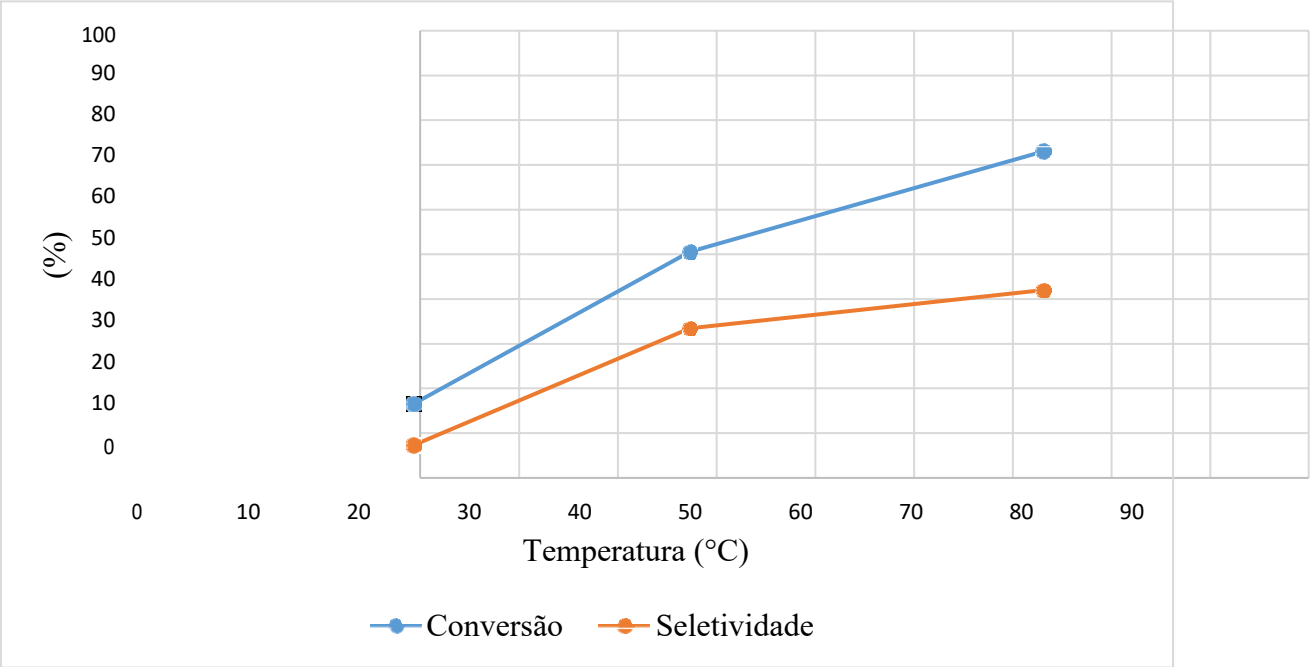
Foram realizados ensaios de modo a verificar o efeito da temperatura na conversão de α-pineno e β-pineno e seletividade para α-terpineol, utilizando catalisador Purolite® CT175 e solvente IPA.

Tabela 13 – Efeito da temperatura na reação de hidratação

Entrada	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	25	8	16,6	7,3
2	50	8	50,6	33,5
3	82	8	73,0	42,0

Fonte: Autor

Figura 20 – Gráfico mostrando o efeito da temperatura na conversão e seletividade



Fonte: Autor

Observa-se na Figura 20 que tanto a conversão como a seletividade aumentam com o aumento da temperatura, no entanto a inflexão da curva da seletividade diminui. Ou seja, a seletividade não aumenta da mesma maneira que a conversão. Ocorre a formação dos isômeros e também a reação de desidratação conforme citado anteriormente.

Efeito do catalisador

Tabela 14 – Efeito do catalisador na reação de hidratação

Entrada	Catalisador (g)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	0,05	8	93.4	38,7
2	0,1	8	97,2	50,3
3	0,2	8	87,4	43,1

Fonte: Autor

Na entrada 1 da Tabela 14 uma quantidade menor de catalisador, apesar de gerar conversão alta, apresenta seletividade baixa para α-terpineol, devido ao fato da menor presença de sítios ácidos doadores de H^+, assim gerando mais isômeros dos pinenos. Já com uma quantidade maior, como na entrada 3 da Tabela 14, o impacto na seletividade deve-se ao fato da reação além de ocorrer de maneira mais rápida, os sítios ácidos também são responsáveis pela reação de desidratação, assim o α-terpineol formado durante a reação de hidratação é hidrolisado para limoneno, terpinoleno, etc.

Efeito do solvente

Tabela 15 – Efeito do solvente na reação de hidratação

Entrada	Matéria prima	Solvente (g)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	Terebintina	1	8	69,8	39,8
2	Terebintina	2	8	97,2	50,3
3	Terebintina	4	8	74,5	37,3

Fonte: Autor

A utilização de solvente é importante para aumento de seletividade e conversão, no entanto quando utilizado em baixa quantidade não é observado esse efeito, como na entrada 1 da Tabela 15. Se utilizado em grande quantidade como na entrada 3 da Tabela 15 a velocidade de reação diminui, ocasionando uma menor conversão durante o período de 8h de reação.

Efeito da massa água

Tabela 16 – Efeito da água na reação de hidratação

Entrada	Água (g)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	0,3	8	96,1	37,6
2	0,6	8	97,2	50,3
3	1,2	8	91,0	42,6

Fonte: Autor

Observa-se que a quantidade de água no sistema atinge um ponto máximo de conversão e seletividade na entrada 2 da Tabela 16, teste realizado nas condições padrões do item 5.1, no entanto com o aumento da água no sistema, na entrada 3 da Tabela 16 não é observada uma melhora na reação de hidratação.

Efeito da massa de terebintina

Tabela 17 – Efeito da terebintina na reação de hidratação

Entrada	Terebitntina (g)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	0,5	8	98,1	58,1
2	1,0	8	97,2	50,3
3	2,0	8	93,4	38,7

Fonte: Autor

A diminuição da concentração de terebintina, como na entrada 1 da Tabela 17, mantendo a massa dos outros reagentes fixas conforme item 5.1, proporciona uma maior conversão que pode ser atribuída a maior disponibilidade de água e catalisador em conjunto. Já com uma massa maior como na entrada 3 da Tabela 17 invariavelmente causa uma diminuição da concentração da água e do catalisador, sendo assim, com o aumento da massa da mesma, a seletividade e a conversão diminuem. É um efeito semelhante a diminuição de água e de catalisador ao mesmo tempo, menor razão substrato e catalisador.

Recuperação de Resina

Foram realizados testes de modo a observar o comportamento da conversão e seletividade frente a reutilização da resina Purolite® CT175. Os resultados podem ser observados na Tabela 18. Os testes foram realizados conforme descrito no item 5.1 e a cada reutilização o produto final foi filtrado e a resina lavada com etanol.

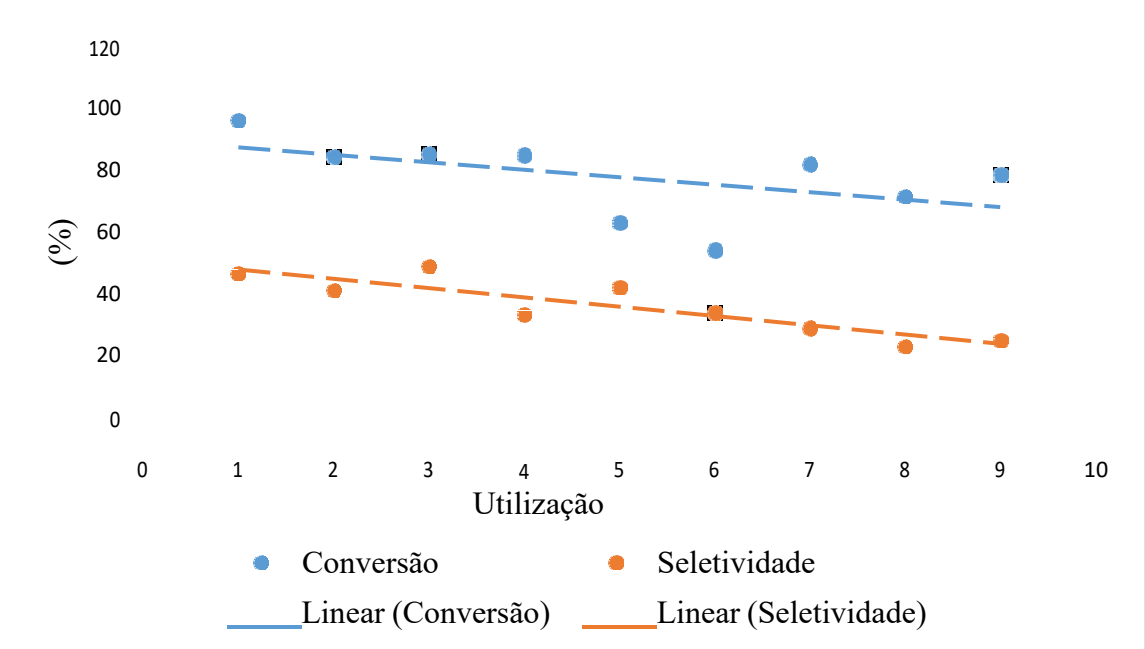
Tabela 18 – Recuperação da Resina Purolite® CT175

Utilização	Conversão (%)	Seletividade α-terpineol (%)
1	97,2	50,3
2	85,9	45,0
3	86,8	52,4
4	86,4	37,5
5	65,8	45,9
6	57,2	38,2
7	83,7	33,4
8	73,9	28,0
9	80,6	29,7

[a] 7,3 mmol (1g) terebintina, 33 mmol (0,6g) de água, 2g de IPA e 0,1g de Purolite® CT175, 82°C e 8h de reação

Fonte: Autor

Figura 21 – Gráfico da conversão e seletividade ao longo das reutilizações.



Fonte: Autor

Observa-se pelos resultados apresentados na Tabela 18 e pela Figura 21 que ao longo das reutilizações há a tendência da diminuição tanto da conversão quanto da seletividade para as reações de hidratação. Ao longo das reações a resina perde H^+ para o meio reacional, além da perda física, degradação de resina decorrente da agitação, diminuindo sua massa e desta maneira conforme a sua recuperação para reutilização para novas reações de hidratação, a sua eficiência diminui, passando de uma conversão de 97,2% de seletividade de 50,3% para α-terpineol na entrada 1 da Tabela 18, para uma conversão de 81% e uma seletividade de 30% na entrada 9 da Tabela 18.

7 CONCLUSÕES

Foram avaliadas as reações de hidratação de pinenos utilizando variados tipos de catalisadores heterogêneos com o intuito de substituição dos catalisadores ácidos minerais que são tradicionalmente utilizados em reações desse tipo. Também foi a avaliada a conversão e seletividade da reação de hidratação de pinenos quanto esta é conduzida em conjunto com um solvente orgânico.

Os catalisadores base nióbio, aluminosilicatos e carvão ativado só possuem atividade catalítica quando utilizados em conjunto com um ácido mineral.

O catalisador Nb_2O_5. PW12 apresentou um bom resultado, no entanto frente a recuperação para reutilização em uma reação subsequente, não houve conversão.

De modo geral os catalisadores que apresentaram os melhores resultados foram as resinas de troca iônica, com destaque para a resina Purolite® CT175 e conjunto com utilização de um solvente polar prótico como IPA, EtOH e até mesmo com a possibilidade de explorar mais a reação quando feita em acetona, que mesmo sendo um solvente polar aprótico, devido ao efeito de tautomerismo, equilíbrio ceto-enólico, se comporta como se fosse um solvente polar prótico.

Também foram avaliadas as reatividades dos pinenos de maneira individual, comprovando que o β-pineno e muito mais reativo frente a reação de hidratação do que α-pineno.

Foram avaliadas a influência da temperatura, massa de catalisador, massa de solvente, massa de água e terebintina além da reação de modo individual na conversão de α-pineno e β-pineno para α-terpineol. O efeito da temperatura demonstrou determinante para que a reação ocorra, assim como a utilização de um solvente polar prótico. Frente a reação de hidratação o β-pineno mostoru ser mais reativo do que o seu isômero α-pineno.

Os testes de recuperação de resina Purolite® CT175 mostraram que ao longo das reutilizações ocorre perda de eficiência, demonstrada pela queda da conversão e seletividades dos pinenos frente reação de hidratação.

Uma reação com seletividade próxima de 100% para α-terpineol é muito difícil devido a reação de desidratação que ocorre também em meio ácido, sempre gerando no produto final os isômeros monocíclicos e bicíclicos resultado também da isomerização em meio ácido de α-pineno e β-pineno.

Como sugestão para trabalhos futuros, são importantes os seguintes pontos para a reação de hidratação de pinenos:

a) Estudo cinético;

b) Novas resinas;

c) Novos solventes;

d) Realizar reações em processo contínuo ou semi-contínuo e avaliar a empregabilidade em escala industrial;

REFERÊNCIAS

AESCHBACH, Max E.. **Esterification of terpene alcohols**. USA nº 2423545, 13 jul. 1944, 8 jul. 1947.

ARESB. **Estatísticas.** Disponível em: <http://www.aresb.com.br/portal/estatisticas/>. Acesso em: 06 mar. 2019.

ÁVILA, Maria C. et al. Study of solid acid catalysis for the hydration of α-pinene. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 322, n. 1-2, p.106-112, 1 maio 2010.

BAENA, Eliseu de Souza. **Análise da viabilidade econômica da res1nagem em pinus elliottíi engelm. var. elliottii nas regiões sul do estado do paraná e sul e sudoeste do estado de São Paulo.** 1994. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

BERGER, R.R. Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability. In: BAŞER, K.H.G; DEMIRCI, F. **Chemistry of Essential Oils**. Hannover: Springer Science & Business Media, 2007. p. 47.

BUDIMAN, Arief et al. Continuous production of α-terpineol from *a*-pinene isolated from indonesian crude turpentine. **Modern Applied Science,** v. 9, n. 4, p.225-232, 5 mar. 2015.

BUDIMAN, Arief et al. Esterification of indonesian turpentine using ion-exchange resin as solid acid catalyst. **Journal Of Engineering Science And Technology,** Yogyakarta, v. 10, p.41-49, 2015.

CARNITI, P et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today,** v. 118, n. 3-4, p.373-378, 15 dez. 2006.

CARNITI, Paolo et al. Niobium-containing hydroxyapatites as amphoteric catalysts: Synthesis, properties, and activity. **ACS Catalysis,** v. 4, n. 2, p.469-479, 7 jan. 2014.

CHAKRABARTI, Animesh; SHARMA, M.M. Cationic ion exchange resins as catalyst. **Reactive Polymers,** v. 20, n. 1-2, p.1-45, jul. 1993.

CHIMAL-VALENCIA, O. 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.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. Organic Chemistry. 2. ed. Oxford University Press: Oxford, 2012.

COELHO, Jakelyne V. et al. β-pinene oxidation by hydrogen peroxide catalyzed by modified niobium-MCM. **Applied Catalysis A: General,** v. 419-420, p.215-220, mar. 2012.

COELHO, Jakelyne Viana. **Síntese de catalisadores baseados em silicatos mesoporosos contendo ferro ou nióbio para uso em sistemas catalíticos heterogêneos.** 2013. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

COMELLI, Nora A. et al. Obtention of camphene with $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts supported on TiO_2, SiO_2 and ZrO_2nH_2O. **Journal Of The Chilean Chemical Society**, v. 49, n. 3, p.245-250, set. 2004. SciELO Comision Nacional de Investigacion Cientifica Y Tecnologica (CONICYT).

CUNNINGHAM, Alex. **Pine Tapping World.** Disponível em: <http://pinetappingworld.com/cgr/>. Acesso em: 27 fev. 2019

DAVIS, Mark E.; DAVIS, Robert J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering.** New York: Mcgraw-hill Higher Education, 2003.

DIANA et al. Esterification of indonesian turpentine with acetic acid over ion- exchange resin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL ENGINEERING AND APPLICATIONS, 5., 2014, Singapore. **Proceeding.** Singapore: Iacsit Press, 2014. v. 14, p. 64 - 68.

ESCHENMOSER, Albert; ARIGONI, Duilio. Revisited after 50 Years: The 'Stereochemical Interpretation of the Biogenetic Isoprene Rule for the Triterpenes'. **Helvetica Chimica Acta**, v. 88, n. 12, p.3011-3050, dez. 2005.

FERREIRA, José Pinto da Rocha Jorge. **Análise da Cadeira Produtiva e Estrutura de Custos do Setor Brasileiro de Produtos Resinosos.** 2001. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia Aplicada, ESALQ - USP, Piracicaba, 2001.

FIGUEIREDO FILHO, Afonso et al. Avaliação econômica da resinagem em florestas de Pinus elliottii ENGELM. VAR. elliottii. **IPEF**, Curitiba, n. 45, p.48-63, jan/dez. 1992.

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

FLORES-HOLGUÍN, Norma et al. A theoretical study of the carbocation formation energy involved in the isomerization of α-pinene. **Chemical Physics Letters,** v. 546, p.168-170, set. 2012

GAINSFORD, Graeme J; HOSIE, Camila F; WESTON, Roderick J. Conversion of α-pinene to terpinyl acetate over H-beta zeolites. **Applied Catalysis A: General,** v. 209, n. 1-2, p.269-277, fev. 2001.

JEHNG, Jih-mirn; WACHS, Israel E. Niobium Oxalate. **Novel Materials In Heterogeneous Catalysis,** p.232-242, 21 set. 1990.

JOHNSON, Walter E.; GORMAN, C. Rodney, **Process for making terpene esters**. USA nº 7355066B1, 4 dez. 2006, 8 abr. 2008.

KAWEETIRAWATT, Thanayuth et al. Theoretical study of keto-enol tautomerism by quantum mechanical calculations (the QM/MC/FEP method). **Journal Of Physical Organic Chemistry**, v. 25, n. 12, p.1097-1104, dez. 2012

KAUFFMAN, George B. The Bronsted-Lowry acid base concept. **Journal Of Chemical Education**, v. 65, n. 1, p.28-31, jan. 1988. American Chemical Society (ACS).

KITANO, Tomoyuki et al. Brønsted acid property of alumina-supported niobium oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **The Journal Of Physical Chemistry C,** v. 116, n. 21, p.11615-11625, 22 maio 2012.

KITAOKA, Naoki et al. The application of synthetic biology to elucidation of plant mono-, sesqui-, and diterpenoid metabolism. **Molecular Plant**, v. 8, n. 1, p.6-16, jan. 2015.

KRONKA, Francisco José do Nascimento; BERTOLANI, Francisco; PONCE, Reinaldo Herrero. **A cultura do Pinus no Brasil.** São Paulo: SBS - Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2005. 160 p.

LIU, Shi-wei et al. Esterification of α-pinene and acetic acid using acidic ionic liquids as catalysts. **Catalysis Communications,** v. 9, n. 7, p.1634-1638, 1 abr. 2008a.

LIU, Shi-wei et al. Reactions of α-pinene using acidic ionic liquids as catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 279, n. 2, p.177-181, 18 jan. 2008b.

LOOMIS, W D; CROTEAU, R. Lipids: Structure and Function: The Biochemistry of Plants. In: STUMPF, P K. **Biochemistry of Terpenoids.** California: Elsevier, 2014. Cap. 13. p. 364-410.

LOUDON, G. Mark. Organic Chemistry 4. ed. New York: Oxford University Press: Oxford 2002.

MARCELINO, Flávia Aléssio. **Análise técnica e econômica da resinagem de pinus elliottii engelm. var. elliottii na região de Manduri, SP.** 2004. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

MARIN, M. Luisa et al. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catal. Sci. Technol.,** v. 4, n. 9, p.3044-3052, 9 abr. 2014.

MCMURRY, J. **Química Orgânica - Combo**. 7. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

MERCIER, Beatrice; PROST, Josiane; PROST, Michel. The essential oil of turpentine and its major volatile fraction (α- and β-pinenes): a review. **International Journal Of Occupational Medicine And Environmental Health**, v. 22, n. 4, p.331-342, 1 jan. 2009. Nofer Institute of Occupational Medicine.

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

MOHAPATRA, U. S.; ROY, G. S.; DASH, S. K. Dipole Moment Studies of n-butanol, i-butanol and t-butanol with Chlorobenzene Complexes. **Physics And Chemistry Of Liquids**, v. 39, n. 4, p.443-451, jul. 2001. Informa UK Limited.

NEVES, Generci Assis; MARTINS, Carlos Alberto; MOURA, Adelson Francisco **Análise econômico-financeira da exploração de pinus resinífero em pequenos módulos rurais.** 2001. 57 f. T Monografia (MBA) - Curso de Análise Econômico-financeira da Exploração de Pinus Resinífero em Pequenos Módulos Rurais., USP, Sorocaba, 2001.

NEVES, H. J. Chaves das; VITAL, J. S. Marques. Isomerização hidratação do α-pineno catalisada por resinas catiónicas de permuta iónica. **Revista Portuguesa de Química,** Lisboa, v. 3-4, n. 23, p.183-196, 1984.

PRAKOSO, Tirto et al (Ed.). Synthesis of Terpineol from α-Pinene Using Low-Price Acid Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 4, p. 725-731. 8 dez. 2017.

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

REGUERA, Frank Martin et al. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Materials Research,** v. 7, n. 2, p.343-348, jun. 2004.

REICHARDT, Christian. **Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry.** 3. ed.: Wiley-VHC, 2004.

RINCOSKI, Carlos Roberto. **Efeito da resinagem nas características da madeira de pinus elliotii engelm var. elliottii.** 1994. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

RINGGANI, Retno; BUDHIJANTO; BUDIMAN, Arief. Isomerization of crude indonesian turpentine contains alpha pinene to produce camphene over resin catalyst. In: Regional conference on chemical engineering 2014, Yogiakarta **Proceeding.** Yogyakarta: Si, 2014. p. 1 - 12.

ROCHA, Kelly Alessandra da Silva. **Utilização do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ como catalisador em processos de valorização de compostos terpênicos.** 2008. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, UFMG, Belo Horizonte, 2008.

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

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

SHEFFIELD, Donald H.; BRUNSWICK, Ga. **Method for the production of terpineol from pinene**. USA nº 2178349, 6 out. 1937, 31 out. 1939.

SHIMIZU, Jarbas Yukio; SPIR, Ivana H. Z. **Seleção de pinus elliottii pelo valor genético para alta produção de resina.** Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 38, p. 103-117, jan/jun. 1999.

SILVA, Janiciara Botelho da. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo.** 2010. 202 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espacial, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

SINGH, Bharat; SHARMA, Ram A. Plant terpenes: defense responses, phylogenetic analysis, regulation and clinical applications. **3 Biotech,** v. 5, n. 2, p.129-151, 29 abr. 2014

SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica.** 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

STREITWIESER, Andrew; HEATHCOCK, Clayton H.; KOSOWER, Edward M. **Introduction to Organic Chemistry.** 4. ed. New York: Macmillan, 1992.

THOLL, Dorothea. Biosynthesis and biological functions of terpenoids in plants. **Biotechnology Of Isoprenoids**, p.63-106, 2015. Springer International Publishing.

WELSH, Frank W. et al. Microbiological and enzymatic production of flavor and fragrance chemicals. **Critical Reviews In Biotechnology**, v. 9, n. 2, p.105-169, jan. 1989.

WENG, Weihao et al. Niobium phosphates as new highly selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 13, n. 38, p.17395-17404, 2011.

WIJAYATI, N.; PRANOWO, H. D.; JUMINA. Characterization of ZHY and TCA/ZHY catalysts for hydration of α-pinene. **International Journal Of Chemical Engineering And Applications,** v. 4, n. 4, p.178-182, ago. 2013.

WIJAYATI, Nanik; PRANOWO, Harno Dwi; JUMINA, Jumina. Synthesis of terpineol from α-pinene catalyzed by TCA/Y-zeolite. **Indonesian Journal Of Chemistry,** v. 3, n. 11, p.234-237, dez. 2011.

WILLIAMS, Claudia M.; WHITTAKER, D. Rearrangements of pinane derivatives. Part I. Products of acid-catalysed hydration of α-pinene and β-pinene in acetic acid. **J. Chem. Soc. B**, p.668-672, 1971[a]

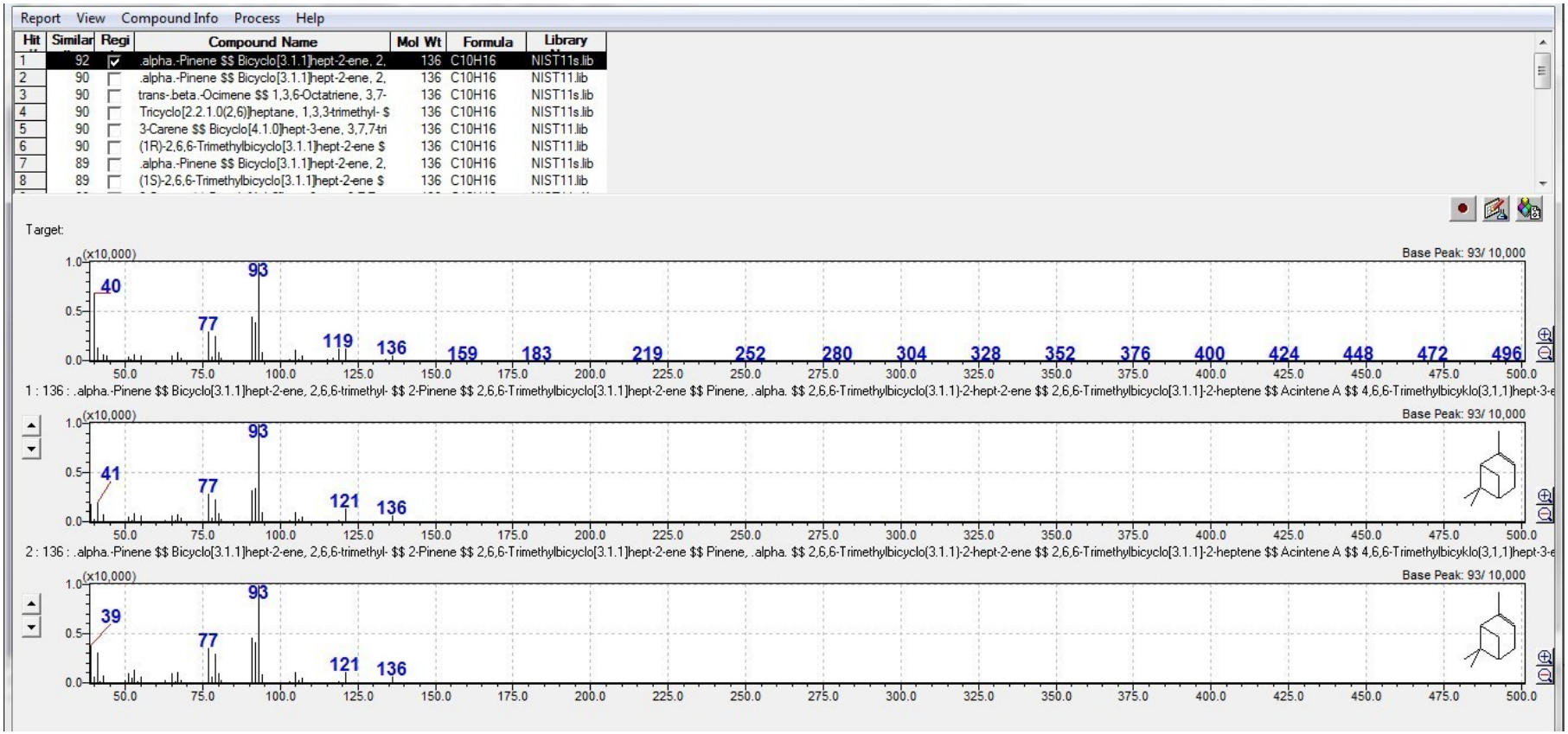
WILLIAMS, Claudia M.; WHITTAKER, D. Rearrangements of pinane derivatives. Part II. Products of acid-catalysed rearrangement of α-pinene and β-pinene in acetic acid. **J. Chem. Soc. B**, p.672-677, 1971b

YADAV, Mukesh Kr.; PATIL, Mallikarjun V.; JASRA, Raksh V. Acetoxylation and hydration of limonene and α-pinene using cation-exchanged zeolite beta. **Journal Of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 297, n. 2, p.101-109, jan. 2009.

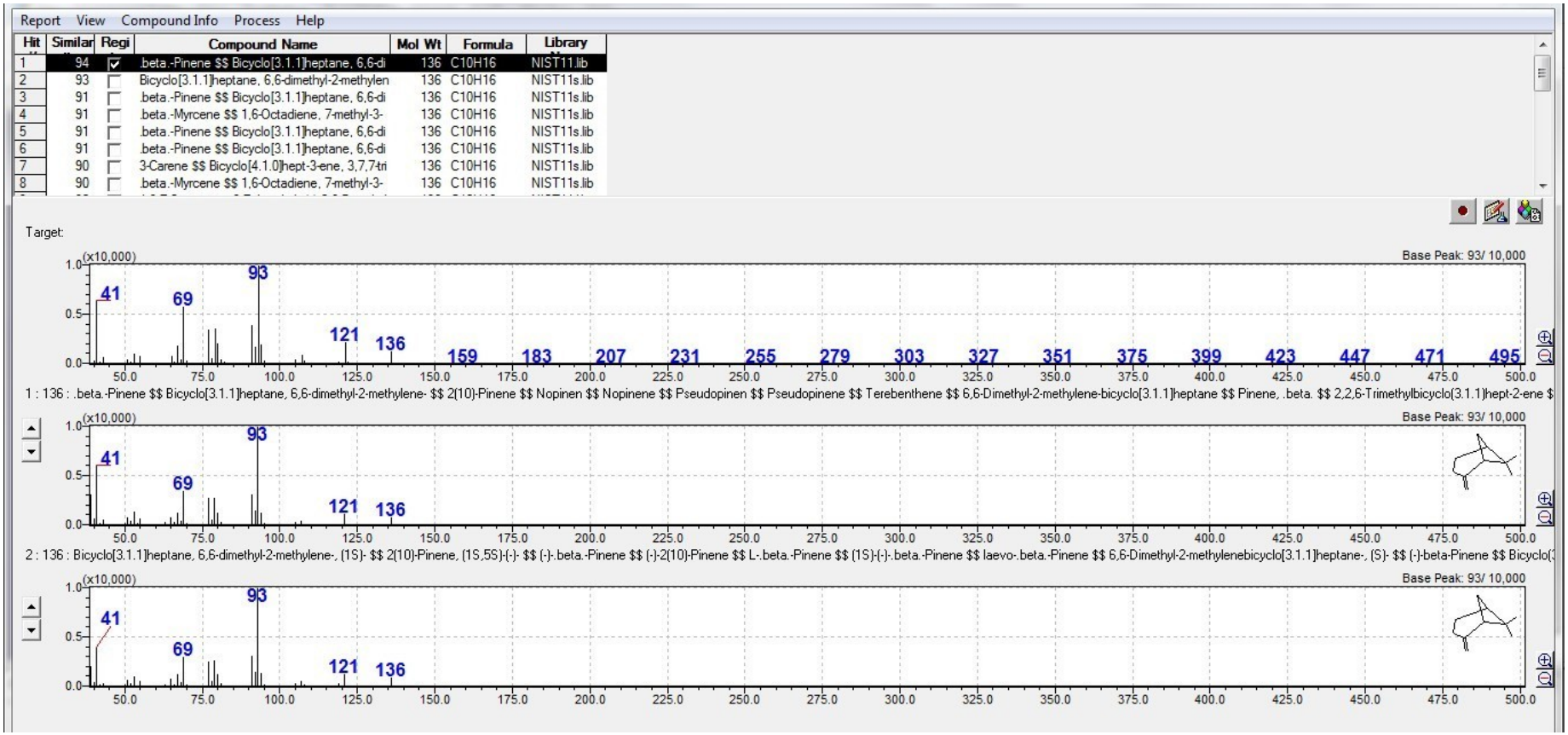
YANG, Gaodong et al (Ed.). Kinetic study of the direct hydration of turpentine. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 351-358. 7 jan. 2011.

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

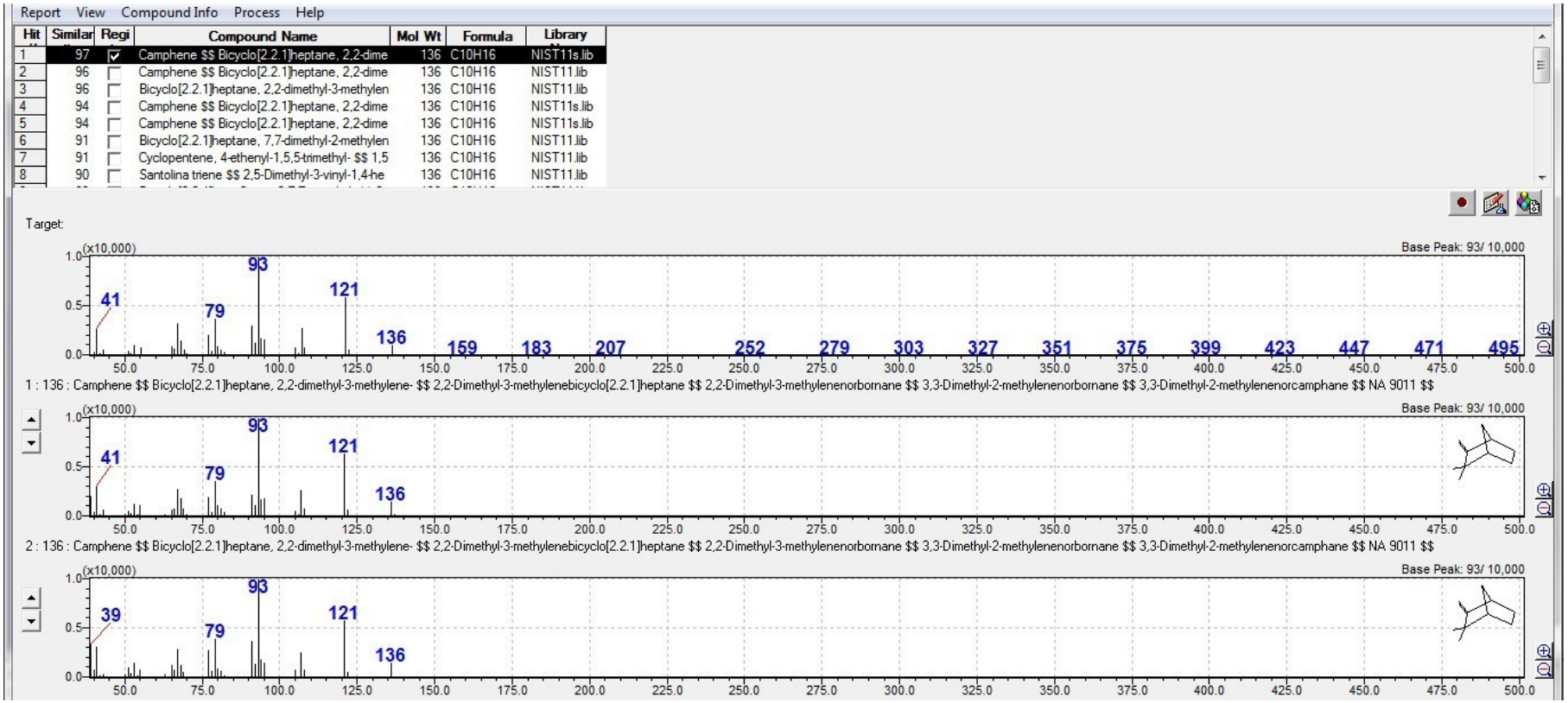
ANEXO A – ESPECTROS DE MASSAS DO α-PINENO


Report View Compound Info Process Help
Hit | Similar | Regi | Compound Name | Mol Wt | Formula | Library
1 | 92 | ☑ | .alpha.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2, | 136 | C10H16 | NIST11s.lib
2 | 90 | ☐ | .alpha.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2, | 136 | C10H16 | NIST11.lib
3 | 90 | ☐ | trans-.beta.-Ocimene $$ 1,3,6-Octatriene, 3,7- | 136 | C10H16 | NIST11s.lib
4 | 90 | ☐ | Tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane, 1,3,3-trimethyl- $ | 136 | C10H16 | NIST11s.lib
5 | 90 | ☐ | 3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-tri | 136 | C10H16 | NIST11.lib
6 | 90 | ☐ | (1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene $ | 136 | C10H16 | NIST11.lib
7 | 89 | ☐ | .alpha.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2, | 136 | C10H16 | NIST11s.lib
8 | 89 | ☐ | (1S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene $ | 136 | C10H16 | NIST11.lib
Target:
(x10,000)
Base Peak: 93/ 10,000
40 77 93 119 136 159 183 219 252 280 304 328 352 376 400 424 448 472 496
1 : 136 : .alpha.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- $$ 2-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene $$ Pinene, .alpha. $$ 2,6,6-Trimethylbicyclo(3.1.1)-2-hept-2-ene $$ 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]-2-heptene $$ Acintene A $$ 4,6,6-Trimethylbicyklo(3,1,1)hept-3-e
(x10,000)
Base Peak: 93/ 10,000
41 77 93 121 136
2 : 136 : .alpha.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- $$ 2-Pinene $$ 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene $$ Pinene, .alpha. $$ 2,6,6-Trimethylbicyclo(3.1.1)-2-hept-2-ene $$ 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]-2-heptene $$ Acintene A $$ 4,6,6-Trimethylbicyklo(3,1,1)hept-3-e
(x10,000)
Base Peak: 93/ 10,000
39 77 93 121 136

ANEXO B – ESPECTRO DE MASSAS DO β-PINENO


Report View Compound Info Process Help
Hit Similar Regi Compound Name Mol Wt Formula Library
1 94 .beta.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-di 136 C10H16 NIST11.lib
2 93 Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylen 136 C10H16 NIST11s.lib
3 91 .beta.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-di 136 C10H16 NIST11s.lib
4 91 .beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7-methyl-3- 136 C10H16 NIST11s.lib
5 91 .beta.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-di 136 C10H16 NIST11s.lib
6 91 .beta.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-di 136 C10H16 NIST11s.lib
7 90 3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-tri 136 C10H16 NIST11s.lib
8 90 .beta.-Myrcene $$ 1,6-Octadiene, 7-methyl-3- 136 C10H16 NIST11s.lib
Target:
(x10,000)
Base Peak: 93/ 10,000
1 : 136 : .beta.-Pinene $$ Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene- $$ 2(10)-Pinene $$ Nopinen $$ Nopinene $$ Pseudopinen $$ Pseudopinene $$ Terebenthene $$ 6,6-Dimethyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]heptane $$ Pinene, .beta. $$ 2,2,6-Trimethylbicyclo(3.1.1)hept-2-ene $
2 : 136 : Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (1S)- $$ 2(10)-Pinene, (1S,5S)-(-)- $$ (-)-.beta.-Pinene $$ (-)-2(10)-Pinene $$ L-.beta.-Pinene $$ (1S)-(-)-.beta.-Pinene $$ laevo-.beta.-Pinene $$ 6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane-, (S)- $$ (-)-beta-Pinene $$ Bicyclo(
41 69 93 121 136 159 183 207 231 255 279 303 327 351 375 399 423 447 471 495

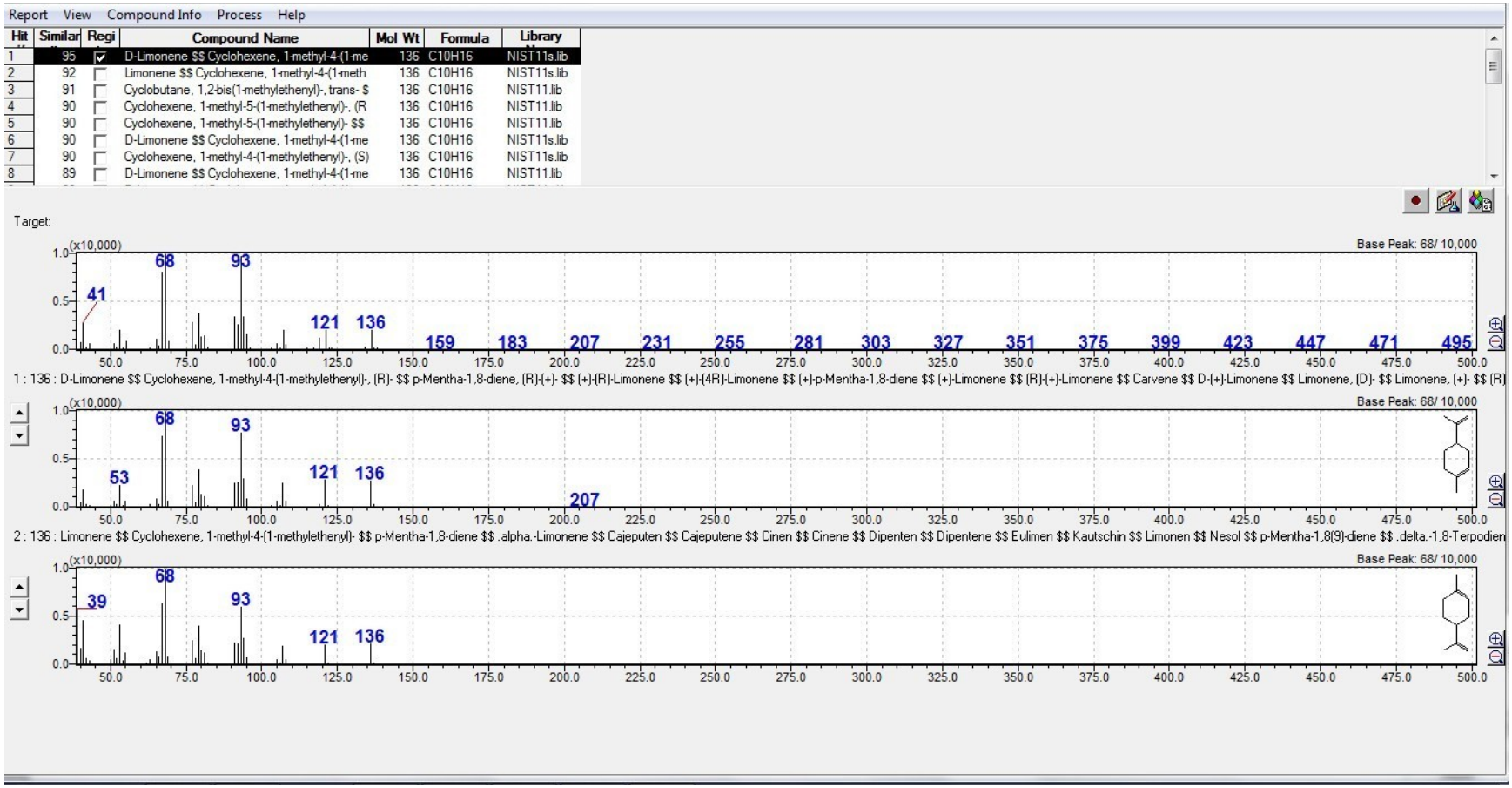
ANEXO C – ESPECTRO DE MASSAS DO CANFENO


Report View Compound Info Process Help
Hit Similar Regi Compound Name Mol Wt Formula Library
1 97 Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dime 136 C10H16 NIST11s.lib
2 96 Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dime 136 C10H16 NIST11.lib
3 96 Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylen 136 C10H16 NIST11.lib
4 94 Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dime 136 C10H16 NIST11s.lib
5 94 Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dime 136 C10H16 NIST11s.lib
6 91 Bicyclo[2.2.1]heptane, 7,7-dimethyl-2-methylen 136 C10H16 NIST11.lib
7 91 Cyclopentene, 4-ethenyl-1,5,5-trimethyl- $$ 1,5 136 C10H16 NIST11.lib
8 90 Santolina triene $$ 2,5-Dimethyl-3-vinyl-1,4-he 136 C10H16 NIST11.lib
Target:
Base Peak: 93/ 10,000
1 : 136 : Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene- $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorbornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorbornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorcamphane $$ NA 9011 $$
2 : 136 : Camphene $$ Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene- $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane $$ 2,2-Dimethyl-3-methylenenorbornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorbornane $$ 3,3-Dimethyl-2-methylenenorcamphane $$ NA 9011 $$

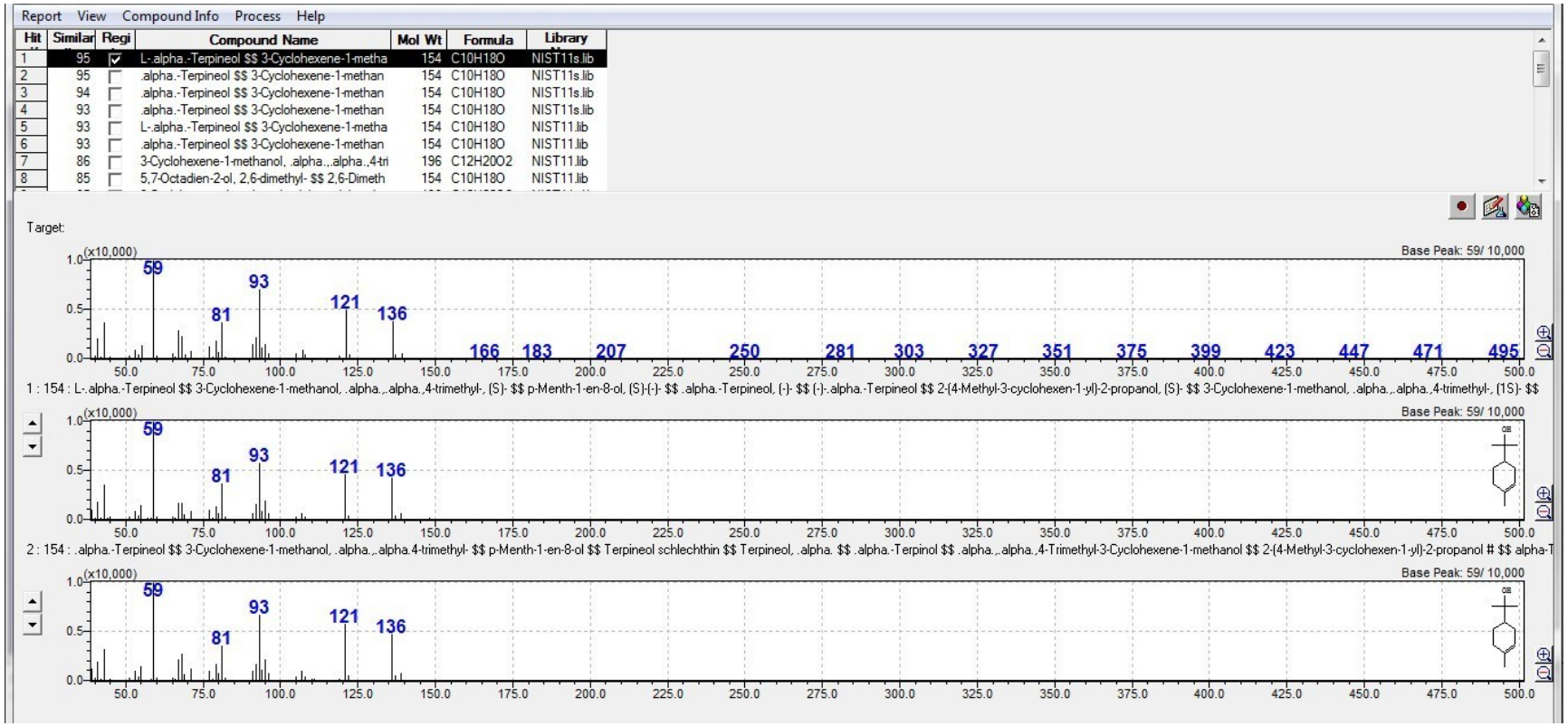
ANEXO D – ESPECTRO DE MASSAS DO γ - TERPINENO

Report View Compound Info Process Help
Hit Similar Regi Compound Name Mol Wt Formula Library
1 97 .gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexadiene, 1- 136 C10H16 NIST11s.lib
2 96 .gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexadiene, 1- 136 C10H16 NIST11.lib
3 96 .gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexadiene, 1- 136 C10H16 NIST11s.lib
4 95 .gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexadiene, 1- 136 C10H16 NIST11s.lib
5 92 3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-tri 136 C10H16 NIST11s.lib
6 92 3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-tri 136 C10H16 NIST11.lib
7 92 3-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-tri 136 C10H16 NIST11s.lib
8 91 4-Terpinenyl acetate $$ 3-Cyclohexen-1-ol, 4- 196 C12H20O2 NIST11s.lib
Target:
(x10,000)
Base Peak: 93/ 10,000
1 : 136 : .gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- $$ .gamma.-Terpinen $$ p-Mentha-1,4-diene $$ Crithmene $$ Moslene $$ 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl-4-isopropyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl-4-isopropylcyclohexadiene-1
2 : 136 : .gamma.-Terpinene $$ 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- $$ .gamma.-Terpinen $$ p-Mentha-1,4-diene $$ Crithmene $$ Moslene $$ 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl-4-isopropyl-1,4-cyclohexadiene $$ 1-Methyl-4-isopropylcyclohexadiene-1

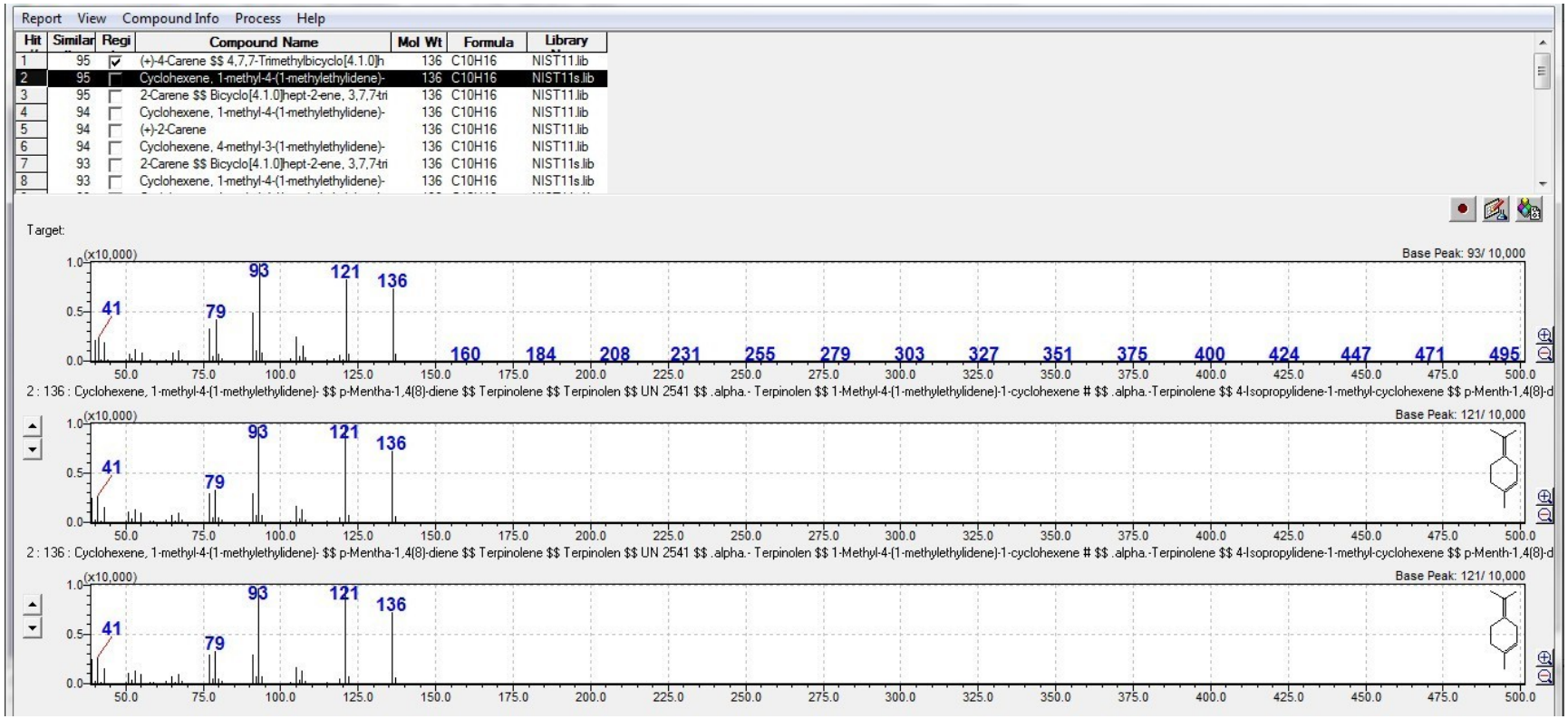
ANEXO E – ESPECTRO DE MASSAS DO LIMONENO


Report View Compound Info Process Help
Hit Similar Regi Compound Name Mol Wt Formula Library
1 95 D-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-me 136 C10H16 NIST11s.lib
2 92 Limonene $$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-meth 136 C10H16 NIST11s.lib
3 91 Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethenyl)-, trans- $ 136 C10H16 NIST11.lib
4 90 Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R 136 C10H16 NIST11.lib
5 90 Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)- $$ 136 C10H16 NIST11.lib
6 90 D-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-me 136 C10H16 NIST11s.lib
7 90 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S) 136 C10H16 NIST11s.lib
8 89 D-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-me 136 C10H16 NIST11.lib
Target:
(x10,000)
Base Peak: 68/ 10,000
41 68 93 121 136 159 183 207 231 255 281 303 327 351 375 399 423 447 471 495
1 : 136 : D-Limonene $$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (R)- $$ p-Mentha-1,8-diene, (R)-(+)- $$ (+)-(R)-Limonene $$ (+)-(4R)-Limonene $$ (+)-p-Mentha-1,8-diene $$ (+)-Limonene $$ (R)-(+)-Limonene $$ Carvene $$ D-(+)-Limonene $$ Limonene, (D)- $$ Limonene, (+)- $$ (R)
(x10,000)
Base Peak: 68/ 10,000
53 68 93 121 136 207
2 : 136 : Limonene $$ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- $$ p-Mentha-1,8-diene $$ .alpha.-Limonene $$ Cajeputen $$ Cajeputene $$ Cinen $$ Cinene $$ Dipenten $$ Dipentene $$ Eulimen $$ Kautschin $$ Limonen $$ Nesol $$ p-Mentha-1,8(9)-diene $$ .delta.-1,8-Terpodien
(x10,000)
Base Peak: 68/ 10,000
39 68 93 121 136

ANEXO F – ESPECTRO DE MASSAS DO α – TERPINEOL


Report View Compound Info Process Help
Hit Similar Regi Compound Name Mol Wt Formula Library
1 95 L-.alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-metha 154 C10H18O NIST11s.lib
2 95 .alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-methan 154 C10H18O NIST11s.lib
3 94 .alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-methan 154 C10H18O NIST11s.lib
4 93 .alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-methan 154 C10H18O NIST11s.lib
5 93 L-.alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-metha 154 C10H18O NIST11.lib
6 93 .alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-methan 154 C10H18O NIST11.lib
7 86 3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.,4-tri 196 C12H20O2 NIST11.lib
8 85 5,7-Octadien-2-ol, 2,6-dimethyl- $$ 2,6-Dimeth 154 C10H18O NIST11.lib
Target:
(x10,000)
Base Peak: 59/ 10,000
59 93 81 121 136 166 183 207 250 281 303 327 351 375 399 423 447 471 495
1 : 154 : L-.alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, (S)- $$ p-Menth-1-en-8-ol, (S)-(-)- $$ .alpha.-Terpineol, (-)- $$ (-)-.alpha.-Terpineol $$ 2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-propanol, (S)- $$ 3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, (1S)- $$
(x10,000)
Base Peak: 59/ 10,000
59 93 81 121 136
2 : 154 : .alpha.-Terpineol $$ 3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.4-trimethyl- $$ p-Menth-1-en-8-ol $$ Terpineol schlechthin $$ Terpineol, .alpha. $$ .alpha.-Terpinol $$ .alpha.,.alpha.,4-Trimethyl-3-Cyclohexene-1-methanol $$ 2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-propanol # $$ alpha-T
(x10,000)
Base Peak: 59/ 10,000
59 93 81 121 136

ANEXO G – ESPECTRO DE MASSAS DO CARENO (TERPINOLENO)


Report View Compound Info Process Help
Hit | Similar | Regi | Compound Name | Mol Wt | Formula | Library
1 95 (+)-4-Carene $$ 4,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]h 136 C10H16 NIST11.lib
2 95 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- 136 C10H16 NIST11s.lib
3 95 2-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-tri 136 C10H16 NIST11.lib
4 94 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- 136 C10H16 NIST11.lib
5 94 (+)-2-Carene 136 C10H16 NIST11.lib
6 94 Cyclohexene, 4-methyl-3-(1-methylethylidene)- 136 C10H16 NIST11.lib
7 93 2-Carene $$ Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-tri 136 C10H16 NIST11s.lib
8 93 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- 136 C10H16 NIST11s.lib
Target:
(x10,000)
Base Peak: 93/ 10,000
2 : 136 : Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- $$ p-Mentha-1,4(8)-diene $$ Terpinolene $$ Terpinolen $$ UN 2541 $$ .alpha.- Terpinolen $$ 1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-1-cyclohexene # $$ .alpha.-Terpinolene $$ 4-Isopropylidene-1-methyl-cyclohexene $$ p-Menth-1,4(8)-d
Base Peak: 121/ 10,000
2 : 136 : Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- $$ p-Mentha-1,4(8)-diene $$ Terpinolene $$ Terpinolen $$ UN 2541 $$ .alpha.- Terpinolen $$ 1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-1-cyclohexene # $$ .alpha.-Terpinolene $$ 4-Isopropylidene-1-methyl-cyclohexene $$ p-Menth-1,4(8)-d
Base Peak: 121/ 10,000