

HENRIQUE PRIORI POLO

**REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DO β -PINENO CATALISADAS POR
HETEROPOLIÁCIDOS DE KEGGIN ANTES E APÓS
TRATAMENTOS SOLVOTÉRMICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P778r
2018

Polo, Henrique Priori, 1991-

Reações de eterificação do β -pineno catalisadas por heteropoliácidos de Keggin antes e após tratamentos solvotérmicos / Henrique Priori Polo. --Viçosa, MG, 2018.

xiv, 76 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 70-75.

1. Catálise. 2. Química de superfície. 3. Catalisadores.
4. Heteropoliácidos. 5. Pinenos. 6. Conversão de biomassa.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós Graduação em Agroquímica. II. Título.

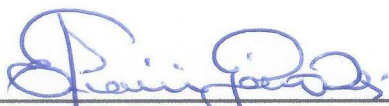
CDD 22. ed. 541.395

HENRIQUE PRIORI POLO

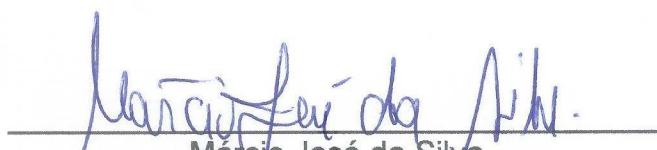
**REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DO β -PINENO CATALISADAS
POR HETEROPOLIÁCIDOS DE KEGGIN ANTES E APÓS
TRATAMENTOS SOLVOTÉRMICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 01 de agosto de 2018.


Efraim Lázaro Reis


Patrícia Fontes Pinheiro


Márcio José da Silva
(Orientador)

À minha mãe Ivone e a meu pai Daniel.

“Um ser humano é uma parte de um Todo chamado por nós de universo, uma parte limitada no tempo e espaço. Ele experiencia a si próprio, seus pensamentos e sentimentos separados do resto, como uma delusão ótica de sua consciência. Essa delusão é como uma prisão para nós, nos restringindo a nossos desejos pessoais e afeições àqueles próximos a nós. Nossa tarefa deve ser de nos libertarmos desta prisão via a abertura do nosso ciclo de compaixão, para abraçar todas as criaturas vivas e o Todo da natureza em sua beleza.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, pelo carinho, respeito e entendimento nas minhas decisões de vida, mesmo havendo a necessidade de ficarmos separados por grandes distâncias e tempos. Também agradeço a eles pois não seria possível atingir as conquistas de hoje sem o apoio educacional que se esforçaram tanto para me garantir.

A minha namorada Alieth, por todo o longo tempo que passamos pendurados por uma linha telefônica, acalentando um ao outro, mesmo que a muitas horas de distância. Obrigado pelo seu amor, esperança e paciência!

Agradeço especialmente a professora Heloíse de Oliveira Pastore, por generosamente ter emprestado sua mini autoclave para a realização deste trabalho, e ao meu pai Daniel, por ter confeccionado e montado os dispositivos elétricos do sistema regulador e projetado o elemento aquecedor.

A todas as amigas construídas em Viçosa, as quais foram essenciais para a manutenção da alegria e da disposição diária necessárias para seguir a batalha da vida.

Ao professor Efraim Lázaro Reis, pela essencial ajuda que me proporcionou desde o momento em que cogitava a vinda para Viçosa.

Aos colegas do LabCat, pela boa recepção, boa vivência diária e por todas as vezes que me auxiliaram com os meus problemas, tanto de trabalho como pessoais.

Ao Professor Márcio José da Silva, pela disposição em me aceitar como seu orientando e pela dedicação e atenção que demonstrou durante toda a trajetória deste projeto.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos vocês muito obrigado!

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiv
1. Introdução	1
1.1. A química no contexto global	1
1.2. Terpenos.....	2
1.3 Catalisadores.....	4
1.4 Nanopartículas em catálise	6
1.5 Heteropoliácidos	7
1.6 Éteres de terpenos: Indústria e Aplicações	12
2. Objetivos	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	14
3. Material e Métodos.....	15
3.1. Reagentes.....	15
3.2 Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do β -pineno.....	16
3.3 Procedimento utilizado para a recuperação e reuso do heteropoliácido solubilizado no meio reacional.....	16
3.4 Procedimento utilizado para o tratamento solvotérmico do ácido fosfotúgstico.....	17
3.5. Equipamentos e técnicas utilizados	18
3.5.1. Cromatografia gasosa	18
3.5.2. Cromatografia a gás com detector espectrômetro de massas (CG- EM).....	19

3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) obtida por reflectância total atenuada (ATR)	20
3.5.4. TG-DSC	20
3.5.5. DRX.....	20
3.5.6. Titulação potenciométrica	21
3.5.7. Mini autoclave	21
3.6. Análises quantitativas.....	23
3.6.1. Cálculos de concentração e conversão do β -pineno	23
3.6.2. Cálculos de seletividade dos produtos detectados e porcentagem de produtos não identificados.....	26
4. Resultados e discussão	27
4.1. Eterificação do β -pineno catalisada por heteropoliácidos com diferentes álcoois.....	27
4.2. Avaliação do efeito da natureza do catalisador na reação de eterificação do β -pineno com metanol	30
4.3. Avaliação do efeito da concentração do ácido fosfotúngstico na reação de eterificação do β -pineno com metanol	34
4.4. Avaliação do efeito da temperatura na reação de eterificação do β -pineno com metanol catalisada pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	37
4.5. Avaliação do efeito da natureza do substrato terpênico utilizado na reação de eterificação com metanol catalisada pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	40
4.6. Avaliação do efeito da natureza do álcool nas reações de eterificação do β -pineno catalisadas pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	43
4.7. Avaliação dos procedimentos de reuso do $H_3PW_{12}O_{40}$ e de sua atividade catalítica na reação de eterificação do β -pineno com metanol	47
4.8. Avaliação do tratamento solvotérmico do $H_3PW_{12}O_{40}$ e suas implicações de natureza estrutural	51
4.8.1 Análises de espectroscopia no infravermelho.....	51
4.8.2 Análise termogravimétrica	56
4.8.3 Difração de raios-X	59

4.8.4 Titulação potenciométrica	62
4.9. Avaliação da atividade do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado solvotermicamente na reação de eterificação do β -pineno com metanol	64
5. Conclusões e Perspectivas	68
6. Referências Bibliográficas	70
7. Anexos.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

APTS = ácido para-tolueno sulfônico

CL = cromatografia líquida em coluna capilar

CG / EM = cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

CG = cromatografia a gás/ cromatógrafo a gás

EM = espectrometria de massas

FID = detector de ionização em chama

HPA = heteropoliácido

IV = espectrometria na região no infravermelho

NP's = nanopartículas

POM = polioxometalato

δ (em IV) = deformação angular

ν (em IV) = estiramento de ligação

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

Esquema 1: Principais produtos e intermediários das reações envolvendo a esterificação do α -pineno e β -pineno com um álcool genérico (R-OH).....	29
Esquema 2: Mecanismo de isomerização / oligomerização de n-butano sobre zeólitas do tipo HMOR.....	55
Figura 1: Estruturas moleculares dos monoterpenos α e β -pineno.....	3
Figura 2: Mudança na energia de ativação E_a em função do progresso da reação, para uma reação com ou sem catalisador.....	4
Figura 3: Estruturas de heteropoliânions de Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$) e Wells-Dawson ($X_2M_{18}O_{62}^{n-}$), respectivamente.....	8
Figura 4: Estrutura de um POM tipo Keggin em representação poliédrica (A) e com esferas (B), indicando 4 tipos de oxigênios.....	9
Figura 5: Exemplo de como um próton é aprisionado dentro de uma estrutura secundária de Keggin.....	10
Figura 6: Componentes da mini autoclave: tubo de PTFE, tampas, cilindro de aço, resistência encamisada, tampa parafusada e rosqueada.....	22
Figura 7: Sistema em funcionamento.....	23
Figura 8: Curva analítica obtida por dados de cromatografia gasosa construída para a quantificação de β -pineno.....	25
Figura 9: Cromatograma (CG-FID) obtido para uma das alíquotas da reação mostrando os picos cromatográficos do padrão interno (tolueno), substrato (β -pineno) e dos produtos majoritários.....	27
Figura 10: Dados experimentais de conversão obtidos para diferentes catalisadores na reação de esterificação do β -pineno com metanol.....	31
Figura 11: Dados experimentais de conversão obtidos para diferentes concentrações de íons H^+ provindos do $H_3PW_{12}O_{40}$ na reação de esterificação do β -pineno com metanol.....	34
Figura 12: Dados experimentais de conversão obtidos para a reação de esterificação do β -pineno com metanol a diferentes temperaturas.....	37
Figura 13: Estrutura dos diferentes substratos terpenicos utilizados na reação de esterificação catalizada pelo $H_3PW_{12}O_{40}$ com metanol.....	40

Figura 14: Dados experimentais de conversão obtidos para a reação de eterificação de diferentes terpenos com metanol catalizada pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	41
Figura 15 Dados experimentais de conversão obtidos nas reações de eterificação do β -pineno com diferentes álcoois catalisadas pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	44
Figura 16: Espectro de Infravermelho do catalisador reciclado três vezes e do catalisador “branco” – região ampliada entre 400 e 1200cm^{-1}	50
Figura 17: Espectro de Infravermelho do catalisador reciclado três vezes e do catalisador “branco” – região ampliada entre 1200 e 4000cm^{-1}	50
Figura 18: Espectro de Infravermelho das amostras de $H_3PW_{12}O_{40}$ submetidas a 4 condições de tratamento solvotérmico e do catalisador sem tratamento. Região ampliada entre 400 e 1300cm^{-1}	52
Figura 19: Espectro de Infravermelho das amostras de $H_3PW_{12}O_{40}$ submetidas a 4 condições de tratamento solvotérmico e do catalisador sem tratamento. Região ampliada entre 1200 e 4000cm^{-1}	53
Figura 20: Curvas termogravimétricas para o $H_3PW_{12}O_{40}$ seco em estufa e processado solvotermicamente.....	57
Figura 21: Difrátogramas obtidos para amostras do $H_3PW_{12}O_{40}$ tratadas solvotermicamente (150°C e 160°C , em concentração de 4mM) e sem tratamento solvotérmico (apenas seca a 120°C).....	60
Figura 22: Difrátogramas obtidos para uma amostra do $H_3PW_{12}O_{40}$ tratada solvotermicamente (150°C em concentração de 4mM) e do $H_3PW_{12}O_{40}$ obtido diretamente do frasco.....	61
Figura 23: Curvas de titulação potenciométrica realizadas com n-butilamina para as amostras de $H_3PW_{12}O_{40}$ tratadas solvotermicamente e sem tratamento.....	62
Figura 24: Dados experimentais de conversão obtidos para a reação de eterificação do β -pineno com metanol catalisada pelo $H_3PW_{12}O_{40}$ submetido a diferentes tratamentos solvotérmicos e não tratado.....	65
Figura 25: Exemplo de uma das reações em que se utilizou o $H_3PW_{12}O_{40}$ tratado solvotermicamente: em suspensão e após sedimentação.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nos estudos da reação de eterificação do β -pineno.....	15
Tabela 2: Tempos de retenção dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol, detectados por CG-FID.....	28
Tabela 3: Efeito da natureza do catalisador na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol.....	32
Tabela 4: Efeito da concentração de H^+ (provindos do $H_3PW_{12}O_{40}$) na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol.....	32
Tabela 5: Efeito da temperatura na reação de eterificação do β -pineno com metanol.....	38
Tabela 6: Efeito da natureza do substrato terpênico na conversão seletividade dos produtos formados para a reação de eterificação do monoterpeneo com metanol, catalisada pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	42
Tabela 7: Efeito da natureza do álcool na conversão e seletividade dos produtos formados nas reações de eterificação do β -pineno catalisadas pelo $H_3PW_{12}O_{40}$	45
Tabela 8: Efeito do reuso do catalisador na conversão e seletividade dos produtos formados para a reação de eterificação do β -pineno com metanol.....	48
Tabela 9: Quantidade de H^+ neutralizado (mmol) para diferentes tipos de $H_3PW_{12}O_{40}$ tratado (g de catalisador).....	63
Tabela 10: Efeito dos diferentes tratamentos solvotérmicos realizados no $H_3PW_{12}O_{40}$, na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol.....	67

RESUMO

POLO, Henrique Priori, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2018. **Reações de eterificação do β -pineno catalisadas por heteropoliácidos de Keggin antes e após tratamentos solvotérmicos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Neste trabalho foi estudada a reação de eterificação do β -pineno (componente principal do óleo de turpentina) com diferentes álcoois, catalisada por heteropoliácidos com ânions de Keggin. Três diferentes heteropoliácidos (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$) foram avaliados em fase homogênea. As reações catalisadas pelo ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$), a 50 °C e com concentração de íons H^+ no meio de 1,3mol% em relação ao substrato, atingiram altas conversões (ca. 99%) com seletividade combinada para éteres de 44% após 3 horas. Foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros, tais como temperatura, concentração, natureza do catalisador, efeito do tipo do substrato terpênico e do álcool. Dentre os álcoois avaliados, metanol e etanol foram os mais reativos e seletivos para formação dos éteres. Em geral, as reações forneceram compostos derivados da isomerização do β -pineno em três tipos de esqueletos carbônicos: fenchil, bornil e principalmente terpinil. Foram obtidas seletividades ao redor de 60% para o α -terpinil metil éter (composto com aplicação em áreas de química fina), em ensaios com baixa concentração de catalisador (1 mol% de íons H^+ em relação ao substrato) e em reações onde o catalisador $H_3PW_{12}O_{40}$, embora homogêneo, foi efetivamente recuperado e reutilizado. Posteriormente, foi desenvolvido um processo de tratamento solvotérmico do $H_3PW_{12}O_{40}$ em mini-autoclave, visando obter um catalisador heterogêneo na forma de nanopartículas. Foi verificada a formação de um material carbonáceo na superfície do material tratado, o que diminuiu sua acidez e aumentou a seletividade dos produtos eterificados (ca. 71%), embora com uma diminuição de 12% na conversão do β -pineno (ca. 87%). O tratamento solvotérmico mudou o aspecto do catalisador, passando a se apresentar visualmente em fase heterogênea ao meio. O trabalho desenvolvido situa-se no contexto de biorrefinaria, visando a exploração de substratos terpênicos (i.e., pinenos) de origem natural, tanto em matérias-primas virgens como em rejeitos da indústria de despulpamento

de celulose (processo Kraft). A não utilização de solventes adicionais, a possibilidade de reuso do catalisador homogêneo e a elevada economia atômica são pontos positivos do processo. O tratamento solvotérmico utilizado constitui uma potencial ferramenta para a modificação de heteropoliácidos.

ABSTRACT

POLO, Henrique Priori, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2018.
 β -pinene etherification reactions catalyzed by solvothermally treated and untreated Keggin heteropolyacids. Adviser: Márcio José da Silva.

This present work describes the etherification of β -pinene (one of the major components of turpentine oil) with different alcohols, catalyzed by three heteropolyacids with different Keggin anions: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, evaluated on homogenous phase. Reactions catalyzed by phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) at 50°C and in a H^+ concentration of 1,3 mol% relative to the substrate presented the highest conversions (ca. 99%) with combined selectivities for the etherified products of 44%. Main effects such as temperature, catalyst concentration, nature of the catalyst, nature of the substrate and type of alcohol were evaluated. In general, the reactions provided derivatives from the β -pinene isomerization, with three different types of carbonic skeleton: fenchyl, bornyl and mainly terpinyl. Selectivities around 60% for the α -methyl-terpinyl ether derivative were obtained in reactions with low catalyst loadings (i.e., 1 mol% of H^+ ions relative to the substrate) and in reactions which, although in homogenous phase, the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was effectively recovered and reused. This product has applications in the fine chemicals industries. The $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was also submitted to a solvothermal process, with the aim of attainment nanoparticles of the ladder. The formation of a carbonaceous material was observed on the surface of the treated heteropolyacid, which lowered its acidity and increased the etherified products selectivities (ca. 71%), although slightly decreasing total conversion (ca. 87%). The solvothermal process changed the visual aspect of the catalyst, which also visually presented itself in a different phase from the medium. The present work is related with the biorefinery concept, aiming the prospection of terpenes, either from raw feedstocks or agroindustrial by-products, such as Kraft pulp & paper process waste. The use of no additional solvents, catalyst recyclability, atom economy and mild temperature reaction conditions are positive features of this study. The solvothermal process may be a potential tool for heteropolyacid modifications.

1. Introdução

1.1. A química no contexto global

A sociedade atual encontra-se em um cenário de grandes níveis de produção, seja na indústria de alimentos, plásticos, tintas, farmacêutica, combustíveis, automobilística ou outras, onde os compostos químicos são essenciais para estes processos. Até o presente momento, um insumo chave, que é partilhado por todos estes setores, é o petróleo. Sem ele, não são produzidos os derivados químicos essenciais para cada diferente aplicação, tampouco os combustíveis necessários para fins energéticos ou de transportes. Por outro lado, a dependência global em torno de apenas uma matéria-prima não-renovável está se tornando preocupante.

O conceito de sustentabilidade vêm se desenvolvendo em um cenário de crescente expansão da economia e de uma permanente requisição de bens industriais pelo mercado. Ela aborda não só os fatores ambientais, como a produção de compostos de menor toxicidade, diminuição dos subprodutos, menores emissões de gases estufa e maior geração de produtos biodegradáveis, como também o uso de matérias-primas renováveis. Com isso, o interesse na biomassa vem aumentando significativamente, principalmente se ela é gerada como um resíduo agroindustrial.

A obtenção de uma ampla variedade de moléculas químicas a partir da biomassa pode ser uma alternativa ao uso de matérias primas tradicionais,

como o petróleo, e impulsionar o desenvolvimento de outros produtos industriais que apresentem um aspecto ambiental mais positivo. Estão sendo pesquisados compostos de fontes biológicas para a indústria química de base, seja para solventes, polímeros, agroquímicos, aditivos de combustíveis, surfactantes ou moléculas para a indústria de química fina (HANEKE, 2002, MORALES; ROCHLING, 1998, MARTINS; RODRIGUES; DA SILVA, 2018).

1.2 Terpenos

Os terpenos são uma classe de compostos presentes nos vegetais superiores (principalmente coníferas), extraídos na forma de óleo essencial, que possuem como fórmula geral $(C_5H_8)_n$, ou seja, um ou mais grupos isoprênicos combinados, de modo a formar cadeias abertas ou cíclicas. Dentro deste grupo destacam-se os monoterpenos (dois grupos isoprênicos combinados ($n=2$)), que podem ser utilizados como moléculas-plataforma para a indústria de química fina, como no caso de precursores ou ingredientes de fragâncias ou aromas (SWIFT, 2004; OLIVEIRA; DA SILVA; DA SILVA, 2009). Pela sua origem vegetal, os monoterpenos são matérias-primas renováveis, de modo que já garantem uma maior sustentabilidade na produção de seus derivados do que as matérias não renováveis, como o petróleo.

A terebentina é um óleo composto pela mistura de vários terpenos, composta principalmente dos monoterpenos α e β -pineno, sendo obtida

através da destilação da goma de terebintina. Esta é uma resina extraída principalmente de coníferas, por um processo semelhante a extração do látex das seringueiras. Estima-se que em 1998 a produção de terebintina a partir da goma foi de 250 mil toneladas (PLOCEK, 1998). Todavia, houve um declínio na sua produção desde então, devido a concorrência com derivados de petróleo, que devido ao menor custo, substituiu o óleo de terebintina em grande parte de suas aplicações como solventes de tintas e vernizes (HANEKE, 2002).

Há também um interesse na terebentina sulfatada, que é um subproduto da indústria de polpação de celulose pelo processo Kraft, sendo a mais importante fonte de monoterpenos em países como a Escandinávia, Rússia e Estados Unidos (BEHR; JOHNNEN, 2009). Os componentes majoritários da terebentina (monoterpenos α e β -pineno) são apresentados na figura 1. Estes podem ser submetidos a diversas reações, como de isomerização, oxidação, eterificação, acetilação e cicloadição (COTTA et al., 2017). Estas modificações agregam valor a estes compostos, além de os inserirem na cadeia produtiva da indústria química, havendo possibilidades de seu usos nas mais diversas áreas.

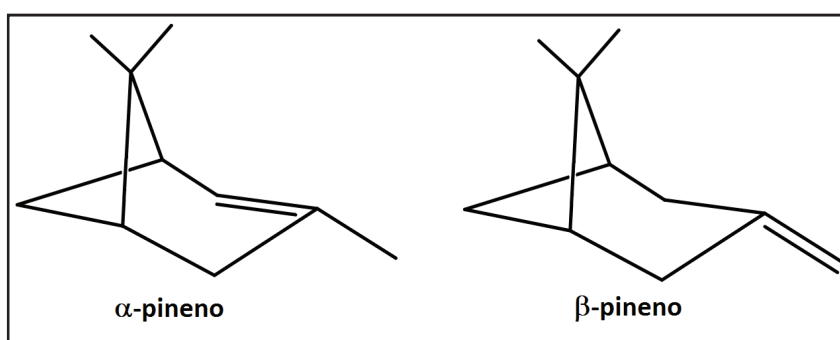


Figura 1: Estruturas moleculares dos monoterpenos α e β -pineno.

1.3 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que diminuem a energia de ativação de uma reação química (i.e., pela mudança do mecanismo reacional) e alteram a cinética deste processo, não sendo consumidos durante a reação.

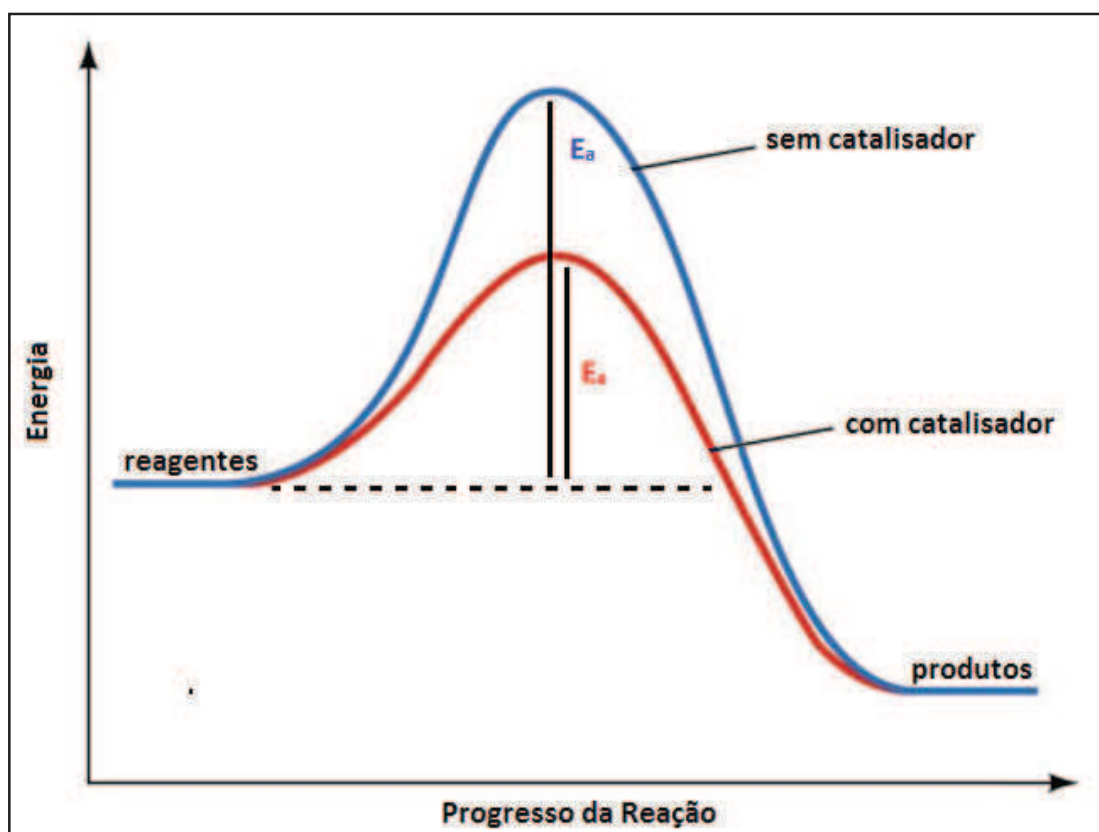


Figura 2: Mudança na energia de ativação E_a em função do progresso da reação, para uma reação com e sem catalisador (adaptado de ABAKUMOV, 2018).

Apesar de serem descritas na literatura pequenas moléculas orgânicas e enzimas como catalisadores (SILVERIO et al., 2013; COOPER, 2000), a maior parte dos catalisadores utilizados em processos industriais são de natureza inorgânica ou organometálica, sendo que os metais utilizados são

em maioria os de transição. Catalisadores organometálicos são normalmente utilizados em catálise homogênea (i.e., quando o substrato e o catalisador estão em uma mesma fase).

Há uma dificuldade no escalonamento de reações catalisadas em fase homogênea, devido a dificuldade na recuperação e no reciclo do catalisador (SHANBHAG, 2013), que por vezes possuem na sua constituição metais nobres, que não podem ser desperdiçados, pois haveria um aumento no custo do processo. Já os catalisadores heterogêneos possuem a vantagem de serem facilmente separados do meio reacional, podendo ser reutilizados por um certo número de ciclos. Assim, catalisadores heterogêneos vêm sendo pesquisados com mais ênfase, além de haver estudos para a conversão de catalisadores homogêneos em heterogêneos, devido a estes últimos se adequarem mais com alguns dos princípios da química verde, como a diminuição de resíduos e uma maior eficiência do material.

Um dos fatores para um processo químico ser economicamente viável é que este seja otimizado de maneira a ocorrer com a menor demanda energética possível, e a uma taxa de conversão do substrato compatível com as de processos já consolidados. Além disso, a seletividade na formação dos produtos desejados também é um fator a ser considerado. Os principais papéis das tecnologias de catálise são: reduzir a demanda energética de uma reação química (condições mais brandas de processo), a diminuição de subprodutos e resíduos e o controle dos efeitos nocivos das substâncias químicas, de modo a estabelecer ciência e tecnologias químicas adequadas (PATEL, 2013).

1.4 Nanopartículas em catálise

A nanociência e nanotecnologia propiciaram um rápido desenvolvimento da pesquisa e aplicação de nanopartículas (NP's) em catálise. Assim cunha-se o termo “nanocatalisadores”. Normalmente são utilizadas NP's metálicas para aplicação em catálise. Uma característica interessante dos nanocatalisadores é sua grande área superficial. Sabe-se que a taxa de uma reação química catalisada depende da área da superfície catalítica, portanto uma fase catalítica de maior área superficial significa economia de catalisador e maiores taxas de conversão. Todavia, existe um limite, para alguns casos, onde a nanopartícula se torna muito pequena, podendo haver uma diminuição da taxa de conversão do substrato, devido a diferentes processos de interação substrato-NP ou solvente-NP (NARAYANAN; EL-SAYED, 2005). Um exemplo é a reação entre NO e CO estudada por Picollo e Henry (2001), na qual a atividade catalítica aumentou com a diminuição do tamanho das partículas (de 15,6 para 6,9 nm), porém houve uma diminuição na conversão dos substratos para as menores nanopartículas (i.e., 2,8 nm), devido a um aumento na proporção de espécies de nitrogênio fortemente ligadas aos sítios ativos, que diminuiram a disponibilidade destes para outras etapas da reação.

Os métodos de produção das NP's podem variar muito, desde métodos por via úmida – com agentes redutores e agentes quelantes – a métodos hidro/solvotérmicos, estes possibilitando um melhor controle da morfologia e cristalinidade das partículas (LI; WU; WU, 2015). As NP's produzidas podem ser utilizadas em suspensão no meio reacional, seja por agitação ou pelo

uso de estabilizantes (e.g. carboximetilcelulose, polímeros em bloco - PEG modificado - ou dendrímeros). NP's também podem ser suportadas em diferentes tipos de matrizes, como zeólitas, sílicas meso-porosas, partículas ferromagnéticas, minerais e nanotubos de carbono com multi-paredes (MOVAHED; LEHI; DABIRI, 2018, XIA et al., 2018; KELLEHER et al., 2018; MARTÍN et al., 2018; SILBAUGH et al., 2018).

A atividade catalítica não depende somente do tamanho, mas também da morfologia da partícula. Narayanan et al. (2005) mostraram que nanopartículas com maior porcentagem de átomos em seus cantos e arestas (e.g. tetraédricas) apresentaram maiores conversões do substratos do que NP's mais esféricas.

1.5 Heteropoliácidos

Heteropoliácidos (HPA - forma ácida), ou polioxometalatos (POM - ânion), são estruturas moleculares cujas formas mais comuns possuem um ou dois heteroátomos centrais ("X", normalmente em coordenação tetraédrica: P, Si, As, B ou outros, que se ligam a átomos de oxigênio centrais. Estes átomos de oxigênio se coordenam a átomos "adenda" metálicos ("M", normalmente W ou Mo), junto com outros átomos de oxigênio, formando arranjos octaédricos, que se dispõem ao redor do heteroátomo central (RAO et al., 2013)

Estas estruturas são classificadas de acordo com a geometria e número de átomos que as compõem, e são normalmente nomeadas de

acordo com o pesquisador que as descobriu ou sintetizou. Duas das estruturas mais comuns de POM's são os de Keggin e Wells-Dawson:

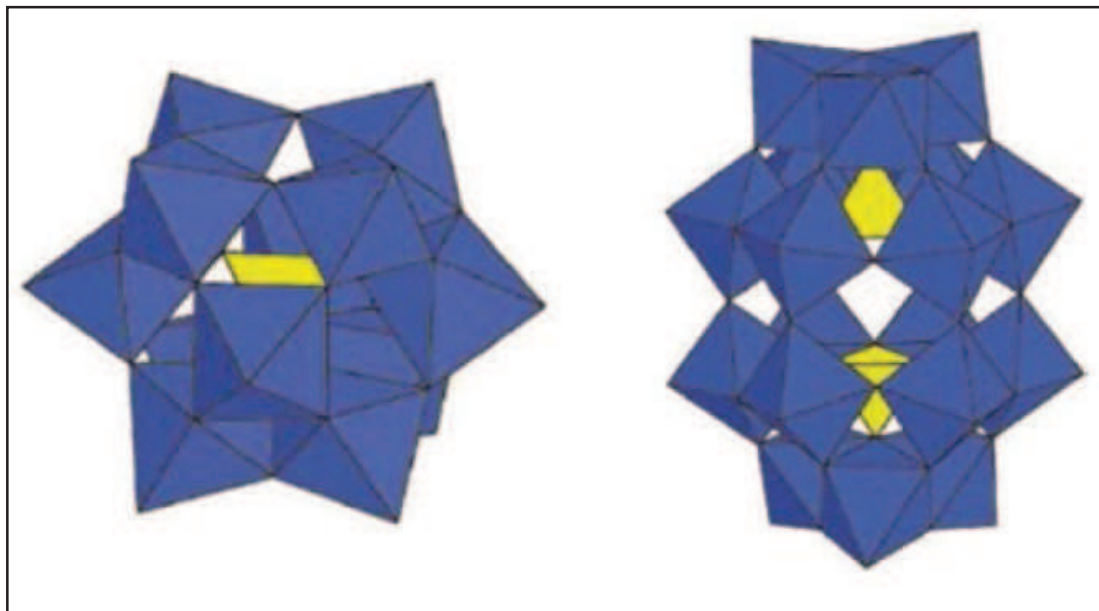


Figura 3: Estruturas de heteropoliânions de Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$) e Wells-Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$), respectivamente. $n = \text{n}^\circ$ de prótons associados a oxigênios externos. (Adaptado de PATEL, 2013).

Dentre os mais diversos tipos de estruturas, os HPA's e os sais de Keggin são os mais estudados em catálise, devido as suas características de estabilidade, acidez e acesso molecular à estrutura (PATEL, 2013). Sua fórmula unitária é $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, onde o átomo central "X" é normalmente P^{5+} ou Si^{4+} , e os heteroátomos "M" mais comuns são W^{6+} ou Si^{6+} .

O arranjo de um tetraedro - XO_4 , em que está contido o átomo central - cercado por quatro tríades de octaedros M_3O_{13} formam a estrutura primária, ou estrutura de Keggin. Há também a ocorrência do isômero tipo β , menos comum, que apresenta seus octaedros rotacionados em 60° ao redor de seu

eixo triplo (ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF et al., 1983). Neste “cluster”, ou “cacho”, se encontram átomos de oxigênio em quatro ambientes químicos diferentes: 12 átomos se localizam em posições terminais, ou vértices não coordenados do octaedro, 12 em locais de ponte, entre tríades M_3O_{13} , 12 em locais de ponte, dentro de uma mesma tríade e 4 em um arranjo tetraédrico, coordenados ao átomo central (Figura 4).

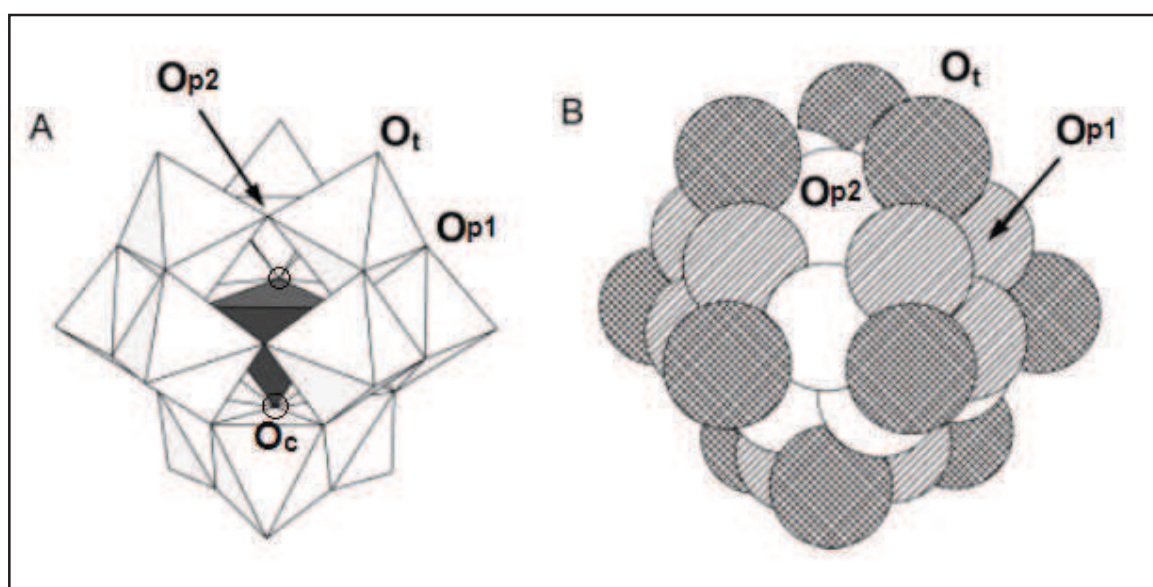


Figura 4: Estrutura de um POM tipo Keggin em representação poliédrica (A) e com esferas (B), indicando 4 tipos de oxigênios: terminais O_t (vértices não coordenados e esferas xadrez), tipo ponte O_{p1} (vértices coordenados intra-tríade e esferas hachuradas), tipo ponte O_{p2} (vértices coordenados inter-tríades e esferas em branco), e oxigênios centrais O_c (circulados, apenas figura A). (Adaptado de LÓPEZ et al., 2005).

Os cátions (i.e., íons metálicos para POM's ou H^+ para HPA's) se coordenam com os ânions de Keggin de um modo a se localizarem entre estas unidades $XM_{12}O_{40}^{n+}$, que também possuem moléculas de água

internas a este retículo, formando assim estruturas secundárias em um arranjo cristalino cúbico de corpo centrado (MISONO, 2001).

No caso dos heteropoliácidos, acredita-se que estas moléculas (águas de cristalização) se ligam a prótons, através de ligações de hidrogênio, formando espécies do tipo H_2O_5^+ , que contra-balanceiam as cargas dos heteropoliânions (KIM et al., 2003). Estes cátions di-hidrônio por sua vez se coordenam às moléculas de água pelos oxigênios terminais (figura 5), devido a sua posição mais externa ao cacho (LOPÉZ et. al., 2004). Além disso, a forma de arranjo destas estruturas, sua morfologia e sua estrutura de poros geram a estrutura terciária (ESTEVES-MOTHÉ; et al., 2009), que por sua vez está relacionada a características como a área superficial e a disponibilidade dos sítios catalíticos.

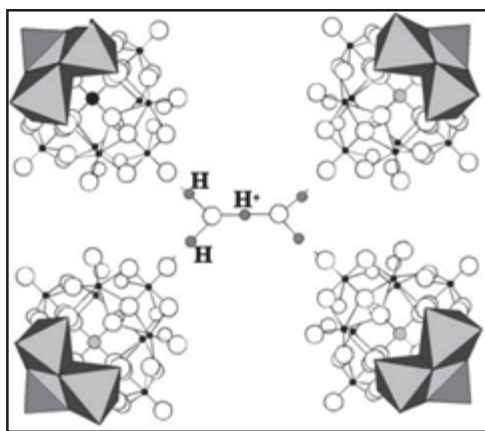


Figura 5: Exemplo de como um próton é aprisionado dentro de uma estrutura secundária de Keggin. (Adaptado de KIM et al., 2003).

É possível remover um ou mais dos 12 octaedros da estrutura de Keggin por meio de variações de pH. Além disso, é possível trocar parte dos íons H^+ dos sítios ácidos por cátions metálicos (Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , etc.), o

que altera tanto suas propriedades catalíticas como suas solubilidades (CORONEL; DA SILVA, 2018).

As características superácidas de Brönsted, a mobilidade dos íons H^+ e o alto potencial redox dos HPA's possibilitam seu uso nas mais diversas aplicações; em catálise de reações (i.e., indústria de química fina, farmacêutica, processos em larga escala (AOSHIMA; TONOMURA; YAMAMATSU, 1990), pigmentos, sensores, dopantes de polímeros, células combustível, sorventes de gases, etc. (KATSOULIS, 1998)).

O uso de polioxometalatos na catálise pode ser realizada em fase heterogênea, seja em uma reação em meio apolar, onde não é solúvel, ou por meio da conversão do heteropoliácido em um sal insolúvel (AOUISSI; AL-DEYAB; AL-SHARIRI, 2010). O fato de heteropoliácidos possuírem uma área superficial relativamente baixa ($1-10\text{g/m}^2$) representa uma dificuldade no seu uso como catalisador heterogêneo em reações nas fases líquida ou gasosa, pois isso significa pouca disponibilidade de sítios catalíticos passíveis de interação com os substratos.

Devido a sua solubilidade em meios polares, os heteropoliácidos também podem ser utilizados como catalisadores homogêneos, por exemplo para a síntese de fármacos (KAOUA et. al., 2011). Reações deste tipo ocorrem normalmente em meio polar, apresentando como vantagem uma interação muito efetiva entre o catalisador e o substrato, conseqüentemente diminuindo a quantidade de HPA necessária para a catálise. Todavia é necessário desenvolver metodologias que visem a recuperação e o reuso deste catalisador, para tornar estes processos mais sustentáveis (DA SILVA; AUGUSTI; LEMOS, 2008).

1.6 Éteres de terpenos: Indústria e Aplicações

Há o registro de patenteamento de processos para a eterificação de terpenos desde a década de 40 (RUMMELSBURG, 1943). Williams (1996) afirma que as características do sabor cítrico são mais dependentes de terpenos oxigenados (i.e. derivados de terpenos já presentes no cítrico) do que em terpenos comuns, como o limoneno. Neste sentido, Mussinan et al., (1978) já descreviam processos e composições utilizando terpinil éteres (e outros) para realçar o aroma e o sabor de produtos de consumo: desde gomas de mascar até produtos medicinais e cosméticos. Outra patente (KATZ et al., 1986) refere-se ao uso de α -metil-terpinil-éter e óleo de limão em formulações de *pellets* poliméricos para a produção de materiais (e.g. sacos plásticos) com finalidade de repelir animais. Uma patente, depositada pela Clariant Produkte (1998), descreve a utilização de éteres de terpeno poli-etoxilados para o uso em fluidos de tração. Há também interesse por estes compostos na indústria farmacêutica e agroquímica (CHAPUIS; JACOBY, 2001).

Tradicionalmente, a síntese de éteres de monoterpenos ocorrem na indústria pela alcoxilação de pinenos ou limoneno, utilizando-se ácidos minerais (CATRINESCU et al., 2015). Há desvantagens ambientais e de natureza operacional acerca deste processo, visto o potencial corrosivo destes ácidos, a impossibilidade de sua recuperação e a necessidade de tratamento dos resíduos. Devido a estes fatos, tem-se buscado catalisadores alternativos, que possam propiciar reações energeticamente mais eficientes, mais seletivas, menos agressivas ao ambiente e de fácil recuperação do catalisador (MATOS et al., 2014).

Materiais como beta-zeolitas (HENSEN et. al., 1997), sílicas mesoporosas (CASTANHEIRO et al., 2008), carvões ativados (MATOS et al., 2014), argilas modificadas (CATRINESCU et al., 2015), sais ácidos de Lewis (DA SILVA; CARARI; SILVA, 2015; YADAV et al., 2009), heteropoliácidos impregnados em diferentes matrizes (CASTANHEIRO et al., 2017) e polioxometalatos solúveis e/ou insolúveis (CORONEL; DA SILVA, 2018) vêm sendo estudados a nível acadêmico, para possibilitar o posterior aprimoramento dos processos industriais de alcoxilação de monoterpenos.

Ainda existem alguns obstáculos a serem superados para diversos destes catalisadores, como a necessidade do uso de concentrações elevadas do catalisador (ca. 20 mol% FeCl_3) em solventes halogenados (YADAV et al., 2009), longos tempos de reação (ca. 24h) (MATOS et al., 2014; CATRINESCU et al., 2015) e a possibilidade de lixiviação do catalisador (CASTANHEIRO et al., 2017).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade de catalisadores heteropoliácidos com ânions de Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) em fase homogênea na reação de eterificação do β -pineno com diferentes álcoois. Selecionar o catalisador mais ativo para se analisar a conversão do substrato e a

seletividade dos produtos formados em diferentes condições de reação. Submeter este catalisador a tratamentos solvotérmicos, visando sua obtenção como nanopartículas.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da natureza do catalisador na reação de eterificação do β -pineno com metanol.
- Avaliar o efeito da concentração do ácido fosfotúngstico na reação de eterificação do β -pineno com metanol.
- Avaliar o efeito da temperatura na reação de eterificação do β -pineno com metanol.
- Avaliar o efeito da natureza do terpeno utilizado na reação de eterificação com metanol.
- Avaliar o efeito da natureza do álcool na reação de eterificação do β -pineno.
- Obter *insights* sobre fatores que governam a extensão dos diferentes processos de isomerização do substrato, além de avaliar fatores que influenciam na formação dos carbocátions intermediários e dos produtos eterificados
- Desenvolver um procedimento para o reuso do heteropoliácido presente no meio reacional e avaliar o desempenho deste em reações subsequentes.
- Analisar por espectroscopia no infravermelho possíveis modificações na estrutura do catalisador reciclado.

- Realizar um tratamento solvotérmico em mini autoclave no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e analisar possíveis alterações em sua estrutura e propriedades por diversas técnicas de caracterização.
- Avaliar os efeitos do catalisador processado solvo-termicamente na reação de eterificação do β -pineno com metanol.

3. Material e Métodos

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes usados eram de grau analítico, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 1: Reagentes utilizados nos estudos da reação de eterificação do β -pineno.

Reagente	Marca	Pureza (%)
β -pineno	Sigma Aldrich	98
Ácido fosfotúngstico	Sigma Aldrich	99,9
Ácido silicotúngstico	Sigma Aldrich	99,9
Ácido fosfomolibdico	Sigma Aldrich	99,9
Metanol	Vetec	99,8
Etanol	Sigma Aldrich	99,7
Butan-1-ol	Sigma Aldrich	99
Propan-1-ol	Sigma Aldrich	99,7
Propan-2-ol	Sigma Aldrich	99,5
Ácido Sulfúrico	Sigma Aldrich	98
Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico	Sigma Aldrich	98,5
Acetonitrila	Dinâmica	99,5

n-butilamina	Vetec	99
Tolueno	Sigma Aldrich	99,8
Hexano	Alphatec	99,5
Acetato de Etila	Alphatec	99,5

3.2 Procedimento geral utilizado nas reações de eterificação do β -pineno

As reações foram realizadas em reatores de vidro tritubulado de 50mL, os quais possuíam septo para amostragem, além da conexão com um condensador de refluxo. No reator havia uma barra de agitação magnética, sendo mantido em banho termostatzado – glicerina ou água – para a regulação da temperatura.

3.3 Procedimento utilizado para a recuperação e reuso do heteropoliácido solubilizado no meio reacional

Será apresentada uma primeira metodologia de extração utilizada. Esta consistia em adicionar sílica cromatográfica no volume reacional após o término da reação. Após aquecimento e evaporação do solvente, a mistura oleosa contendo o catalisador, os produtos da reação, β -pineno não reagido e sílica foi empacotada em uma coluna. Após eluição com hexano : acetato de etila 1:1, para a separação do β -pineno residual / produtos da reação, eluiu-se a coluna com água destilada morna, para assim extrair o catalisador, que é solúvel em meio água. Esta solução aquosa foi aquecida

em chapa para a redução do volume e o restante da água foi evaporada em dessecador a vácuo.

Em uma segunda metodologia, houve, após a reação, a evaporação do volume reacional em rota-evaporador ($\sim 40^{\circ}\text{C}$), de modo a retirar o metanol (solvente e reagente da reação) do meio. Foram adicionados 10 mL de hexano, 5 mL de água destilada e a mistura foi agitada. O sistema bifásico foi separado por meio de um funil de separação, e a fase aquosa foi retornada ao balão. Após mais duas extrações, com 10 mL de acetato de etila cada, foi obtida uma fase aquosa, na qual o heteropoliácido estava solubilizado. Esta solução foi evaporada, obtendo-se assim o heteropoliácido, pronto para ser reutilizado em reações subsequentes.

3.4 Procedimento utilizado para o tratamento solvotérmico do ácido fosfotúngstico

O procedimento de tratamento solvotérmico utilizado foi baseado em relatos da literatura que descrevem a conversão do ácido fosfotúngstico e fosfomolibdico em nanopartículas destes materiais (JAVIDI et al., 2014). Primeiramente o ácido fosfotúngstico foi seco em estufa a 120°C por 3h. Após ser pulverizado em almorafiz, este foi adicionado em um volume de hexano que correspondia a 80% do volume da mini autoclave a ser utilizada. As quantidades de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ variaram de modo a preparar suspensões de 2mM ou 4mM do catalisador. A suspensão de hexano- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi agitada vigorosamente por 30 minutos, sendo transferida para um tubo de Teflon[®] (PTFE), que foi inserido em uma mini autoclave (descrita no item **3.5.7**). Esta foi mantida em aquecimento sob temperatura constante durante 12h, para

todos os tratamentos. As temperaturas do tratamento foram de 150 °C, 160 °C ou 170 °C.

Após resfriamento até temperatura ambiente o sistema foi aberto e a solução filtrada a vácuo. O catalisador obtido foi mantido em dessecador a vácuo durante um período mínimo de 48h antes de ser guardado em frasco vedado.

3.5. Equipamentos e técnicas utilizados

3.5.1. Cromatografia gasosa

Para o monitoramento do progresso das reações estudadas foi utilizado o Cromatógrafo a Gás (CG) modelo GC-2010 plus (Shimadzu), equipado com auto-injetor, detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar RTX[®]-WAX (30m, x 0,25mmID x 0,25µm). As condições do método utilizado foram: temperatura da coluna inicialmente a 80 °C por 3 min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 220 °C, isoterma de 3 minutos; injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste: H₂ a 2,41 mL/min. Volume de injeção: 0,4µL

3.5.2. Cromatografia a gás com detector espectrômetro de massas (CG-EM)

Enquanto alguns produtos foram caracterizados por injeção de alíquotas das reações no CG-EM e comparação com os espectros da biblioteca NIST (i.e., limoneno, α -terpinoleno, fenchil-metil éter e bornil-metil éter), outros (éteres terpinílicos) foram identificados por comparação entre seus tempos de retenção (CG-FID) e os tempos de produtos já isolados e caracterizados (CG-EM, RMN ^1H e RMN ^{13}C) em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (DA SILVA; CARARI; SILVA, 2015). Os éteres fenchílicos e bornílicos dos álcoois maiores que o metanol foram identificados por CG-FID, pelo evidente deslocamento de seus picos cromatográficos para maiores tempos de retenção.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu 17A acoplado a um espectrômetro Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, operando em modo de impacto de elétrons a 70eV (ambos Shimadzu). Temperatura de interface CG-EM: 260°C. Temperatura do detector de massas: 270°C. A programação de aquecimento e a coluna foram iguais às utilizadas no CG-FID. A varredura dos íons ocorreu no intervalo de 40-400 m/z. O gás de arraste utilizado foi Hélio, a 1,59mL/min. Os espectros de massas dos produtos caracterizados e da biblioteca NIST estão apresentados no ANEXO I.

3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) obtida por reflectância total atenuada (ATR)

Os espectros do ácido fosfotúngstico submetidos a vários processos (secagem, reciclo, processamento solvotérmico, etc.) foram obtidos na região do infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} no equipamento Varian 660-IR, com transformada de Fourier, sempre utilizado com um acessório Perkin Elmer de reflectância total atenuada (ATR).

3.5.4. TG-DSC

Amostras do ácido fosfotúngstico antes e após o tratamento solvotérmico foram analisadas em equipamento termogravimétrico Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000, da Perkin Elmer. As massas utilizadas foram em torno de 5 mg. Para as análises em atmosfera inerte (N_2), a corrida foi iniciada a temperatura ambiente, sendo aplicada uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 700°C ..

3.5.5. DRX

As análises de difração de raios-x foram realizadas em equipamento Bruker D8 Discovery, com radiação de cobre e filtro de níquel. O ângulo 2θ variou de 5 a 80° . Velocidade de varredura: $1^\circ/\text{min}$. Potencial do tubo: 40kV . Amperagem: 40mA .

3.5.6. Titulação potenciométrica

As titulações potenciométricas do ácido fosfotúngstico seco em estufa e das amostras tratadas solvotermicamente foram realizadas segundo metodologia de PIZZIO et. al. (2003). As medidas foram realizadas com um potenciômetro, marca Bel W3B, equipado com um eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl. Efetuou-se a calibração do eletrodo combinado com dois tampões a pH 4,0 e 7,0. As amostras foram suspensas em acetonitrila (1,7mg/mL) e mantidas em agitação por 24h. A titulação foi realizada monitorado-se o potencial da suspensão em mV, adicionando-se 100 μ L de n-butilamina em acetonitrila (0,025 mol L⁻¹) por vez, com o uso de uma micropipeta. A estabilização do potencial era aguardada e anotada antes de uma nova adição. O volume total de titulante foi padronizado em 5mL. A quantidade de H⁺ neutralizada por grama de catalisador (mmol H⁺/g de H₃PW₁₂O₄₀) foi calculada segundo a equação abaixo:

$$\text{mmol H}^+ = \frac{[\text{Conc.}^{\text{n-butilamina}}] \cdot [\text{V}^{\text{n-butilamina}}]}{\text{massa}^{\text{HPW}}} \quad (\text{Eq. 1})$$

3.5.7. Mini autoclave

Para os tratamentos solvotérmicos realizados foi utilizada uma mini autoclave, que consistia em um tubo usinado de politetrafluoroetileno (PTFE) no qual a amostra era inserida, o corpo externo, em aço inox, e uma resistência elétrica encamisada ao cilindro de aço (figura 6). O tubo de PTFE

era fechado com sua tampa, e o cilindro de aço fechado pelos parafusos superiores, sendo que o controle de temperatura era realizado através de um controlador de temperatura digital, regulado a partir de um termopar que se situava em um orifício do tubo de inox, na sua parte inferior. Houve uma calibração prévia do sistema, automática do controlador, para atenuar a inércia térmica do cilindro de aço. O sistema levava em torno de 20 minutos para estabilizar a temperatura desejada, portanto foram acrescentados 30 minutos ao tempo do tratamento solvotérmico (12h).

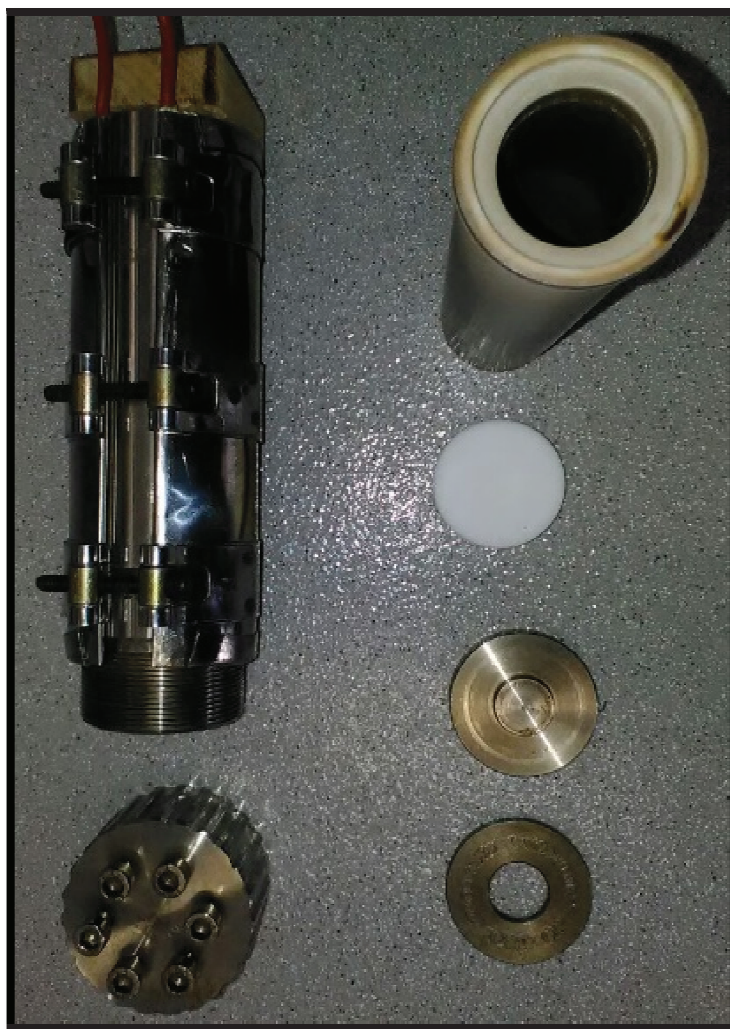


Figura 6: Componentes da mini autoclave: tubo de PTFE, tampas, cilindro de aço, resistência encamisada, tampa parafusada e rosqueada.



Figura 7: Sistema em funcionamento. Caixa preta: controlador de temperatura digital, regulando a liberação do aquecimento. Fio branco: termopar inserido na parte inferior do cilindro de aço. Chapa de aquecimento apenas para sustentação.

3.6. Análises quantitativas

3.6.1. Cálculos de concentração e conversão do β -pineno

Durante um primeiro momento do trabalho foram preparadas soluções com a mesma concentração de β -pineno inicialmente presente nas reações estudadas e descritas pelo nosso grupo na literatura (DA SILVA; CARARI; SILVA, 2015). Estas soluções foram injetadas em um cromatógrafo a gás com detector FID, sendo possível assim determinar a área do pico cromatográfico correspondente a área inicial do β -pineno nas reações. Em

um segundo momento, alterou-se esta metodologia para aumentar a precisão dos cálculos: preparava-se o volume de reação com acréscimo de 1mL, mantidas as proporções de substrato/solvente/padrão interno. Após homogeneização por agitação, retirava-se com micropipeta uma alíquota de 1mL, a qual era injetada em CG-FID, sendo a área do pico cromatográfico observada referente a área inicial do substrato na reação.

Também foram preparadas eventuais curvas analíticas para checar a exatidão dos resultados obtidos e para se calcular a concentração de β -pineno nas diferentes alíquotas das reações. As curvas foram obtidas injetando-se alíquotas de soluções com diferentes concentrações conhecidas de β -pineno, em metanol. As áreas do pico cromatográfico referentes ao β -pineno foram correlacionadas com as concentrações dos padrões, sendo que a equação linear da curva foi plotada e segue apresentada abaixo com os parâmetros da reta.

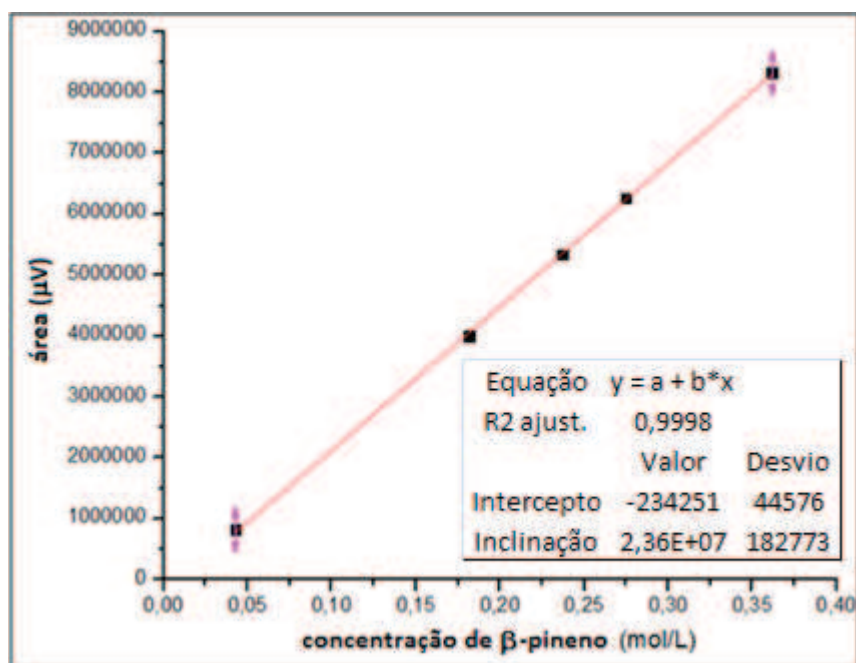


Figura 8: Curva analítica obtida por dados de cromatografia gasosa construída para a quantificação de β -pineno.

A conversão do β -pineno foi calculada de acordo com a equação 1, abaixo. Primeiramente foi realizada a diferença entre a área inicial do pico cromatográfico correspondente ao β -pineno (A_{inicial} , descrita no item anterior) e a área do mesmo pico na alíquota em questão ($A_{\text{alíquota}}$). Esta diferença foi dividida pelo valor de área inicial e multiplicado por cem. Ressalta-se que estes cálculos foram realizados com as áreas dos picos cromatográficos padronizadas em relação ao padrão interno, sempre presente na mesma concentração (Tolueno, 6,99 $\mu\text{L/mL}$).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(A_{\text{inicial}} - A_{\text{alíquota}})}{A_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

3.6.2. Cálculos de seletividade dos produtos detectados e porcentagem de produtos não identificados

Para a realização dos cálculos de seletividade primeiramente realizou-se uma correção das áreas cromatográficas dos produtos eterificados, por meio de uma multiplicação por um fator de correção. Este fator foi calculado para cada conjunto de produtos eterificados com um álcool específico, baseados no conceito de número de carbono efetivo, que pondera a resposta do detector FID em relação aos grupos funcionais e número de carbonos presentes na molécula em questão (SCANLON, WILLIS, 1985). A seletividade, em porcentagem relativa para cada produto (equação 3), foi então calculada multiplicando-se por cem a razão da área cromatográfica corrigida de determinado produto pelo somatório das áreas corrigidas de todos os produtos detectados e da área equivalente à porcentagem de produtos não detectados.

$$\text{Seletividade (x) (\%)} = \frac{\text{Área corrigida (x)}}{\sum(\text{Área}_{\text{prod. detec.}} + \text{Área}_{\text{prod. não detec.}})} \cdot 100 \text{ (Eq. 3)}$$

A porcentagem de produtos não detectados (**pnd**) pelo GC-FID foi calculada primeiramente observando-se a diferença entre a área cromatográfica consumida do pico do β -pineno e o somatório das áreas corrigidas dos picos dos produtos formados. Se essa diferença fosse zero, não haveriam pnd's, já que a área consumida seria igual a área dos produtos formados (considerados os fatores de correção). Se o valor fosse positivo, realizar-se-ia a divisão deste valor pela área cromatográfica inicial do substrato. A porcentagem de pnd's foi então obtida multiplicando-se este resultado por cem (equação 4).

$$\text{pnd (\%)} = \frac{\text{Área } \beta\text{-pineno consum.} - \text{Área } \text{Produtos corr.}}{\text{Área } \beta\text{-pineno inicial}} \cdot 100 \text{ (Eq.4)}$$

4. Resultados e discussão

4.1. Eterificação do β -pineno catalisada por heteropoliácidos com diferentes álcoois.

Os produtos majoritários obtidos nas reações de eterificação do β -pineno com metanol podem ser visualizados no cromatograma a seguir, que corresponde a uma das alíquotas de reação injetadas no CG-FID, onde já havia quantidades apreciáveis dos produtos formados.

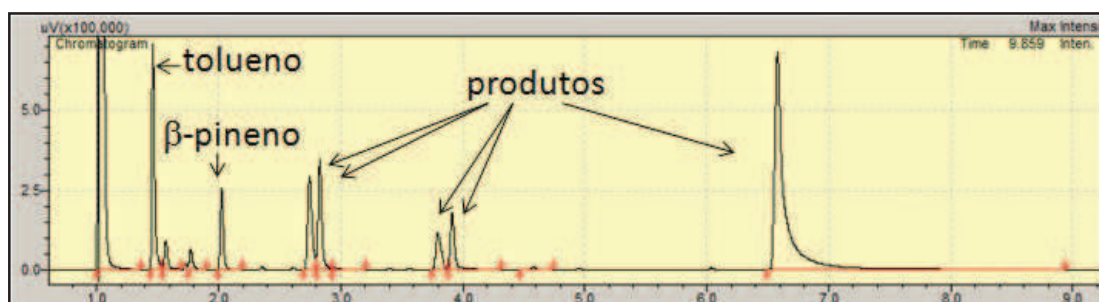


Figura 9: Cromatograma (CG-FID) obtido para uma das alíquotas da reação mostrando os picos cromatográficos do padrão interno (tolueno), substrato (β -pineno) e dos produtos majoritários.

Esta alíquota também foi injetada em um cromatógrafo a gás com detector espectrômetro de massas (CG-EM), que possuía a mesma coluna capilar do CG-FID, e que permitiu a identificação de cada um destes produtos. O nome destes compostos e seus respectivos tempos de retenção estão apresentados na tabela 2. O anexo I apresenta o espectro de massas de cada um destes produtos e seu respectivo correspondente na biblioteca

NIST. O produto com tempo de retenção de 6,6min foi caracterizado segundo trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (DA SILVA; CARARI; SILVA, 2015) que se utilizou a mesma reação deste estudo, porém com outro catalisador. Após correlações entre os tempos de retenção destes componentes e os dados de ressonância magnética nuclear obtidos no trabalho citado, caracterizou-se este produto como sendo o α -metil-terpinil éter.

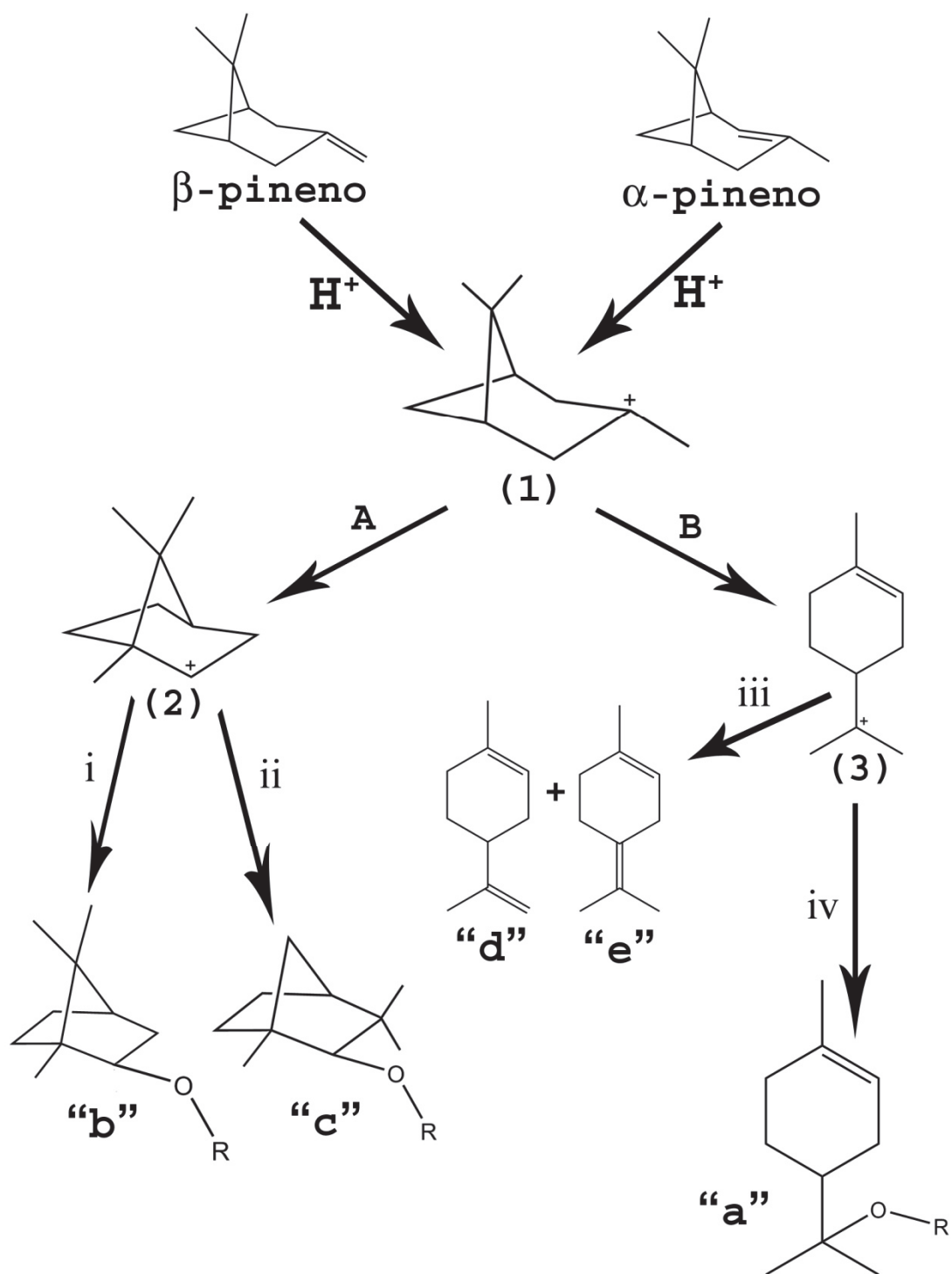
Tabela 2: Tempos de retenção dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol, detectados por CG-FID.

Produto	Tempo de retenção (min)
fenchil éter	2,7
limoneno	2,8
bornil éter	3,8
α -terpinoleno	3,9
α -terpinil éter	6,6

Os diferentes éteres terpinílicos obtidos alterando-se o álcool nas reações de eterificação do β -pineno também foram isolados e caracterizados por Da Silva, Carari e Silva (2015), o que permitiu a correlação destes produtos com os aqui obtidos.

Com base na literatura (MATOS et al., 2014, CATRINESCU et al., 2015), nos produtos obtidos neste estudo e no trabalho de Da Silva, Carari e Silva (2015), foi construído um esquema (apresentado abaixo), que descreve alguns dos mecanismos e reações desencadeados da conversão do β -pineno. O processo estudado é catalisado por ácidos de Brønsted, sendo o primeiro passo a protonação do β -pineno, formando o íon pinil (espécie (1)). Este íon também pode ser derivado do α -pineno, isômero do β -pineno. O

carbocátion deste íon pode se rearranjar por duas rotas distintas: rota **A**, em que é convertido ao íon bornil (2), ou a rota **B**, que forma o íon terpinil (3).



Esquema 1: Principais produtos^a e intermediários das reações envolvendo a eterificação do β -pineno e α -pineno com um álcool genérico (R-OH). Intermediários: Íons pinil (1), bornil (2) e terpinil (3) (íon fenchil não

representado) (baseado em MATOS et al., 2014, CATRINESCU et al., 2015, DA SILVA; CARARI; SILVA, 2015).

^a“**a**”: α -terpinil éter, “**b**”: bornil-éter, “**c**”: fenchil éter, “**d**”: limoneno, “**e**”: α -terpinoleno

É possível que ocorram ataques nucleofílicos aos carbocátions nas rotas **i** e **iv**, pelo álcool da reação resultando na formação do bornil éter e α -terpinil éter (“**b**” e “**a**”, respectivamente). Não se sabe ao certo se a formação do íon fenchil (não representado no esquema) é derivada de um rearranjo do íon bornil (intermediário na rota **ii**) ou se deriva de um rearranjo direto do íon pinil (**1**). Todavia supõe-se a sua formação, devido a obtenção do fenchil éter (“**c**”) como um dos produtos majoritários da reação.

A regeneração da insaturação do íon terpinil (rota **iii**) leva a formação de dois isômeros em quantidades apreciáveis: limoneno (**d**) e α -terpinoleno (**e**). Esta regeneração também pode ocorrer nos íons bornil e fenchil, formando canfeno e bornileno, respectivamente. Estes e outros isômeros não foram representados no esquema, pois são produtos minoritários. Eles foram contabilizados como outros isômeros (“**si**”) nas tabelas de seletividade apresentadas posteriormente. A quantidade de água, único subproduto da reação, não foi contabilizada.

4.2. Avaliação do efeito da natureza do catalisador na reação de esterificação do β -pineno com metanol

Foram utilizados três heteropoliácidos contendo ânions com estrutura tipo Keggin distintos e outros dois outros ácidos: sulfúrico e *p*-

toluenossulfônico, substâncias bastante utilizadas em reações de catálise ácida de Brönsted.

O conjunto de dados experimentais referentes a estas reações é apresentado na figura 10. Analisando os pontos iniciais da figura, observa-se que houve uma maior conversão do β -pineno na seguinte sequência: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{APTS} \approx \text{H}_2\text{SO}_4$. Esta tendência de maiores taxas de conversão inicial também corresponde a maior acidez das espécies catalíticas, observando que os pK_a 's dos heteropoliácidos variam na sequência $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (TIMOFEEVA, 2003).

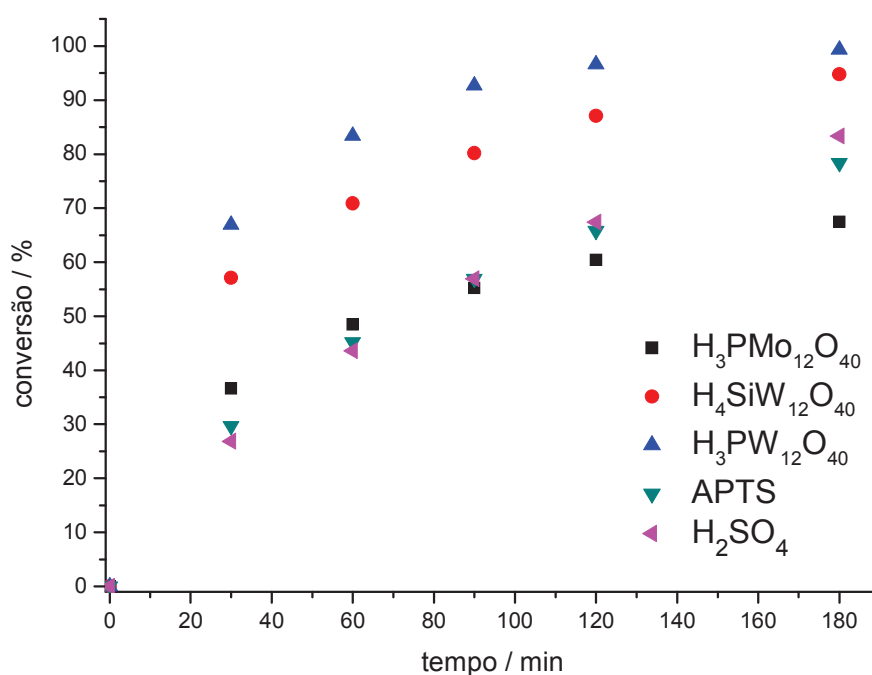


Figura 10: Dados experimentais de conversão obtidos para diferentes catalisadores na reação de eterificação do β -pineno com metanol^a.

^aCondições das reações: catalisador: $1,3 \pm 0,1$ mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,8 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3h

^bAPTS: ácido *p*-toluenossulfônico

Apesar do H₂SO₄ ser um ácido mais forte que o APTS, observou-se que as reações por eles catalisadas atingiram conversões próximas, ao longo de todo o tempo de reação. Dentre os heteropoliácidos, o ácido fosfomolibdico foi o menos ativo. De fato, o H₃PMo₁₂O₄₀ tem menor força ácida quando comparado aos demais heteropoliácidos (TIMOFEEVA, 2003).

Foi observada uma mudança gradual na coloração do meio reacional contendo o H₃PMo₁₂O₄₀, o qual passou do verde claro para o azul escuro. Isto pode ser atribuído a mudança no NOX dos íons molibdênio, o que pode também ter afetado suas propriedades catalíticas. A tabela 3 apresenta a distribuição relativa dos produtos formados.

Tabela 3: Efeito da natureza do catalisador na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol.ⁱ

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱ						pnd ^{iv} (%)
		a	b	c	d	e	si ⁱⁱⁱ	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	99	31	9	4	19	13	18	5
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	95	38	10	4	18	13	16	0
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	68	51	9	4	13	9	6	7
Ác. Sulfúrico	83	51	10	6	11	9	4	9
APTS	78	57	11	6	11	10	1	4

ⁱCondições das reações: catalisador: 1,3 $\pm$ 0,1 mol% de cátions H⁺, β -pineno: 3,7-3,8 mmol (18mmol para o ác. sulfúrico), 14,3 mL metanol, 50°C, 3h

ⁱⁱ“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

ⁱⁱⁱSi: somatório de outros isômeros

^{iv}pnd: produtos não detectados

A respeito da seletividade dos produtos formados, nota-se que as espécies catalíticas que apresentaram maiores conversões do substrato

também apresentaram menores seletividades para os produtos eterificados (“a”, “b” e “c” ”; α -terpinil; bornil e fenchil éteres, respectivamente). Houve uma menor proporção na seletividade do produto “a”, α -metil terpinil éter (31-38%) para os catalisadores de maior força ácida (ácido fosfotúngstico e silicotúngstico) do que para os demais catalisadores, que apresentaram uma proporção de 51-57%.

A menor proporção de “a” ocorreu para o a reação catalisada pelo ácido mais forte ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), enquanto que a maior ocorreu a reação catalisada pelo ácido mais fraco (APTS), o que sugere que o processo de formação do α -metil terpinil éter através do íon terpinil (observar esquema 4.1) pode ser bastante dependente do pH do meio. Observa-se também que a porcentagem de outros isômeros foi muito mais elevada (18 e 16%) para os catalisadores mais ácidos do que para os menos ácidos (1-6%).

Além disso, nota-se que as reações com maior percentual de “a” apresentaram menores percentuais de “d” e “e”. Ao observar o esquema 4.1, nota-se que estes três produtos partem do íon terpinil: “d” e “e” formados pela regeneração da insaturação, enquanto “a” é formado pelo ataque nucleofílico do álcool, ou de alguma espécie deste derivada.

O favorecimento da rota **B** pode estar relacionada a uma maior estabilidade do íon terpinil em relação aos íons bornil (do qual se origina “b”) e fenchil, (do qual se origina “c”), por possuir um carbocátion terciário, enquanto que os íons bornil e fenchil possuem carbocátions secundários, menos estáveis. Já a variação da seletividade entre os produtos “a”, “d” e “e” (derivados do terpinil) pode estar relacionada aos fatores como o pH do meio ou por interações entre o carbocátion terpinil e a base conjugada do catalisador, que estabilizariam este intermediário, favorecendo ataques

nucleofílicos. Por apresentar os maiores valores de conversão total, o ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) foi o catalisador escolhido para as próximas avaliações deste trabalho.

4.3. Avaliação do efeito da concentração do ácido fosfotúngstico na reação de eterificação do β -pineno com metanol

Ao se avaliar o efeito da concentração de íons H^+ provenientes do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na conversão dos produtos formados (figura 11), nota-se que esta foi aumentada quando uma maior quantidade de catalisador foi utilizada.

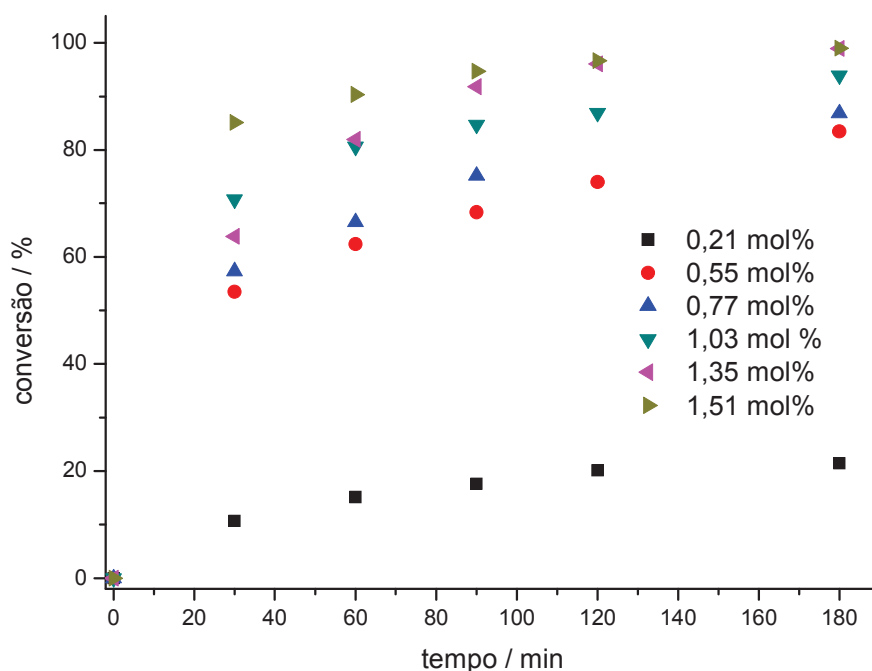


Figura 11: Dados experimentais de conversão obtidos para diferentes concentrações de íons H^+ providos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de eterificação do β -pineno com metanol^a.

^aCondições das reações: β -pineno: 3,7-3,8 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3h

Além das maiores conversões obtidas, o aumento da concentração do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ também resultou em maiores velocidades iniciais de reação, principalmente a partir de 0,55 mol%. Isto se observa pela maior inclinação inicial destas curvas e implica que estes íons devem participar da etapa limitante da velocidade de reação.

O efeito da concentração do catalisador na seletividade dos produtos da reação pode ser interpretado a partir dos dados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Efeito da concentração de H^+ (providos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol.ⁱ

Concentração de H^+ (mol%)	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱ						
		a	b	c	d	e	si ⁱⁱⁱ	pnd ^{iv} (%)
0,21	21	56	10	5	14	10	0	5
0,55	83	48	10	5	13	9	9	7
0,77	87	51	11	5	14	10	8	1
1,03	94	59	10	5	10	7	6	3
1,35	99	32	9	4	19	14	17	5
1,51	99	28	9	4	18	12	22	8

ⁱCondições das reações: β -pineno: 3,7-3,8 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3h

ⁱⁱ“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

ⁱⁱⁱsi: somatório de outros isômeros

^{iv}pnd: produtos não detectados

Ao se observar a tabela contendo os valores de seletividade dos produtos formados e a conversão do substrato, primeiramente observa-se um aumento da proporção de outros isômeros, “si”, conforme um aumento na quantidade de catalisador, chegando a 22% dos produtos formados para

a concentração de 1,51 mol% de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Associado a este aumento, também ocorreu uma diminuição da proporção de produtos eterificados, principalmente do produto “a”, conforme um aumento na concentração do catalisador.

Conforme ocorre um aumento na seletividade do produto “a” (diminuição da concentração de H^+), também se observa uma diminuição na proporção dos produtos “d” e “e”, assim como descrito no item 4.2. Como esta tendência também foi observada para um mesmo catalisador, é possível que a maior seletividade para a conversão do íon terpinil em produtos eterificados se correlacione mais à concentração de íons H^+ no meio do que à natureza da base conjugada do catalisador.

A redução da concentração de 1,35 para 1,03 mol% de H^+ resultou em uma pequena diminuição da conversão do substrato (de 99% para 94%), concomitantemente com um aumento na seletividade dos produtos eterificados. Portanto a concentração de 1,03 mol% parece ser um ponto ótimo de concentração de íons H^+ , tendo em vista a formação de terpenos eterificados. Nota-se que esta concentração de catalisador é bem menor do que a relatada na literatura, envolvendo por exemplo sais ácidos de Lewis (ca. 20 mol% FeCl_3 , (YADAV et al., 2009)).

Embora a concentração que forneceu maior seletividade para o produto alvo “a” (i.e., α -terpinil éter) tenha sido a 1,03 mol %, os estudos continuaram com a concentração de 1,3 mol% de H^+ . Tal procedimento foi adotado visando identificar como os demais fatores poderiam também aumentar a seletividade deste produto, mantendo-se uma conversão máxima do substrato.

4.4. Avaliação do efeito da temperatura na reação de eterificação do β -pineno com metanol catalisada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Ao se estudar o efeito da temperatura na conversão do β -pineno (figura 12), nota-se que as maiores conversões de substrato foram obtidas nas reações com maior temperatura.

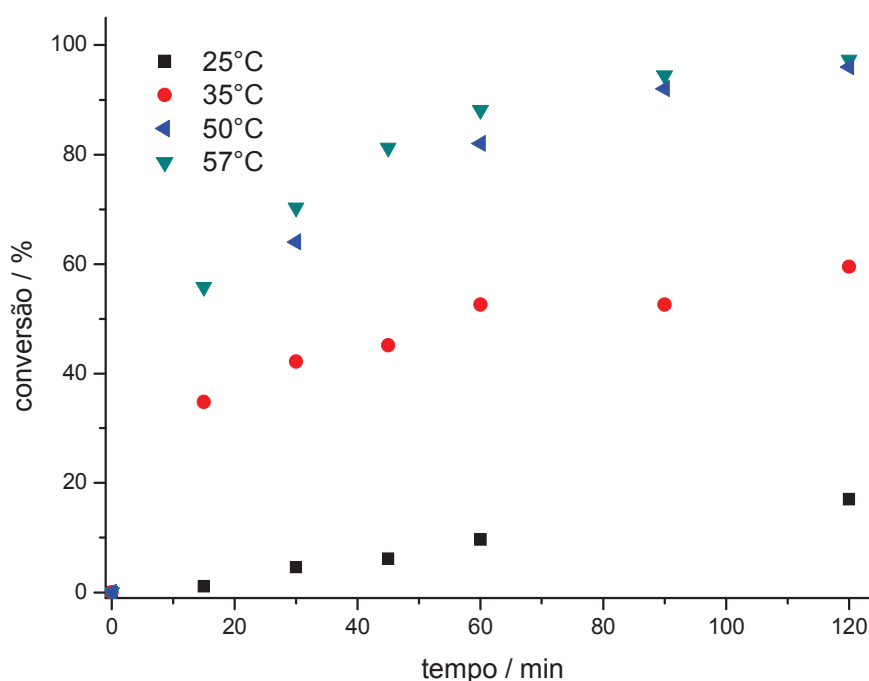


Figura 12: Dados experimentais de conversão obtidos para a reação de eterificação do β -pineno com metanol a diferentes temperaturas^a.

^aCondições das reações: catalisador: $1,3 \pm 0,1$ mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,7-3,8 mmol, 14,3 mL metanol, 2h reação.

Indiferentemente do caráter endo ou exotérmico de uma reação, um aumento na temperatura normalmente resulta num aumento de velocidade, pois há um maior número de colisões efetivas, conseqüentemente um maior número de moléculas dos reagentes atinge a energia necessária para sua

conversão em produtos. Como mostrado na Figura 12, este efeito também foi observado: um aumento da temperatura aumentou a velocidade inicial das reações.

Por outro lado, o efeito da temperatura na seletividade dos produtos formados vai depender da termodinâmica dos processos envolvidos e da velocidade de formação de cada produto. Na tabela 5 apresentam-se os principais resultados.

Tabela 5: Efeito da temperatura na reação de eterificação do β -pineno com metanol.ⁱ

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱ					si ⁱⁱⁱ	pnd ^{iv} (%)
		a	b	c	d	e		
25	17	36	12	5	8	4	35	0
35	59	10	8	4	19	13	38	8
50	96	31	9	4	19	13	18	5
57	98	41	7	4	14	7	16	11

ⁱCondições das reações: catalisador: 1,3 mol% de cátions H⁺, β -pineno: 3,7-3,8 mmol, 14,3 mL metanol, 2h

ⁱⁱ“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

ⁱⁱⁱsi: somatório de outros isômeros

^{iv}pnd: produtos não identificados pelo CG-FID

Apesar da reação realizada em 35 °C ter apresentado valores de conversão dentro da tendência observada, esta apresentou valores anômalos na distribuição dos produtos formados, mesmo sendo realizada em duplicata. Observou-se uma proporção muito pequena do produto “a”, em detrimento de uma proporção muito elevada de outros isômeros “si”. Também é necessário salientar que a determinação de seletividade dos produtos formados para a reação em 25 °C pode estar sujeita a imprecisões

nos seus valores, visto que houve uma conversão baixa do substrato, sendo que alguns dos produtos formados estavam no limite de detecção do equipamento, podendo ser confundidos com flutuações da linha base do detector. Isto poderá ser contornado no futuro alterando-se a razão de split do equipamento.

É interessante observar um aumento dos produtos não identificados pelo CG-FID, conforme um aumento na temperatura de reação. Estes produtos são possivelmente oligômeros, produtos de adição formados por reações em cadeia que ocorrem entre insaturações de moléculas de β -pineno com carbocátions derivados do mesmo. O aumento da temperatura pode favorecer este tipo de reação. Estes produtos de maior massa molecular não são volatilizados ao entrar no injetor. Assim, só é possível sua quantificação pelos cálculos descritos no item **3.6.2**.

Outra observação notável foi o aumento da proporção do produto “a” conforme houve um aumento na temperatura. Ocorreu uma concomitante diminuição nas proporções dos produtos “d”, “e”, do produto “b” e de outros isômeros “si”. Isto sugere que uma maior temperatura tanto favorece a rota **B** (vide esquema 1 - isomerização do íon pinil para terpinil, carbocátion terciário) como favorece o ataque nucleofílico ao íon terpinil, do qual o produto “a” é derivado.

4.5. Avaliação do efeito da natureza do substrato terpênico utilizado na reação de eterificação com metanol catalisada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Foram utilizados quatro monoterpenos diferentes para se avaliar a extensão de suas conversões na reação de eterificação com metanol catalisada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Os substratos utilizados são mono-insaturados e bicíclicos, com exceção do limoneno, di-insaturado e monocíclico (figura 13).

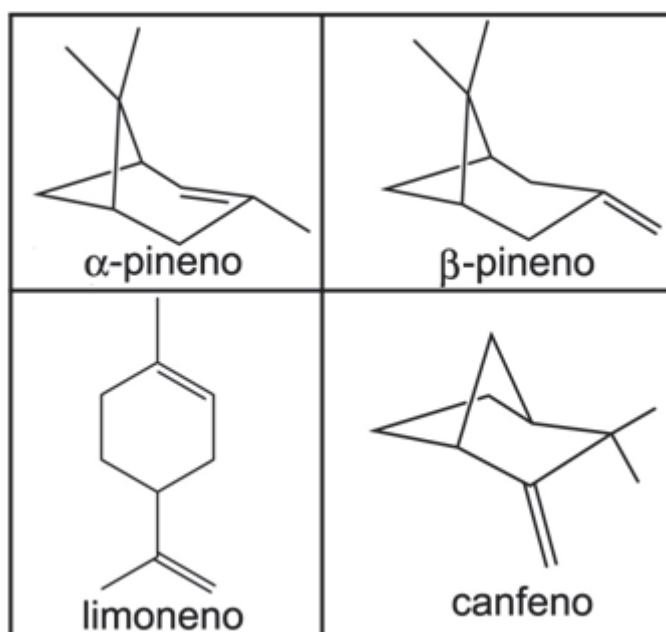


Figura 13: Estrutura dos diferentes substratos têrpenicos utilizados na reação de eterificação catalizada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ com metanol.

Ao se avaliar o desempenho de cada monoterpene na reação supracitada (figura 14), observou-se que apenas os isômeros α e β -pineno sofreram conversões apreciáveis nas condições de reação estudadas.

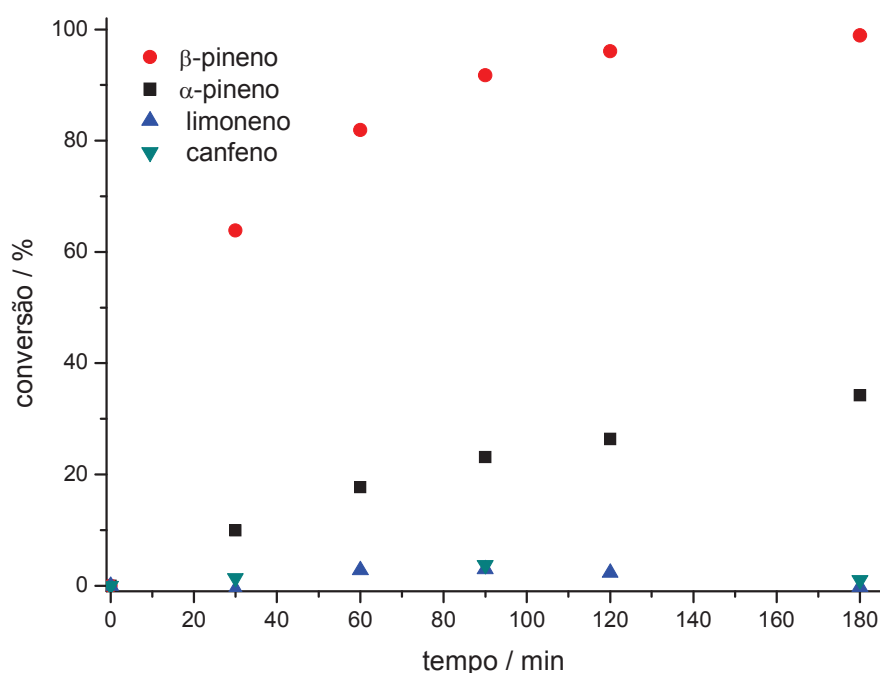


Figura 14: Dados experimentais de conversão obtidos para a reação de eterificação de diferentes terpenos com metanol catalizada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.
^aCondições das reações: catalisador: 1,30-1,35 mol% de cátions H^+ , substrato: 3,7 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3h.

Tanto o limoneno como o canfeno não sofreram conversões apreciáveis durante o tempo de 3 horas de reação. Castanheiro et al., (2017) obteve conversões de 36% para o limoneno em uma reação similar, catalisada com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ impregnado em SBA-15, porém a 80 °C e em um tempo de reação de 85 horas. Meireles et al. (2014) relatou uma conversão de 59% do canfeno em uma reação similar, catalizada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em um tempo de 3h, porém em uma temperatura de 100 °C e em um reator pressurizado. Percebe-se então uma maior estabilidade destes substratos, sendo que são necessárias condições de reação mais severas ou tempos de reação maiores para se efetivar suas protonações e subsequentes conversões.

Ao se observar as estruturas do α e β -pineno (figura 13), nota-se a diferença na posição da insaturação, sendo ela endocíclica para o β -pineno e exocíclica para o α -pineno. Como após a etapa de protonação da insaturação, ambos se convertem no íon pinil (observar esquema 1), percebe-se então que a posição desta insaturação define uma maior ou menor estabilidade do pineno frente a sua protonação. Observa-se que o β -pineno é mais facilmente protonável, sendo convertido quase totalmente. O α -pineno entretanto apresenta baixas conversões, conforme os dados apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Efeito da natureza do substrato terpênico na conversão e seletividade dos produtos formados para a reação de eterificação do monoterpeno com metanol, catalisada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ⁱ.

Terpeno	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱ						pnd ^{iv} (%)
		a	b	c	d	e	si ⁱⁱⁱ	
α -pineno	34	38	10	6	25	13	3	5
β -pineno	99	32	9	4	19	14	17	5

ⁱCondições das reações: catalisador: 1,3-1,4 mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,7 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3 h.

^b“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

ⁱⁱⁱsi: somatório de outros isômeros

^{iv}pnd: produtos não identificados pelo CG-FID

Foram observadas pequenas alterações na distribuição dos produtos formados, principalmente na maior formação de outros isômeros para a reação com β -pineno. Todavia, uma explicação clara à causa deste fenômeno ainda não foi formulada.

4.6. Avaliação do efeito da natureza do álcool nas reações de eterificação do β -pineno catalisadas pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Foram utilizados cinco álcoois diferentes para se analisar o efeito que a cadeia carbônica exerce sobre a conversão do substrato e a seletividade dos produtos formados. Vale ressaltar que o álcool além de ser o solvente da reação também é um dos reagentes, no caso dos produtos eterificados formados. Outro aspecto importante é observar que há propriedades organolépticas diferentes (i.e. sabor e aroma) para os produtos “a” – α -terpinil éteres – de cada álcool: toranja ou “grapefruit” para o éter metílico, cítrico para o etílico, gramado para o propílico e amadeirado para o éter butílico (STANCIULESCU; IKURA, 2006).

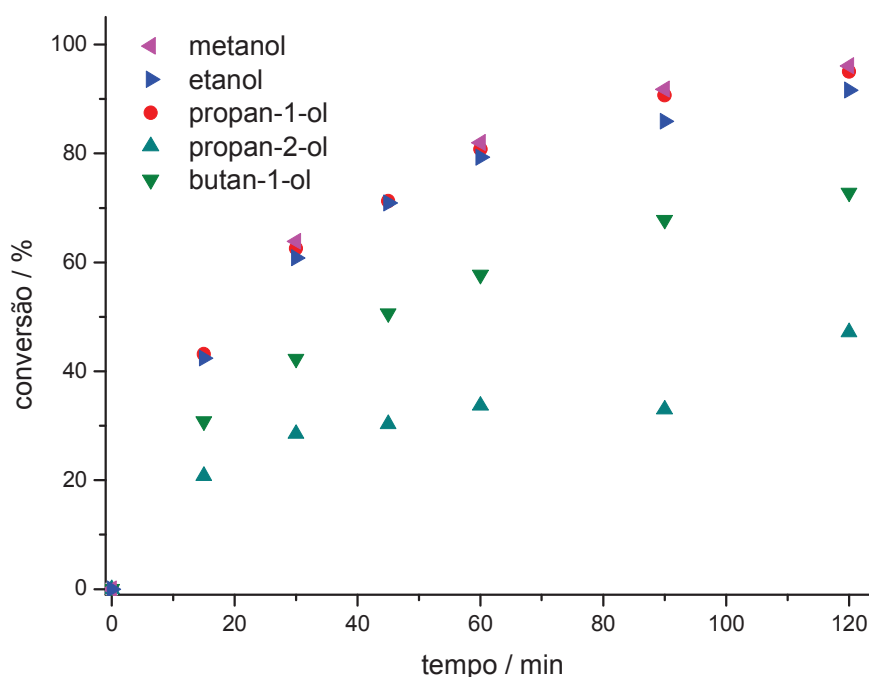


Figura 15: Dados experimentais de conversão obtidos nas reações de eterificação do β -pineno com diferentes álcoois catalisadas pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^a.
^aCondições das reações: catalisador: 1,3-1,4 mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,7-3,8 mmol, 14,3 mL álcool, 50°C, 2h.

Como se observa na figura 15, o β -pineno foi convertido em níveis semelhantes (cerca de 95%) para a reação em metanol, etanol e propan-1-ol. A conversão foi menor para o butan-1-ol (73%), e bastante reduzida para o propan-2-ol (47%), sendo este o único álcool secundário do estudo. É possível então que exista uma tendência na redução da conversão do β -pineno para álcoois a partir de quatro carbonos e para álcoois secundários, porém são necessários mais dados de reações com diferentes álcoois para validar esta generalização.

Tabela 7: Efeito da natureza do álcool na conversão e seletividade dos produtos formados nas reações de eterificação do β -pineno catalisadas pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ⁱ

Álcool	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱ					pnd ^{iv}	
		a	b	c	d	e	si ⁱⁱⁱ	(%)
metanol	96	29	9	4	19	14	19	7
etanol	92	28	8	3	14	9	13	24
propan-1-ol	95	18	9	4	22	10	19	19
propan-2-ol	47	3	0	0	23	11	42	21
butan-1-ol	73	12	6	7	14	11	25	24

ⁱCondições das reações: catalisador: 1,3-1,4 mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,7-3,9 mmol, 14,3 mL álcool, 50°C, 2h.

ⁱⁱ“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

ⁱⁱⁱsi: somatório de outros isômeros

^{iv}pnd: produtos não detectados pelo CG-FID

Ao se observar a distribuição relativa dos produtos da reação, apresentada na tabela 7, nota-se que a porcentagem de produtos não detectados foi maior para álcoois maiores (etanol, propan-1-ol, propan-2-ol e butan-1-ol) do que para o metanol (7 %). De acordo com os dados obtidos, é provável que a extensão das reações de oligomerização seja maior em álcoois de maior massa molecular, talvez por desfavorecer as reações de eterificação, fazendo com que mais moléculas do substrato possam sofrer outros processos.

Analisando a formação do produto “a” – α -terpinil éter do álcool utilizado – nota-se que sua seletividade é alta em reações com álcoois de 1 e 2 carbonos. A seletividade para este produto diminui a partir da reação com um álcool de 3 carbonos (propan-1-ol, 18%), sendo ainda menor para um álcool de 4 carbonos (butan-1-ol – 12%).

A distribuição da seletividade para o propan-1-ol – o único álcool secundário do estudo – pode ajudar a interpretar esta tendência. Sabendo que a formação do produto “a” passa por um carbocátion terpinil (esquema 1), é necessário que haja um ataque nucleofílico, por um dos dois planos do carbono positivo sp^2 , para a formação do éter. Há uma mudança da geometria do íon terpinil durante a ocorrência do ataque nucleofílico (intermediário da reação), que passa a ser tetraédrica. Cadeias carbônicas maiores, como o caso do butan-1-ol, ou mais ramificadas, como o propan-2-ol, podem dificultar esta aproximação, resultando em uma menor proporção destes produtos. Observa-se uma formação mínima do terpinil éter para o propan-2-ol (3%), quando comparada ao seu isômero de cadeia linear (18%). É provável também que este efeito de impedimento estérico para os álcoois lineares se torne mais pronunciado a partir de um certo tamanho de cadeia, que de acordo com os dados experimentais foi de 3 carbonos.

Destaca-se o etanol nesta série de experimentos, pois além de converter mais de 90% do β -pineno, também foi bastante seletivo para a formação do α -terpinil éter, o produto de maior interesse descrito na literatura. Outro ponto interessante deste solvente é o fato de ser o único dos álcoois estudados que é derivado de um processo de biorrefinaria. A reação em questão, portanto, formaria produtos renováveis e de origem 100% vegetal.

4.7. Avaliação dos procedimentos de reuso do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e de sua atividade catalítica na reação de eterificação do β -pineno com metanol

Na seção 3.3 foi apresentado o procedimento experimental da primeira tentativa de recuperação do catalisador. Apesar de taxas de recuperação razoáveis (cerca de 78%), o heteropoliácido não apresentou atividade catalítica em reações subsequentes. Suspeita-se que esta desativação pode ter advindo de uma mudança em sua estrutura, proveniente do aquecimento da mistura reacional com sílica ou da redução da fração aquosa em chapa de aquecimento.

Uma segunda metodologia foi então proposta, com ausência de sílica e em um processo termicamente mais brando, como descrito na seção 3.3. A segunda metodologia de recuperação sofreu leves alterações de um ciclo para outro, no sentido de um aperfeiçoamento na manipulação das vidrarias disponíveis no laboratório, para se realizar extrações/separações com menores perdas de solventes em micelas, torneiras de funis de separação ou em paredes de béqueres. Consequentemente, observou-se um aumento da eficiência da recuperação do catalisador, como se observa na tabela 8.

Tabela 8: Efeito do reuso do catalisador na conversão e seletividade dos produtos formados para a reação de eterificação do β -pineno com metanolⁱ.

Ciclo	Recuperação (%)	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱ					
			a	b	c	d	e	si ⁱⁱⁱ
“virgem”	-	99	33	10	5	21	15	16
primeiro	77	82	48	9	4	15	12	12
segundo	79	76	60	8	5	11	7	8
terceiro	85	57	61	9	5	14	9	3

ⁱCondições das reações: catalisador: 1,2 $\pm$ 0,2 mol% de cátions H⁺, 50 °C, 3 h.

ⁱⁱ“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

ⁱⁱⁱsi: somatório de outros isômeros

Nota-se que houve uma gradual diminuição na conversão do β -pineno de um ciclo de reuso para outro. Apesar deste fato, observa-se um aumento na seletividade do produto **a**, α -terpinil metil éter, que passou de 33% no catalisador “virgem” para 61% no terceiro reciclo. Observa-se que houve uma diminuição dos produtos **d** e **e**, limoneno e α -terpineol. Estes são compostos que, de acordo com o mecanismo descrito no item 1, são formados pela regeneração de uma insaturação no íon terpinil.

Um comportamento semelhante de variação de seletividade foi observado no estudo da natureza do catalisador: catalisadores menos ácidos que o H₃PW₁₂O₄₀ (ácido fosfomolibdico, sulfúrico e *p*-toluenossulfônico) apresentaram seletividades semelhantes aos últimos reusos do H₃PW₁₂O₄₀. O catalisador pode estar passando por algum processo em que sua força ácida esteja diminuindo. Este fato também corrobora com a diminuição da conversão observada.

Uma amostra de H₃PW₁₂O₄₀ “fresco” foi submetida a um procedimento “branco” de extração, o qual consistia em uma simulação do processo de

extração reacional, porém apenas com solventes (água, hexano e acetato de etila). O espectro de infravermelho do branco foi comparado ao espectro de infravermelho do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ recuperado após o terceiro reciclo de reação, na região da “impressão digital” deste composto (figura 16).

Conforme se observa na comparação, houve um deslocamento nas bandas de 970, 884 e 740cm^{-1} – bandas referentes aos estiramentos assimétricos das ligações (W-O-W). Os oxigênios que participam destas vibrações se localizam em três tipos distintos de vértices da tríade de octaedros M_3O_{13} , da qual a estrutura do heteropoliácido é composta (figura 4). É possível que tenham ocorrido alterações no ambiente químico desta região, causando assim estes deslocamentos. Esta mudança poderiam ser devido a adsorção de algum componente (e.g. oligômeros) que não foi extraído durante os processos descritos. Há esta suspeita devido a presença de bandas em 2925, 2852, 1456 e 1387 cm^{-1} para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ reciclado (espectro vermelho, figura 17), todas características de compostos com ligações C-H sp^3 . Ademais, observa-se que não houve alterações significativas nas bandas em 1077cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}} \text{W=O}$) e em 594cm^{-1} ($\delta \text{P-O}$), indicando que não houve alterações nas regiões internas e nem mudanças estruturais significativas na estrutura do heteropoliácido.

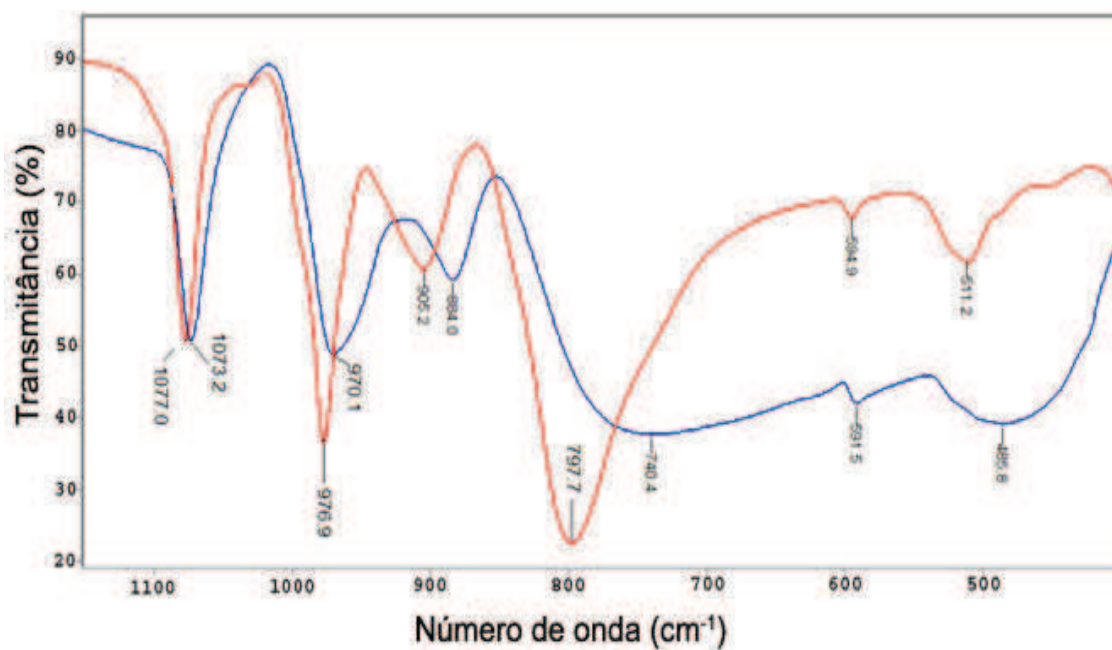


Figura 16: Espectro de Infravermelho do catalisador reciclado três vezes (vermelho) e do catalisador “branco” (azul) – região ampliada entre 400 e 1200cm⁻¹.

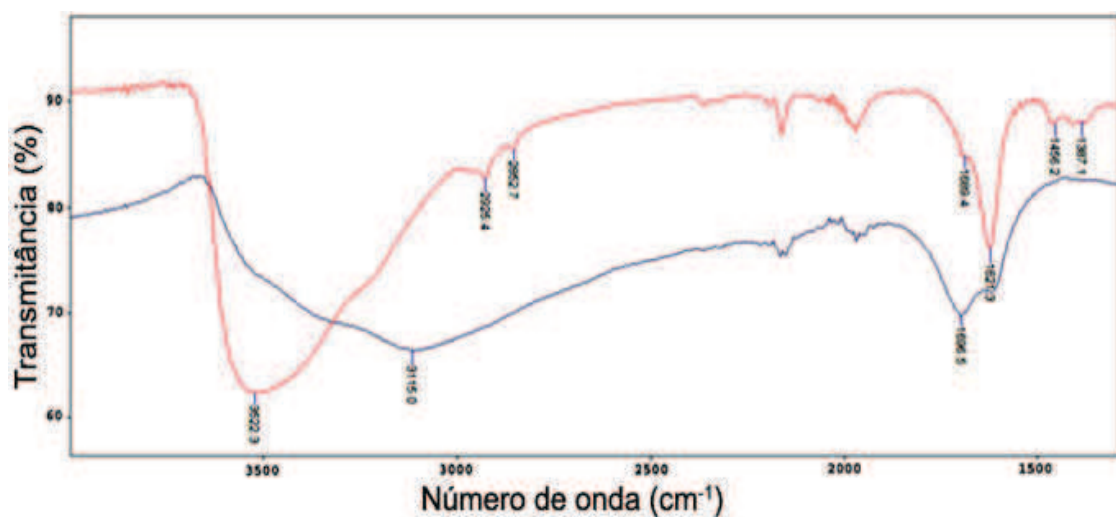


Figura 17: Espectro de Infravermelho do catalisador reciclado três vezes (vermelho) e do catalisador “branco” (azul) – região ampliada entre 1200 e 4000cm⁻¹.

4.8. Avaliação do tratamento solvotérmico do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e suas implicações de natureza estrutural

Os tratamentos solvotérmicos foram realizados de acordo com a metodologia descrita no item 3.4, sendo utilizadas duas concentrações diferentes da suspensão $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -hexano (2mM e 4mM) e três temperaturas (150 °C, 160 °C e 170 °C), obtendo-se assim quatro amostras solvotermicamente tratadas. Uma amostra do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sem este tratamento, apenas seca em estufa, foi utilizada para fins de comparação.

4.8.1 Análises de espectroscopia no infravermelho

Analisando-se os espectros de infravermelho das amostras de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ submetidas a quatro condições de tratamento solvotérmico diferentes, com a amostra não tratada, nota-se que não houve alterações nas estruturas de Keggin de nenhuma das amostras, pois as bandas na região da “impressão digital” destas estruturas se mantiveram inalteradas (figura 16). Javidi et al. (2014) relata um deslocamento de 4 a 8cm^{-1} destas bandas para maiores números de onda em amostras de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ submetidas a tratamento solvotérmico similar ao realizado neste trabalho. Este deslocamento, ou “blue shift”, ocorreria devido a um aumento nas frequências de vibrações destes ânions, devido ao efeito de confinamento quântico observado nas nanopartículas de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (JAVIDI et al., 2014; ROSSETI et al., 1984). Observou-se que apenas duas das bandas

referentes ao ânion de Keggin (i.e., 959 e 880 cm^{-1}) sofreram um leve deslocamento, o que impossibilita a afirmação irrefutável da formação de nanopartículas do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ no presente estudo.

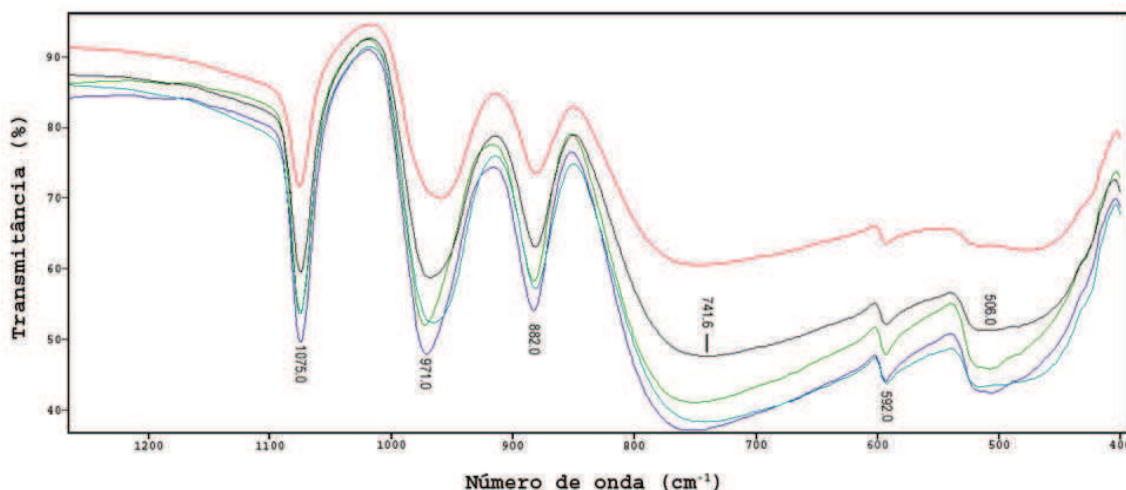


Figura 18: Espectro de Infravermelho das amostras de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ submetidas a 4 condições de tratamento solvotérmico^a e do catalisador sem tratamento (espectro em vermelho). Região ampliada entre 400 e 1300 cm^{-1} .
^apreto: 150 °C / 4mM, verde: 170 °C / 2mM, ciano: 160 °C / 4mM, azul: 150 °C / 2mM

Ao se observar o espectro de infravermelho na região entre 1200 e 4000 cm^{-1} (figura 19), nota-se a presença de uma banda na região de 1413 cm^{-1} para todas as amostras tratadas, sendo de menor intensidade nos espectros em preto e ciano (150 °C / 4mM e 160 °C / 4mM, respectivamente). Houve também a detecção de bandas na região entre 2861 e 2956 cm^{-1} , observadas com definição para os tratamentos realizados em concentração de 2mM. Estas bandas são atribuídas a estiramentos de ligações C-H sp^3 (ν C-H). A banda em 1413 cm^{-1} , presente em todas as amostras tratadas, pode ser atribuída como sendo uma banda de deformação de ligações C-H sp^3 (δ C-H).

Isto sugere que algum material carbonáceo está presente nas amostras tratadas solvotermicamente. É interessante também destacar a diferença no aspecto visual das amostras processadas: todas elas apresentaram uma coloração acinzentada, enquanto o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pré-tratamento não.

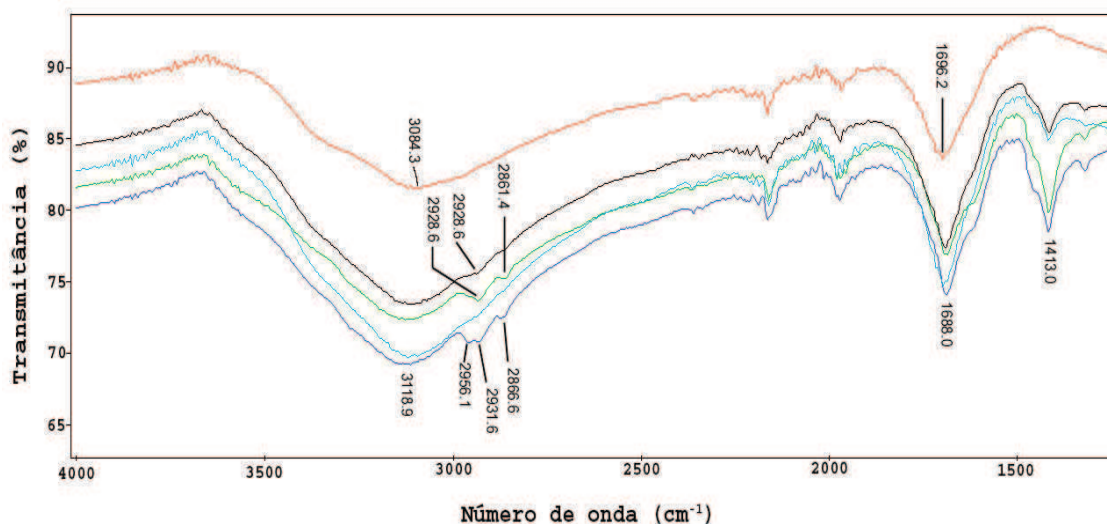


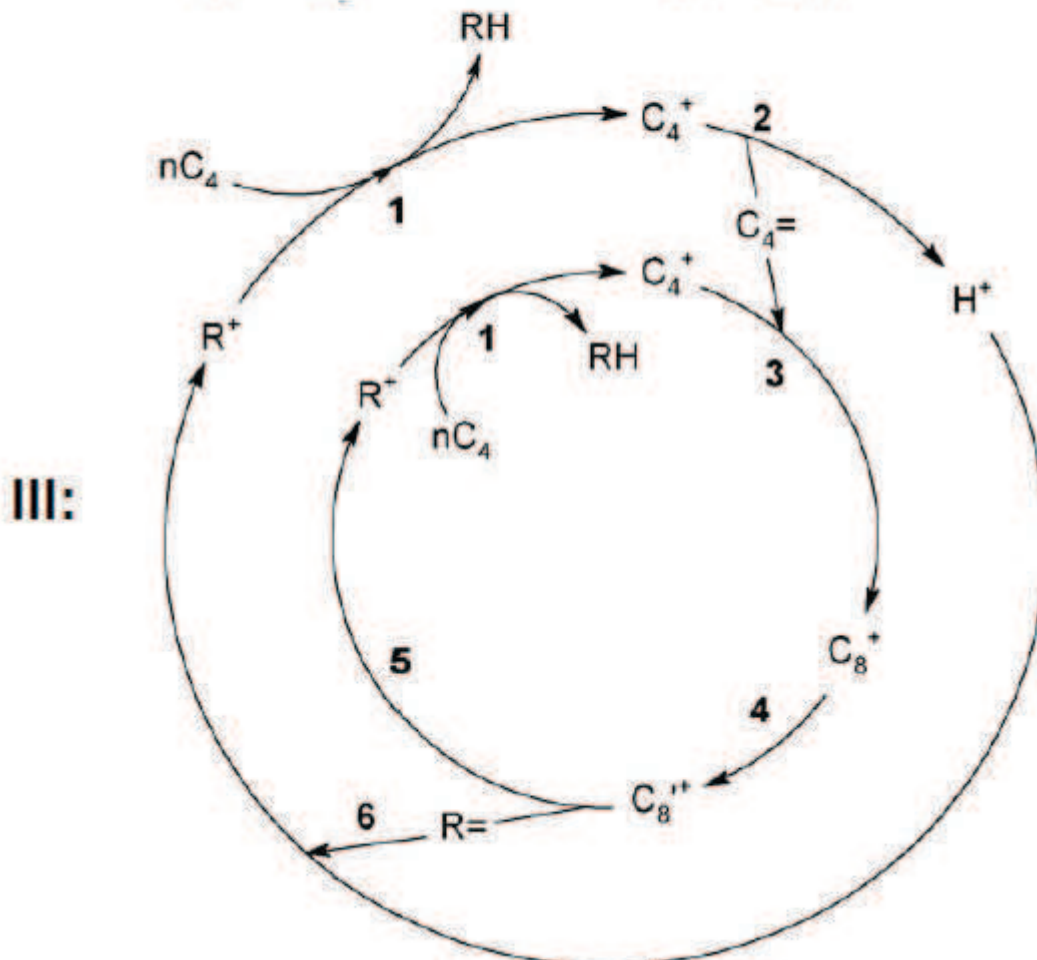
Figura 19: Espectro de Infravermelho das amostras de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ submetidas a 4 condições de tratamento solvotérmico^a e do catalisador sem tratamento (espectro em vermelho). Região ampliada entre 1200 e 4000 cm^{-1}
^apreto: 150 °C / 4mM, verde: 170 °C / 2mM, ciano: 160 °C / 4mM, azul: 150 °C / 2mM

É improvável que estas bandas derivem da presença de hexano residual nas amostras tratadas, devido tanto a sua volatilidade como ao fato das amostras serem mantidas em dessecador a vácuo por no mínimo 48h antes de qualquer manipulação. Vista a ausência de bandas de C-H no heteropoliácido não tratado, suspeita-se que as condições de temperatura e pressão que as amostras foram submetidas (por um período de 12 horas)

podem ter favorecido algum mecanismo de oligomerização de moléculas de hexano, produzindo assim o material carbonáceo identificado.

É descrita na literatura a possibilidade de ocorrência de processos não oxidativos de ativação e isomerização de alcanos, que ocorrem na presença de zeólitas ácidas, a partir de 150°C (CAEIRO et al., 2006). Estes processos ocorrem com maior facilidade (i.e., condições de temperatura e pressão mais brandas) conforme se aumenta a cadeia carbônica do hidrocarboneto em questão. Ono (2003) afirma que este processo pode ocorrer tanto por catálise homogênea como por sólidos ácidos (condição dentro da mini autoclave). Os passos mais importantes para estes processos são a formação do carbocátion e o seu rearranjo na superfície catalítica.

A seguir é apresentado um mecanismo de isomerização e oligomerização do n-butano, que ocorre sobre uma zeólita ácida. Nota-se que o processo de formação do alqueno em II permite a adição deste a um carbocátion, formado em I, gerando compostos de maior massa molecular. O H₂ formado pode, se acumulada a pressão, reagir com um carbocátion e restaurar um alcano, etapa reversa a I (ONO, 2003).



Esquema 2: Mecanismo de isomerização / oligomerização de n-butano sobre zeólitas do tipo HMOR (adaptado de CAEIRO et al., 2006).

I: protonação do alceno e formação do carbocátion (etapa de iniciação).

II: conversão de um carbocátion em uma olefina.

III: ciclo catalítico de oligomerização. .

O processo de isomerização e oligomerização do n-butano, apresentado de maneira resumida, foi utilizado na tentativa de encontrar uma explicação para a deposição do material carbonáceo observada nos

tratamentos solvotérmicos deste estudo. Apesar do processo acima ser realizado em fase gasosa, a 250 °C, é possível realizar uma comparação com o sistema estudado, pois além do hexano ser mais passível de desprotonação (etapa de iniciação I), o tratamento solvotérmico, quando realizado a temperatura de 150 °C, atingiu pressões superiores a 8 atmosferas (baseando-se na pressão de vapor do hexano nesta temperatura (Dortmund Data Bank, DDB)).

Além disso, Na, Okuhara e Misono (1997) também reportaram atividades catalíticas para o sal de Césio, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, frente a isomerização do n-butano a 200 °C. É possível então que algum tipo de mecanismo correlacionado a estes apresentados faça parte no processo de formação do material carbonáceo observado na superfície do heteropoliácido deste trabalho. Ao analisar os espectros de infravermelho para estas amostras (figura 19), nota-se também que as bandas referentes a δ C-H são mais intensas para os tratamentos com menor concentração de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2mM), sendo que as bandas referentes a ν C-H só são observadas nestas amostras (nota-se apenas um ombro em 2928 cm^{-1} para o tratamento 150 °C / 4mM). É provável que a deposição tenha se concentrado mais nestas amostras devido a menor quantidade de catalisador disponível dentro da mini autoclave.

4.8.2 Análise termogravimétrica

Foi realizada uma comparação das características de estabilidade térmica e perda de massa entre a amostra sem tratamento, que foi seca a

120 °C por 3h e pulverizada em almofariz, com a tratada solvotermicamente, por 12h, na concentração de 4mM a 150 °C.

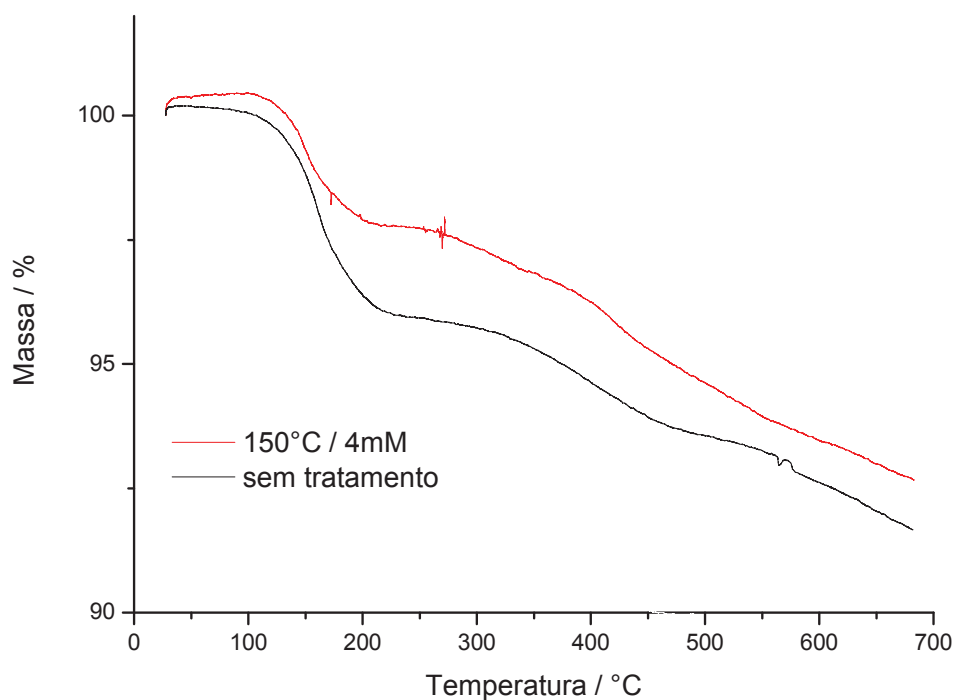


Figura 20: Curvas termogravimétricas para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ seco em estufa (preto) e processado solvotermicamente (vermelho).

O ácido fosfotúngstico é usualmente obtido com grandes quantidades de água hidratada em sua estrutura, e que pode ir se acumulando, de modo que o número “n” de moléculas para a estrutura $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ não é especificada nem pelo fabricante do material (Sigma Aldrich). Estas moléculas de água acumuladas são fracamente ligadas a estrutura do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, sendo observada sua remoção inclusive em temperaturas inferiores a 100 °C (LAKSMINARAYANA; NOGAMI, 2009).

Parte da perda de água foi realizada pela secagem em estufa, que compreendeu uma perda de 8,5% de massa. Entretanto, sabe-se que os heteropoliácidos, e o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em particular, possuem a capacidade de reter água em temperaturas mais elevadas, visto que Lakshminarayana e colaboradores (2009) observaram a perda de massa de moléculas de água de cristalização do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ se iniciar a 140 °C.

Para as duas amostras deste estudo, as perdas de massa se tornaram bastante pronunciadas nesta temperatura. Para a amostra tratada solvotermicamente, ocorreu uma primeira perda no intervalo entre 105 – 250 °C, correspondendo a 2,7% de massa. No caso da amostra não tratada, observa-se o início de uma leve perda ao redor de 70 °C, que só se torna significativa a partir de 100 °C, totalizando uma perda de 4,2%. É possível que tenha ocorrido uma re-hidratação destes materiais durante os processos de manipulação pós secagem, vistas as perdas de massa observadas em temperaturas menores que 120 °C.

O processo de perda de moléculas de água combinadas a íons H^+ , internos a rede cristalina do heteropoliácido, leva também a perda de hidrogênios ionizáveis, formando a espécie $\text{PW}_{12}\text{O}_{38}$ (UMA; NOGAMI, 2007). Esta perda é relatada na literatura na faixa entre 250 – 350 °C (JAVIDI et al., 2014). Não foi possível observar nas curvas termogravimétricas a separação deste processo com a posterior degradação da estrutura de Keggin, que se inicia a 350 °C, não sendo possível quantificar nem comparar estas perdas.

Analisado a diferença da primeira perda de massa para as duas amostras, vê-se que a amostra sem tratamento apresentou 1,5% mais água de cristalização do que a amostra tratada. Suspeita-se que o tratamento solvotérmico pode ter causado uma diminuição nesta quantidade de água,

devido a modificações na estrutura secundária do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Outra possibilidade é que houve uma maior dificuldade da amostra tratada em reabsorver a água do ambiente (durante os processos de manipulação), devido ao material carbonáceo presente em sua estrutura.

4.8.3 Difração de Raios-X

Na figura 21 são apresentados os difratogramas de duas amostras tratadas solvotermicamente (150 °C e 160 °C, em concentração de 4mM) e de uma amostra de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sem tratamento (somente seca a 120 °C por 3h e pulverizada). Ressalta-se que as amostra tratadas são derivadas da amostra sem tratamento, logo também passaram pelo processo de secagem.

Das amostras analisadas, duas foram fixadas na placa de vidro com o auxílio de uma solução de PVA (tratada a 160 °C e não tratada). Todavia, observou-se uma notável mudança no perfil do difratograma destas amostras, na região de 2θ entre 10 e 40 graus, o que dificultou a visualização de seus padrões de difração.

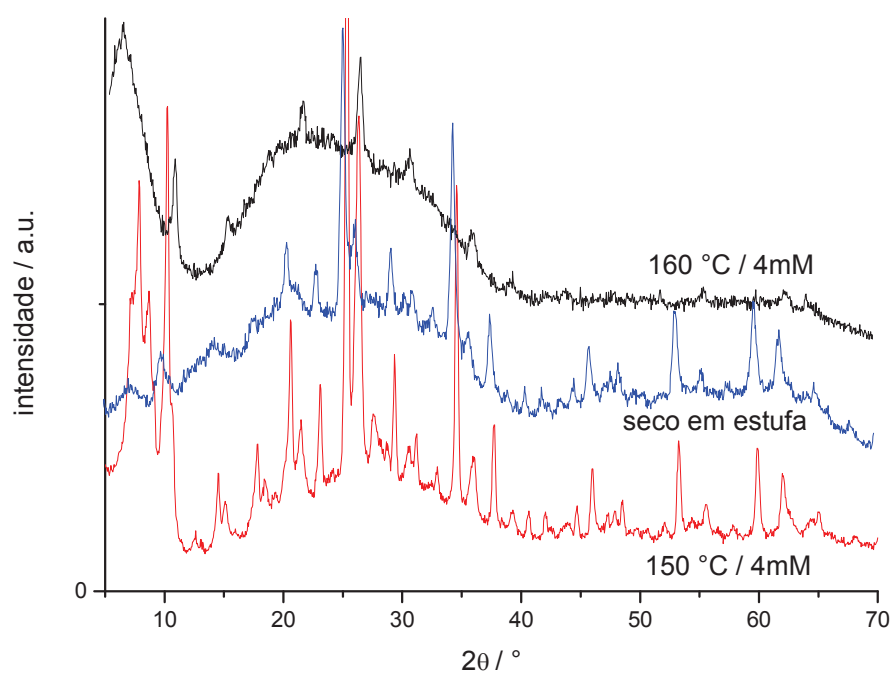


Figura 21: Difrátogramas obtidos para amostras do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratadas solvotermicamente (150 °C e 160 °C, em concentração de 4mM) e sem tratamento solvotérmico (apenas seca a 120 °C).

Na figura 22 são apresentados os difratogramas do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado a 150 °C / 4mM e de uma amostra de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ retirada diretamente do frasco, sem a realização de nenhum processo de secagem. Não foi utilizado PVA para a fixação destas amostras.

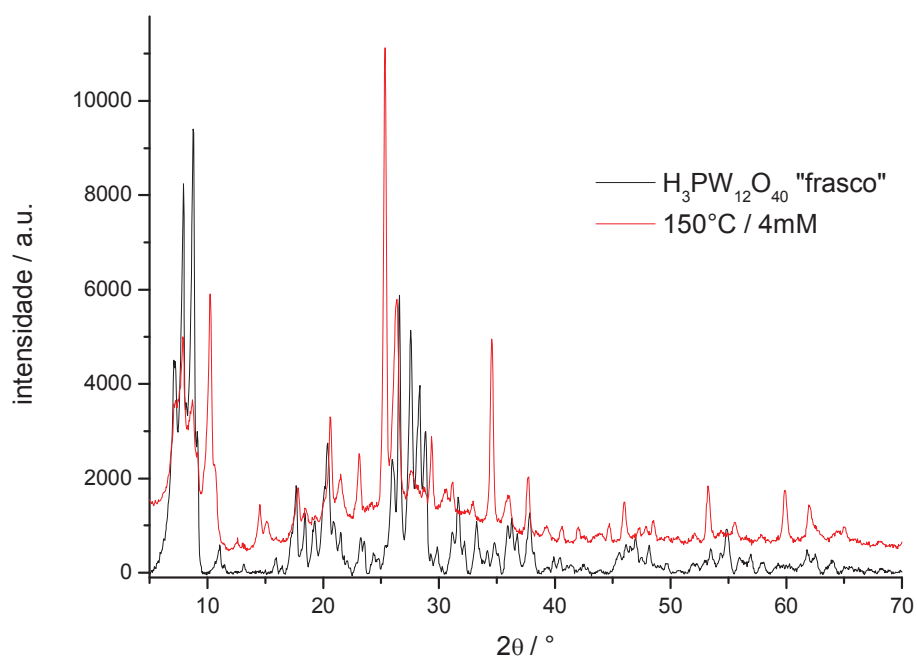


Figura 22: Difratomogramas obtidos para uma amostra do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratada solvotermicamente (150 °C em concentração de 4mM) e do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ obtido diretamente do frasco.

Pode-se observar que o perfil do difratograma do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado a 150 °C sofreu algumas alterações, sugerindo uma possível mudança no arranjo da estrutura secundária do heteropoliácido após o tratamento solvotérmico. Entretanto, esta observação só será confirmada após a realização de análises de microscopia eletrônica de varredura, já encaminhadas pelo grupo de pesquisa.

4.8.4 Titulação potenciométrica

As curvas de titulação potenciométrica são apresentadas a seguir. O catalisador tratado na concentração / temperatura de 2mM a 170 °C não foi titulado pois, não havia quantidade disponível para esta análise.

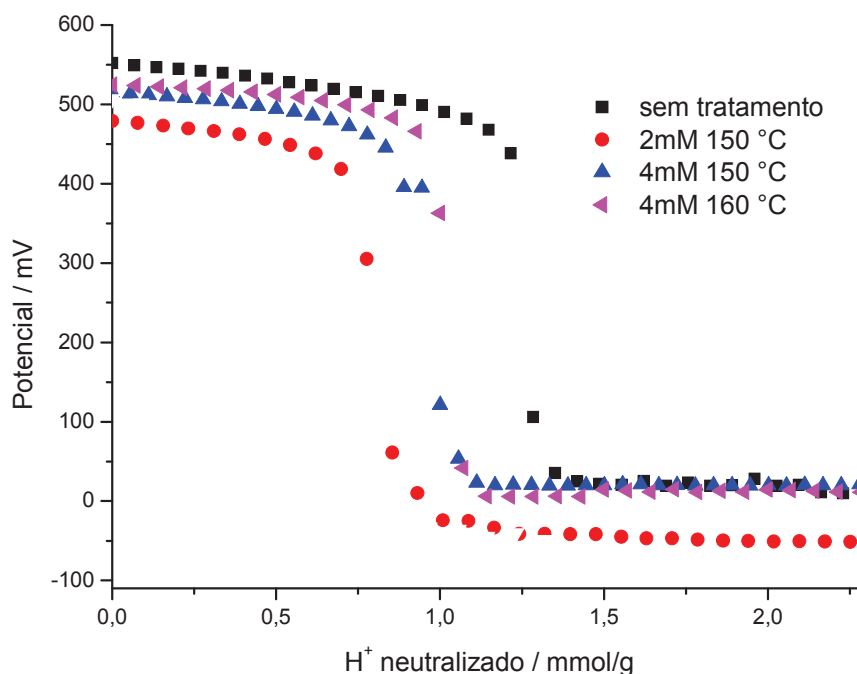


Figura 23: Curvas de titulação potenciométrica realizadas com n-butilamina para as amostras de $H_3PW_{12}O_{40}$ tratadas solvotermicamente (vermelho, azul e rosa) e sem tratamento (preto).

O potencial de eletrodo inicial medido para as amostras indica que todas elas têm sítios ácidos muito fortes (PIZZIO et al., 2003). Nota-se que todas as amostras tratadas apresentaram uma menor capacidade de neutralização de n-butilamina em relação a amostra não tratada. Ao se

observar a tabela 9, que apresenta a quantidade de mmols de H^+ neutralizada por grama de catalisador, vê-se que os tratamentos na concentração de 4mM não apresentaram diferenças neste fator, quando alterada a temperatura de tratamento de 150 °C para 160 °C. A quantidade de H^+ neutralizada está relacionada com a disponibilidade dos sítios ácidos da amostra. A diminuição dessa disponibilidade pode estar relacionada a deposição de material carbonáceo, já discutida no item **4.8.1**. Isto corrobora com o fato da amostra tratada a 2mM / 150 °C, que apresentou maiores deposições de material do que as amostras tratadas em 4mM (segundo o infravermelho) ter apresentado a menor disponibilidade de sítios ácidos (0,78 mmol H^+ neutralizável /g).

Neste sentido, também era esperado que o $H_3PW_{12}O_{40}$ sem tratamento solvotérmico apresentasse a maior disponibilidade de sítios ácidos. De fato é o que se observa, pois este apresentou a maior capacidade de neutralização de n-butilamina (1,36 mmol H^+ neutralizável /g).

Tabela 9: Quantidade de H^+ neutralizado (mmol) para diferentes tipos de $H_3PW_{12}O_{40}$ tratado (g de catalisador).

Catalisador	H^+ neutralizado (mmol/g)
Sem tratamento	1,36
2mM 150 °C	0,78
4mM 150 °C	1,00
4mM 160 °C	1,00

4.9. Avaliação da atividade do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado solvotermicamente na reação de eterificação do β -pineno com metanol

A primeira observação realizada durante os ensaios experimentais deste estudo foi que o heteropoliácido formou uma suspensão no meio reacional (metanol + β -pineno) ao invés de se dissolver, como ocorrido em todas as outras reações contendo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sem tratamento solvotérmico. Esta heterogeneidade do meio se manteve durante todo o período de reação, sendo observada a deposição do material após alguns minutos do término da reação (figura 25).

Ao se observar os dados experimentais de conversão para as reações utilizando $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado em diferentes condições de tratamento solvotérmico (figura 24), vê-se que todos apresentaram taxas de conversão menores que o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sem tratamento. Esta diminuição foi mais pronunciada nas amostras tratadas em concentração de 2mM da suspensão $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -hexano.

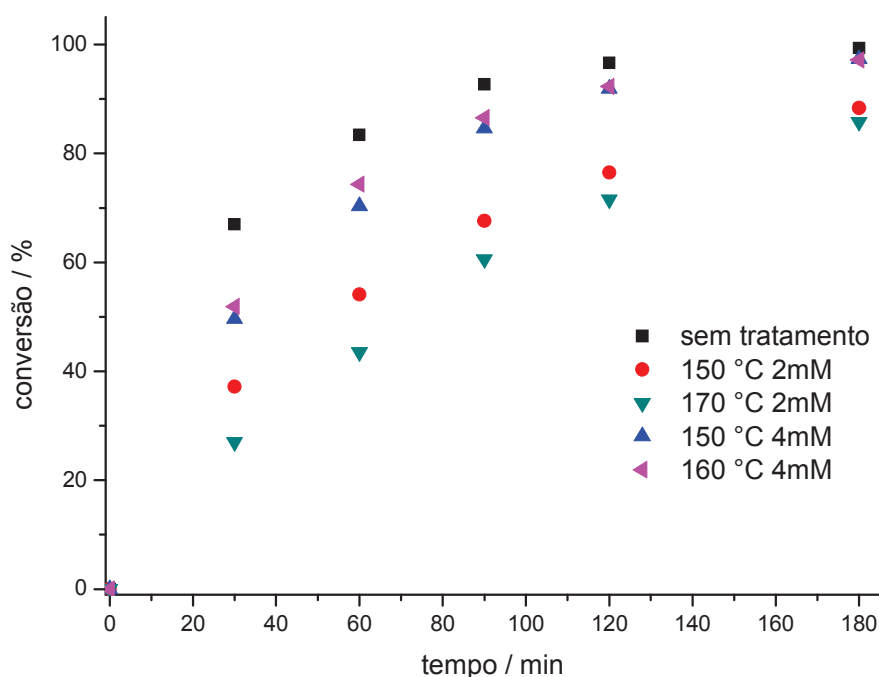


Figura 24: Dados experimentais de conversão obtidos para a reação de eterificação do β -pineno com metanol catalisada pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ submetido a diferentes tratamentos solvotérmicos e não tratado^a.

^aCondições das reações: catalisador: 1,3-1,4 mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,7-3,8 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3h.

Houve pouca alteração de conversão para os tratamentos em concentração de 4mM em respeito as diferentes temperaturas de processamento (150 e 160 °C). Este efeito se mostrou mais pronunciado para as amostras realizadas em concentração de 2mM, onde a amostra processada a 170 °C apresentou menores taxas de conversão do que a tratada a 150 °C.

É possível que o material carbonáceo formado durante o tratamento limite a disponibilidade dos sítios ácidos disponíveis do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e sua solubilidade no meio, diminuindo a conversão do β -pineno na reação. Já se argumentou sobre a maior quantidade de material carbonáceo nas amostras

realizadas em concentração de 2mM, observado pela maior intensidade das bandas no infravermelho referentes a ligações C-H.

Possivelmente, a maior temperatura de tratamento aumentou a formação do material carbonáceo na superfície do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, dificultando a disponibilidade dos sítios ácidos, e consequentemente convertendo menos substrato que seu análogo a 150 °C. Aparentemente esta diferença não foi observada na variação de 150 °C para 160 °C (concentração de 4mM), pois as conversões observadas nestas reações foram praticamente iguais.



Figura 25: Exemplo de uma das reações em que se utilizou o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado solvotermicamente: em suspensão (à esquerda) e após sedimentação (à direita).

Ao se observar as diferenças na distribuição de seletividade dos produtos formados (tabela 10), nota-se que todas as reações em que se utilizou o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratado solvotermicamente apresentaram maiores seletividades para o produto “a”, com exceção da reação com o tratamento

do catalisador a 160 °C e 4mM, que apresentou-se praticamente idêntica a reação com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ não tratado.

Tabela 10: Efeito dos diferentes tratamentos solvotérmicosⁱ realizados no $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, na seletividade dos produtos formados na reação de eterificação do β -pineno com metanol.ⁱⁱ

Tratamento	Conversão (%)	Seletividade (%) ⁱⁱⁱ						pnd ^v (%)
		a	b	c	d	e	si ^{iv}	
Sem tratamento	99	31	9	4	19	13	18	5
150 °C / 2mM	88	57	10	5	13	9	6	0
170 °C / 2mM	86	56	9	5	11	7	6	5
150 °C / 4mM	97	45	8	4	14	9	14	7
160 °C / 4mM	97	32	9	4	18	12	19	6

ⁱRealizados na mini autoclave por um período de 12h.

ⁱⁱCondições das reações: catalisador: 1,3-1,4 mol% de cátions H^+ , β -pineno: 3,5-3,7 mmol, 14,3 mL metanol, 50 °C, 3h

ⁱⁱⁱ“a”: α -terpinil éter; “b”: bornil-éter; “c”: fenchil éter; “d”: limoneno; “e”: α -terpinoleno

^{iv}Si: somatório de outros isômeros

^vpnd: produtos não detectados

As maiores seletividades para o produto “a” (i.e., α -terpinil éter) foram obtidas nas reações catalisadas pelo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tratadas em menor concentração da suspensão $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -hexano (2mM), devido a menor disponibilidade de sítios ácidos nestes materiais, causada possivelmente pela maior deposição de material carbonáceo. Observou-se inclusive que a amostra tratada a 2mM / 150 °C possuiu uma quantidade de H^+ neutralizável bem menor que as demais (titulação potenciométrica, figura 23).

As amostras tratadas em concentração de 4mM sofreram menos os efeitos da deposição do material carbonáceo, pois apesar de apresentarem

menores quantidades de H^+ neutralizável, ainda mantiveram conversões próximas ao $H_3PW_{12}O_{40}$ não tratado. Os comportamentos aqui discutidos, referentes a diminuição da disponibilidade dos sítios ácidos, estão de acordo com o comportamento observado no reuso do $H_3PW_{12}O_{40}$ não tratado (item 4.7), que apresentou no segundo e terceiro reciclo distribuições de seletividade semelhantes às observadas para as amostras aqui discutidas (em concentração de 2mM).

O aspecto da insolubilização do catalisador solvotermicamente tratado levantou possibilidades acerca de seu reuso, observada a facilidade com que seria possível removê-lo do meio reacional. É possível que uma parte do $H_3PW_{12}O_{40}$ tenha se solubilizado no meio, e que outra parte se manteve insolúvel durante a reação.

5. Conclusões e Perspectivas

Neste estudo foram avaliados diversos fatores que alteraram o balanço entre a conversão do β -pineno e a proporção de seletividade entre os produtos formados, sejam eles éteres provindos da combinação de um derivado do monoterpene com uma molécula do solvente, seja por produtos de isomerização, derivados do β -pineno. A reação estudada apresentou uma economia atômica, visto que o álcool utilizado na reação além de ser o solvente do meio era também um dos reagentes. Do ponto de vista da química verde, a reação utilizando-se etanol como reagente/solvente se mostrou bastante interessante, pela produção de éteres de terpeno 100%

renováveis e com características aromáticas, a uma porcentagem de seletividade combinada de 39% e com uma conversão de substrato de 92%, mesmo em condições de reação não otimizadas.

Apesar da reação deste estudo ocorrer via catálise ácida, foi observado que heteropoliácidos em concentrações muito elevadas diminuíram a seletividade dos produtos eterificados. No caso do ácido fosfotúngstico – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, o heteropoliácido principal deste trabalho – foi observada uma seletividade de 59% para o α -metil terpinil éter, principal produto eterificado, quando se utilizou este catalisador em concentrações que correspondiam ao redor de 1 mol% de íons H^+ em relação ao β -pineno.

Foi desenvolvido um procedimento para a reutilização do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em fase homogênea, que quando reutilizado aumentou a seletividade dos produtos eterificados (apesar de uma diminuição na conversão total). A reação de estudo apresentou boas conversões em tempos relativamente curtos (2 a 3h), sendo realizada em temperaturas medianas (até 57 °C), o que é interessante do ponto de vista energético. Estas condições de reação proporcionaram uma conversão do α -pineno de 34%, com seletividades semelhantes as obtidas para o β -pineno. Contudo, estas condições não foram adequadas para a conversão do canfeno e do limoneno, monoterpenos mais estáveis que o β -pineno, que provavelmente requerem condições mais severas de reação para atingirem conversões significativas.

O tratamento solvotérmico realizado pode ter causado modificações na estrutura secundária do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, além da deposição de um material carbonáceo em sua estrutura. Os tratamentos realizados a uma menor

concentração da suspensão $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -hexano (2mM) apresentaram uma maior deposição deste material, causando uma diminuição na acidez do catalisador e um aumento na seletividade combinada dos produtos eterificados (71% em média), que possuem aplicação na área de química fina. Este tratamento causou uma pequena redução na conversão total do substrato (87% em média). Houve também uma aparente heterogeneidade do catalisador tratado no meio reacional, que se comprovada em estudos posteriores, irá possibilitar uma fácil separação do catalisador e uma possível reutilização deste material em novas reações.

6. Referências Bibliográficas

ABAKUMOV, M.A., **Principles of metabolic control, enzyme properties and control in cell homeostasis**. Moscow, 2014.

AOSHIMA, A.; TONOMURA, S.; YAMAMATSU, S.; **New synthetic route of polyoxytetramethyleneglycol by use of heteropolyacids as catalyst**, *Polymers for Advanced Technologies*, v.1, i.2, p.127-132, 1990.

AOUISSI, A.; AL-DEYAB, S.S.; AL-SHARIRI, H.; **The cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran with 12-Tungstophosphoric acid**. *Molecules*, v.15, p1398-1407, 2010.

BEHR, A.; JOHNEN, L.; **Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: A critical review**. *ChemSusChem* V.2, p1072-1095, 2009.

CAEIRO, G.; CARVALHO, R.H.; WANG, X.; LEMOS M.A.N.D.A.; LEMOS F.; GUINET, M.; RAMÔA, R.F.; **Activation of C_2 - C_4 alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.255, p.131-158., 2006.

CASTANHEIRO, J.E.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; **Tungstophosphoric acid immobilized in SBA-15 as an efficient heterogeneous acid catalyst for the conversion of terpenes and free fatty acids**, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.249, p.16-24, 2017.

CASTANHEIRO, J.E.; GUERREIRO, L.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; **Mesoporous silica containing sulfonic acid groups as catalysts for the alpha-pinene metoxilation.**, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 174-B, p. 1319-1322, 2008.

CATRINESCU, C.; FERNANDES, C.; CASTILHO, P.; BREEN, C.; **Selective metoxylation of α -pinene to α -terpinyl-methyl ether over Al^{3+} ion exchanged clays**, *Applied Catalysis A: General*, v.489, p.171-179, 2015.

CHAPUIS, C.; JACOBY, D.; **Catalysys in the preparation of fragrances and flavours**, *Applied Catalysis A*. v.221, p 93-117, 2001.

COOPER, G.M.; **The Cell: A molecular approach**. 2^a ed., *Sinauer Associates*, 2000.

CORONEL, N.C; SILVA, M.J; **Lacunar Keggin heteropolyacid salts: soluble, solid and solid supported catalysts.**, *Journal of Cluster Science*, v.29, p.195-205, 2018.

COTTA, R.F.; ROCHA, K.A.S.; KOZHENIKOVA, E.F.; KOZHENIKOV, I.V.; GUSEVSKAYA, E.V.; **Heteropoly acid catalysis in upgrading of biorenewables: cycloaddition of aldehydes to monoterpenes in green solvents**. *Appl Catalysis B: Enviromental*, 2017.

DA SILVA, M.J.; CARARI, D.M.; SILVA, A.M.; **Fe(III)-catalyzed α -terpinyl derivatives synthesis from β -pinene via reactions with hydrogen peroxide in alcoholic solutions.**, *RSC Advances*, v.5, p.10529-10536, 2015.

DA SILVA, M.J.; AUGUSTI, R.; LEMOS, A.C.; **Investigation on the esterification of fatty acids catalyzed by the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid**. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.85, p. 555-560, 2008.

DA SILVA, M.J.; LELES, L.C.A.; NATALINO, R.; FERREIRA, S.O.; CORONEL, N.C.; **An efficient benzaldehyde oxidation by hydrogen peroxide over metal substituted lacunary potassium heteropolyacid salts**. *Catalysis Letters*, v.148(4), p. 1202-1214, 2018.

ESTEVES-MOTHÉ, P.; PEREIRA, M.M.; ARICHI, J.; LOUIS, B.; **How Keggin type polyoxometalates self-organize into crystals**, *Crystal Growth and Design*, v.10, p. 371-378, 2010.

HANEKE, K.E.; **Turpentine (turpentine oil, wood turpentine, sulfate turpentine, sulfite turpentine) [8006-64-2] review of toxicological literature**, *Research Triangle Park, North California*, 2002.

HENSEN, K.; MAHAIM, C.; HÖLDERICH, W.F.; **Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst**, *Applied catalysis A:General*, v.149, p.311-329, 1997.

JAVIDI, J.; ESMAELIPOUR, M.; RAHIMINEZHAD, Z.; DODEJI, F.N.; **Synthesis and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$ nanoparticles by a simple method**, *Journal of Cluster Science*, v. 25, p.1511-1524, 2014.

KAOUA, R.; BENNAMANE, N.; BAKHTA, S.; BENADJI, S.; RABIA, C.; KOLLI, B.N.; **Synthesis of substituted 1,4-diazepines and 1,5-benzodiazepines using an efficient heteropolyacid-catalyzed procedure**. *Molecules*, v. 16, p. 92-99, 2011.

KATSOULIS, D.E.; **A survey of applications of polyoxometalates**, *Chem Rev.*, v.98, p.359-387, 1998.

KATZ, I.; WITHYCOMBE, D.A.; **Repelling animals with compositions comprising lemon oil and alpha-terpynil-methyl ether**, International Flavors and Fragrances Inc., US Patent US06829951, 1986.

KELLEHER, P.R.; HALLER, G.L.; CASALE, S.; MÉTHIVIER, C.; THOMAS, C.; **Assessing carbon or tungstates coverage of ZrO_2 nanoparticles supported on MWCNT via NO_x -TPD**. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v.16, p.110-119, 2018.

KIM, Y.S.; WANG, F.; HICKNER, M.; ZAWODZINSKI, T. A.; MCGRATH, J. E. **Fabrication and characterization of heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications**. *Journal of Membrane Science*. v. 212, p. 263-282, 2003.

LAKSHMINARAYANA G.; NOGAMI M.; **Synthesis and characterization of proton conducting inorganic-organic hybrid nanocomposite membranes based on mixed PWA-PMA-TEOS-GPTMS- H_3PO_4 -APTES for H_2/O_2 Fuel Cells**. *J. Phys.. Chem. C*,v.113, p.14540-14550.

LI J.; WU Q.; WU J.; **Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods**. *Handbook of nanoparticles*, cap. 17, 2015.

LÓPEZ X.; NIETO-DRAGHI C.; BO C.; AVALOS J.B.; POBLET J.M.; **Polyoxometalates in solution: Molecular dynamics simulations on the α - $PW_{12}O_{40}^{3-}$ Keggin anion in aqueous media**, *J. Phys. Chem*, v.109, p. 1216-1222, 2005.

MARTÍN I.B.; MORETTI E.; TALON A.; STORARO L.; CASTELLÓN E.R.; MOLINA A.I.; **Au and AuCu nanoparticles supported on SBA-15 ordered**

mesoporous titania-Silica as catalysts for methylene blue photodegradation. *Materials*, v.11, i.6, p.890, 2018.

MARTINS F.P.; RODRIGUES F.A.; DA SILVA M.J.; **Fe₂(SO₄)₃-Catalyzed levulinic acid esterification: Production of fuel bioadditives.** *Energies*, v.11, p.1263-1274, 2018.

MATOS I.; SILVA M.F.; ROSAS R.R.; VITAL J.; MIRASOL J.R.; CORDERO T.; CASTANHEIRO J.E.; FONSECA I.M.; **Metoxylation of α -pinene over mesoporous and microporous carbons: A comparative study,** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.199, p.66-73, 2014.

MEIRELES A.L.P.; COSTA M.S.; ROCHA K.A.S.; KOZHEVNIKOVA E.F.; KOZHEVNIKOV I.V.; GUSEVSKAYA E.V.; **Heteropolyacid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: The alkoxylation of monoterpenes,** *ChemCatChem*, v.6, p.2706-2711, 2014.

MISONO M.; **Unique acid catalysis of heteropoly compounds in the solid state.,** *Chemical Communications*, p.1141-1152, 2001.

MORALES E.; ROCHLING H.; **Water dispersible granules of spores of live *Beauveria bassiana*,** US Patent n° 5,730,973; 1998.

MOVAHED S.K.; LEHI N.F.; DABIRI M.; **Palladium nanoparticles supported on core-shell and yolk-shell Fe₃O₄@nitrogen doped carbon cubes as highly efficient, magnetically separable catalyst for the reduction of nitroarenes and the oxidation of alcohols,** *Journal of Catalysis*, v.364, p.69-79, 2018.

MUSSINAN C.J.; **Flavoring with terpenyl ethers,** International Flavors and Fragrances Inc., US Patent US05939897, 1978.

NA K.; OKUHARA T.; MISONO M.; **Catalysis by heteropoly compounds,** *Journal of Catalysis*, v. 170, p.96-107, 1997.

NARAYANAN R.; EL-SAYED M.; **Some aspects of colloidal nanoparticle stability, catalytic activity, and recycling potential.** *Topics in Catalysis* v. 47, i.1-2, p15-21, 2008.

OKUHARA K.N.T.; MISONO M.; **Skeletal isomerization of n-butane over caesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric Acid,** *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.91(2), p. 367-373, 1997.

OLIVEIRA A. A.; DA SILVA M.J.; DA SILVA M.L.; **Palladium-catalysed oxidation of bicycle monoterpenes by hydrogen peroxide in acetonitrile solutions: A metal reoxidant-free and enviromentally benign oxidative process.** *Catal Lett* V.130 p424-431, 2009.

ONO Y.; **A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes**, *Catalysis Today*, v.81, p.3-16, 2003.

PATEL A.; **Environmentally benign catalysis for clean organic reactions**. *Springer*, cap.1, 2013.

PICCOLO L.; HENRY C.R.; **NO-CO reaction kinetics on Pd/MgO model catalysts: morphology and support effects**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.167, p.181-190, 2001.

PIZZIO L.R.; VÁZQUEZ P.G.; CÁCERES C.V.; BLANCO M.N.; **Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions**. *Applied Catalysis A: General*, v.256, p.125-139, 2003.

PLOCEK T.; **Turpentine: a global perspective**. *Perfum. Flavor*, v.23, p.1-6, 1998.

RAO N.K.; SRILAKSHMI C.; REDDY M.; BABU B.H.; LINGAIAH N.; PRASAD S.; **Heteropoly compounds as ammoxidation catalysts**. *Environmentally benign catalysts*, cap. 2, p.11-56, 2013.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF C.; FOURNIER M.; FRANCK R.; THOUVENOT R.; **Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (IV) and tungsten (VI) compounds related to the keggin structure.**, *Inorg. Chem.*, v.22, p.207-216, 1983.

ROSSETI R.; ELLISON J.L.; GIBSON J.M.; BRUS L.E.; **Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites**, *The Journal of Chemical Physics*, v.80, p.4464, 1984.

RUMMELSBURG A.L.; **Terpene ethers**, Hercules Powder Co., US Patent n° 2388765, 1943.

SCANLON J.T.; WILLIS D.E.; **Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept**, *Journal of Chromatographic Science*, v.23, p.333-340, 1985.

SHANBHAG G.V.; BORDOLOI A.; SAHOO S.; DEVASSY B.M.; HALLIGUDI S.B.; **Supported heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates as eco-friendly solid catalysts for bulk and fine chemical synthesis**. *Environmentally Benign Catalysis*, *Springer*, cap.5, 2013.

SILBAUGH T.L.; DEVLAMINCK P.; SOFRANKO J.A.; BARTEAU M.A.; **Selective oxidation of ethanol over Ag, Cu and Au nanoparticles supported on Li₂O/y-Al₂O₃**, *Journal of Catalysis*, v. 364, p.40-47, 2018.

SILVERIO D.L.; TORKER S.; PITYUGINA T.; VIEIRA E.M.; SNAPPER M.L.; HAEFFNER F.; HOVEYDA A.H.; **Simple organic molecules as catalysts**

for enantioselective synthesis of amines and alcohols. *Nature*, V.494, p216-221, 2013.

STANCIULESCU M.; IKURA M.; **Limonene ethers from tire pyrolysis oil Part 1: Batch experiments**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.75, p.217-225, 2006.

SWIFT, K.A.D.; **Catalytic conversion of major terpenes feedstocks.** *Topics in Catalysis*. V.27 p 143-155, 2004.

TIMOFEEVA M.N.; **Acid catalysis by heteropolyacids**, *Applied Catalysis A: General.*, v.256 p. 19-35, 2003.

UMA T.; NOGAMI M.; **Structural and transport properties of mixed phosphotungstic acid/phosphomolibdic acid/SiO₂ glass membranes for H₂O₂ fuel cells**, *Chemistry of Materials*, v.19 (15), p. 3604-3610, 2007.

WAGNER A.; **Terpenes ether and their use**, Clariant Produkte, US Patent US6395689B1, 1999.

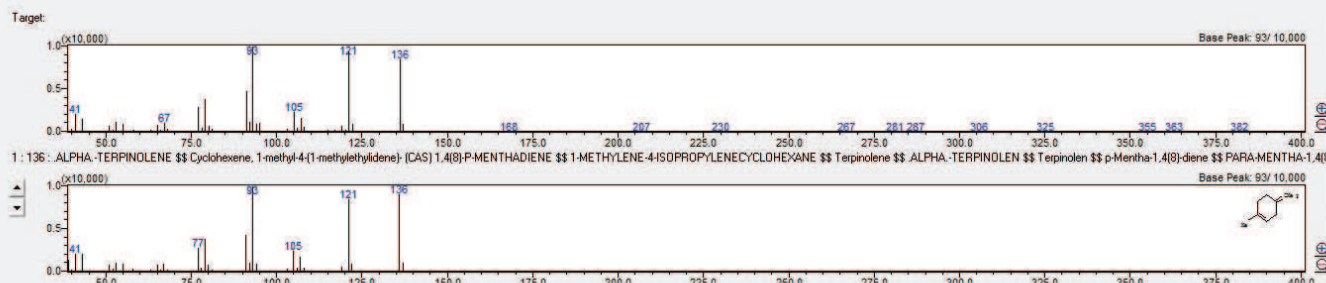
WILLIAMS D.G.; **The chemistry of essential oils**, *Micelle press*, 1996.

XIA H.; AN J.; HONG M.; XU S.; ZHANG L.; ZUO S.; **Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-difuranocarboxylic acid over Pd-Au nanoparticles supported on Mg-Al hydrocalcite.** *Catalysis Today*, disponível online em maio de 2018.

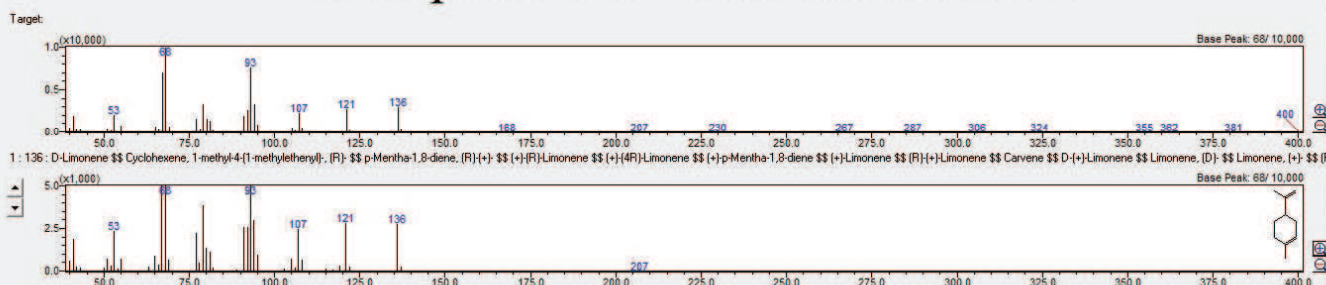
YADAV J.S.; REDDY B.V.S.; NARASIMHULU G.; PURNIMA K.V.; **FeCl₃-catalyzed functionalization of monoterpenes via hydroalkylation of unactivated alkenes**, *Tetrahedron Letters*, v.50, p.5783-5785, 2009.

ANEXOS

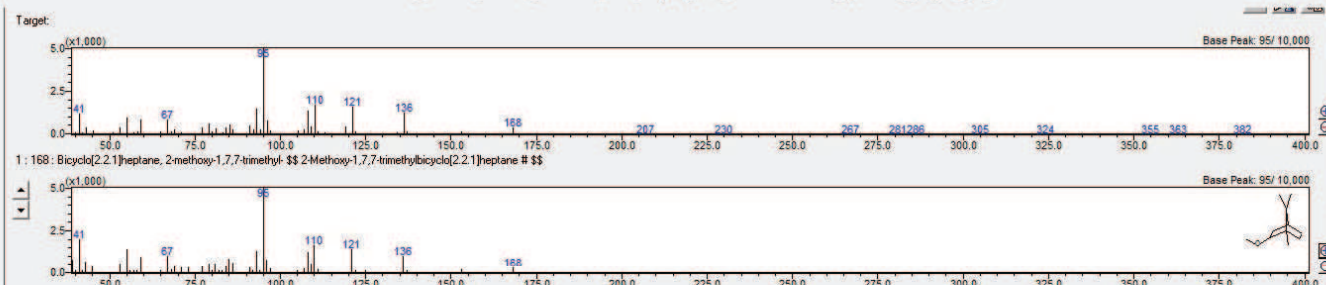
ANEXO 1: Espectros de massa para os produtos caracterizados neste trabalho e seus respectivos correspondentes presentes na biblioteca NIST.



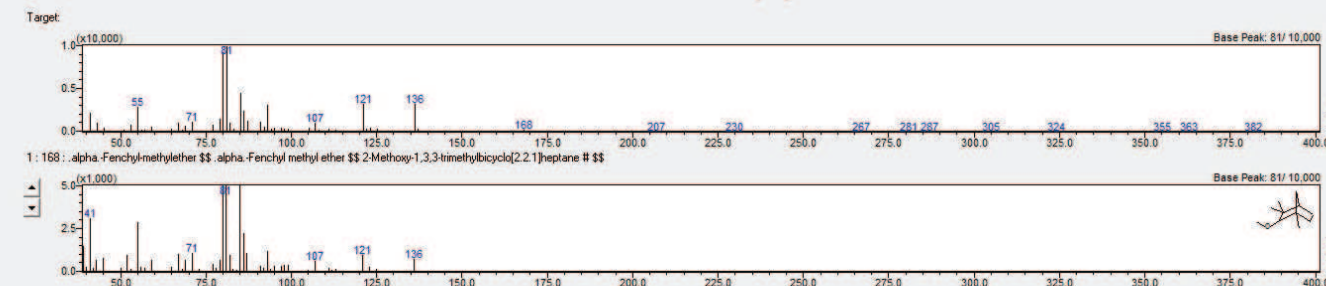
α -terpinoleno - 97% similaridade



limoneno - 97% similaridade



metil-bornil éter - 94% similaridade



metil-fenchil éter - 90% similaridade