

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

Alexandre Pena Silva Costa

**VALORIZAÇÃO SUSTENTÁVEL DO RESÍDUO DO ÓLEO DE CANDEIA POR  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA**

**Belo Horizonte**

**2025**

UFMG/ICEX/DQ. 1.647

D. 900

Alexandre Pena Silva Costa

**VALORIZAÇÃO SUSTENTÁVEL DO RESÍDUO DO ÓLEO DE CANDEIA POR  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre(a) em Química.

Orientador(a): Profa. Dra. Patrícia Alejandra Robles-Azocar

Coorientador(a): Dr. Leandro Duarte de Almeida

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

C837v  
2025  
D  
Costa, Alexandre Pena Silva.  
Valorização sustentável do resíduo do óleo de candeia por hidrogenação catalítica  
[manuscrito] / Alexandre Pena Silva Costa. 2025.  
57 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Patrícia Alejandra Robles-Azocar.  
Coorientador: Leandro Duarte de Almeida.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de  
Química.

Bibliografia: f. 42-44.

Apêndices: f. 45-57.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Hidrogenação – Teses. 3. Essências e óleos  
essenciais – Teses. 4. Terpenios – Teses. 5. Catalisadores de paládio – Teses. 6.  
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Teses. 7. Resíduos vegetais – Teses. 8.  
Fourier, Espectroscopia por transformada de – Teses. 9. Ressonância magnética nuclear  
– Teses. 10. Cromatografia de gás – Teses. 10. Espectrometria de massa – Teses. 11.  
Biocombustíveis – Teses. I. Robles-Azocar, Patrícia Alejandra, Orientadora. II.  
Almeida, Leandro Duarte de, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



## **"Valorização Sustentável dos Resíduos do Óleo de Candeia por Hidrogenação Catalítica"**

**Alexandre Pena Silva Costa**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Patrícia Alejandra Robles -Azocar - Orientadora UFMG

Prof. Leandro Duarte Almeida - Coorientador

Prof. Guilherme Ferreira de Lima UFMG

Prof. Maíra dos Santos Costa UESC

Belo Horizonte, 04 de abril de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Alejandra Robles Azocar, Professora do Magistério Superior**, em 06/04/2025, às 20:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maíra dos Santos Costa, Usuária Externa**, em 06/04/2025, às 20:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 07/04/2025, às 09:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Duarte de Almeida, Usuário Externo**, em 10/04/2025, às 14:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4101117** e o código CRC **FCE99BD7**.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Reinaldo e Maristela. Vocês são a minha base e sempre me apoiaram em todas as minhas decisões até aqui. Nunca teria alcançado todas as minhas conquistas sem vocês

Sou grato também por todos os ensinamentos dos meus orientadores, Patrícia e Leandro. Nesses vários anos de jornada, vocês me ensinaram tudo, tiveram muita paciência e fizeram com que eu me desenvolvesse como pessoa e como pesquisador. Agradeço também aos professores Eduardo e Elena por cederem o uso da estrutura do laboratório.

Aos meus amigos do CatTec, do LabCatálise e aos meus amigos do laboratório 206/208 por deixarem meus dias mais leves com todas as risadas, fofocas e por me darem um empurrão sempre que necessário, especialmente à Rafaela e ao Denner por estarem comigo desde a graduação e por me auxiliarem em todos os momentos.

Nada do que eu fiz seria igual se não fosse a presença da minha parceira Anna Júlia. Obrigado por estar sempre ao meu lado, me ouvir e ter a paciência de aguentar o namorado desesperado que você tem. Obrigado pela sua presença e por incentivar a me tornar uma pessoa melhor.

Não poderia deixar de fora também meu primo Lucas, por ser uma referência para mim, e aos meus amigos Ana Flávia, Gabriel, Vitória e Vinícius, por me proporcionarem momentos fora da UFMG e que me trouxeram diversas memórias nesses últimos anos.

Por último, agradecer às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG, ao laboratório de Síntese e Interações Bioinorgânicas (SIBLAB) e ao Núcleo de Extensão do Departamento de Química (NEPS) e ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR) pelas análises realizadas nesse projeto.

## RESUMO

O presente trabalho visa a transformação de um resíduo da cadeia produtiva da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC) MacLeish), aplicando os conceitos de economia circular na produção da candeia através da utilização da catálise heterogênea em processos de hidrogenação. O resíduo cedido pela empresa Citróleo foi caracterizado por técnicas de cromatografia, infravermelho e ressonância magnética nuclear, sendo identificados sesquiterpenos não oxigenados,  $\alpha$ -bisabolol e metileugenol em sua composição. Houve a tentativa de fracionamento desse resíduo por meio de uma cromatografia em coluna e por extração líquido-líquido, gerando uma fração polar e outra apolar para cada um dos métodos de extração e a eficácia de cada um deles foi avaliada. A mistura de compostos foi submetida a processos de hidrogenação utilizando catalisador comercial de paládio suportado em carvão ativado onde foram avaliados parâmetros como temperatura, massa de catalisador, tempo de reação e pressão de hidrogênio na hidrogenação. Em um processo de hidrogenação típico foram utilizados 100 °C, 25 mg de catalisador, 20 horas de reação e 10 atm de hidrogênio, não sendo necessário o uso de solvente para essa reação. Para essas condições, foram obtidas elevadas conversões (98%) e seletividade para o grupo de produtos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos oxigenados de 49, 12 e 19%, respectivamente. O produto de hidrogenação foi fracionado da mesma forma que o substrato inicial para serem realizados testes de citotoxicidade com o terpeno candeia e com o produto. A citotoxicidade observada na concentração de 51,9 mg mL<sup>-1</sup> para o terpeno candeia não é observada no produto de hidrogenação, que não apresenta citotoxicidade para as concentrações testadas

**Palavras-chave:** Candeia; *Eremanthus erythropappus*; resíduo; catálise; economia circular

## ABSTRACT

This study aims to transform a residue from the candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC) MacLeish), applying circular economy concepts in the production chain through the use of heterogeneous catalysis in hydrogenation processes. The residue provided by the company Citróleo, was characterized using chromatography, infrared, and nuclear magnetic resonance techniques, identifying non-oxygenated sesquiterpenes,  $\alpha$ -bisabolol, and methyl eugenol in its composition. An attempt was made to fractionate this residue through column chromatography and liquid-liquid extraction, generating a polar and an apolar fraction for each extraction method, and the effectiveness of each was evaluated. The mixture of compounds was subjected to hydrogenation processes using a commercial palladium catalyst supported on activated carbon, where parameters such as temperature, catalyst mass, reaction time, and hydrogen pressure were evaluated. In a typical reaction were used 2 mL of the residue 100 °C, 25 mg of catalyst, 20 hours of reaction, and 10 atm of hydrogen, without the need for solvent. Under these conditions, high conversions (98%) and selectivity for alkanes, aromatic hydrocarbons, and oxygenated compounds were obtained, at 49, 12, and 19%, respectively. The hydrogenation product was fractionated in the same way as the initial substrate, and cytotoxicity tests were performed. It is noted that after the hydrogenation process, the candeia terpene loses the cytotoxicity observed at a concentration of 51,9 mg mL<sup>-1</sup> and no longer exhibits toxicity at the tested concentrations.

**Key-words:** Candeia; *Eremanthus erythropappus*; waste; catalysis; circular economy

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do $\alpha$ -bisabolol.....	13
Figura 2. Fluxograma cadeia produtiva candeia.....	14
Figura 3. Processo de fracionamento do terpeno candeia .....	20
Figura 4. Terpeno candeia no frasco de reação .....	23
Figura 5. Perfil cromatográfico terpeno candeia em coluna polar .....	24
Figura 6. Moléculas presentes no resíduo terpeno candeia .....	25
Figura 7. Espectro na região do infravermelho terpeno candeia .....	27
Figura 8. Esquema do fracionamento do terpeno candeia.....	28
Figura 9. Cromatogramas das amostras terpeno candeia (a) e mistura pós- hidrogenação (b) .....	30
Figura 10. Moléculas identificadas presentes no produto da hidrogenação .....	31
Figura 11. Cinética da reação de hidrogenação do resíduo terpeno candeia.....	34
Figura 12. Espectros de infravermelho para os diferentes tempos de reação testados.....	36
Figura 13. Curvas de viabilidade celular em duplicata para as amostras testadas .....	38
Figura A1. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do terpeno candeia (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	45
Figura A2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do terpeno candeia (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	46
Figura A3. Espectro de RMN do DEPT-135 do terpeno candeia ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz).....	47
Figura A4. RMN de $^1\text{H}$ do 1-(1,5-dimetil hexano) 4-metilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).....	49
Figura A5. RMN de $^{13}\text{C}$ do 1-(1,5-dimetilhexano) 4-metilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz).....	50
Figura A6. RMN DEPT-135 do 1-(1,5-dimetilhexano) 4-metilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz).....	51
Figura A7. RMN de $^1\text{H}$ do 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).....	52
Figura A8. RMN de $^{13}\text{C}$ do 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz) .....	53
Figura A9. RMN DEPT-135 do 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz) .....	54
Figura A10. RMN de $^1\text{H}$ da mistura de compostos não identificados ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).....	55
Figura A11. RMN de $^{13}\text{C}$ da mistura de compostos não identificados em ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz).....	56
Figura A12. RMN DEPT-135 da mistura de compostos não identificados ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempos de retenção e moléculas identificadas pelo CG-EM.....	25
Tabela 2. Produtos identificados por CG-EM .....	31
Tabela 3. Estudo da variação na temperatura e massa de catalisador .....	32
Tabela 4. Estudo da variação da pressão no sistema .....	33
Tabela 5. Atividade citotóxica contra a linha de células .....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS

CG	Cromatografia a gás
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas
FAC	Fração apolar coluna
FAE	Fração apolar extração
FPC	Fração polar coluna
FPE	Fração polar extração
FPP	Fração polar produto
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RMN	Ressonância magnética nuclear
RSU	Resíduos sólidos urbanos
TC	Terpeno Candeia

## SUMÁRIO

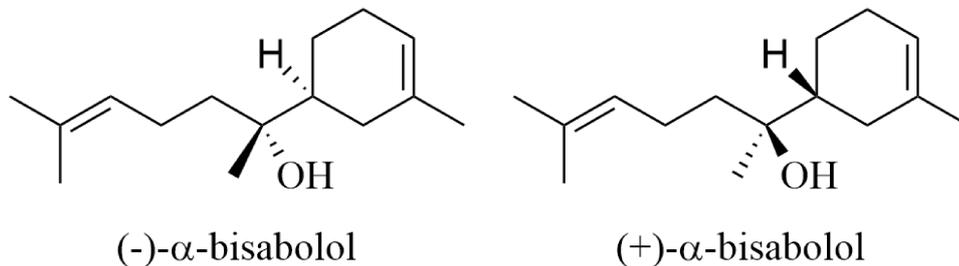
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	CADEIA PRODUTIVA DA CANDEIA .....	13
1.2	ECONOMIA CIRCULAR .....	14
1.3	CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE ÓLEOS ESSENCIAIS E AS METODOLOGIAS DE REUTILIZAÇÃO.....	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>19</b>
3.1	REAGENTES.....	19
3.2	FRACIONAMENTO DO TERPENO CANDEIA.....	19
3.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO TERPENO CANDEIA .....	20
3.4	HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO TERPENO CANDEIA .....	21
3.5	DETERMINAÇÃO DE VIABILIDADE CELULAR (CITOTOXICIDADE) .....	22
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO TERPENO CANDEIA.....	23
4.2	HIDROGENAÇÃO DO TERPENO CANDEIA .....	29
4.3	DETERMINAÇÃO DE VIABILIDADE CELULAR (CITOTOXICIDADE) .....	36
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>40</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>42</b>
	<b>APÊNDICE A – DADOS ESPECTROSCÓPICOS .....</b>	<b>45</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Cadeia produtiva da candeia

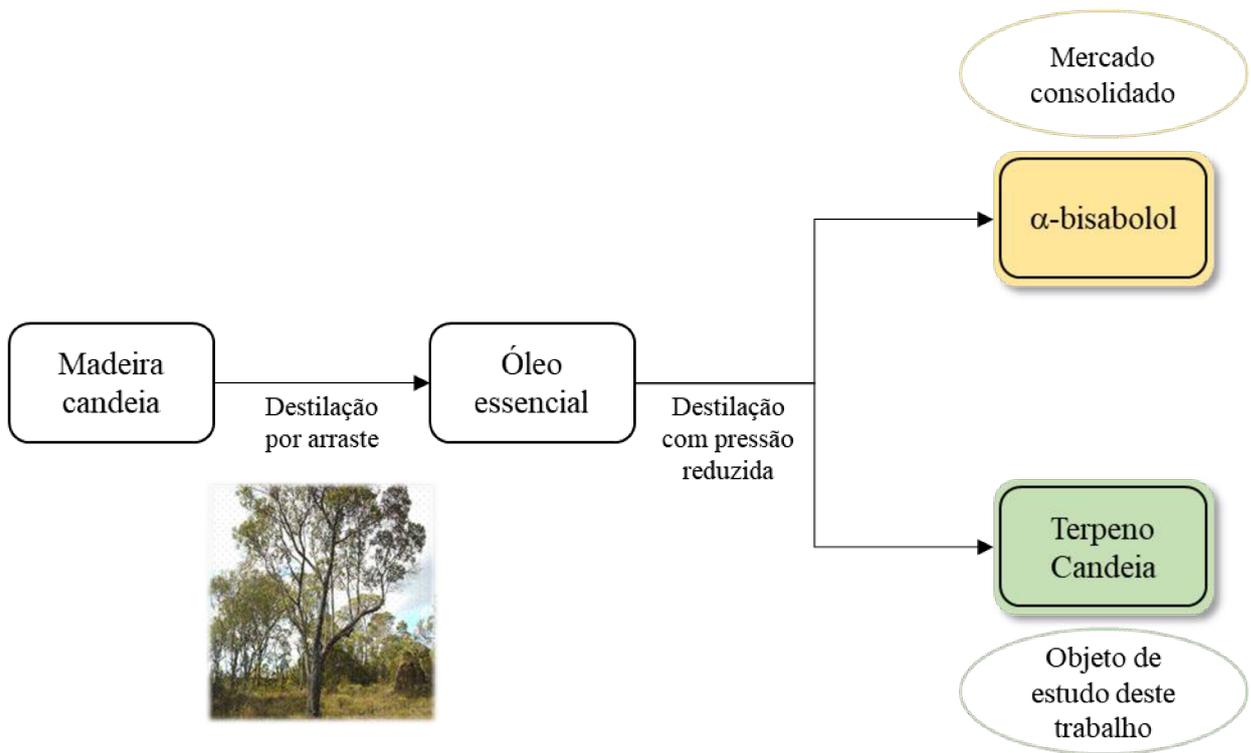
O Brasil é um país de destaque quando falamos da produção de óleos essenciais, sendo o quarto maior exportador em 2023 (\$444 M) (OBSERVATORY OF ECONOMIC COMPLEXITY, 2023). O Brasil ocupa o posto de maior produtor de laranja no mundo (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2020) e boa parte dessa produção é utilizada na extração do óleo essencial. Porém, existem espécies de plantas que são nativas do Brasil e que conferem exclusividade ao país nessa cadeia produtiva.

A *Eremanthus erythropappus* (DC) MacLeish, conhecida como Candeia, é uma árvore de ocorrência em áreas de cerrado, tradicionalmente encontrada no estado de Minas Gerais (MORI; BRITO, 2008). A partir da candeia é extraída mistura de moléculas no seu óleo essencial, cujo principal componente é o  $\alpha$ -bisabolol (Figura 1).



**Figura 1.** Estrutura do  $\alpha$ -bisabolol

O processo de extração desse óleo ocorre através da destilação por arraste a vapor da madeira, posteriormente destilado sob pressão reduzida para aumentar a pureza do composto principal. Essa molécula é empregada principalmente nas indústrias de fármacos, higiene pessoal, fragrâncias e flavorizantes (LONGHI *et al.*, 2009).



**Figura 2.** Fluxograma cadeia produtiva candeia

Uma das principais produtoras nacionais do  $\alpha$ -bisabolol é a Citróleo – Indústria e Comércio de Óleos Essenciais LTDA – e, durante o processo de extração, ocorre a geração do resíduo denominado Terpeno Candeia (Figura 2). De acordo com a empresa o terpeno candeia é composto de olefinas provenientes da extração do óleo essencial e esse resíduo é armazenado para posterior descarte. O único relato encontrado da aplicação desta mistura diz respeito ao seu uso como antifúngica em madeira (TEIXEIRA *et al.*, 2015)

A descrição dada pela própria empresa e as poucas aplicações para esse tipo de resíduo mostram um potencial ainda não explorado para o Terpeno Candeia. A busca por transformações e testes para futuras aplicações desse resíduo pode ser um ponto de partida para uma inovação dentro dessa cadeia produtiva.

## 1.2 Economia Circular

As produções agrícolas e industriais são sustentadas em um modelo de economia linear, cuja ideia é a produção, uso e descarte sem a reutilização de nenhum subproduto ou resíduo

industrial gerado. Entretanto, esse modelo está ultrapassado (GEISSDOERFER *et al.*, 2017), pois não consegue utilizar integralmente o potencial das cadeias produtivas. Áreas relacionadas a produção e processamento de produtos agrícolas geram diversos tipos de subprodutos e resíduos vegetais (JENA; SINGH, 2021).

Dessa forma, a economia circular vem tomando espaço no desenvolvimento tecnológico e científico, com a intenção de reutilizar materiais não utilizados nesses processos. A definição de economia circular pode ter algumas variações e estar conectada com outros conceitos como sustentabilidade e os 4R (reduzir, reutilizar, reciclar, repensar) (KIRCHHERR *et al.*, 2017; CASTRO *et al.*, 2022; GEISSDOERFER *et al.*, 2017; MORSELETTI, 2020)). Embora seu conceito ainda tenha algumas variações, o Parlamento Europeu (2023) a descreve como:

“Um modelo de produção e de consumo que envolve a partilha, o aluguer, a reutilização, a reparação, a renovação e a reciclagem de materiais e produtos existentes, enquanto possível. Desta forma, o ciclo de vida dos produtos é alargado”

Devido à sua crescente relevância, em 2020 a União Europeia publicou um plano de ação (EUROPEAN COMMISSION: DIRECTORATE-GENERAL FOR COMMUNICATION, 2020) que “fornece uma agenda orientada para o futuro para alcançar uma Europa mais limpa e competitiva em cocriação com atores econômicos, consumidores, cidadãos e organizações da sociedade civil”. Esse plano de ação envolve diversas áreas da economia europeia como eletrônicos, baterias e veículos, setores da construção civil, mas também aborda algumas diretrizes para a eliminação de resíduos nos processos e incentiva o reaproveitamento desses resíduos.

Outros países também adotaram legislações e planos de ação para implementação dessa política econômica como China, Colômbia, Inglaterra, França, Rússia e Portugal entre outros (DE MELO *et al.*, 2022), mostrando que passa a ser uma preocupação de Estados e não apenas parte das pesquisas científicas.

Seguindo essa linha, o Brasil apresenta a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010) que institui políticas de não geração, redução, reutilização, reciclagem e destinação adequada de resíduos sólidos como resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos de construção e serviços de saúde e cuida da logística reversa de produtos tóxicos ao meio ambiente, além de gerar relatório anuais que mostram o avanço dessa política ao longo dos anos

(ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS E MEIO AMBIENTE, 2024). Entretanto, essa política é restrita aos resíduos sólidos, tornando-se insuficiente quando tratamos do mercado de óleos essenciais e fazendo com que não haja um incentivo para a inovação e não geração de resíduos para as empresas.

### 1.3 Classificação de resíduos de óleos essenciais e as metodologias de reutilização

Existem diversas técnicas de extração dos óleos essenciais, entre as mais comuns estão a destilação por arraste a vapor, hidrodestilação e extração por solvente (KATEKAR; RAO; SARDEHPANDE, 2023; MACHADO *et al.*, 2022). A eficiência na extração pode gerar uma redução na utilização dos recursos naturais, diminuindo os subprodutos gerados durante o processo. Processos mais vantajosos estudados nesses dois quesitos são a extração por arraste assistida por microondas e extrações utilizando fluidos supercríticos (DRINIĆ *et al.*, 2021; POLITEO *et al.*, 2023; YOUSEFI *et al.*, 2019). É necessário então transformar todo esse potencial para o descobrimento de novas propriedades e novos produtos.

O processo de destilação obtém o óleo essencial e a água em duas fases devido à baixa solubilidade entre elas, entretanto os compostos do óleo essencial ainda podem se solubilizar em baixas quantidades, formando o hidrolato (ELGUEA-CULEBRAS; BRAVO; SÁNCHEZ-VIOQUE, 2022). O hidrolato pode conter os compostos voláteis e compostos oxigenados que estão presentes nos óleos essenciais, mas são obtidos em menor quantidade, porém o descarte inadequado desses compostos pode causar problemas ao ambiente. Hoje são estudadas algumas utilizações para esse tipo de produto. Um dos campos de estudo para esses compostos é a avaliação dos compostos presentes nesses subprodutos e a avaliação das propriedades biológicas relacionadas a eles. Podem ser feitos testes de viabilidade celular, propriedades antioxidantes, propriedades antimicrobianas entre outros tipos de testes. (CHAROIMEK *et al.*, 2024; DI VITO *et al.*, 2019; TAVARES *et al.*, 2022). No caso da candeia, o  $\alpha$ -bisabolol já é utilizado comercialmente, como nos produtos da própria Citróleo, mas seu óleo essencial também é testado e demonstra propriedades interessantes como propriedades antioxidantes e antimicrobianas (SILVÉRIO *et al.*, 2013). Além disso, como citado anteriormente, o resíduo Terpeno Candeia também apresentou propriedades antifúngicas quando aplicado em madeira

(TEIXEIRA *et al.*, 2015). Testar então propriedades diferentes pode trazer informações com objetivo de desenvolver novos produtos e aplicações para essa mistura.

A transformação desse resíduo pode ser interessante também visando obter moléculas com possíveis aplicações como biocombustíveis e aditivos de combustíveis. Terpenos já são estudados para serem utilizados para essa finalidade, mas também podem passar por processos de hidrogenação para a obtenção de alcanos (LAPUERTA *et al.*, 2023; SWIFT, 2004; WANG *et al.*, 2024) utilizando catalisadores de metais de transição como paládio, platina, níquel e rutênio.

## 2 OBJETIVOS

Este projeto visa a valorização dos resíduos líquidos gerados pela destilação do óleo de candeia, empregando rota catalítica heterogênea em processos de hidrogenação visando a obtenção de produtos de interesse comercial. Pretende-se obter processos catalíticos que podem ser aplicados para converter os compostos da fração leve dos resíduos da destilação em produtos de maior valor. Os objetivos específicos são:

- Estudar a composição química do resíduo de óleo de candeia cedido formalmente pela empresa Citroleo®.
- Uso de catalisador comercial (Pd/C) para reações de hidrogenação.
- Análises espectroscópicas e cromatográficas (IV, CG-FID, CG-EM, RMN) dos produtos obtidos a partir das reações de hidrogenação catalíticas do resíduo de óleo de candeia.
- Otimização das condições experimentais (temperatura, catalisador, tempo, solvente, pressão) para as reações hidrogenação.
- Isolamento das misturas geradas a partir das reações otimizadas de hidrogenação
- Testes de citotoxicidade dos produtos

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Reagentes

Todos os reagentes obtidos de fontes comerciais foram utilizados da forma como recebidos exceto se especificado. O subproduto de destilação foi gentilmente cedido pela empresa Citroleo® e identificado a seguir como Terpeno Candeia. Foram utilizados os reagentes *n*-hexano 99% P.A (Sciavicco), acetato de etila 100% P.A (ChemFlex), etanol 99,5° GL P.A ACS (Sciavicco), acetonitrila P.A ACS (Exôdo Científica), paládio em carvão 5% massa (Pd/C 5%, degussa), sílica gel 70-230 mesh (Aldrich), diclorometano P.A (FMAIA), clorofórmio-*d* (Aldrich).

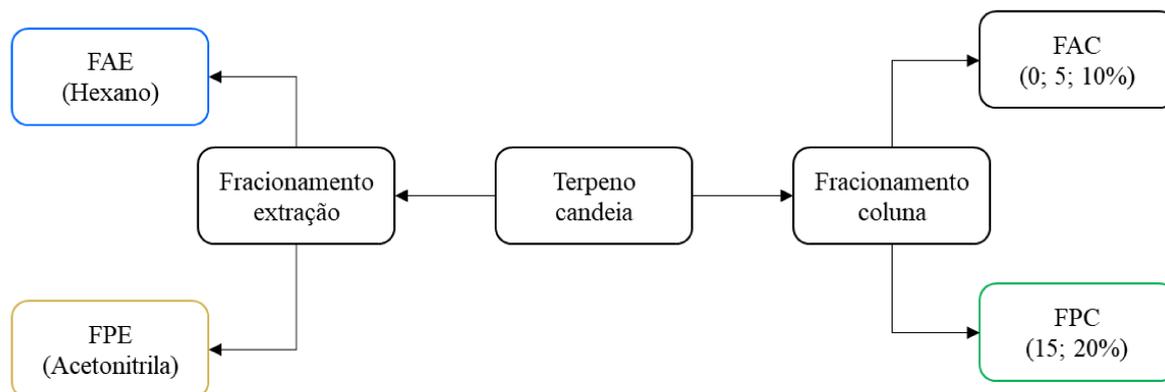
#### 3.2 Fracionamento do terpeno candeia

O fracionamento do resíduo foi realizado visando a separação do terpeno candeia em duas frações: apolar e polar. O fracionamento foi realizado via cromatografia em coluna de sílica e extração líquido-líquido empregando solventes orgânicos de polaridades distintas.

Foram utilizadas 4 g do terpeno candeia para a separação em coluna cromatográfica. A eluição foi iniciada com hexano puro, posteriormente aumentando em 5% v/v a quantidade de acetato de etila na mistura hexano/acetato a cada 100 mL de eluente, esse procedimento foi conduzido até atingir a concentração de 20% v/v de acetato de etila. As frações eluídas com 0, 5, e 10% de acetato de etila em hexano tinham composição similar, foram coletadas combinadas e nomeadas como fração apolar coluna (FAC), enquanto as frações com maior polaridade do eluente foram combinadas e nomeadas como fração polar coluna (FPC). Após coletadas, ambas foram concentradas a vácuo.

O fracionamento do terpeno candeia a partir da extração líquido-líquido foi realizado utilizando hexano e acetonitrila. Numa extração típica, foram adicionados em funil de separação 25 mL de terpeno candeia, 25 mL de hexano e 20 mL de acetonitrila. A fração contendo acetonitrila foi coletada e realizou-se a adição de mais 15 mL do mesmo para uma segunda lavagem da

fração contendo hexano. Ambas frações foram concentradas a vácuo e foram também denominadas de fração apolar extração (FAE) e fração polar extração (FPE) respectivamente.



**Figura 3.** Processo de fracionamento do terpeno candeia

### 3.3 Caracterização química do terpeno candeia

O terpeno candeia bem como as frações da coluna e da extração foram caracterizadas por uma série de técnicas espectroscópicas e de cromatografia para uma maior compreensão dos compostos presentes no mesmo. Os detalhes experimentais podem ser encontrados abaixo:

#### Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):

As análises na região do infravermelho foram realizadas no núcleo de extensão e prestação de serviços (NEPS) do departamento de química da UFMG utilizando equipamento Perkim Elmer modelo FTIR – BX com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 scans em lâmina de KBr.

#### Ressonância magnética nuclear (RMN):

Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e DEPT-135 foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução (LAREMAR) da UFMG utilizando espectrômetro Bruker 400 MHz nanobay. Os espectros foram calibrados utilizando o sinal do clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>, 7,26 ppm para <sup>1</sup>H e 77,26 ppm para <sup>13</sup>C) como referência. Os multipletos das moléculas analisadas isoladamente foram reportados como: b – largo, s – singleto, d – dubleto, t – tripleto, q – quarteto, p – penteto, hept – hepteto, dd – dubleto duplo,

td – tripleto de dubletos, ddt – duplo dubleto de tripleto, dt – dubleto de tripletos, ddd – duplo dubleto de dubleto, dq – dubleto de quartetos e m – multipleto.

Cromatografia a gás (CG) e Cromatografia a gás acoplada com espectrometria de massas (CG-EM):

O terpeno candeia foi analisado por cromatografia a gás utilizando cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado com coluna RTX-Wax (30 m x 25 mm x 25  $\mu$ m) para as análises cromatográficas. Também foram realizadas análises de cromatografia a gás acoplada com espectrometria de massas em equipamento Shimadzu GC-2010 equipado com coluna Rxi® 5ms com detector GCQP 2010 plus utilizando energia de ionização de 70 eV.

### **3.4 Hidrogenação catalítica do terpeno candeia**

As reações de hidrogenação do terpeno candeia foram realizadas em frascos de vidro de 4 mL com septo de silicone conectados por uma agulha posteriormente inseridos em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL do tipo batelada. Numa reação típica, 2 mL do terpeno candeia puro, 25 mg do catalisador comercial Pd/C, e uma barra de agitação magnética foram adicionados ao frasco de vidro, então o mesmo foi lacrado e a agulha inserida no septo. Em seguida, esse frasco foi colocado no reator com o auxílio de um suporte de aço inox feito para comportar até 3 frascos. Com o reator fechado, foram feitas três purgas pressurizando o reator até 5 atm de pressão com liberação lenta do gás e posterior pressurização do reator na pressão desejada. O reator foi então colocado sob aquecimento de 100 °C por 20 horas sob agitação constante. Alíquotas de 30  $\mu$ L do tempo inicial e final foram coletadas, diluídas em 1 mL de acetato de etila e analisadas por CG. Para a quantificação dos produtos, devido à complexidade da mistura, o balanço de massa de cada uma das reações realizadas foi conferido e a quantificação dos produtos foi realizada apenas pela porcentagem da área dos produtos como uma forma de semiquantitativa de análise.

Para os testes de reutilização do catalisador de paládio, o mesmo foi coletado por centrifugação, lavado duas vezes com etanol (15 mL), e seco em temperatura ambiente antes de ser empregado novamente nas mesmas condições reacionais.

### **3.5 Determinação de viabilidade celular (citotoxicidade)**

Para avaliação na mudança das propriedades biológicas do resíduo, foram realizados testes com o terpeno candeia e o produto de hidrogenação, juntamente com as frações polares obtidas pelo fracionamento do resíduo e do produto de hidrogenação.

A determinação de viabilidade celular foi pelo Laboratório de Síntese e Interações Bioinorgânicas (SIBLAB). Para determinação da viabilidade celular foi utilizada a linhagem celular queratinócitos humanos imortalizados (Hacat), células normais de glândulas mamárias. As células foram distribuídas em meio de cultura DMEM, suplementado com soro fetal bovino (FBS) 10% v/v, sendo  $1,0 \times 10^3$  células/poço/100  $\mu\text{L}$  em placas com 96 poços que foram devidamente incubadas a 37 °C em atmosfera umedecida a 5% de  $\text{CO}_2$  por 24 horas para total aderência.

Nos poços da placa contendo as células já aderidas, foram distribuídos 100  $\mu\text{L}$  de concentrações decrescentes 100, 50, 10, 5 e 1  $\text{mg mL}^{-1}$  das amostras em duplicatas. As soluções estoque dos compostos foram preparadas em DMSO e diluídas em meio de cultura com no máximo 1% v/v de DMSO. Para controle negativo foi utilizado 100  $\mu\text{L}$  de meio de cultura suplementado com 10% de FBS.

Após a exposição aos compostos de investigação por 72 horas, as células foram incubadas com MTT (5  $\mu\text{g}/10 \mu\text{L}/\text{poço}$ ) durante 4 horas. A seguir, todo o líquido sobrenadante foi removido por aspiração e foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  de DMSO/poço, sendo a viabilidade celular (proporcional à concentração dos sais de formazan – produto da redução mitocondrial do MTT nas células viáveis) determinada pela medida de absorbância a 570 nm em espectrofotômetro de microplacas (MOSMANN, 1983). Os dados obtidos através dos ensaios citotóxicos foram normalizados considerando-se a viabilidade celular do controle negativo como 100% utilizando o software GraphPad Prism 8.0.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do terpeno candeia

No processo de destilação realizado em alta temperatura e na presença de água, a lignina presente na estrutura da casca de madeira se quebra em compostos aromáticos os quais podem ser arrastados no processo de destilação com o óleo essencial. Visando obter o  $\alpha$ -bisabolol na maior pureza para o mercado produtivo, são realizados vários ciclos de destilação, gerando resíduos mais complexos na sua constituição química e menos viáveis para posterior aproveitamento. A identificação dos compostos presentes da fração destilada é essencial para entender as possibilidades de aplicação em processos catalíticos que agreguem valor econômico ao resíduo.

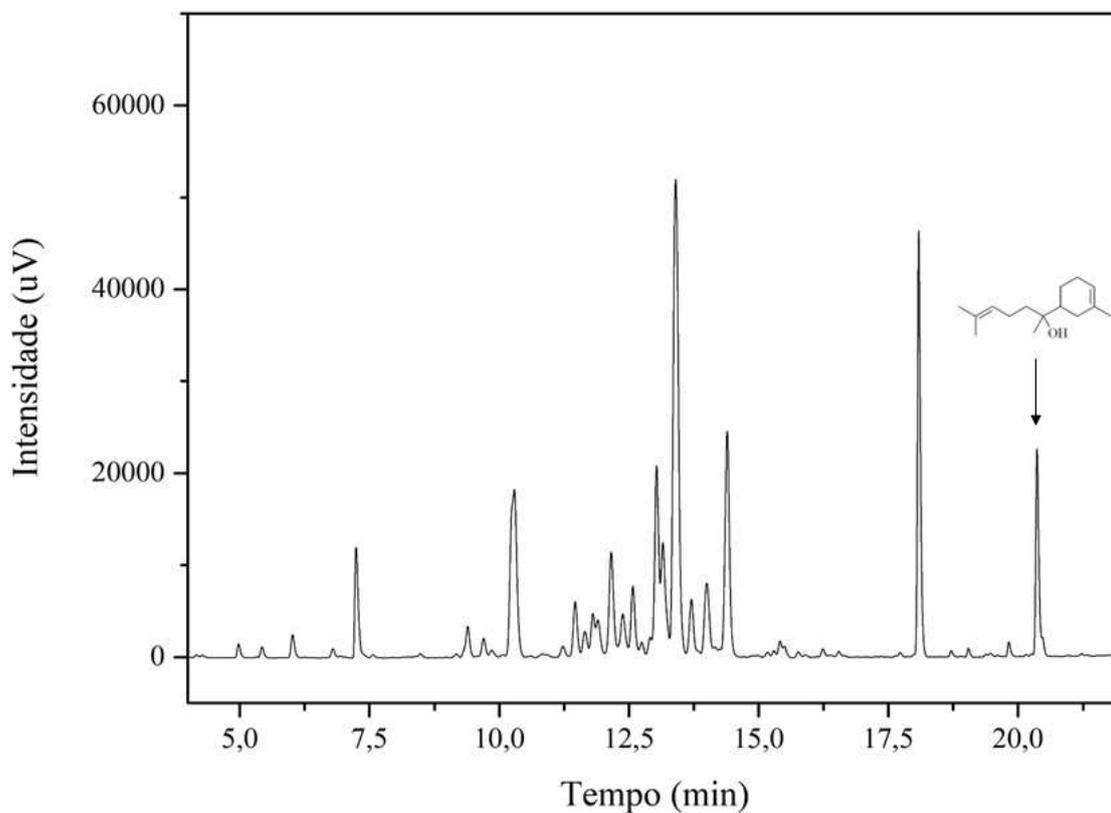
Para esse trabalho, buscamos a identificação dos compostos do terpeno candeia cedido pela empresa Citróleo. Essa mistura de compostos derivado da destilação do óleo essencial da árvore da candeia foi recebido como um óleo de baixa viscosidade, coloração amarela clara e um odor amadeirado forte.



**Figura 4.** Terpeno candeia no frasco de reação

O perfil cromatográfico demonstrou a presença de 14 compostos no terpeno candeia, sendo 5 majoritários. A primeira abordagem foi realizar um processo de coinjeção utilizando o  $\alpha$ -

bisabolol, principal composto no óleo de candeia, para determinar sua presença e foi constatada a sua presença no tempo de retenção 20,366 minutos.

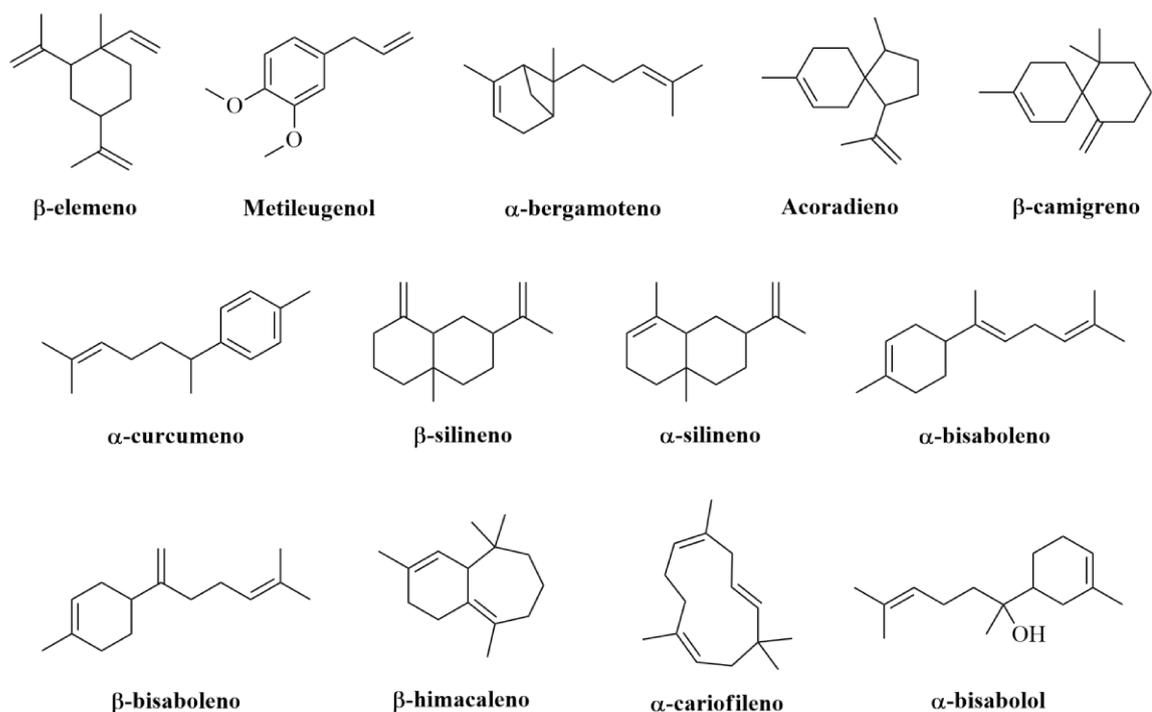


**Figura 5.** Perfil cromatográfico terpeno candeia em coluna polar

Em seguida, a amostra foi analisada por CG-EM a fim de identificar os compostos presentes na mistura. Os dados mostraram que a maioria dos compostos presentes no resíduo tem massa característica de sesquiterpenos. Vale destacar que todos os compostos identificados apresentaram similaridade em relação ao banco de dados (NIST) superior a 88%. As estruturas químicas dos produtos descritos na Tabela 1 podem ser vistas na Figura 6.

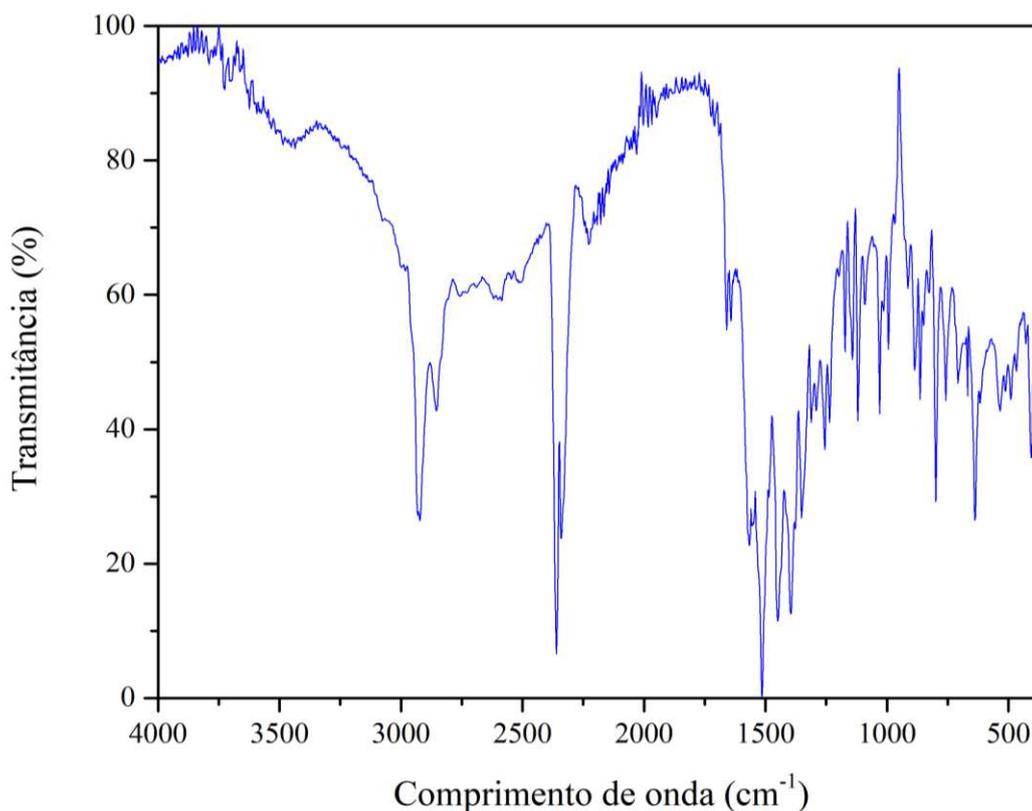
**Tabela 1.** Moléculas identificadas pelo CG-EM

Molécula identificada	Fórmula molecular	Íon molecular	Similaridade (%)
$\beta$ -elemeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	95
Metileugenol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	96
$\alpha$ -bergamoteno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	95
Acoradieno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	89
$\alpha$ -silineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	91
$\alpha$ -curcumeno	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	204	94
$\beta$ -silineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	94
$\alpha$ -silineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	93
$\alpha$ -bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	91
$\beta$ -bisaboleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	92
$\beta$ -himacaleno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	88
$\alpha$ -cariofileno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	92
$\alpha$ -bisabolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	97

**Figura 6.** Moléculas presentes no resíduo terpeno candeia

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do terpeno candeia presente no apêndice (Figura ) indica a presença de anéis aromáticos devido à presença dos sinais entre 6,71 a 6,81 ppm, e também mostra a presença de sinais de hidrogênio entre 4,69 e 6,01 ppm característicos de moléculas olefinicas. Similar constatação pode ser feita ao analisar o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  pela presença dos sinais em 105,55 e 154,40 ppm (Figura ). Essa interpretação é ainda suportada pela análise do espectro DEPT-135 (Figura ), confirmando os sinais atribuídos às duplas ligações de aromáticos e insaturações devido à inversão do sinal apresentado no espectro. Além disso, a presença de duplas carbono-carbono terminais foi confirmada devido à presença de sinais negativos no espectro. Ainda em relação a esta amostra, existem dois sinais de hidrogênio característicos de éter em 3,85 e 3,86 ppm (Figura ) acompanhados de sinais de carbono em 55,93 e 56,08 ppm (Figura ) gerados pela presença do metileugenol. Devido à natureza complexa da amostra, outros sinais presentes nos espectros de RMN não puderam ser identificados. No entanto, os resultados dos espectros discutidos acima estariam coerentes com as moléculas identificadas por CG-EM.

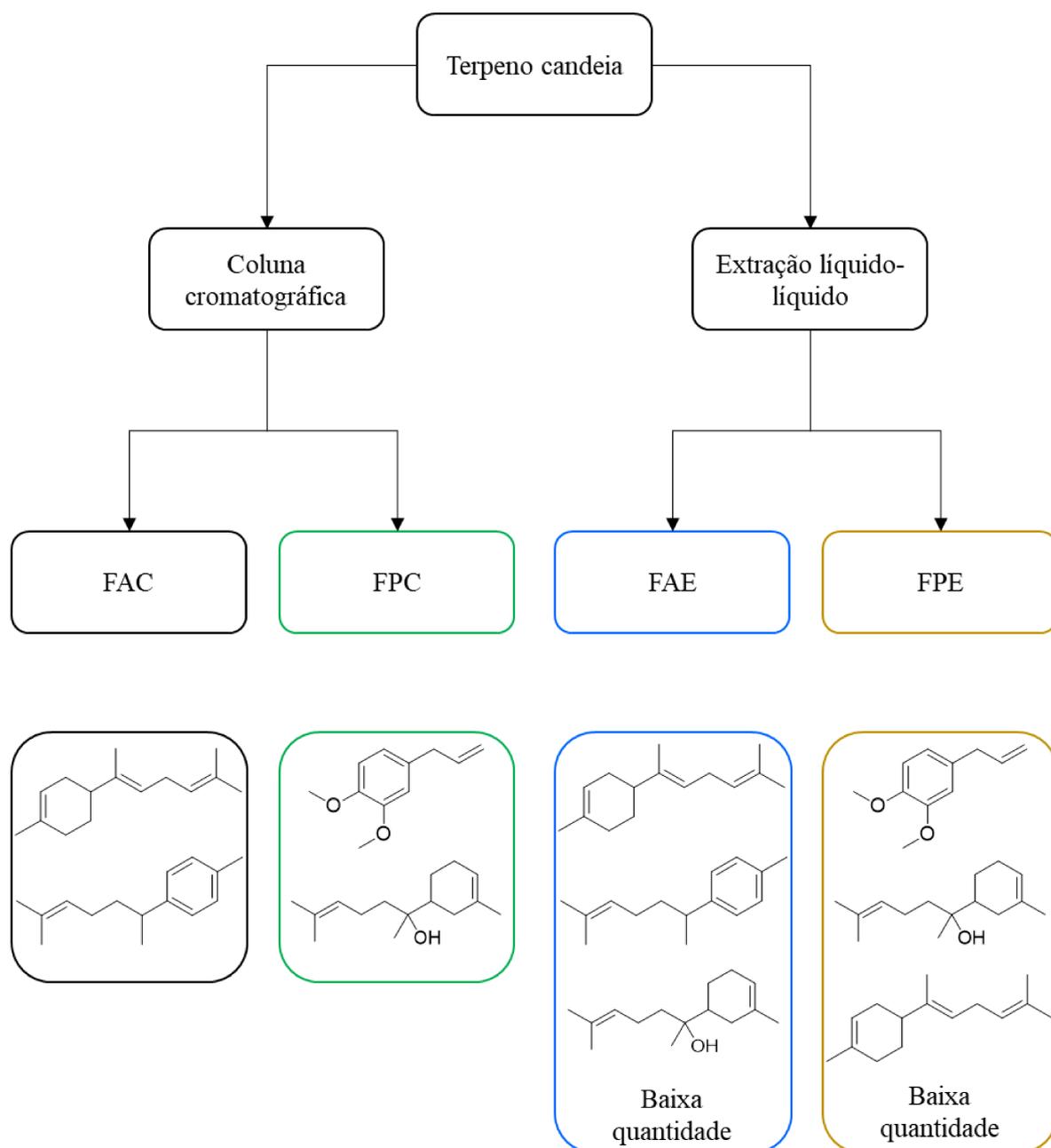
Pela análise de FTIR da amostra terpeno candeia (Figura 7), foi possível confirmar as informações constatadas anteriormente baseado na presença de uma banda larga entre 3600-3300  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a presença de grupos hidroxila na mistura, uma banda em 2919 e outra em 2854  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento de ligação C-H de alquenos e alcanos, respectivamente. Há também a presença de duas bandas centradas em 1661 e 1642  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento da ligação dupla C-C e 1572  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 7.** Espectro na região do infravermelho terpeno candeia

Após confirmar a presença de uma grande quantidade de moléculas distintas no resíduo terpeno candeia, foi realizada a tentativa de fracionamento do mesmo para simplificar a matriz em função da polaridade dos compostos presentes. Com fracionamento por coluna cromatográfica, foram coletadas duas frações diferentes do resíduo, a fração apolar da coluna (FAC) contendo os compostos eluídos com menor polaridade (0, 5 e 10% v/v de acetato de etila) e a fração polar da coluna (FPC) contendo os compostos eluídos com maior polaridade (15 e 20% v/v de acetato de etila). Vale destacar que na última, apenas dois compostos foram eluídos, o  $\alpha$ -bisabolol e o metileugenol, de acordo com a análise de CG-EM.

Diversas tentativas foram realizadas com o intuito de separar os compostos presentes na fração apolar, todavia por se tratar de uma mistura de terpenos, não foi possível isolar os compostos por cromatografia em coluna para posterior identificação pela análise de RMN. A constatação por RMN e CG-EM de que todas as moléculas presentes nessa fração eram sesquiterpenos, optou-se por manter uma única fração dos compostos eluídos até 10% v/v de acetato de etila.



**Figura 8.** Esquema do fracionamento do terpeno candeia

Ao compararmos com o fracionamento dos compostos por extração líquido-líquido, observa-se uma separação muito semelhante à extração feita por cromatografia em coluna. Na fração apolar da extração líquido-líquido (FAE), composta pelas moléculas mais solúveis em hexano, nota-se a presença de todas as olefinas também presentes na fração polar da separação por coluna (FAC), porém observou-se também a presença de bisabolol nessa fração. Já na fração polar da extração (FPE), há uma pequena mistura das olefinas não presentes na fração polar por coluna

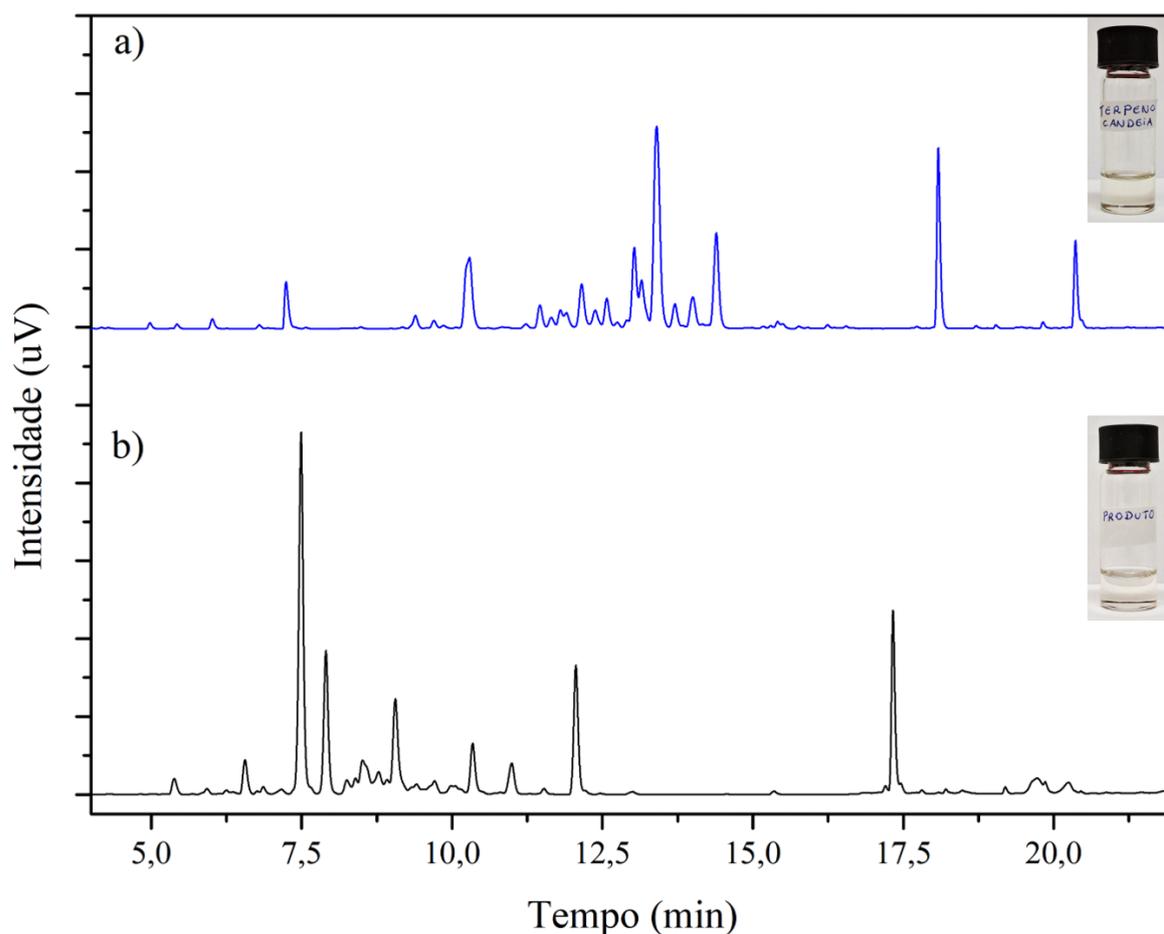
(FPC). Nesta fração, o metileugenol continua a ser o composto majoritário, mas há uma redução na quantidade de bisabolol na mistura, e a presença de uma baixa quantidade dos compostos apolares nessa fração (10%) em comparação com a FAC.

Nas condições realizadas neste trabalho, podemos utilizar o máximo de 4 gramas de amostra para iniciar o fracionamento por coluna, o que pode ser um fator limitante pensando em um futuro escalonamento. No fracionamento por extração líquido-líquido, o maior fracionamento realizado utilizou uma quantidade de 25 mL (~25 g) do terpeno candeia, ou seja, a capacidade de fracionamento por extração é bem maior e utiliza menos solvente do que a separação por coluna cromatográfica.

## 4.2 Hidrogenação do terpeno candeia

Devido à natureza da composição química da mistura, na qual (Figura 6), optou-se primeiramente por investir na reação de hidrogenação seletiva, de modo a diminuir a complexidade da amostra para futuras funcionalizações. Para esse procedimento, o catalisador escolhido foi o catalisador de paládio em carvão (Pd/C) comercial devido à sua alta disponibilidade no mercado e capacidades de hidrogenação já conhecidas do paládio na literatura (BHOGESWARARAO; SRINIVAS, 2015; BLASER *et al.*, 2001). Também visando desenvolver um processo viável economicamente, utilizamos somente o resíduo, sem adição de solvente, seguindo o quinto princípio da química verde (ANASTAS; EGHBALI, 2010).

As reações preliminares foram conduzidas por 20 h a 50 atm de H<sub>2</sub> a 150 °C, as alíquotas finais foram avaliadas no aspecto visual e analisadas por CG. O perfil cromatográfico da amostra retirada ao final da reação indica que os compostos presentes no terpeno candeia (Figura 9a) foram completamente hidrogenados. A amostra final mostra a formação de 7 compostos principais após a reação de hidrogenação (Figura 9b). Observou-se também a mudança na coloração da mistura de um amarelo claro para um líquido incolor, indicando a diminuição de insaturações nos compostos presentes na mistura.

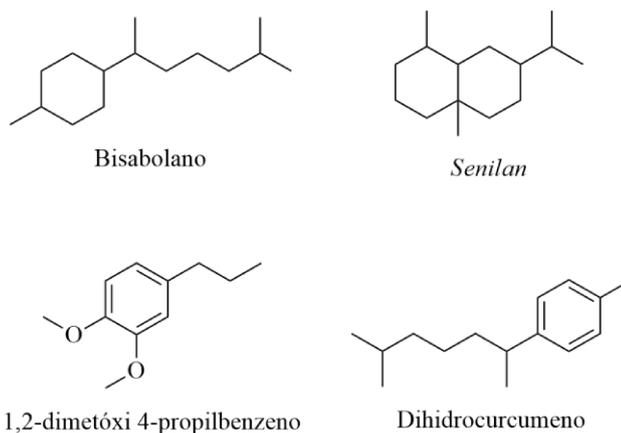


**Figura 9.** Cromatogramas das amostras terpeno candeia (a) e mistura pós-hidrogenação (b). Condições da hidrogenação: Terpeno candeia (2 mL), Pd/C (25 mg), 150 °C, 50 atm H<sub>2</sub>, 20 h, 650 rpm.

Com o objetivo de identificar os compostos gerados após a reação de hidrogenação, a amostra foi submetida a fracionamento por cromatografia em coluna de sílica. Mesmo tratando-se de uma mistura complexa, tal como demonstrado pelo cromatograma acima, os compostos com tempo de retenção de 12,0 e 17,3 minutos foram isolados, caracterizados e foram identificados como 1-(1,5-dimetilhexano) 4-metilbenzeno (Prod. **1**), com sua origem provável da hidrogenação do  $\alpha$ -curcumeno (Figura 6) e 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno (Prod. **2**) proveniente do metileugenol (Figura 6) respectivamente (Figura -Figura ). O produto **2** não é o único, mas é o principal responsável pelo odor amadeirado do produto. O restante dos compostos, com tempos de retenção entre 7,0 e 11,25 minutos, foram analisados por CG-EM e RMN como uma mistura, pois sua separação não foi possível, sendo constatado que esses são hidrocarbonetos saturados e sem a presença de nenhum grupo funcional em sua estrutura (Figura -Figura ).

**Tabela 2.** Produtos identificados por CG-EM

Molécula identificada	Fórmula molecular	Íon molecular	Similaridade (%)
Não identificado	-	208	-
Bisabolano	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210	93
Bisabolano	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210	92
<i>Selinan</i>	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	208	96
Não identificado	-	208	-
Dihidrocurcumeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	206	90
1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	180	97

**Figura 10.** Moléculas identificadas presentes no produto da hidrogenação

Com o objetivo de controlar a formação dos produtos hidrogenados, foram otimizadas a influência de alguns parâmetros da reação como temperatura, pressão de hidrogênio e quantidade de catalisador. Os produtos foram categorizados em hidrocarbonetos de cadeia carbônica C<sub>15</sub> (GP 1), grupo de hidrocarbonetos aromáticos (GP 2), compostos hidrogenados oxigenados (GP 3) compostos pelos produtos de hidrogenação do metil eugenol e do bisabolol. Há também um quarto grupo de produtos chamados de intermediários, os quais são convertidos em reações com condições mais bruscas e não foi possível fazer a identificação desses produtos por nenhuma técnica.

Foram realizadas reações nas temperaturas de 150, 100, 75 e 50 °C. As conversões para as temperaturas de 150, 100 °C foram completas, não sendo possível detectar mais os compostos

presentes na mistura inicial. Ao analisar a seletividade para estas duas reações, resultados similares foram obtidos. Os mesmos grupos GP1, GP2 e GP3 foram identificados de compostos presentes, porém, há uma diferença na proporção entre o GP1 e os produtos intermediários. Essa diferença pode ser atribuída por uma redução na conversão dos intermediários para o GP1 ao diminuir a temperatura de 150 °C para 100 °C. Entretanto, quando a reação é realizada a 75 °C, a conversão também é praticamente completa (98%), mas a presença dos intermediários é muito mais elevada comparada à reação a 150 °C. Ao reduzir a temperatura para 50 °C, apenas 42% de conversão do substrato foi obtido

No estudo do efeito da massa de catalisador, observa-se que a sua diminuição contribui com a maior formação de hidrocarbonetos aromáticos (GP2), confirmando a necessidade de maior quantidade de catalisador (25 mg) para promover maior seletividade para os hidrocarbonetos C15 (GP1).

**Tabela 3.** Estudo da variação na temperatura e massa de catalisador <sup>a</sup>

Experimento	Temperatura (°C)	Massa cat. (mg)	Conv. (%)	Sel. GP 1 (%)	Sel. GP 2 (%)	Sel. GP 3 (%)	Intermed. (%)
1	150	25	95	72	11	13	4
2	100	25	94	57	11	15	17
3	75	25	98	41	10	20	29
4	50	25	42	0	0	47	53
5	150	12,5	95	26	38	16	20
6 <sup>b</sup>	150	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Condições: 2 mL terpeno candeia, Pd/C, 20 atm H<sub>2</sub>, 20 h, 650 rpm. <sup>b</sup> Sem catalisador

Ao analisar o odor das misturas finais, pode inferir-se que em altas conversões o intenso odor amadeirado evolui para notas mais agradáveis, conferindo uma sensação mais equilibrada. Assim, reações realizadas em temperaturas mais elevadas tornam o produto final com uma característica mais agradável nesse critério. Em altas conversões, o odor é mais suave, embora o cheiro do resíduo ainda persista como nota de fundo com característica amadeirada, devido à presença do produto **2** (1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno) presente na fração de compostos

oxigenados hidrogenados (GP3). O GP1 e o GP2 não apresentam nenhum odor característico, então quanto maior a conversão do substrato e dos intermediários para esses grupos, mais agradável o cheiro apresentado.

Avaliou-se a utilização de 25 e 12,5 mg de catalisador também na temperatura de 150 °C, apresentado na Tabela 3, experimentos 1 e 5. Ao diminuir a quantidade de catalisador, a conversão do substrato manteve-se elevada (95%), porém a proporção entre os produtos se altera e a seletividade para produtos intermediários sobe para 20% devido a uma menor velocidade de reação pela diminuição da quantidade de catalisador. Os resultados mostram que a melhor temperatura de reação e massa de catalisador são 100 °C e 25 mg, respectivamente.

Adicionalmente, observou-se que a diminuição da pressão de hidrogênio não influencia na conversão do substrato (Tabela 3). O consumo de hidrogênio foi monitorado ao longo dos experimentos, e notou-se que em todas as reações o consumo foi de 5 atm, como pode ser observado na Tabela 4, por não existir mais moléculas com duplas ligações possíveis de serem hidrogenadas nesse sistema.

**Tabela 4.** Estudo da variação da pressão no sistema <sup>a</sup>

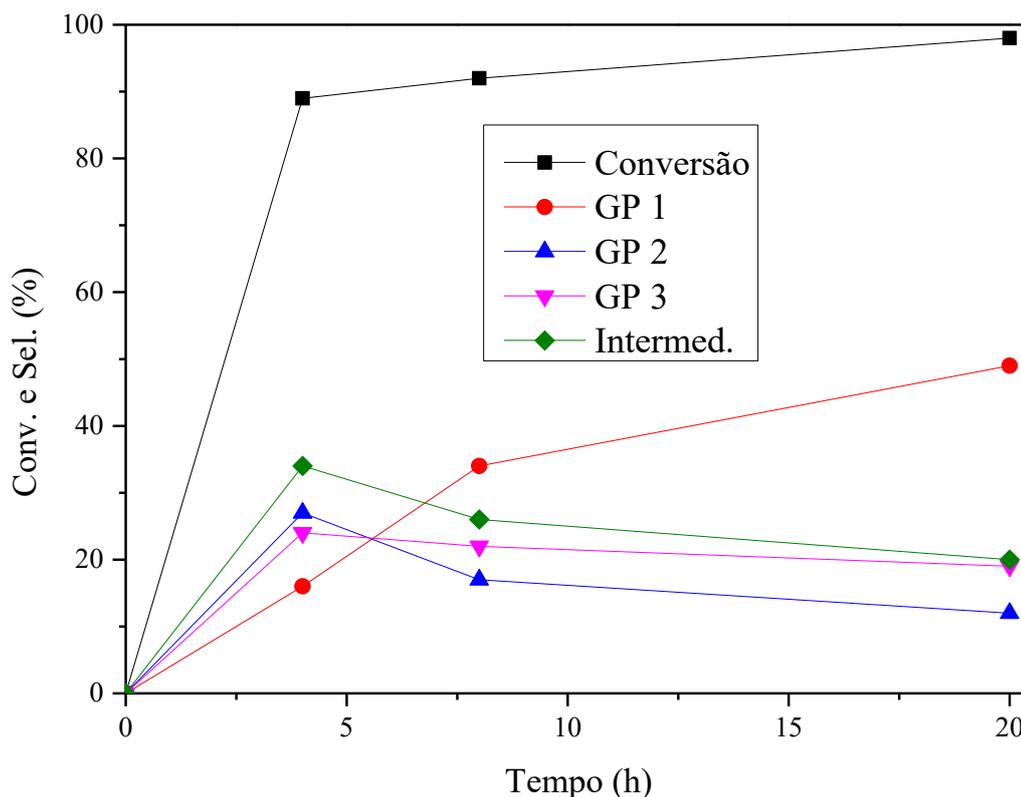
Experimento	Pressão H <sub>2</sub> (atm)	Conv. (%)	Sel. GP 1 (%)	Sel. GP 2 (%)	Sel. GP 3 (%)	Intermed. (%)
1	20	94	57	11	15	17
2	10	98	49	12	19	20
3	5	97	40	15	15	30

<sup>a</sup> Condições: 2 mL terpeno candeia, 100 °C, Pd/C (25 mg), H<sub>2</sub>, 20 h, 650 rpm.

Para pressões de 20 e 10 atm, não há alteração significativa nas conversões e seletividades para GP1, GP2, GP3 e intermediários. Entretanto, a reação conduzida a 5 atm de H<sub>2</sub> gera uma menor quantidade de produtos GP 1, demonstrando que nesta pressão não ocorre a conversão total dos intermediários para GP1

Em seguida, foram conduzidos experimentos em diferentes intervalos de tempo para melhor compreender o avanço da reação nas condições otimizadas. Experimentos de quatro, oito e vinte

horas foram realizados para a avaliação da conversão e a seletividade ao longo do tempo de reação. Avaliando os diferentes tempos de reação é possível perceber que com quatro horas de reação, a conversão do substrato é elevada (89%), sendo necessário maior tempo de reação para a conversão total.



**Figura 11.** Cinética da reação de hidrogenação do resíduo terpeno candeia. Condições: Terpeno candeia (2 mL), Pd/C (25 mg), H<sub>2</sub> (10 atm), 100 °C, 650 rpm.

Observando a cinética da reação de hidrogenação na Figura 11, observa-se que mesmo em elevada conversão do substrato em 4 horas de reação, o sistema ainda não atingiu o equilíbrio. Vale destacar que em 8 horas de reação, uma maior conversão desses mesmos compostos pode ser observada, porém com uma seletividade de 25%. Ao avaliar a seletividade da fração GP 2 ao longo do tempo, pode-se perceber que a mesma é convertida após 4 h de reação (sel. 27%) até 20 horas (sel. 12%). Esse comportamento pode indicar uma conversão muito lenta do dihidrocurcumeno para o respectivo alceno completamente saturado. Sugere-se realizar essa

classe de reação com o terpeno de candeia em temperaturas mais elevadas ou tempos de reações maiores, para favorecer a produção apenas de alcanos, para serem aplicados, por exemplo, no setor de biocombustíveis.

Para cada uma das reações com variação de tempo, o produto final foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho visando observar a mudança dos grupos funcionais em acordo com a conversão alcançada (Figura 12). As bandas em 1661 e 1642  $\text{cm}^{-1}$  presentes no espectro da análise do terpeno candeia não são observadas no produto final, após a reação de hidrogenação indicando a hidrogenação das duplas ligações presentes no substrato inicial. Observa-se que nos espectros de infravermelho do produto final da reação de hidrogenação (Figura 12) a bandas em 2948 e 2870 apresentam formato alargado em relação ao espectro do substrato inicial (terpeno candeia), o que sugere que os compostos insaturados não estão mais presentes no produto final. Outra evidência da hidrogenação dos compostos é a ausência das bandas relacionadas à ligação dupla C-C na região entre 995 e 665  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de FTIR de 4, 8 e 20 horas que estavam presentes no terpeno candeia.

Entretanto, ao compararmos os espectros para os diferentes tempos de reação, não é possível fazer nenhuma distinção significativa entre os espectros. Isso diz que os intermediários gerados no processo não têm funções químicas diferentes dos outros grupos de produtos. Isso pode indicar que os intermediários são compostos já hidrogenados que se isomerizam para os compostos de GP1, principalmente em condições mais bruscas de reação. Outra banda que não está mais presente é em 2300  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento da ligação C-O de moléculas de  $\text{CO}_2$  dissolvido no terpeno candeia que deve ser liberado durante ou após a reação de hidrogenação.

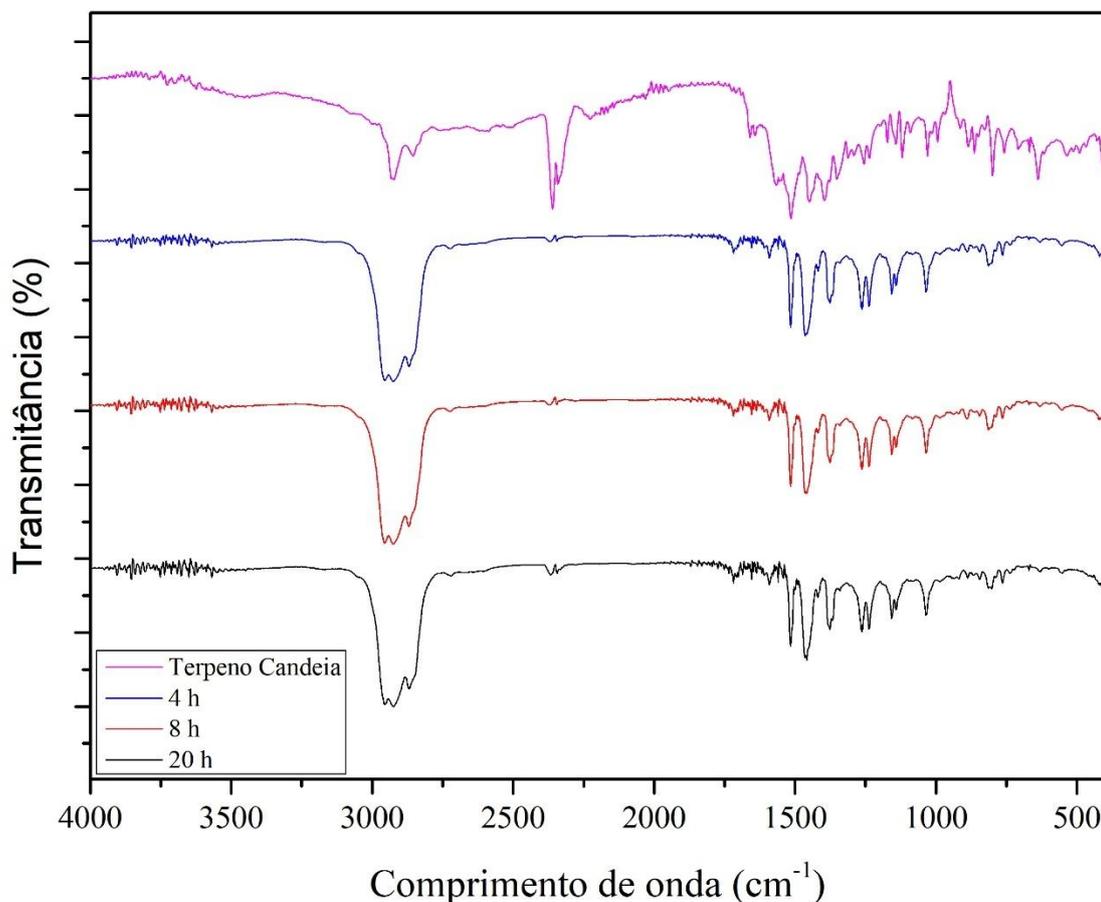


Figura 12. Espectros de infravermelho para os diferentes tempos de reação testados.

#### 4.3 Determinação de viabilidade celular (citotoxicidade)

Realizamos testes de viabilidade celular para avaliar a segurança do produto final, denominado *blend*, em aplicações que envolvam o contato humano. Esses testes compararam a qualidade do substrato inicial com os compostos finais na redução de possíveis efeitos citotóxicos. Caso o *blend* apresentasse menor risco de citotoxicidade, novos fracionamentos poderiam ser planejados para um melhor isolamento dos compostos e sua aplicação em diferentes tecnologias.

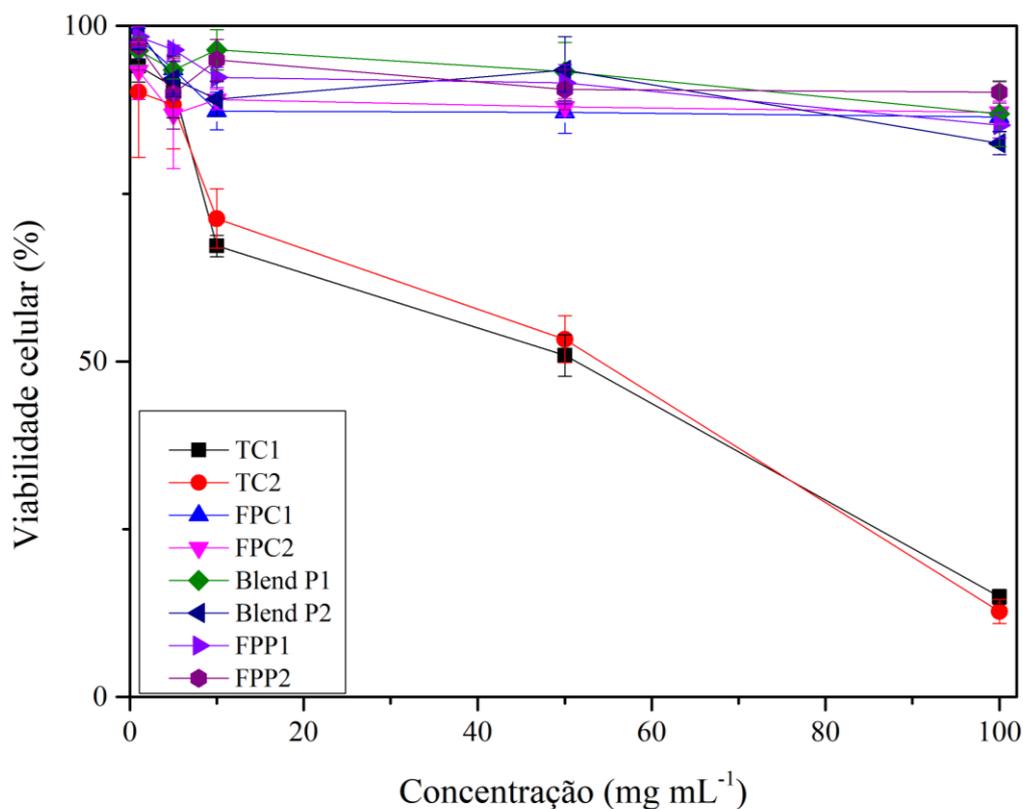
Foram então realizados os testes com o terpeno candeia (TC), para avaliar o resíduo com a presença dos sesquiterpenos identificados, e com a fração polar da coluna (FPC), para avaliar as características do resíduo sem os sesquiterpenos. Também foram avaliadas o *blend* do

produto de hidrogenação, composto pelo terpeno candeia completo hidrogenado, e a fração polar dos produtos (FPP), contendo os produtos de GP3.

A Tabela 5 mostra a concentração das amostras necessárias para atingir a concentração inibitória a 50% (IC<sub>50</sub>) e o Figura 13. Curvas de viabilidade celular em duplicata para as amostras testadas mostra as curvas de viabilidade celular para as duplicatas das amostras.

**Tabela 5.** Atividade citotóxica contra a linha de células

Amostra	Concentração IC <sub>50</sub> (mg mL <sup>-1</sup> ± DP)
TC	51,9 ± 1,4
FPC	>100
<i>Blend</i> produto	>100
FPP	>100



**Figura 13.** Curvas de viabilidade celular em duplicata para as amostras testadas

Os resultados obtidos nos testes mostram que o terpeno candeia apresenta citotoxicidade, quando utilizado em concentrações maiores do que  $51,9 \text{ mg mL}^{-1}$ , ou seja, acima dessa concentração mais de 50% das células torna-se inviável. Entretanto, a ausência de citotoxicidade foi observada nas concentrações avaliadas quando testada a fração polar da coluna (FPC). Esse resultado é interessante porque demonstra que os compostos presentes nesta fração seriam menos citotóxicos se tivessem contato com células de pele, o que é positivo para uma possível aplicação em produtos cosméticos. Isso também nos traz a informação de que a citotoxicidade do terpeno candeia está relacionada aos sesquiterpenos presentes na amostra e podemos avaliar como são as características do produto final.

Analisando os resultados das amostras hidrogenadas, os resultados mostram que a hidrogenação também contribui com uma menor toxicidade da mistura nas concentrações avaliadas. Pensando no desenvolvimento de produtos cosméticos que utilizem desses compostos na sua formulação,

a hidrogenação demonstrou ser um processo de transformação química que contribui com o nível de citotoxicidade.

O produto da reação testada não aumenta a concentração necessária para atingir o  $IC_{50}$  como altera o comportamento antes dessa concentração. Observando a curva de viabilidade celular, é possível perceber que o terpeno candeia pode inviabilizar cerca de 30% das células testadas em concentrações de  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  enquanto o *blend* do produto apresenta aproximadamente 10% de inviabilização celular. Esses resultados mostram então que realizar a reação de hidrogenação catalítica contribui com a formação de uma classe de compostos hidrogenados menos citotóxicos, o que pode viabilizar a utilização desse resíduo em produtos que tenham contato com células da pele.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível fazer o uso de um resíduo de extração do  $\alpha$ -bisabolol do óleo essencial da árvore de candeia para avaliação de possíveis aplicações para este resíduo que não possui destinação final. Devido à complexidade do resíduo, não foi possível separar as amostras da mistura, mas foi possível identificar a maioria das moléculas via CG-EM, mostrando a presença de sesquiterpenos não oxigenados, moléculas da biomassa como o metileugenol e a presença de um pouco de  $\alpha$ -bisabolol restante do processo de destilação.

A hidrogenação desse substrato mostrou-se uma alternativa promissora para a reutilização deste rejeito. Para reações que utilizavam aproximadamente 2 g da matéria-prima, não foi necessário a utilização de solvente, utilizou-se 10 atm de pressão de H<sub>2</sub> e 25 mg de Pd/C para obter conversões elevadas (98%). Esse processo de hidrogenação gera três grupos bem definidos de produtos. GP1 composto por hidrocarbonetos (sel. 57%), GP2 composto por hidrocarbonetos aromáticos (sel. 11%) e GP3 composto por compostos oxigenados (sel. 15%). A extensão do tempo de reação pode talvez gerar um aumento na seletividade para GP1, como demonstrado na cinética e esses grupo de produtos podem talvez ser utilizados como combustíveis, porém seriam necessários mais estudos. Esses produtos também podem ser utilizados para outras aplicações, caso necessário, por amenizarem o cheiro forte original do resíduo, o que o torna mais agradável, assim podendo ser considerada a adição do mesmo em produtos da indústria de fragrâncias e flavorizantes.

Visando esse tipo de aplicação, os produtos obtidos e o resíduo puro foram fracionados para comparação em relação a citotoxicidade antes e depois da reação. Inicialmente, o terpeno candeia apresenta IC<sub>50</sub> quando em concentrações de 51,9 mg mL<sup>-1</sup>; no entanto, essa característica não é observada nas amostras hidrogenadas. Foi possível perceber também que a citotoxicidade está relacionada com a fração apolar do resíduo, pois os testes com a fração polar não demonstraram citotoxicidade nas concentrações testadas.

As reações de hidrogenação catalítica apresentam então potencial na transformação de resíduos advindos do setor produtivo de óleos essenciais, contribuindo tanto na análise sensorial melhorada como na citotoxicidade, o que demonstra ser uma ferramenta importante a ser aplicada nesse ciclo produtivo. Diante dos resultados obtidos também surge a expectativa de

utilizar esta fonte de matéria-prima na obtenção de hidrocarbonetos na faixa de biocombustíveis ou aditivos para esta aplicação. A estrutura química dos produtos finais apresenta potencial para contribuir com as características físico-químicas dos biocombustíveis, como poder calorífico e ponto de congelamento favorável se utilizados como aditivos em biocombustíveis de aviação (SAF). Esta aplicação não foi explorada neste trabalho, porém abre expectativas em futuros trabalhos.

## REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS E MEIO AMBIENTE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. 2024. Disponível em: <https://www.abrema.org.br/panorama/>.
- BHOGESWARARAO, S.; SRINIVAS, D. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 327, p. 65–77, 2015.
- BLASER, H.-U. *et al.* Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis. **Catalysis with Supported Palladium Metal at the Turn of the 21st Century**, v. 173, n. 1, p. 3–18, 2001.
- BRASIL. **Lei Nº 12305, de 02 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2010. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm). Acesso em: 18 fev. 2025.
- CHAROIMEK, N. *et al.* Pharmaceutical Potential Evaluation of Damask Rose By-Products from Volatile Oil Extraction. **Plants**, v. 13, n. 12, 2024.
- DE MELO, T. A. C. *et al.* Circular Economy Public Policies: A Systematic Literature Review. **International Conference on Industry Sciences and Computer Science Innovation**, v. 204, p. 652–662, 2022.
- DI VITO, M. *et al.* Monarda citriodora hydrolate vs essential oil comparison in several anti-microbial applications. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 206–212, 2019.
- DRINIĆ, Z. *et al.* Hydro-distillation and microwave-assisted distillation of Sideritis raeseri: Comparison of the composition of the essential oil, hydrolat and residual water extract. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 24, p. 100538, 2021.
- ELGUEA-CULEBRAS, G. O. de; BRAVO, E. M.; SÁNCHEZ-VIOQUE, R. Potential sources and methodologies for the recovery of phenolic compounds from distillation residues of Mediterranean aromatic plants. An approach to the valuation of by-products of the essential oil market – A review. **Industrial Crops and Products**, v. 175, p. 114261, 2022.
- EUROPEAN COMMISSION: DIRECTORATE-GENERAL FOR COMMUNICATION. **Circular economy action plan – For a cleaner and more competitive Europe**. [S. l.]: Publications Office of the European Union, 2020.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2020. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FBS>. Acesso em: 18 jan. 2025.

GEISSDOERFER, M. *et al.* The Circular Economy – A new sustainability paradigm? **Journal of Cleaner Production**, v. 143, n. 143, p. 757–768, 2017.

JENA, S.; SINGH, R. Agricultural crop waste materials - A potential reservoir of molecules. **Environmental Research**, p. 112284, 2021.

KATEKAR, V. P.; RAO, A. B.; SARDEHPANDE, V. R. A hydrodistillation-based essential oils extraction: A quest for the most effective and cleaner technology. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 36, p. 101270, 2023.

KIRCHHERR, J. *et al.* Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources Conservation and Recycling**, v. 127, p. 221–232, 2017.

LAPUERTA, M. *et al.* Heterogeneous Catalytic Conversion of Terpenes into Biofuels: An Open Pathway to Sustainable Fuels. **Energies**, v. 16, n. 6, 2023.

LONGHI, P. R. *et al.* ESTUDO DE CASO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA MADEIRA DE CANDEIA NO SUL DE MINAS GERAIS. **FLORESTA**; v. 39, n. 3 (2009) DOI-10.5380/rf.v39i3.15355, 2009. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/15355/10314>.

MACHADO, C. A. *et al.* Steam Distillation for Essential Oil Extraction: An Evaluation of Technological Advances Based on an Analysis of Patent Documents. **Sustainability**, v. 14, n. 12, 2022.

MORI, C. L. S. de O.; BRITO, J. O. **Análise das características da madeira e do óleo essencial de Candeia - Eremanthus erythropappus (DC.) Macleish, da região de Aiuruoca, MG.** 2008. Master's Thesis - Universidade de São Paulo, 2008.

MOSMANN, T. R. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, v. 65, p. 55–63, 1983.

OBSERVATORY OF ECONOMIC COMPLEXITY. **Essencial Oils.**, 2023. Disponível em: <https://oec.world/en/profile/hs/essential-oils>. Acesso em: 18 jan. 2025.

PARLAMENTO EUROPEU. **Economia circular: definição, importância e benefícios.** 2023. Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/topics/pt/article/20151201STO05603/economia-circular-definicao-importancia-e-beneficios>. Acesso em: 19 fev. 2025.

POLITEO, O. *et al.* Conventional vs. Microwave-Assisted Hydrodistillation: Influence on the Chemistry of Sea Fennel Essential Oil and Its By-Products. **Plants**, v. 12, n. 7, 2023.

SILVÉRIO, M. S. *et al.* Chemical Composition and Biological Activities of Essential Oils of *Eremanthus erythropappus* (DC) McLeish (Asteraceae). **Molecules**, v. 18, n. 8, p. 9785–9796, 2013.

SWIFT, K. A. D. Catalytic Transformations of the Major Terpene Feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1, p. 143–155, 2004.

TAVARES, C. S. *et al.* Hydrolates: a review on their volatiles composition, biological properties and potential uses. **Phytochemistry Reviews**, v. 21, n. 5, p. 1661–1737, 2022.

TEIXEIRA, J. G. *et al.* Eficiência do óleo de neem e dos resíduos de candeia sobre a inibição do desenvolvimento de fundos xilófagos. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 106, p. 417–426, 2015.

WANG, N. *et al.* Hydrodeoxygenation of Oxygen-Containing Aromatic Plastic Wastes into Cycloalkanes and Aromatics. **ChemPlusChem**, 2024.

YOUSEFI, M. *et al.* Supercritical fluid extraction of essential oils. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 182–193, 2019.

## APÊNDICE A – DADOS ESPECTROSCÓPICOS

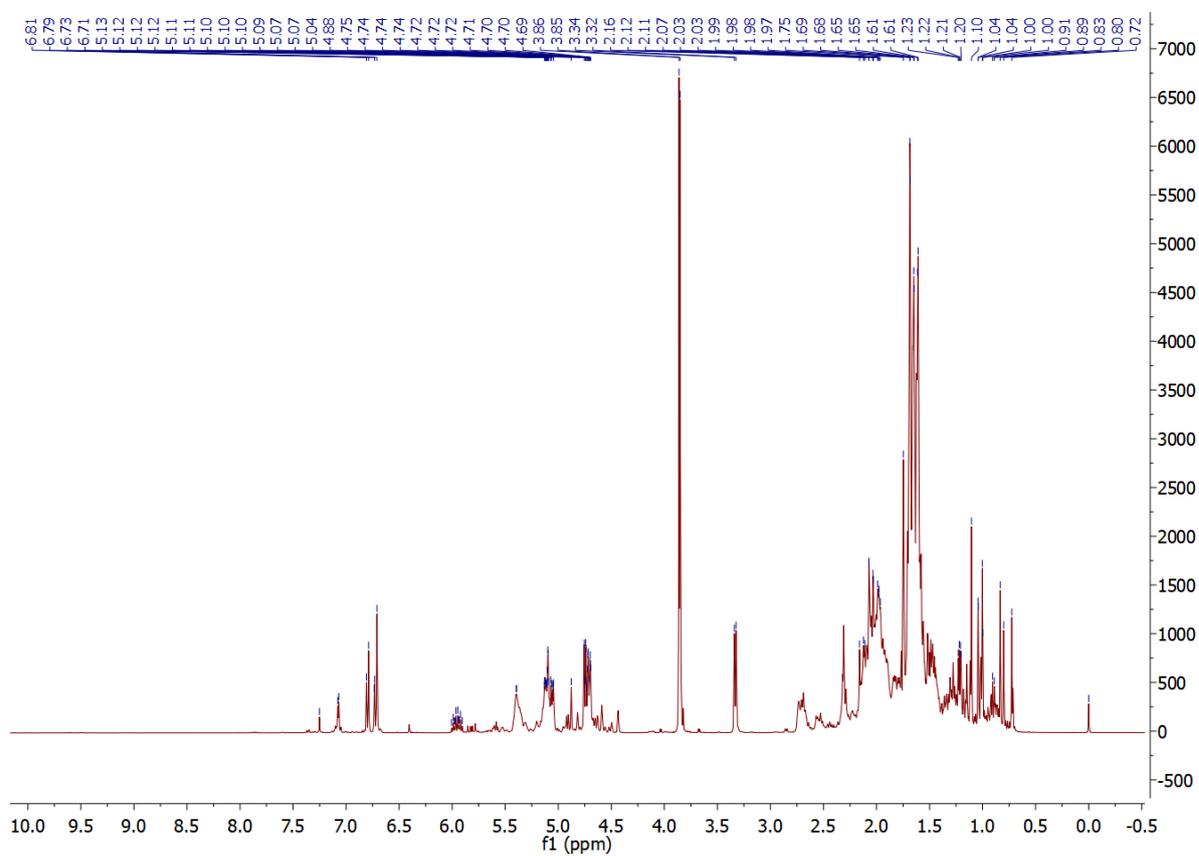


Figura A1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do terpeno candeia (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

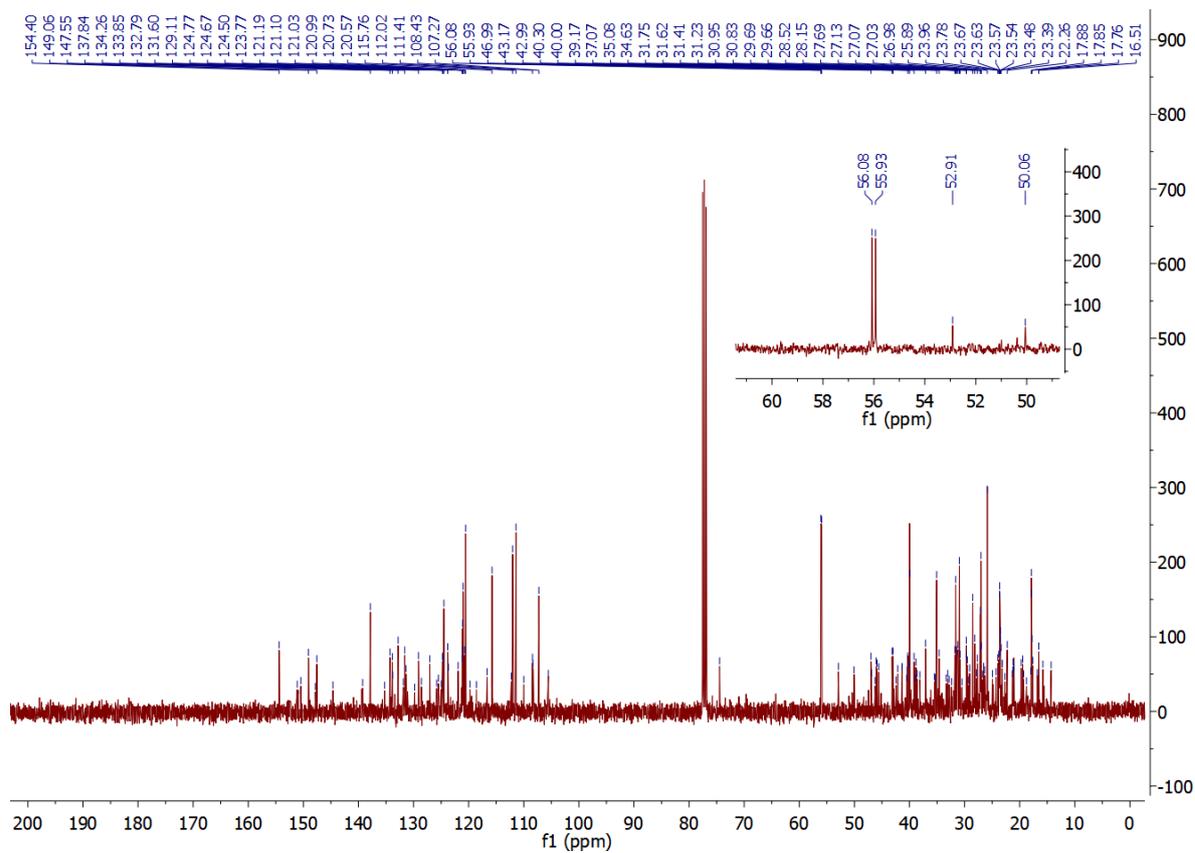
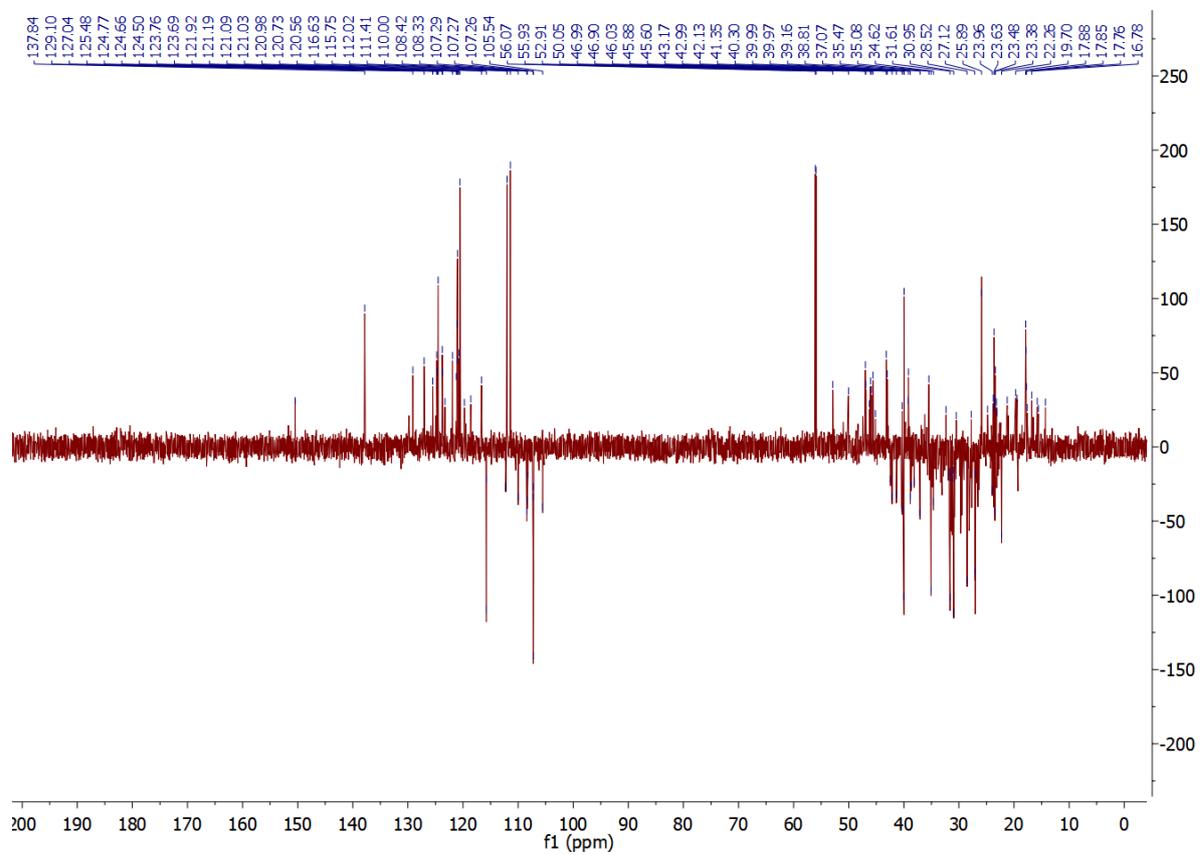
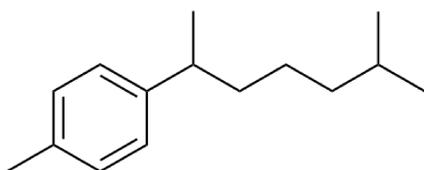


Figura A2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do terpeno candeia (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**Figura A3.** Espectro de RMN do DEPT-135 do terpeno candeia ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)





1-(1,5-dimetilhexano) 4-metilbenzeno

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.11 – 7.04 (m, 4H), 2.63 (h,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.56 – 1.43 (m, 4H), 1.21 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 0.82 (dd,  $J = 6.6, 3.0$  Hz, 8H).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  145.20, 135.30, 129.16, 127.04, 77.54, 77.23, 76.91, 39.70, 39.28, 38.93, 28.07, 25.70, 22.91, 22.80, 22.63, 21.21.

CG-EM (70 eV, EI): m/z (%): 205 (1), 204 (7), 193 (2), 165 (2), 151 (1), 137 (1), 124 (1), 119 (100), 109 (6), 105 (11), 91 (12), 81 (7), 77 (4), 69 (6), 55 (10)

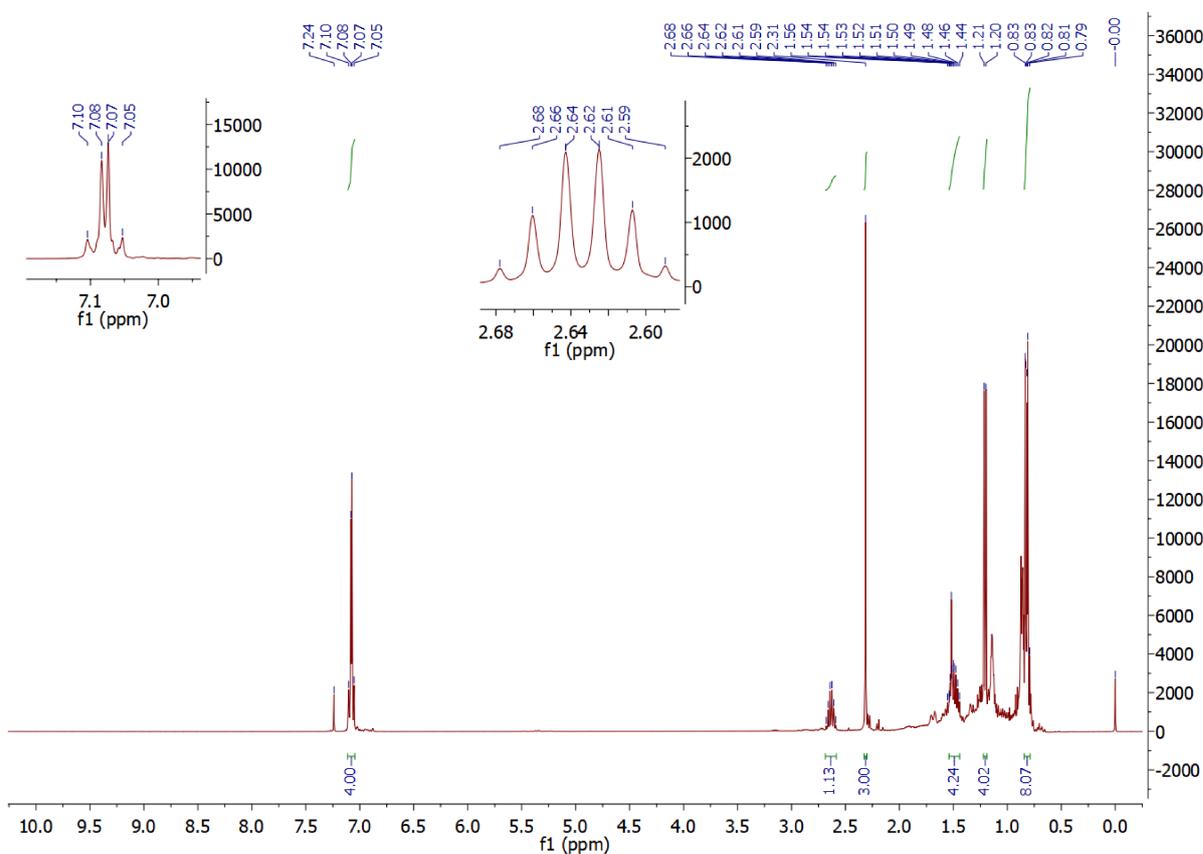
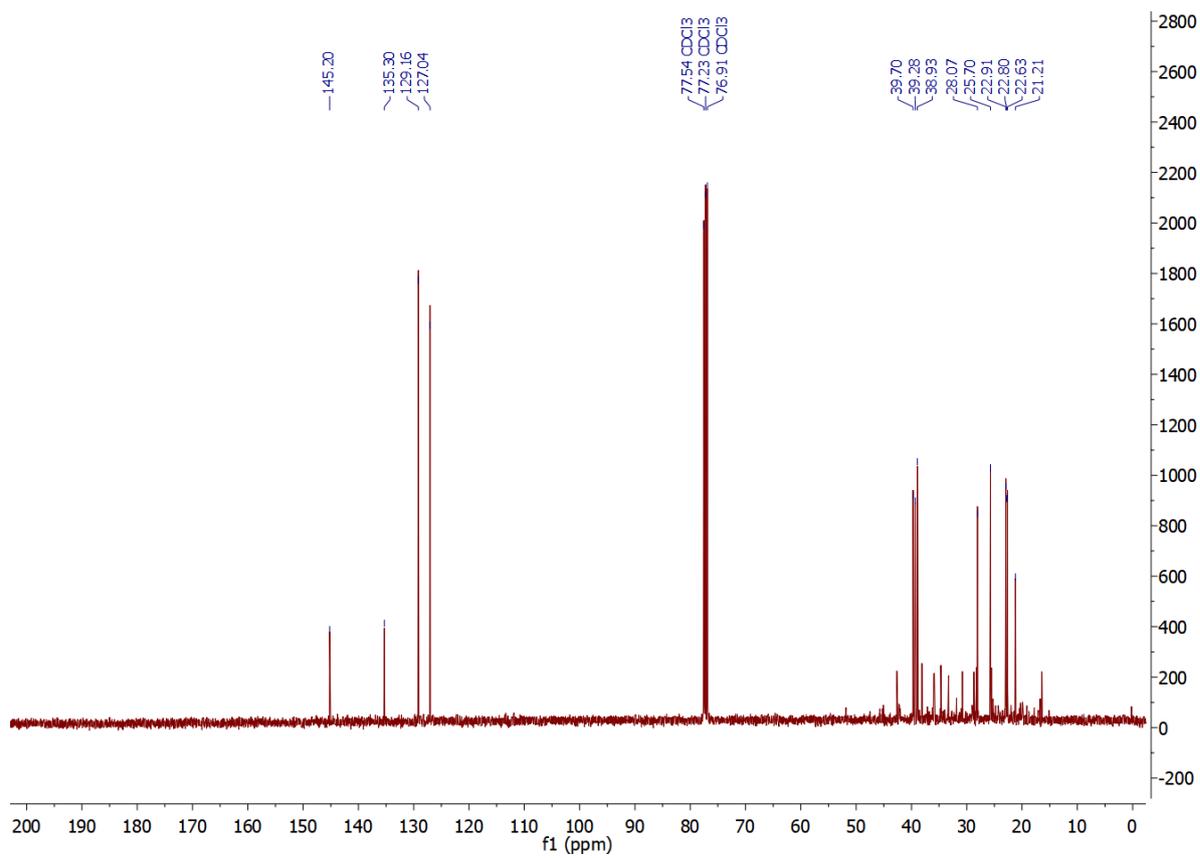


Figura A4. RMN de  $^1\text{H}$  do 1-(1,5-dimetil hexano) 4-metilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)



**Figura A5.** RMN de  $^{13}\text{C}$  do 1-(1,5-dimetilhexano) 4-metilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)

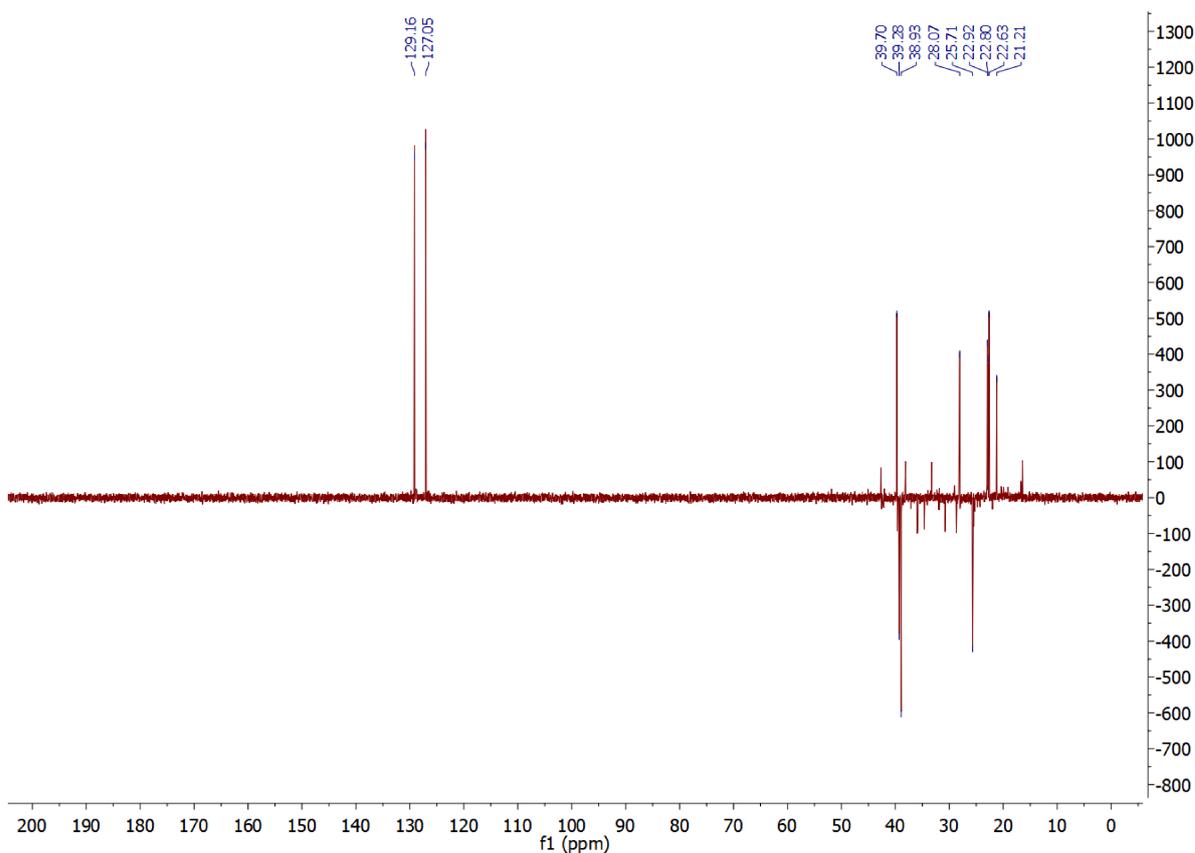
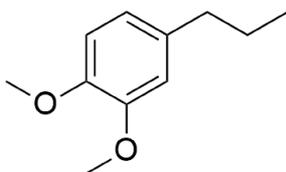


Figura A6. RMN DEPT-135 do 1-(1,5-dimetilhexano) 4-metilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)



1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  6.79 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 6.74 – 6.69 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 2.53 (t, 2H), 1.70 – 1.55 (m, 3H), 0.94 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  148.92, 147.22, 135.59, 120.39, 112.01, 111.34, 77.55, 77.23, 76.91, 56.13, 55.99, 37.87, 24.97, 14.03.

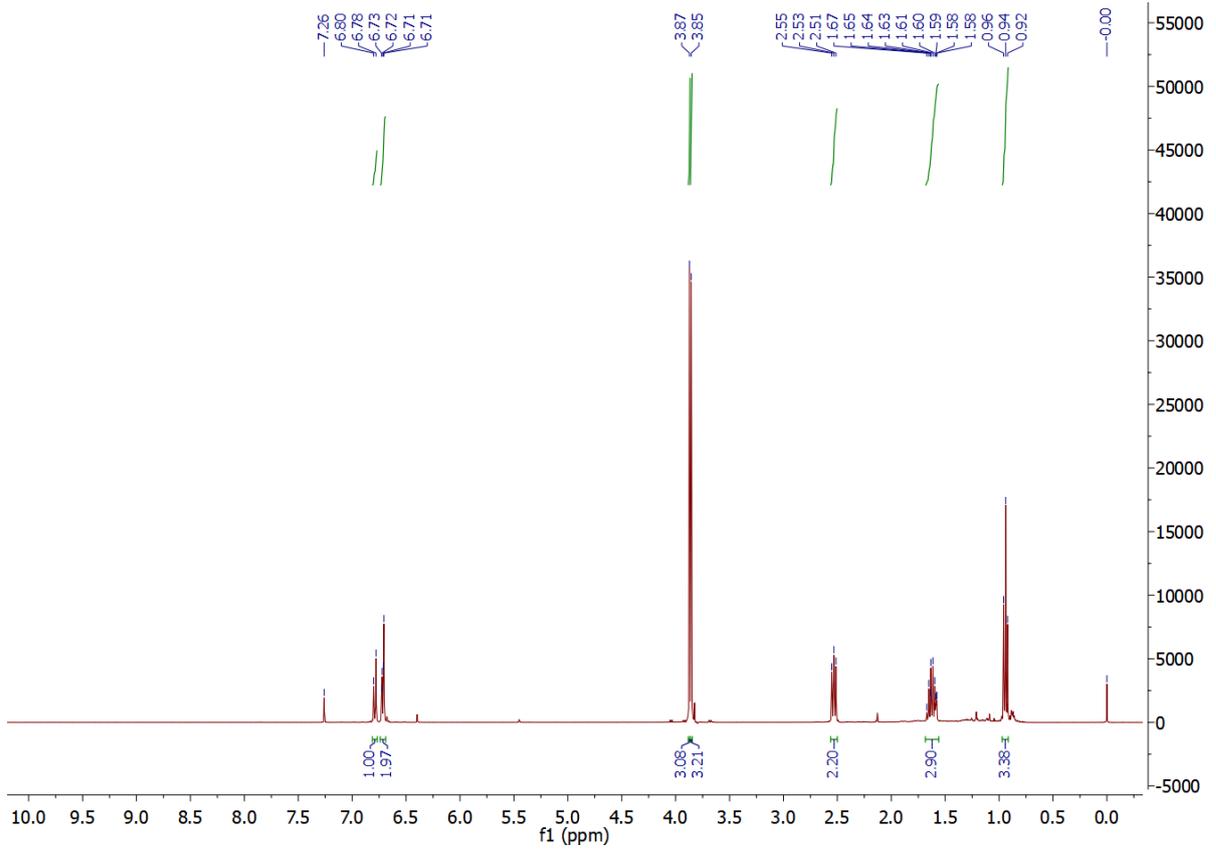
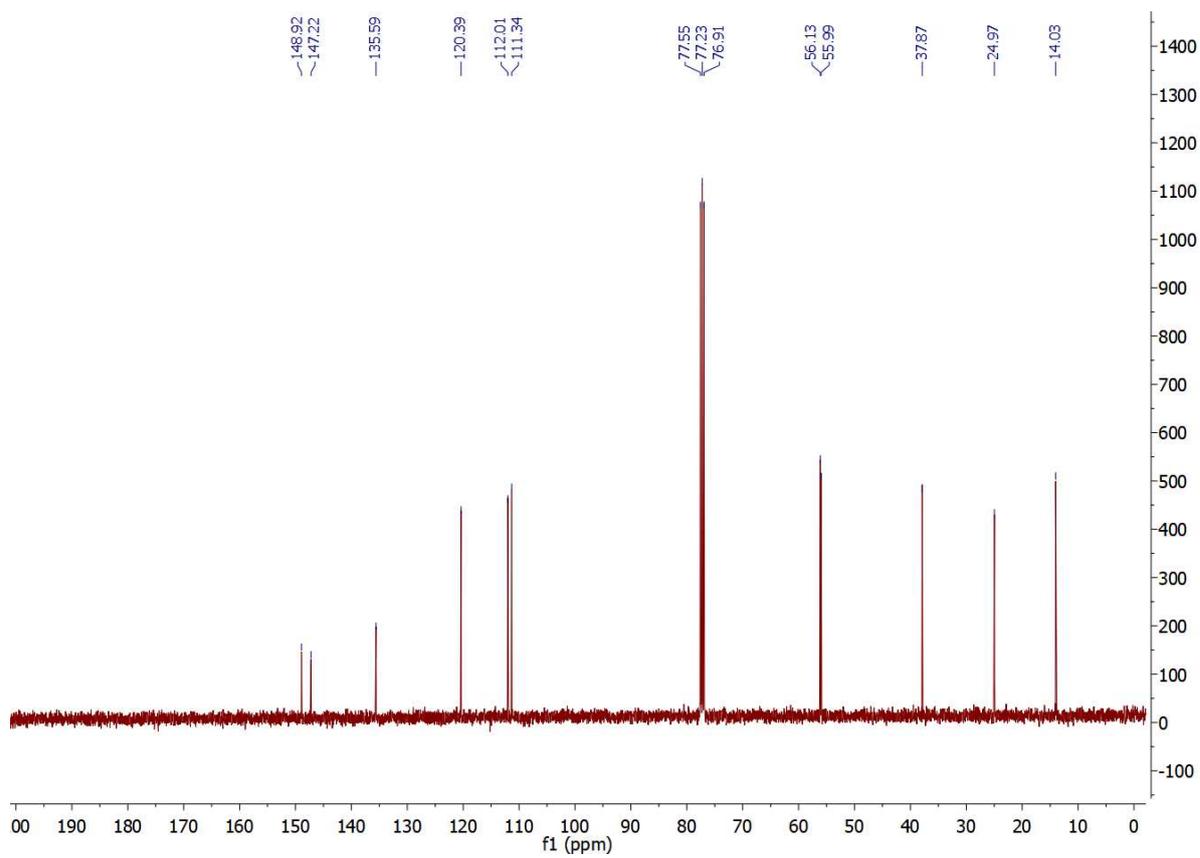
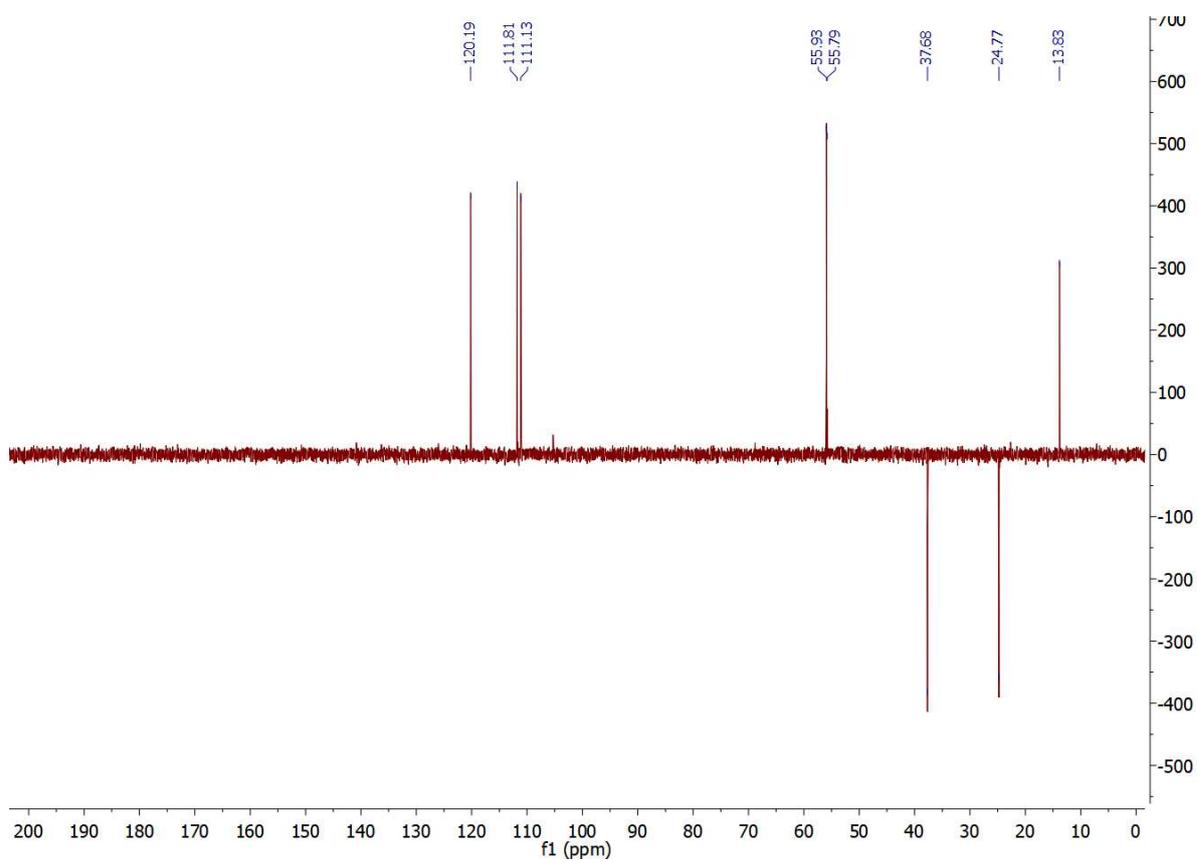


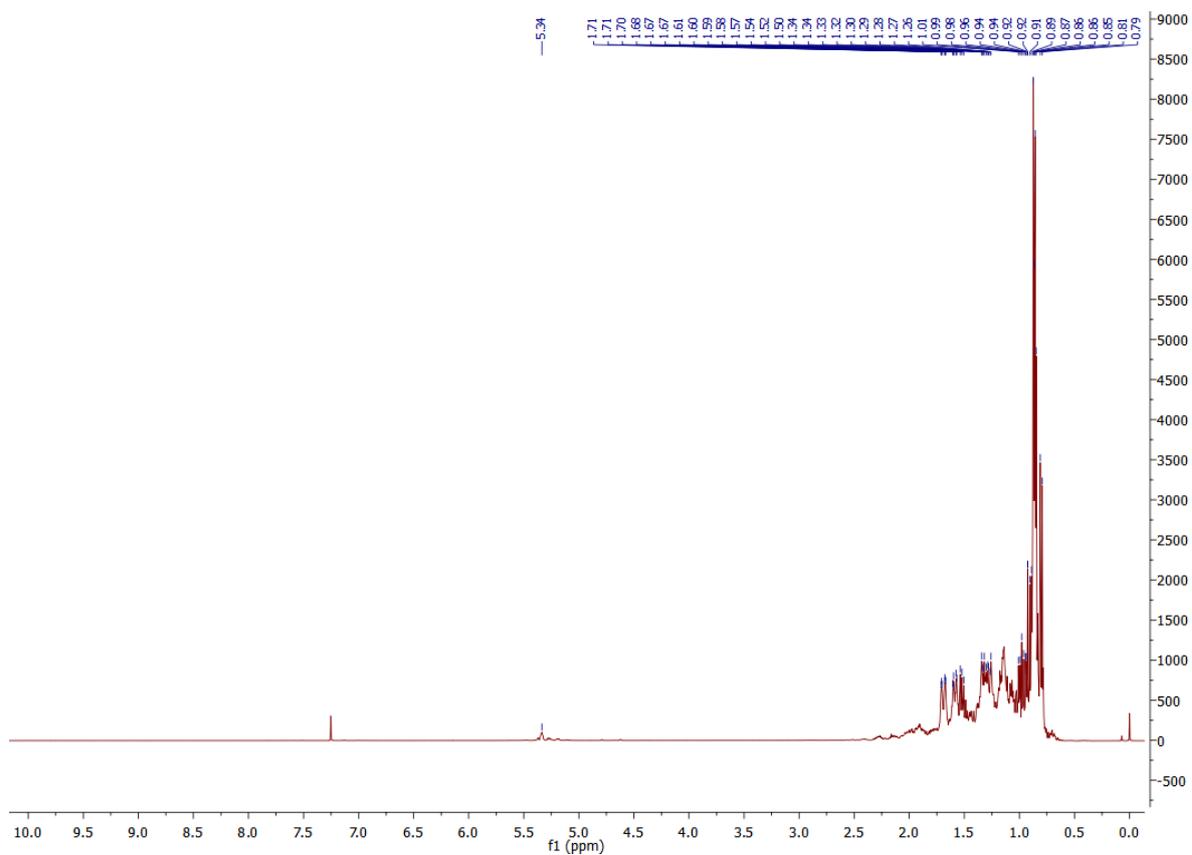
Figura A7. RMN de 1H do 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)



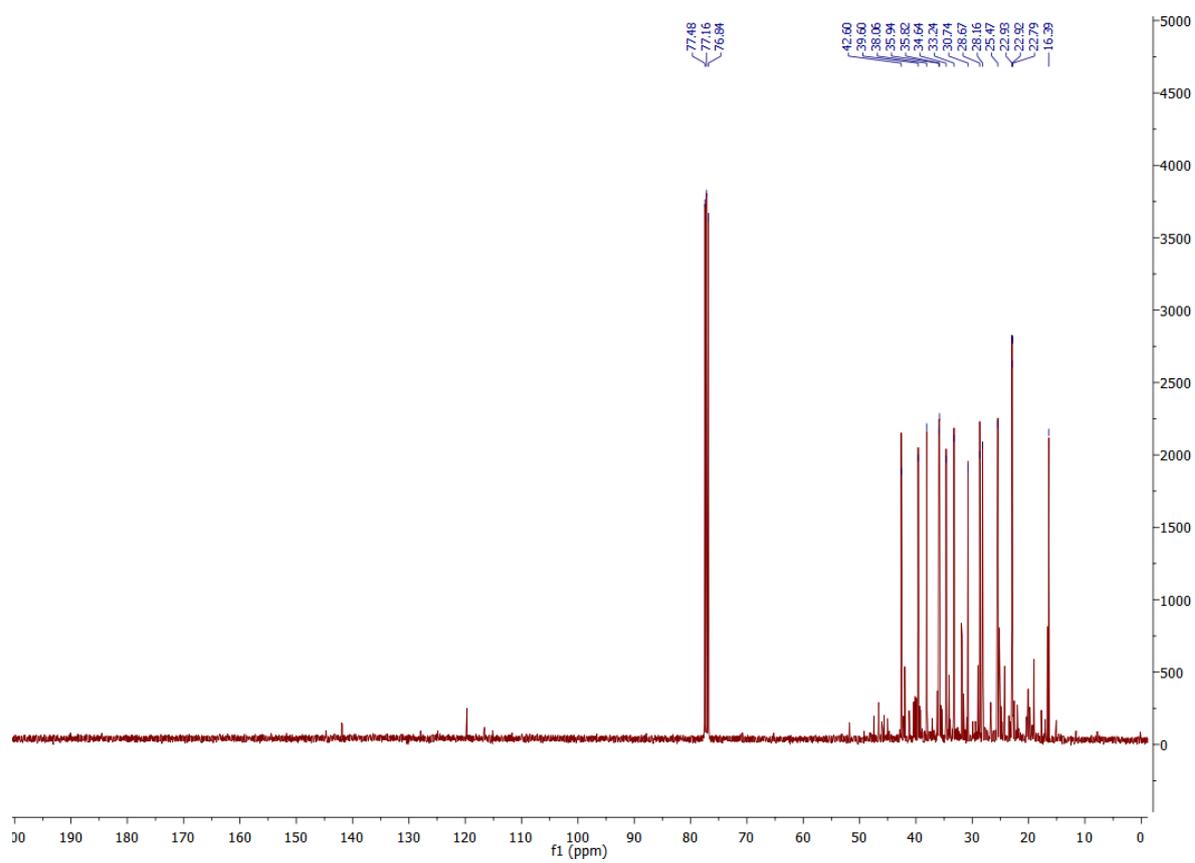
**Figura A8.** RMN de  $^{13}\text{C}$  do 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)



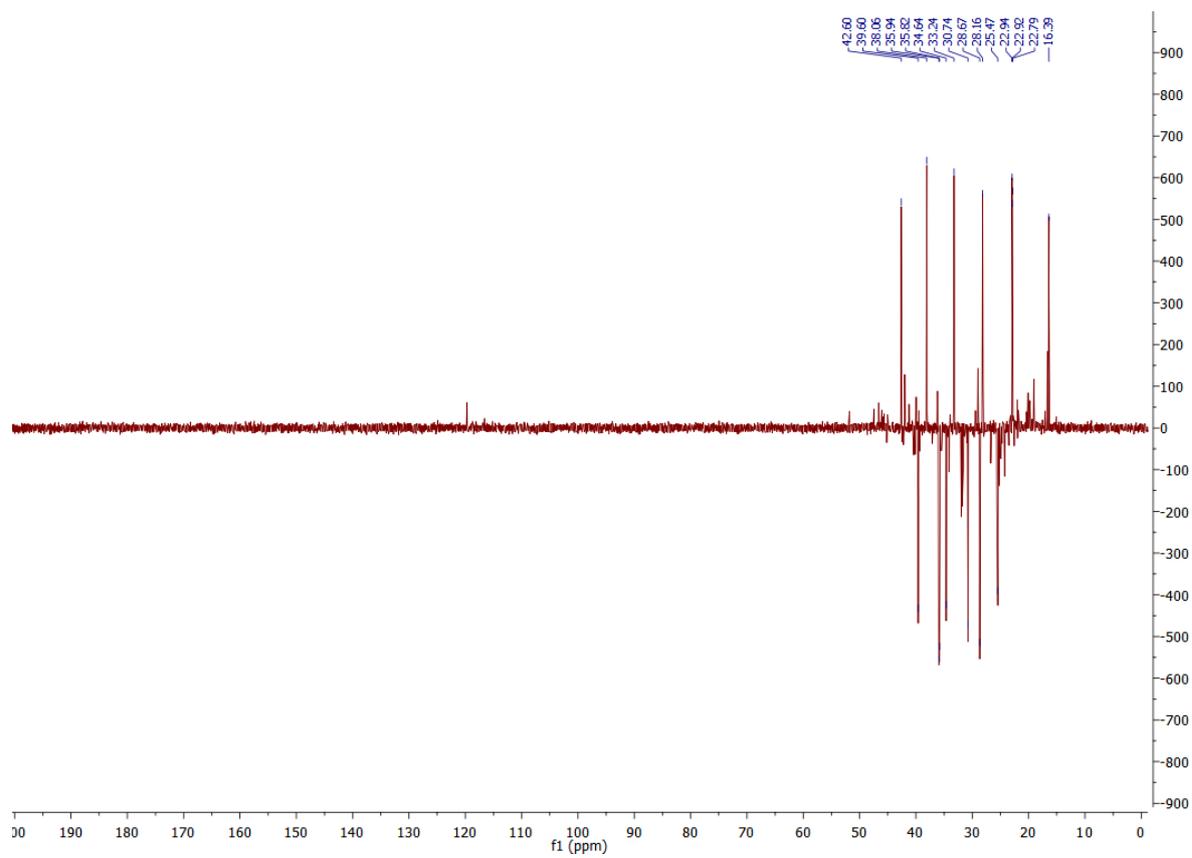
**Figura A9.** RMN DEPT-135 do 1,2-dimetóxi 4-propilbenzeno (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz)



**Figura A10.** RMN de  $^1\text{H}$  da mistura de compostos não identificados ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)



**Figura A11.** RMN de  $^{13}\text{C}$  da mistura de compostos não identificados em ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)



**Figura A12.** RMN DEPT-135 da mistura de compostos não identificados (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)