

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Augusto Luís Pereira de Meireles

Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos:

Esterificação e eterificação do canfeno

Isomerização do óxido de alfa-pineno

Belo Horizonte

2013

UFMG-ICEX/DQ. 972^a
D. 534^a

AUGUSTO LUIS PEREIRA DE MEIRELES

Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos:
Esterificação e eterificação do canfeno
Isomerização do óxido de alfa-pineno

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte
2013

De Meireles, Augusto Luís Pereira

M514v

2013

D

Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: Os estudos de Santana (1989) são confirmados e isomerização do óxido de alfa-pineno. / Augusto Luís Pereira de Meireles. 2013.

XII, 77f. : il.

Orientador: Elena Vitalievna Gusevskaya

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

Bibliografia: 55-58

1. Química inorgânica-Teses 2. Terpenios - Teses
3. Catálise heterogênea - Teses 4. Esterificação (Química) - Teses I. Gusevskaya, Elena Vitalievna, Orientadora. II. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



"Valorização dos Compostos Terpênicos via Catálise por Ácidos: Esterificação e Eterificação do Canfeno e Isomerização do Óxido de Alfa-pineno"

Augusto Luis Pereira de Meireles

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Elena Vitalievna Goussevskaia - Orientadora
UFMG

Profa. Kelly Alessandra da Silva Rocha - Coorientadora
UFOP

Profa. Patricia Alejandra Robles Dutenhofner
UFOP

Prof. Tiago Antônio da Silva Brandão
UFMG

Belo Horizonte, 19 de julho de 2013.

Essa dissertação foi realizada
sob a orientação da professora
Dr^a Elena Vitalievna Goussevskaia
e co-orientadora pela professora
Dr^a Kelly Alessandra da Silva Rocha

Agradecimentos

A **Deus**, pela força e saúde para chegar até aqui.

À família, minha mãe **Ocidéa**, meu pai **Roberto** e minha irmã **Luísa**, minha madrinha **Wanderléa**, minhas avós **Cenir** e **Luiza**, meus primos e primas, meus tios e tias e meu avô **Noé** (*em memória*). Pelos bons momentos vividos e pelo apoio durante essa jornada.

À **Elena**, pelos anos de orientação, paciência e dedicação.

À **Kelly**, pela presença constante e fundamental, sempre paciente e cuidadosa e pelos muitos ensinamentos ao longo desse caminho.

À **Maíra**, por ter sido uma aluna de iniciação científica tão dedicada e interessada. Pelo seu fundamental papel tanto no laboratório quanto como uma grande amiga.

Aos colegas do Laboratório de Catálise, **Vinícius**, **Rafaela Cotta**, **Camila**, **Marina**, **Kelley**, **Alexandra**, **Schubert**, **Artur**, **Luiza**, **Matheus**, **Sebastião**, **Sabrina**, **Amanda** e ao Professor **Eduardo Nicolau**.

Aos grandes amigos desta vida, **Ana Clara**, **André**, **Carla**, **Carlos**, **Fernanda**, **Frederico**, **Gabriel**, **Guilherme Borges**, **Janaína Veloso**, **Janaína Teodoro**, **Laís**, **Laura**, **Lucas**, **Ludilayne**, **Mariana**, **Matheus Ottoni**, **Patrícia**, **Raiane**, **Samuel**, **Sílvio**, **Stephanie**, **Taís**, **Victor** e **Willian**, agradeço pelos bons momentos vividos e por saber que posso confiar sempre que precisar em qualquer um de vocês.

ÍNDICE

1.	Introdução.....	1
1.1	Catálise	1
1.1.1	Catalisadores Ácidos	5
1.1.1.1	Heteropoliácidos.....	6
1.1.1.2	Ferro incorporado em MCM	11
1.2	Química Fina - Terpenos	12
1.2.1	Canfeno.....	16
1.2.2	Óxido de α -pineno.....	17
2.	Objetivos.....	19
3.	Parte experimental	20
3.1	Reagentes.....	20
3.2	Síntese e Caracterização dos Catalisadores	20
3.2.1	Heteropoliácidos (HPAs).....	20
3.2.2	Ferro incorporado na estrutura do MCM-41 (Fe-MCM-41)	21
3.3	Testes Catalíticos.....	23
3.4	Acompanhamento das reações.....	24
3.5	Instrumentação.....	25
4.	Resultados e discussões	26
4.1	Esterificação do canfeno.....	26
4.1.1	Sistema canfeno/ácido acético.....	26
4.1.2	Sistemas canfeno/ácido butírico e canfeno/ácido capróico	31
4.1.3	Dados espectroscópicos.....	35
4.2	Esterificação do canfeno	38

4.2.1	Dados espectroscópicos.....	44
4.3	Isomerização do óxido de α -pineno catalisada por Ferro	45
4.3.1	Dados espectroscópicos.....	52
5.	Conclusões.....	53
5.1	Esterificação do canfeno.....	53
5.2	Eterificação do canfeno	53
5.3	Isomerização do óxido de α -pineno	54
6.	Referências bibliográficas	55
7.	Anexos.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da energética de um ciclo catalítico. (a) é a reação não catalisada, (b) é a reação catalisada e (c) é um mecanismo de reação com um intermediário estável.....	2
Figura 2: Estrutura de Keggin do ânion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$	9
Figura 3: Estrutura de Keggin do ânion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	10
Figura 4: Modelo proposto para os sítios próticos ácidos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}.n\text{H}_2\text{O}$	10
Figura 5: Distribuição do mercado de química fina no Brasil.....	13
Figura 6: Representação da formação estrutural do limoneno.....	15
Figura 7: Estrutura do Canfeno.....	17
Figura 8: Estrutura do óxido de alfa-pineno.....	17
Figura 9: Abertura do anel epóxido em meio ácido.....	18
Figura 10: Esquema de preparação dos materiais MCM-41, Fe^{3+} -MCM e Fe^{2+} -MCM.....	22
Figura 11: Reação de esterificação do Canfeno (1).....	26
Figura 12: Estrutura do acetato de isobornila.....	36
Figura 13: Estrutura do éster bornílico do ácido butanoico.....	36
Figura 14: Estrutura do éster bornílico do ácido capróico.....	37
Figura 15: Reação de eterificação do canfeno (1).....	38
Figura 16: Estrutura do éter metil-isobornílico.....	44
Figura 17: Estrutura do éter etil-isobornílico.....	44
Figura 18: Estrutura do éter butil-isobornílico.....	44
Figura 19: Produtos obtidos a partir do óxido de α -pineno via catálise por ácidos.....	45
Figura 20: Isomerização do óxido de α -pineno catalisada por Fe-MCM em acetona (substrato: 0,75 mmol; volume total: 5,0 mL; 40 °C).....	47
Figura 21: Isomerização do óxido de α -pineno catalisada por Fe-MCM em dicloroetano (substrato: 0,75 mmol; volume total: 5.0 mL; catalisador: 25 mg).....	50
Figura 22: O óxido de α -pineno pode ser rearranjado em dois carbocátions de estrutura diferentes após a abertura do anel epóxido, dependendo da polaridade do solvente. O íon para-mentênico A e o íon ciclopentânico B.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de subprodutos gerados nos diferentes setores da indústria Química.....	3
Tabela 2: Constantes de dissociação dos heteropoliácidos a 25°C em acetona.....	8
Tabela 3: Propriedades farmacológicas e organolépticas de derivados dos monoterpenos.....	14
Tabela 4: Classificação dos Terpenos.....	15
Tabela 5: Esterificação do canfeno com ácido acético catalisada por 20% PW/SiO ₂	27
Tabela 6: Esterificação do canfeno com ácidos carboxílicos catalisada por 20% PW/SiO ₂	32
Tabela 7: Esterificação do canfeno catalisada por H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (HPW).....	39
Tabela 8: Esterificação do canfeno catalisada por Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (CsPW).....	42
Tabela 9: Isomerização do óxido de α-pineno em acetona.....	46
Tabela 10: Dados da análise elementar e das propriedades estruturais dos materiais de silicatos mesoporosos.....	48
Tabela 11: Isomerização do óxido de α-pineno em outros solventes.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica
BET	Teoria de Brunauer, Emmet e Teller
CG	Cromatografia a gás
CG-EM de massas	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
COSY	Correlation spectroscopy (espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos homonucleares)
CsPW	$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer (ressonância magnética nuclear de carbono)
DRX	Difração de raios X
EDS (Espectroscopia de energia dispersiva)	Energy Dispersive Spectroscopy
FID ionização de chamas)	Flame ionization detector (detector de
HMBC (correlação de ligações múltiplas heteronucleares)	Heteronuclear multiple bond correlation
HMQC (ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos heteronucleares)	Heteronuclear multiple quantum coherence
HPA	Heteropoliácido
ICP/AES	Espectrometria de emissão atômica
m/z	Razão massa carga
M⁺	Íon molecular
MCM mesoporoso)	Mobil Crystalline Materials (material
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MS	Mass spectrometer (Espectrometria de massas)
NOESY Spectroscopy	Nuclear Overhauser Enhancement
PW	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEM-EDS microanalysis (Microscopia electronica de varredura com microanálises de raio-X)	Scanning Electron Microscopy with X-ray
TEOS	Tetraetoxissilano
TMS	Tetrametilssilano
TON	Turnover number (número de rotação)
XRD	vide DRX

RESUMO

Este trabalho visa o desenvolvimento de processos heterogêneos eficientes, ambientalmente limpos e seletivos para a transformação catalítica de matéria-prima de origem natural renovável e disponível nos óleos essenciais. A fim de se obter produtos de química fina de alto valor agregado e de interesse comercial, podendo substituir tecnologias atuais por outras mais avançadas.

O $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW) suportado em sílica, o heteropoliácido mais forte da série de Keggin, é um catalisador eficiente e ambientalmente correto para a esterificação do canfeno em fase líquida com ácidos orgânicos C2-C6 em condições heterogêneas. Através desse método eficiente e limpo foi possível obter vários carboxilatos de isobornila com uma seletividade de 100% e rendimentos de 80-90% com base em análises de cromatografia gasosa (CG). As reações são limitadas pelo equilíbrio e ocorrem sob condições brandas com um número de rotações do catalisador de até 3000. O uso de hidrocarbonetos apolares como solventes permite evitar a lixiviação do PW e recuperar o catalisador facilmente por filtração ou centrifugação. O catalisador pode ser reutilizado por algumas vezes sem perda na atividade e seletividade.

A reação de esterificação do canfeno em fase líquida foi estudada na presença dos catalisadores heteropoliácidos utilizando diferentes álcoois como solventes em sistemas homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores utilizados foram o $H_3PW_{12}O_{40}$ e o seu sal de Cs, o $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (CsPW). Através dessas reações obteve-se vários alcóxilatos de isobornila com seletividade de 80-100% e rendimentos de 60-76% com base em análises de cromatografia gasosa (CG). As reações são limitadas pelo equilíbrio e ocorrem com um número de rotações do catalisador de até aproximadamente 1300. Esse método catalítico simples representa uma rota economicamente atrativa para compostos industrialmente importantes a partir de um substrato natural e renovável disponível nos óleos essenciais.

Silicatos mesoporosos modificados com Ferro foram preparados através de um método hidrotérmico a partir de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} e caracterizados por adsorção-dessorção de N_2 , DRX, espectroscopia Mössbauer e técnicas de SEM-EDS. As caracterizações sugerem que a maior parte das espécies de Ferro introduzidas se apresentam na superfície do material e não dentro da estrutura dos silicatos. Além disso, os dois materiais contém

apenas o íon trivalente na forma de hematita e os íons Fe^{3+} inclusos na estrutura se encontram numa percentagem em peso de 0,2 a 0,3%. Os materiais mostraram ser eficientes catalisadores heterogêneos para a transformação do óxido de α -pineno em diversos compostos com valor agregado com a distribuição de produtos sendo notavelmente dependente da natureza do solvente. Esse é um método alternativo para a síntese seletiva de outros compostos além do aldeído canfolênico a partir do óxido de α -pineno através de sua isomerização em meio ácido.

Palavras chaves: Monoterpenos, esterificação, alcoxilação, isomerização, heteropoliácidos, Fe-MCM

ABSTRACT

This study aimed the development of efficient, environmentally clean and selective heterogeneous processes for the catalytic transformation of natural-renewable substrates easily available from essential oils. In order to obtain fine chemicals with high added value and commercial interest, this may replace current technologies for more advanced ones.

Silica supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW), the strongest heteropoly acid in the Keggin series, is an active and environmentally friendly catalyst for the liquid-phase esterification of camphene with C2–C6 fatty acids under heterogeneous conditions. The developed efficient and clean method provides various fragrance isobornyl carboxylates in virtually 100% selectivity and 80–90% GC yields. The reactions are equilibrium-limited and occur under mild conditions with a catalyst turnover number of up to 3000. The use of apolar hydrocarbon solvents permits to avoid PW leaching and to recover the catalyst by facile filtration or centrifugation. The catalyst can be reused several times without loss of activity and selectivity.

The liquid-phase esterification of camphene was studied in the presence of heteropoly acid catalysts in some alcoholic solvents in homogeneous and heterogeneous systems. Among the catalysts were bulk tungstophosphoric acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and its acidic Cs salt $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW). The reaction gave various fragrance isobornyl alcoxylates in 80-100% selectivity and 60-76% GC yields. The reactions are equilibrium-limited and occur with a catalyst turnover number of up to 1300. This simple catalytic method represents economically attractive route to industrially important compounds starting from bio-renewable substrates easily available from essential oils.

Iron-modified mesoporous silicates (Fe-MCM) were prepared through a direct hydrothermal method and characterized by N_2 adsorption-desorption, XRD, Mössbauer spectroscopy and SEM-EDS techniques. Characterizations suggest that most of the introduced iron species present on the material surface rather than in the silicate framework. Besides the framework included Fe^{3+} ions (0.2–0.3 wt.%), both materials contain only the trivalent iron (as hematite). The materials were shown to be efficient heterogeneous catalysts for the transformation of α -pinene oxide in various value-added fragrance compounds, with the product distribution being remarkably dependent on the solvent

nature. The method represents one of the few examples of the selective synthesis of other than campholenic aldehyde compounds from α -pinene oxide through its acid-catalyzed isomerization.

Keywords: Monoterpenes, esterification, alkoxylation, isomerization, heteropoly acid, Fe-MCM.

1. Introdução

1.1 Catálise

A catálise destaca-se como possibilidade de síntese seletiva de moléculas químicas desejadas, sem consumo extra da energia e, a princípio, sem consumo do próprio catalisador. Apresentando-se como uma das soluções para a grande expansão das indústrias químicas e a base para o surgimento de novos processos químicos, mais eficientes e com menores impactos ambientais. Mais de 80% dos produtos químicos manufaturados são obtidos através de processos que requerem o uso de um catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção¹. Apenas para ilustrar a importância de tais processos catalíticos, podemos citar a produção de combustíveis, como a gasolina e o diesel, os plásticos, os fertilizantes e as fragrâncias.

O termo Catálise foi introduzido por Jonh Jacobs Berzelius no século XIX para explicar o aumento da velocidade de uma reação química quando na presença de certas substâncias^{2,3}. Atualmente, define-se catálise como um fenômeno de aumento da velocidade de uma transformação química, por meio da diminuição da energia de Gibbs de ativação dessa transformação, devido à presença do catalisador que não é consumido durante o processo. O efeito do catalisador é cinético e durante a reação, essa substância interage com os reagentes gerando compostos intermediários que, facilitam a transformação dos reagentes em produtos, através de etapas que compõem um ciclo catalítico³.

O mecanismo de ação de um catalisador pode ser descrito através de um ciclo de reações chamado ciclo catalítico, o qual é composto por uma seqüência de reações que consome os reagentes e forma os produtos, com a espécie catalítica sendo regenerada após o ciclo.³

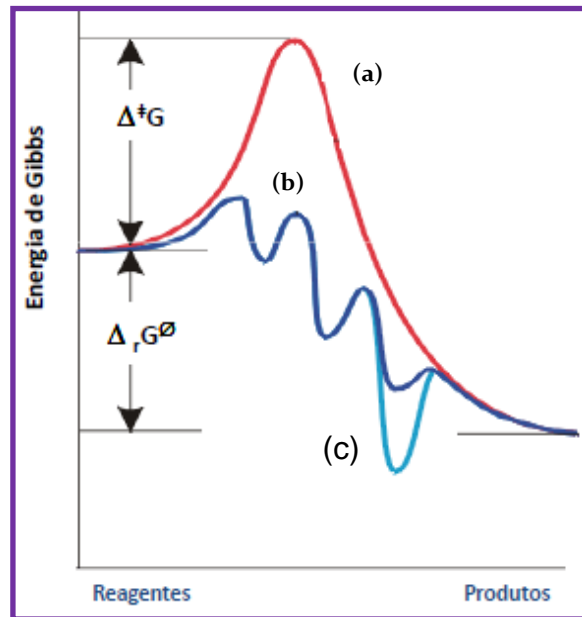


Figura 1: Representação esquemática da energética de um ciclo catalítico. (a) é a reação não catalisada, (b) é a reação catalisada e (c) é um mecanismo de reação com um intermediário estável.

Na indústria química, o emprego dos catalisadores traz inúmeras vantagens. Dentre elas, uma das mais importantes, está relacionada à redução do tempo das reações termodinamicamente favoráveis. Os catalisadores permitem ainda, a realização das reações em condições brandas de temperatura e pressão, que na maior parte das vezes aumenta a seletividade do processo, através da diminuição ou, até mesmo, eliminação da formação de produtos indesejados que estão associados ao uso de condições drásticas de reação. Convém ressaltar também que o uso de temperaturas e pressões reduzidas em um processo industrial envolve uma grande economia de energia na construção e utilização das plantas industriais, incrementando a competitividade das operações comerciais, sendo considerado pelos setores industriais como um fator muito positivo.

Outro fator relevante para a aplicação industrial de um processo químico está relacionado à quantidade de rejeitos produzidos, sendo os processos industriais grandes responsáveis pela sua geração. Na Tabela 1 estão apresentados dados referentes à relação existente entre as quantidades de um produto obtido e os resíduos gerados, de acordo com o segmento industrial que se enquadra o produto¹.

Tabela 1: Quantidade de subprodutos gerados nos diferentes setores da indústria Química.

Segmento industrial	Toneladas obtidas de cada produto	kg de subprodutos gerados / kg de produtos obtidos
Produtos básicos	de 10^4 a 10^6	de <1 a 5
Química fina	de 10^2 a 10^4	de 5 a < 50
Produtos farmacêuticos	de 10 a 10^3	de 25 a < 100

Os rejeitos industriais têm sido uma das grandes preocupações da atualidade. O meio ambiente, ao longo do tempo, tem sofrido continuamente a ação de rejeitos tóxicos e poluentes. Por outro lado, leis cada vez mais exigentes e punitivas têm sido criadas para aqueles que agredem a natureza^{1,4,5}. Logo, processos com baixo impacto ambiental são muito importantes do ponto de vista industrial.

Um dos maiores desafios da indústria química atualmente é a utilização de metodologias menos agressivas ao meio ambiente (Química Verde), seguras e eficientes (baixos custos e altos rendimentos). Nesse cenário, o emprego dos processos catalíticos destaca-se novamente, pois possibilita a substituição de metodologias estequiométricas convencionais. O que possibilita a diminuição do número de etapas sintéticas de processos mais complexos, com a economia de matérias-primas ou utilização de outras de menor custo, uma diminuição do volume de rejeitos industriais, além de uma maior economia atômica.⁵

A economia atômica é um conceito que está relacionado ao melhor aproveitamento dos átomos dos reagentes na formação do produto desejado⁵. O que significa obter o produto desejado com o máximo de conversão e seletividade e com geração mínima de subprodutos. Deste modo, uma maior economia atômica leva a um processo final com menor geração de rejeitos para o meio ambiente e conseqüente diminuição dos custos do tratamento de resíduos, suprimindo, desta forma, as novas demandas ambientais e diminuindo as preocupações quanto às tecnologias ambientalmente incorretas.

Um exemplo ilustrativo da utilização dos catalisadores na redução de rejeitos industriais foi comprovado em pesquisa realizada pela Hoechst, na produção do antiinflamatório Ibuprofen (produção de 8000 ton/ano), na qual foi demonstrada que a utilização de um catalisador possibilitou uma redução de 50% no número de etapas

sintéticas do processo e conseqüentemente, uma diminuição na quantidade de rejeitos industriais gerados ao longo do mesmo¹.

Assim, há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos. Outra característica também importante está relacionada à estabilidade do catalisador. Um catalisador deve resistir a um grande número de ciclos catalíticos para ser economicamente viável. Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com quantidades mínimas de produtos secundários. Na indústria, conforme explicitado anteriormente, há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos.

Os processos catalíticos são classificados como homogêneos, se o catalisador está presente na mesma fase que os reagentes, ou como heterogêneos, se o catalisador está presente em fase diferente daquela dos reagentes. Os mais numerosos exemplos de catálise homogênea são as reações em fase líquida, em que os reagentes e o catalisador estão presentes em uma única fase da mistura líquida reacional. Em catálise heterogênea, os exemplos mais comuns são aqueles em que o catalisador é sólido e os reagentes encontram-se na fase líquida ou gasosa.

A catálise homogênea é mais atrativa se associada com alta seletividade para a formação do produto desejado. Nos processos industriais em grande escala, os catalisadores homogêneos são atraentes para reações exotérmicas, porque é mais fácil dissipar o calor de uma solução do que do leito sólido de um catalisador heterogêneo.⁶ Em princípio, toda molécula do catalisador homogêneo, em solução, é acessível aos reagentes, conduzindo, potencialmente, a uma atividade muito alta. No entanto, a maior desvantagem da catálise homogênea é a dificuldade de realizar a etapa de separação do catalisador do meio reacional (produtos e reagentes).

Os catalisadores heterogêneos são muito usados na indústria e possuem um impacto econômico maior do que os catalisadores homogêneos. Um aspecto atrativo é que muitos desses catalisadores sólidos são resistentes a temperaturas elevadas e, portanto, suportam uma ampla gama de condições de operação. Entretanto, a principal razão para o seu uso bastante generalizado é a facilidade de separar o produto do catalisador, resultando em processos mais eficientes e mais limpos para o meio ambiente.⁶

Numerosos processos industriais são realizados através da catálise heterogênea. Os catalisadores heterogêneos de uso prático são materiais com grande área superficial que podem operar a elevadas pressões e temperaturas. Muitos catalisadores heterogêneos são sólidos finamente divididos com sítios ativos na superfície do material. Outros possuem estruturas porosas e os sítios ativos estão na superfície interna, como poros ou cavidades, dentro de cristalitos individuais. A maioria dos catalisadores heterogêneos é preparada pela impregnação a um sólido poroso, chamado suporte de um componente cataliticamente ativo, por exemplo, metal, óxido metálico, um ácido, etc. Estes materiais são chamados catalisadores suportados.⁶

A sílica gel, com elevada área superficial específica, é amplamente empregada como suporte para a elaboração de catalisadores heterogêneos. Em um catalisador heterogêneo típico, no qual o suporte é a sílica, o componente ativo está altamente disperso em sua superfície o que resulta em um grande número de sítios ativos acessíveis para os reagentes.

O desenvolvimento de catalisadores sólidos é um assunto relevante de fronteira para química, com a contínua descoberta de substâncias que possam promover diversas reações químicas.

1.1.1 Catalisadores Ácidos

A catálise por ácidos pode ser considerada como uma das áreas mais importantes da catálise. Entretanto, apesar de ser amplamente empregada pela indústria química, a catálise ácida é basicamente limitada à utilização de ácidos minerais tradicionais, frequentemente tóxicos e perigosos, que acarretam uma série de problemas ambientais e operacionais associados à poluição e à corrosão^{7,8}.

Após o término da reação e antes do isolamento da mistura reacional, um passo adicional se faz necessário para a destruição do par ácido-base formado entre catalisador e produto. Essa etapa normalmente conduz na inativação completa do catalisador, tornando impossível sua reutilização e, além disso, a produção de resíduos indesejados, como sais inorgânicos dissolvidos no meio⁹. Outro problema da utilização de ácidos minerais como catalisadores é a corrosão dos reatores, além da formação de subprodutos clorados ou

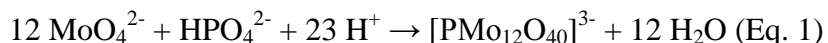
sulfonados indesejados. Sendo assim, esses processos geralmente apresentam baixa seletividade devido à elevada formação de subprodutos e outros resíduos.

Dessa forma, é de extrema importância o desenvolvimento de novas rotas sintéticas utilizando catalisadores ácidos heterogêneos, pois o uso de sólidos ácidos facilita a recuperação do catalisador, a operação em reatores contínuos, a reativação e reutilização.

1.1.1.1 Heteropoliácidos

Várias classes de substâncias podem ser usadas como catalisadores ácidos, dentre as quais destacam-se os heteropoliácidos. Nos últimos anos, uma das áreas da catálise em grande crescimento é o estudo da química e da reatividade dos polioxoânions ou polioxometalatos, bem como sua aplicação em catálise.

Os polioxometalatos são clusters aniônicos contendo metal-oxigênio¹⁰. O primeiro polioxometalato foi sintetizado por Berzelius em 1826, que obteve um precipitado amarelo através da reação do molibdato de amônio com o ácido fosfórico segundo a Equação¹¹:



De um modo geral, os polioxometalatos são preparados via a acidificação de uma solução aquosa contendo um sal do heteroelemento, por exemplo, P, Si, Ge, As e um alquili do metal, geralmente Mo, W, V e Co. Esses compostos podem ser isolados via resina de troca iônica ou combinação de diferentes contra-cátions¹¹.

As propriedades desses compostos (tamanho, alto peso molecular, solubilidade em solventes polares, capacidade de transferência de elétrons, alta estabilidade térmica, etc), conduziram a numerosas aplicações¹². Na medicina, por exemplo, sais de polioxometalatos têm se mostrado biologicamente ativos, com uma alta seletividade na inibição da função de várias enzimas. Além disso, vários politungstatos têm sido testados como agentes antitumorais e antivirais¹³. Outras aplicações dos compostos polioxometalatos incluem desde o seu uso na química analítica na determinação de P, Si e As, quanto em revestimento de superfícies metálicas e nos pigmentos para tintas¹¹.

Desde a década de 70, tais compostos têm sido amplamente aplicados como catalisadores ácidos e de oxi-redução¹¹. Vários processos industriais como a oxidação de

metacroleína, hidratação de olefinas e polimerização do tetrahydrofurano utilizam heteropoliácidos como catalisadores^{14,15}.

Os Heteropoliácidos (HPAs) são bem solúveis em água e em solventes orgânicos polares, tais como alcoóis, éteres, cetonas e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Entretanto, são pouco solúveis em solventes orgânicos com polaridade menor e insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de realização das reações em fase líquida com fácil recuperação do heteropoliácido sem sua neutralização, via precipitação com um hidrocarboneto¹⁶.

Como em muitos solventes polares os HPAs são muito solúveis, a catálise homogênea vem como única opção nestes solventes. Por outro lado, sais de heteropoliácidos com grande cátions monovalentes são insolúveis em água ou solventes polares e podem ser preparados com grande área superficial¹⁷⁻¹⁹. Em particular, o sal ácido $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, que possui fortes sítios ácidos de Brønsted e razoável área ($100\text{-}150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), é um catalisador ácido e sólido muito eficiente para uma variedade de reações orgânicas em fase líquida²⁰⁻²³.

Assim, é possível realizar as reações utilizando estes compostos como catalisadores em sistemas homogêneos, sistemas bifásicos (líquido/líquido) e sistemas heterogêneos (sólido/líquido) nos quais o heteropoliácido é utilizado na forma suportada ou na forma de seu sal. Vale a pena ressaltar ainda, que a recuperação do catalisador a partir do meio de reação é facilitada quando se utilizam sistemas bifásicos (líquido/líquido) e heterogêneos (sólido/líquido).

Outra vantagem desses compostos é a sua elevada força ácida. Os HPAs são ácidos de Brønsted mais fortes do que os convencionais, tais como H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , conforme os valores de pK_a s em acetona descritos na Tabela 2^{11,24}.

Tabela 2: Constantes de dissociação ácidas dos heteropoliácidos a 25°C em acetona.

Ácido	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1,6	3,0	4,0
H ₃ PW ₁₁ VO ₄₀	1,8	3,2	4,4
H ₄ SIW ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3
H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3
H ₄ SIMO ₁₂ O ₄₀	2,1	3,9	5,9
H ₂ SO ₄	6,6	-	-
HCl	4,3	-	-
HNO ₃	9,4	-	-

Convém mencionar ainda, que os heteropoliácidos sólidos possuem também acidez de Brønsted e também são mais ácidos do que os ácidos sólidos convencionais como SiO₂-Al₂O₃, H₃PO₄/SiO₂ e zeólitas HX e HY. Além disso, seu uso nos processos químicos minimiza reações indesejáveis como a sulfonação e a cloração usualmente associadas à utilização dos ácidos minerais como catalisadores.²⁴

Devido à pequena superfície específica (1-5 m²g⁻¹)¹⁶, os HPA's passam a ter grande importância e aplicações quando estão na forma de catalisadores suportados.

A atividade catalítica depende do tipo de suporte do HPA escolhido, das condições de pré-tratamento, além de outros fatores. Substâncias ácidas ou neutras, como SiO₂, carvão ativo, resina de troca iônica, são suportes apropriados, sendo a SiO₂ o suporte mais usado. Sólidos básicos como Al₂O₃ e MgO podem decompor o HPA e, portanto, não devem ser utilizados como suporte²⁴. Os heteropoliácidos suportados em sílica possuem um maior número dos sítios ácidos acessíveis para o substrato e envolvidos na reação do que o HPA maciço¹⁶.

Além disso, os heteropoliácidos possuem elevada estabilidade térmica, são compostos não voláteis, não são corrosivos e trabalham em condições mais brandas, comparados aos catalisadores convencionais. O que na maior parte das vezes, resulta em processos com alta atividade e seletividade, e portanto, mais puros e limpos.

Deste modo, o conjunto das propriedades destes compostos torna os HPAs catalisadores bastante atrativos do ponto de vista econômico e ambiental. Existem várias classes de heteropoliácidos com diferentes composições e estruturas, tais como: HPAs de Anderson, de Dawson, de Lindqvist, etc²⁵. Dentre as várias classes de heteropoliácidos os que possuem maior importância para a catálise são os da série de Keggin. Os HPAs dessa série possuem um procedimento de síntese mais simples, propriedades físico-químicas bem definidas, estruturas mais conhecidas e são termicamente mais estáveis^{8,11,24}.

A fórmula geral do heteropoliânion da série de Keggin é $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$. Onde X é o átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc), x é o estado de oxidação dele e M é outro metal (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc).

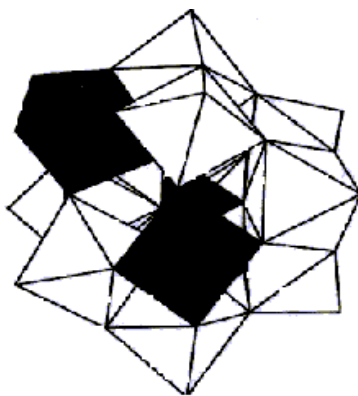


Figura 2: Estrutura de Keggin do ânion $XM_{12}O_{40}^{x-8}$.

Heteropoliácidos da série de Keggin, por ex. $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ contêm heteropoliânions com estrutura formada pelo tetraedro central (PO_4) cercado por 12 octaedros (WO_6 ou MoO_6) que compartilham os oxigênios^{11,16}.

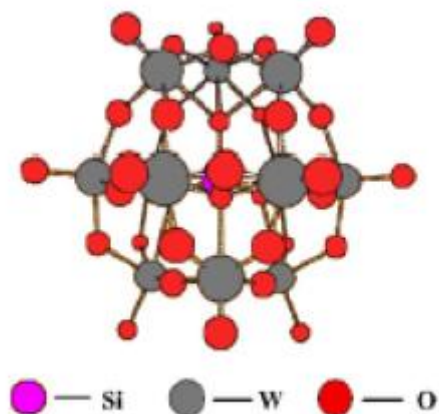


Figura 3: Estrutura de Keggin do ânion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Estudos de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) de sólidos revelam que existem três tipos de sítios de prótons ácidos para os HPAs. Conforme apresentado na Figura 4, em (a) os prótons H^+ ácidos estão ligados diretamente ao oxigênio periférico do heteropoliânions, (b) os íons hidrônios H_3O^+ ou (c) os dímeros dos íons hidrônios H_5O_2^+ que interagem fracamente com os heteropoliânions via ligação de hidrogênio²⁶.

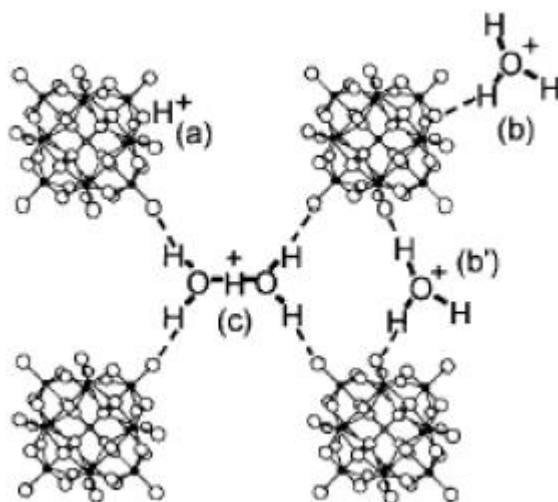


Figura 4: Modelo proposto para os sítios próticos ácidos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.²⁷

Os heteropoliácidos, em especial, os da série de Keggin, tem atraído um grande interesse. HPA's estão sendo empregados como catalisadores ácidos homogêneos e

heterogêneos em vários processos eficientes para a síntese de produtos de química fina^{8,11,16}.

Eles podem ser aplicados como catalisadores em várias classes de reações, como por exemplo, as reações de hidratação e acetoxilação^{28,29}, acilação de Friedel-Crafts e de rearranjo de Fries^{30,31,32}, eterificação^{33,34} e isomerização de alcanos e alcenos^{35,36}, dentre outras.

A hidratação e acetoxilação de terpenos catalisadas por ácidos são rotas sintéticas importantes que resultam em álcoois e ésteres terpênicos com várias aplicações nas indústrias farmacêuticas e de perfumes³⁷.

A catálise por ácidos, especificamente, por heteropoliácidos é uma rota promissora para a funcionalização catalítica dos terpenos e seus derivados. Os heteropoliácidos têm sido utilizados em várias classes de reações dentre as quais se destaca a funcionalização e isomerização de olefinas.

1.1.1.2 Ferro incorporado em MCM

As peneiras moleculares mesoporosas organizadas, tais como o MCM-41, descobertas por Mobil Company em 1992, tem recebido atenção em pesquisas na área de catálise nas últimas décadas.³⁸⁻⁴⁰ Esses sólidos são sintetizados na presença de surfactantes que agem como estruturadores, direcionando a formação dos sólidos a partir da sílica gel. O MCM-41 possui uma elevada área superficial (acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e arranjos hexagonais e uniformes de mesoporos (2-10 nm). Sólidos com esse tamanho de poros são especialmente importantes como catalisadores na transformação de diversos substratos em produtos de química fina. Os processos catalíticos baseados no MCM-41 geralmente não tem complicações por problemas de difusão.⁴¹

Os principais problemas ao se utilizar o MCM-41 como catalisador são baixa acidez da sua superfície e baixa estabilidade térmica. Entretanto, a substituição de silício por um metal como o ferro pode resultar em um sólido com atividade catalítica com propriedades ajustáveis.⁴² A dopagem de silicatos mesoporosos com ferro torna o material um tipo de ácido de Lewis e possibilita uma mudança reversível na valência do metal. Isso abre uma perspectiva para o uso de silicatos contendo ferro, tais como o Fe-MCM-41, como

catalisadores heterogêneos tanto para a oxidação quanto nas reações catalisadas por ácidos.⁴³

Já se sabe que o método aplicado para a incorporação de metais de transição na estrutura desses materiais mesoporosos afeta fortemente as propriedades do sólido ao final do processo. O metal dopante pode ser introduzido por impregnação pós-síntese ou diretamente incluído *in situ* durante a síntese do silicato. Na maioria dos casos já descritos na literatura o material Fe-MCM-41 foi preparado usando sais de ferro (geralmente $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) como material de partida. Nesse trabalho, decidiu-se verificar pela primeira vez, o efeito do precursor do ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) na morfologia do material mesoporoso e na atividade catalítica.

Apesar dos catalisadores de ferro serem amplamente empregados nas reações de oxidação (como no processo Fenton⁴⁴⁻⁴⁷) o potencial desses materiais como catalisadores heterogêneos ácidos de Lewis tem sido pouco explorado. Em particular, o catalisador Fe-MCM-41 foi empregado em uma ampla variedade de transformações oxidativas, como a desidrogenação^{48,49}, oxidação de aromáticos⁵⁰⁻⁵² e dessulfurização.⁵³ Entretanto, as aplicações do Fe-MCM-41 em reações catalisadas por ácidos são escassas, sendo principalmente restritas a alquilação de Friedel-Crafts do benzeno^{54,55} e aminólise de epóxidos.⁵⁶

1.2 Química Fina - Terpenos

Dentre os vários ramos da indústria química brasileira, um que merece destaque pela sua abrangência e relevância econômica é o setor da Química Fina. Esse ramo compreende vários segmentos da indústria química, por exemplo, produtos farmacêuticos, defensivos agrícolas (inseticidas, herbicidas, fungicidas), corantes, aditivos para alimentos, perfumaria, cosméticos, borracha, plásticos, etc.

Até 2010, a indústria química brasileira ocupava a sétima posição no ranking mundial em termos de faturamento, atrás apenas da China, Estados Unidos, Japão, Alemanha, Coreia do Sul e França, sendo que a química fina é o segundo principal setor na indústria química brasileira e teve o faturamento anual de 27,5 bilhões de dólares no ano de 2009. Dentro apenas do mercado brasileiro, as indústrias de aromas e fragrâncias representam 3

% da indústria de química fina (Figura 5), ou seja, o sub-setor de aromas e fragrâncias tem um faturamento anual de aproximadamente 825 milhões de dólares^{57,58}.

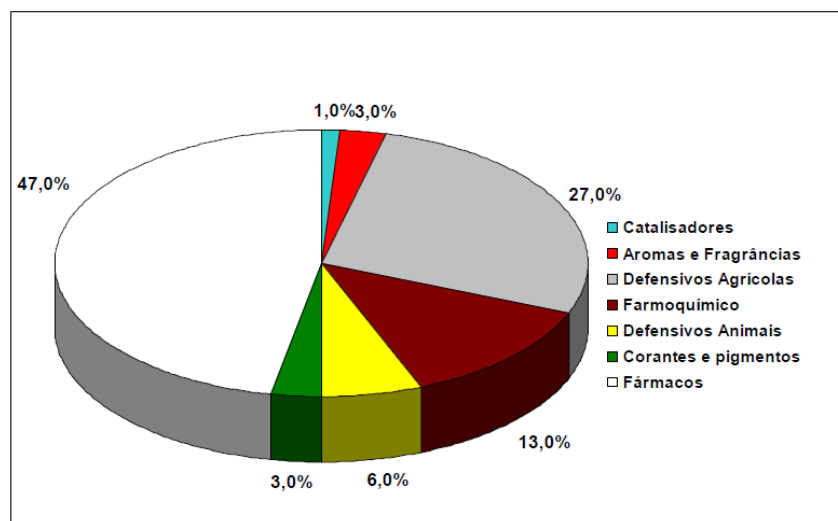


Figura 5: Distribuição do mercado de química fina no Brasil.^{57,59}

Há cerca de cem anos, os perfumes eram totalmente feitos a partir de produtos naturais. As fragrâncias eram obtidas a partir de óleos essenciais extraídos das flores, plantas, raízes e de alguns animais selvagens. Embora os óleos essenciais sejam ainda hoje obtidos a partir dessas fontes naturais, eles têm sido cada vez mais, substituídos por compostos sintéticos. Pois, a substituição de produtos naturais por sintéticos é uma realidade na indústria química atual e busca sanar a escassez de recursos disponíveis, suprindo as necessidades de uma demanda populacional crescente e, ainda, aumentando a competitividade e lucratividade dos processos industriais.

Na indústria de fragrâncias e de flavorizantes inseridas na indústria de química fina, o marco principal do processo de substituição dos produtos naturais pelos sintéticos foi o lançamento, em 1921, do famoso perfume Channel n°5⁵⁷, a primeira fragrância a usar compostos orgânicos sintéticos. Seu sucesso imediato levou ao crescente interesse pelo uso de novos materiais sintéticos em perfumaria, que se destacavam pelas variadas vantagens, como o custo, a disponibilidade, a consistência, a estabilidade, etc.

A indústria de flavorizantes e aromas está atualmente baseada na química de terpenos, cujos derivados oxigenados representam o mais numeroso e mais importante grupo de constituintes das fragrâncias modernas. Como exemplo, podemos mencionar o mentol, a cânfora, o aldeído canfolênico (aroma de sândalo), o citral, o citronelol, o geraniol, dentre outros.

Os terpenos são compostos de odor característico que se encontram como principais constituintes dos óleos essenciais juntamente com outras substâncias de baixo peso molecular⁵⁹. Como por exemplo, o óleo de terebentina, principal fonte dos pinenos e canfeno, e os óleos cítricos extraídos das frutas como o limão e a laranja, principal fonte de limoneno⁶⁰.

Na Tabela 3 estão apresentadas algumas propriedades farmacológicas e organolépticas dos derivados de monoterpenos, obtidos a partir de modificações químicas realizadas nos constituintes dos óleos essenciais^{37,61}.

Tabela 3: Propriedades farmacológicas e organolépticas de derivados dos monoterpenos.

MONOTERPENO	ORIGEM	APLICAÇÃO
Citronelal	<i>Andropogon nardus</i>	Repelente de mosquitos
α -Pino	Terebintina	Aroma de pinho
β -Pino	Terebintina	Aroma de pinho
Citral	<i>Cymbopogus citratus</i>	Aroma artificial de limão
Mentol	<i>Mentha arvensis</i>	Aromatizante refrescante
Carvona	<i>Umbeliferae</i>	Feromônio <i>Cavariella aegopodil</i>

Os compostos terpênicos são constituídos de unidades básicas de isopreno. A união de duas moléculas de isopreno pode ocorrer de quatro maneiras diferentes: cabeça-cabeça, cabeça-cauda, cauda-cabeça e cauda-cauda. Nos monoterpenos, classe formada por uma grande variedade de substâncias encontradas na natureza, a conexão normalmente encontrada entre as unidades de isopreno é a cabeça-cauda, embora existam algumas exceções para este arranjo⁶¹.

Um exemplo da união de duas unidades do isopreno para a formação de um monoterpeno está representado na Figura 6⁶¹.

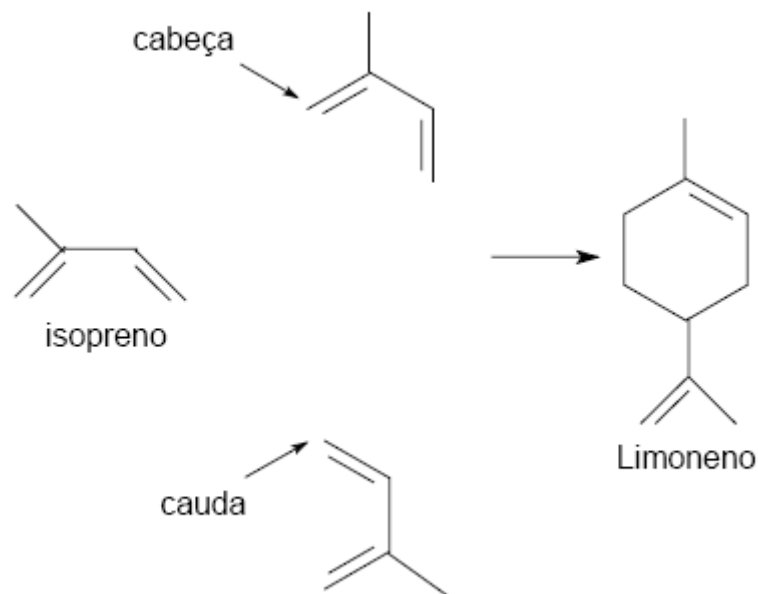


Figura 6: Representação da formação estrutural do limoneno.

Os terpenos são classificados de acordo com o número de unidades de isopreno em seu esqueleto carbônico, conforme descrito na Tabela 4, e caracterizados como acíclicos (cadeia aberta), monocíclicos (um anel), bicíclicos (dois anéis), tricíclicos (três anéis), etc³⁷.

Tabela 4: Classificação dos Terpenos.

Unidades de isopreno	Átomos de carbono	Classificação
1	5	hemiterpeno
2	10	monoterpeno
3	15	sesquiterpeno
4	20	diterpeno
5	25	sesteterpeno
6	30	triterpeno
8	40	tetraterpeno
> 8	> 40	politerpeno

O Brasil é um dos maiores exportadores mundiais de terpenos. Os terpenos de ocorrência natural são constituintes principais de óleos essenciais e representam uma matéria-prima renovável comercialmente importante para as indústrias farmacêuticas, de perfumes, de flavorizantes, agroquímicas, cosméticos e de aromas, além de intermediários sintéticos versáteis, podendo ser usados na síntese de produtos quirais^{37,62,63}. Vários ésteres e éteres terpênicos com propriedade fragrantes⁶⁴ podem ser produzidos via reações catalisadas por ácidos a partir dos compostos terpênicos mais abundantes.

Os países mais desenvolvidos importam os óleos essenciais como matérias-primas baratas e através de processos como purificação, destilação, e transformações químicas, aumentam o seu valor agregado. Estes óleos já modificados são exportados para países menos desenvolvidos para serem utilizados nas composições de suas fragrâncias e flavorizantes.

Neste aspecto, o mercado dos óleos essenciais apresenta uma particularidade muito importante e pouco explorada no Brasil, a produção dos seus próprios constituintes para serem aplicados como fragrâncias e flavorizantes em diversos segmentos da indústria química.

Assim, dentro da problemática vigente e da alta potencialidade desse setor no mercado brasileiro, um caminho alternativo e com grande perspectiva para a solução desse problema, é a implementação de tecnologias baseadas em processos catalíticos que envolvam a obtenção de compostos com atrativas propriedades organolépticas, a um baixo custo e com alto rendimento, a partir dos constituintes presentes nos óleos essenciais. Além disso, cabe ressaltar ainda, que a utilização de substratos de origem natural, abundantes e baratos, é uma vantagem competitiva do Brasil sobre outros mercados.

1.2.1 Canfeno

O canfeno, um monoterpene encontrado na maioria dos óleos essenciais, tais como a terebentina, óleo de bergamota e do gengibre, é barato e abundante. O canfeno também pode ser obtido pela isomerização de pinenos (principais componentes da terebentina) catalisada por ácidos³⁷. A estrutura do canfeno está apresentada na Figura 7.

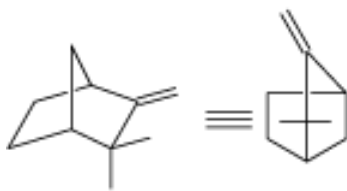


Figura 7: Estrutura do Canfeno.

A alcoxilação e esterificação de terpenos catalisadas por ácidos são rotas sintéticas importantes que resultam em álcoois, éteres e ésteres terpênicos com várias aplicações nas indústrias farmacêuticas e de perfumes. Assim, o canfeno pode ser convertido a borneol, isoborneol e seus éteres e ésteres isobornílicos, usados na formulação de sabões, cosméticos, perfumes e fármacos, assim como na produção industrial da cânfora sintética.³⁷

Ácidos minerais fortes, como o H_2SO_4 , são freqüentemente utilizados na hidratação, alcoxilação e esterificação de terpenos. Entretanto, como no caso do canfeno, essas reações são usualmente complicadas devido à formação de vários subprodutos⁶³. Não podemos deixar de mencionar, ainda, que o uso de ácidos minerais fortes acarreta uma série de problemas ambientais, além da corrosão.

Como mencionado anteriormente, os heteropoliácidos da série de Keggin (por exemplo: $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$) são catalisadores promissores para síntese dos produtos de química fina^{11,16}. São empregados industrialmente para hidratação de olefinas em fase líquida³⁹ e também são utilizados para acetoxilação de olefinas^{27,65}. Os HPAs estão sendo aplicados com sucesso na hidratação e/ou alcoxilação do canfeno em soluções alcoólicas ou orgânicas aquosas⁶⁶⁻⁶⁹.

1.2.2 Óxido de α -pineno

A isomerização do óxido de α -pineno é um dos processos mais importantes na indústria de fragrância.

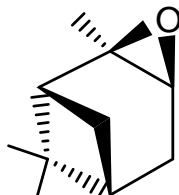


Figura 8: Estrutura do óxido de alfa-pineno.

O óxido de α -pineno pode ser convertido através de transformações catalisadas por ácidos em diversos compostos de alto valor, tais como, o aldeído canfolênico (intermediário para a produção de fragrâncias de sândalo e utilizado como flavorizante em detergentes e amaciantes), trans-carveol (valioso ingrediente na formulação de fragrâncias e flavorizantes para compostos alimentícios), e trans-sobrerol (precursor de um agente mucolítico na indústria farmacêutica).⁷⁰⁻⁷⁷ A abertura do anel epóxido em meio ácido leva a formação de um carbocátion terciário estável que pode se rearranjar em três outros diferentes carbocátions, dependendo do meio em que se encontra. Esses três carbocátions resultantes podem sofrer diversas transformações, incluindo rearranjos em seus esqueletos, resultando em uma variedade de produtos.

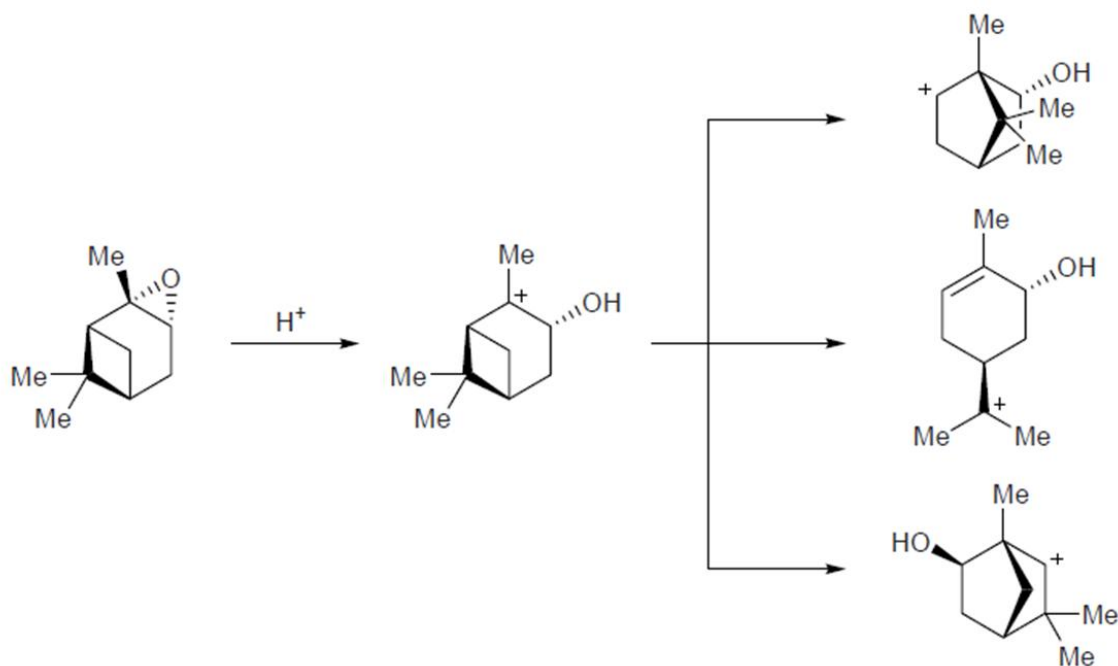


Figura 9: Abertura do anel epóxido em meio ácido.

Devido à alta reatividade desse substrato na presença de ácidos, o desenvolvimento de processos seletivos para um ou dois produtos específicos é uma tarefa difícil. Nesse sentido, a catálise heterogênea baseada nos silicatos mesoporosos modificados com ferro, que combinam uma elevada área superficial, tamanhos grandes de poros e sítios ativos específicos, pode ser uma opção atrativa.

2. Objetivos

Este trabalho visa desenvolver processos heterogêneos eficientes para a transformação catalítica de matéria-prima de origem natural, renovável e abundante no Brasil aplicando catalisadores ácidos de Bronsted e de Lewis.

Na primeira parte do trabalho realizou-se um processo para a esterificação do canfeno utilizando ácidos carboxílicos C₂-C₆ como co-reagentes e H₃PW₁₂O₄₀ (PW) suportado em sílica como catalisador.

Na segunda etapa do trabalho realizou-se o processo de esterificação do canfeno, utilizando álcoois C₁-C₄ como solventes. A fim de se entender o comportamento desse sistema, avaliando o efeito da temperatura e da concentração do substrato e catalisador, utilizou-se o H₃PW₁₂O₄₀ (PW) como catalisador homogêneo. Em uma segunda etapa, visando uma heterogenização do sistema, utilizou-se o sal de heteropoliácido Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ (CsPW).

Na última fase do trabalho, aplicaram-se os catalisadores de Ferro incorporado em MCM-41 na reação de isomerização do óxido de α -pineno.

Em todos os processos um estudo dos parâmetros do processo através da análise das variáveis de reação foi realizado, objetivando a otimização desses sistemas.

3. Parte experimental

3.1 Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento. O ácido fosfortungstíco hidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) também é de origem comercial (Aldrich) e a sílica Aerosil 300 foi adquirida na Degussa.

3.2 Síntese e Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 Heteropoliácidos (HPAs)

A preparação e a caracterização dos catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácido foram realizadas pelo grupo do Professor Ivan Kozhevnikov, Universidade de Liverpool, Inglaterra.

O catalisador suportado, 20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (20% PW/SiO₂) foi preparado pela impregnação de Aerosil 300 ($S_{\text{BET}}, 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Degussa) com uma solução aquosa contendo o heteropoliácido, seguida da secagem a 130°C sob pressão de 0,2-0,3 Torr por 1,5 horas, como descrito na literatura.⁷⁸

As características dos poros das amostras desses catalisadores foram analisadas usando um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200 ou Micromeritics ASAP 2000, o qual é composto de adsorção física automatizada que fornece dados de equilíbrio de adsorção e de dessorção do gás nitrogênio a 77K. Assim a partir dos dados de volume adsorvido e dessorvido em várias pressões relativas foram geradas informações sobre a área superficial BET, volume de poros e tamanho médio de poros. Além disso, os catalisadores foram caracterizados com os dados obtidos através das análises de RMN realizadas em um espectrômetro Bruker DRX-400 Avance, análises de difração de raios X realizadas em um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, e ainda com os dados de conteúdos de Tungstênio e Fósforo medidos via ICP/AES (Espectroscopia de emissão atômica por plasma).

Análises de ICP realizadas no material obtido demonstraram que o mesmo apresenta um conteúdo de PW de 20% p/p. A área BET do catalisador foi $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e o diâmetro médio dos poros e o volume total de um único poro foram de 144 \AA e $0.53\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, a estrutura do PW foi confirmada por RMN de P^{31} , no qual o catalisador apresentou um único pico a aproximadamente 15,0 ppm (referente a 85% de H_3PO_4) característico do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.³⁴

A partir de difração de raios X, observou-se ainda que o PW foi disperso homogeneamente sobre a superfície de sílica e que o material apresenta uma pequena quantidade de PW cristalizado. A força ácida do PW suportado em sílica foi caracterizada calorimetricamente usando adsorção de amônia e piridina conforme descrito na literatura⁶⁶.

O sal do heteropoliácido, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW), foi preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura⁴⁸ por adição gota a gota de uma solução aquosa de carbonato de Césio (0,47 M) em uma solução aquosa de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,75 M) a temperatura ambiente em agitação. O precipitado obtido foi deixado em repouso na mistura aquosa por 48 h a temperatura ambiente e secado em um evaporador rotatório a 45°C por 3 kPa e depois disso em um forno a 150°C por 0,1 kPa por 1,5 h. O CsPW, assim preparado, obteve uma área superficial de $111 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volume de poro $0,07 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, e diâmetro de poro 24 \AA . A força ácida do CsPW foi caracterizada calorimetricamente usando adsorção de amônia e piridina conforme descrito na literatura^{66,79}.

3.2.2 Ferro incorporado na estrutura do MCM-41 (Fe-MCM-41)

A síntese desse material foi conduzida no Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais pertencente ao Departamento de Química da UFMG coordenado pelo Professor Luiz Carlos Oliveira.

A síntese da MCM-41 seguiu a metodologia citada pela literatura⁸⁰. O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (1,63 g, 4,47 mmol, Vetec) foi dissolvido numa mistura de hidróxido de sódio aquoso (10,0 mL, 1M, Aldrich), água (30,0 mL). Em seguida, foi adicionado o TEOS (3,70 mL, 17,00 mmol, Aldrich) gota a gota. As misturas foram agitadas a 25°C durante 24h com pH em torno de 11, o pH foi corrigido com solução de ácido clorídrico até pH em torno de 7. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água, secos e calcinados a 600°C durante 5 h sob um fluxo de ar (100 mL min^{-1}).

Os materiais contendo Ferro foram preparados pela incorporação direta de Fe^{2+} ou Fe^{3+} na estrutura do silicato. Na síntese de Fe-MCM, brometo de cetiltrimetilamônio (1,63 g, 4,47 mmol, Vetec) foi dissolvido numa mistura de hidróxido de sódio aquoso (10,0 mL, 1M, Aldrich), água (30,0 mL) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,16 g, 18,40 mmol, Vetec) para se obter o material Fe^{2+} -MCM. Para obter o material Fe^{3+} -MCM, utilizou-se como fonte de Fe^{3+} o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,23 g, 18,40 mmol, Aldrich). Em seguida, foi adicionado o TEOS (3,70 mL, 17,00 mmol, Aldrich) gota a gota. As misturas foram agitadas a 25°C durante 2 h em pH em torno de 11. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com água, seco e calcinado a 600°C durante 5 h sob um fluxo de ar (100 mL min^{-1}). Um esquema simplificado da modificação MCM por dopagem com Fe^{2+} e Fe^{3+} é ilustrado na figura 10.

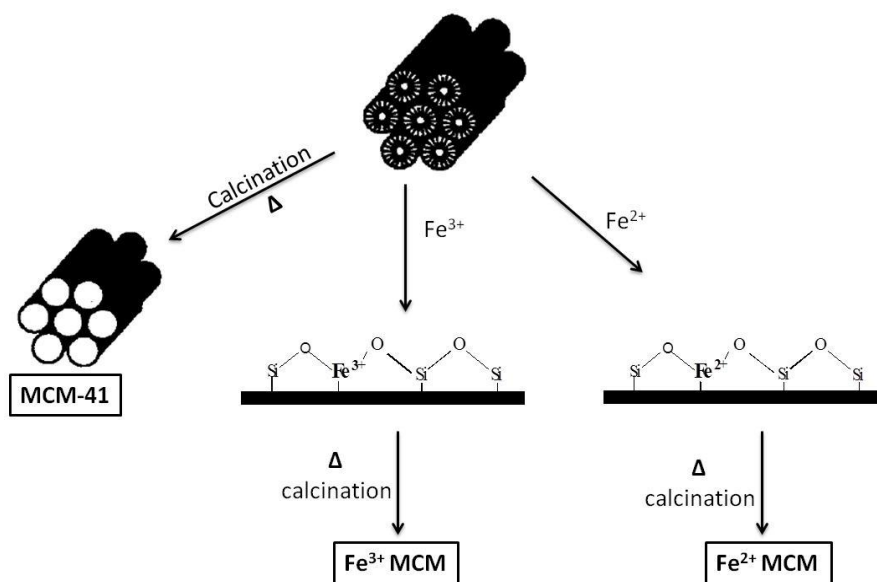


Figura 10: Esquema de preparação dos materiais MCM-41, Fe^{3+} -MCM e Fe^{2+} -MCM

Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (-196°C) em um equipamento AUTOSORB 1-Quantachrome. A área superficial foi calculada usando o modelo BET; o volume total de poro foi estimado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvido em $P/P_0 = 0,95$; e a distribuição do tamanho de poro foi calculada baseando-se na “BJH theory”. Dados de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS) foram coletados usando um equipamento EDS/INCA 350. Espectros de Mössbauer foram obtidos em um modo de transmissão em aceleração constante com $10 \text{ mCi } ^{57}\text{Co/Rh}$ e fonte a 25 e -193°C . Os dados foram gravados em uma unidade de memória “1024-channel MCS” e ajustados utilizando-se o modelo de linhas Lorentzianas com um procedimento de ajuste de mínimos

quadrados através do programa NORMOS. Deslocamentos isoméricos foram calculados em relação ao α -Fe.

O conteúdo de Fe foi determinado por análises de absorção atômica em um instrumento Carl Zeiss Jena AAS equipado com um corretor de *background* para polarização Zeeman.

Todas as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um analisador JEOL acoplado a um analisador de dispersão de raios-X Oxford (EDS/INCA 350) com uma potência de aceleração de 200 kV.

As medidas de difração de raios-X em pó foram realizadas em um equipamento Rigaku modelo Geigerflex-3034 usando o $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ utilizando uma varredura de 2 a 10° (2θ). Silício foi usado como um padrão externo.

3.3 Testes Catalíticos

As reações de esterificação do canfeno foram realizadas em reatores de vidro conectados a um condensador de refluxo com vigorosa e agitação magnética constante. Em um experimento típico, 10,000-50,000 mg de catalisador 20% PW/ SiO_2 (0,700-3,500 mmol de PW) foram adicionados a uma solução pré-termostatizada a 40,0-80,0°C contendo 0,070-0,450 mol.L^{-1} de canfeno, 0,700-4,500 mol.L^{-1} de ácido carboxílico (nucleófilo), 0,100-0,200 mol.L^{-1} de dodecano (padrão interno para a análise em cromatografia gasosa) e solvente até um volume final de 5,00 mL de reação.

Os experimentos de reciclo do catalisador foram realizados da seguinte forma: após a reação, o catalisador foi centrifugado, lavado com hexano e reutilizado.

As reações de esterificação do canfeno foram realizadas em reatores de vidro conectados a um condensador de refluxo com vigorosa e agitação magnética constante. Em um experimento típico, 15,000-30,000 mg de catalisador PW (5,20-10,40 mmol) ou de CsPW (4,70-9,40 mmol) foram adicionados a uma solução pré-termostatizada a 80,0-140,0°C contendo 4,00-8,00 mmol de canfeno, 0,40 mol.L^{-1} de dodecano (padrão interno para a análise em cromatografia gasosa) e solvente até um volume final de 5,00 mL de reação. No caso das reações realizadas a temperaturas mais altas que a temperatura de ebulição do solvente, os reatores utilizados foram do tipo autoclave de aço inox de 5 ou 20

mL, equipado com válvula amostradora, válvula de purga, manômetro analógico e agitação magnética. Não houve pressurização desses reatores, a pressão dentro do sistema foi apenas a pressão exercida pelo vapor do próprio solvente.

As reações de isomerização do óxido de α -pineno foram realizadas em reatores de vidro conectados a um condensador de refluxo com vigorosa e agitação magnética constante. Em um experimento típico, 25,0-50,0 mg de catalisador MCM-41, Fe^{3+} -MCM ou Fe^{2+} -MCM foram adicionados a uma solução pré-termostatizada a 40,0-60,0°C contendo 0,750-3,00 mmol.L^{-1} de óxido de α -pineno, 0,10 mmol.L^{-1} de dodecano (padrão interno para a análise em cromatografia gasosa) e solvente até um volume final de 5,00 mL de reação.

A possibilidade de lixiviação do componente ativo e da ocorrência de uma reação homogênea foram verificadas em todos os processos heterogêneos estudados. Para tanto o catalisador foi removido por centrifugação da mistura reacional na temperatura de reação evitando a reabsorção de componentes ativos na superfície do suporte. Em seguida, foi adicionado ao sobrenadante um pouco de solução do substrato, essa mistura reacional foi deixada sob agitação nas mesmas condições reacionais por um longo tempo (de 2 a 3 horas) e nenhuma conversão dessa porção adicional de substrato foi observada, indicando a ausência de lixiviação do catalisador.

3.4 Acompanhamento das reações

O progresso das reações foi monitorado por cromatografia gasosa (CG) utilizando-se um cromatógrafo à gás (CG) com detector de ionização de chama (FID). Em intervalos de tempo apropriados, a agitação foi interrompida e após a rápida decantação do catalisador alíquotas foram retiradas e analisadas por CG. O balanço de massa foi baseado no substrato convertido. A diferença entre substrato convertido e produto formado foi atribuída à formação de oligômeros, não detectáveis por CG. As curvas de calibração foram feitas utilizando os compostos autênticos ou isolados das soluções após as reações. Determinou-se, assim, o fator de resposta para os substratos e produtos em relação ao padrão interno.

Os produtos foram identificados por CG/EM e por comparação através de teste de co-injeção utilizando uma amostra autêntica. Alguns produtos também foram separados por coluna cromatográfica (sílica gel 60) usando misturas de hexano e CH₂Cl₂ como eluentes e identificados por CG-EM, RMN de ¹H, e ¹³C. Os sinais de RMN de ¹H e ¹³C foram atribuídos usando-se técnicas bidimensionais.

3.5 Instrumentação

Cromatógrafo a gás (CG) Shimadzu 17A, coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização de chama (FID). Cromatógrafo à gás acoplado a espectrometria de massas (CG-EM) equipamento Hewlett-Packard MSD 5890/Série II, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV. Ressonância magnética nuclear (RMN) espectrômetro Bruker *Avance* DRX400. Usou-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno e solvente CDCl₃, as estruturas das substâncias analisadas foram confirmadas analisando os espectros de ¹H (400 MHz), ¹³C (400 MHz), e dados dos experimentos DEPT, COSY, HMQC, HMBC e NOESY.

4. Resultados e discussões

4.1 Esterificação do canfeno

Nessa primeira parte do trabalho estudou-se um processo de esterificação do canfeno utilizando ácidos carboxílicos C₂-C₆ como co-reagentes em uma proporção de 5 a 10 vezes maior que o substrato em solventes hidrocarbonetos e utilizando o H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ como catalisador. A reação da esterificação do canfeno está representada na Figura 11.

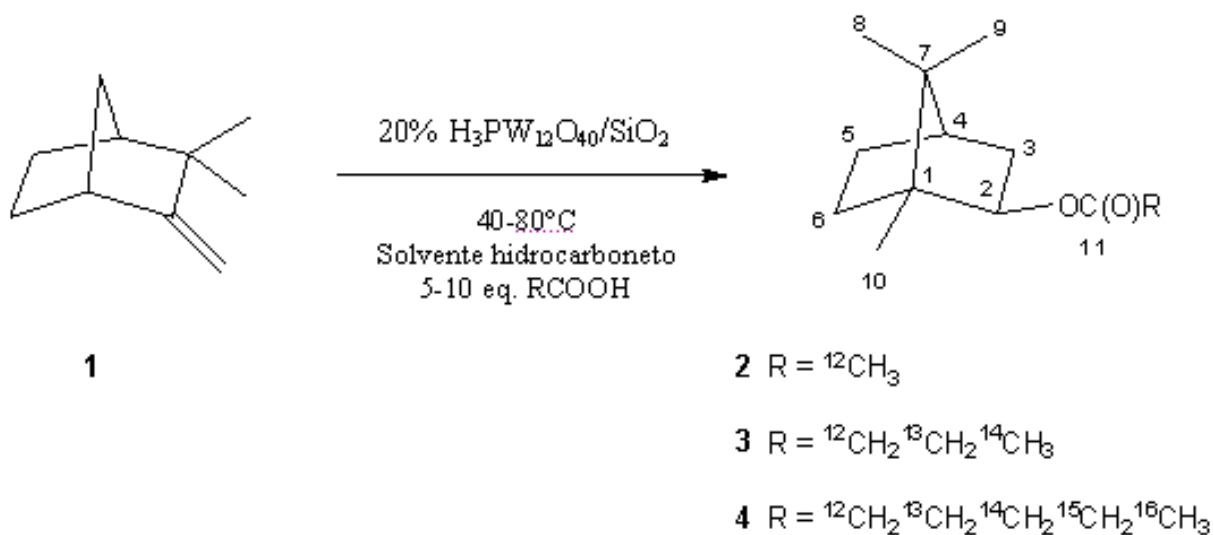


Figura 11: Reação de esterificação do Canfeno (1).

4.1.1 Sistema canfeno/ácido acético

Os resultados da esterificação do canfeno (1) realizada, na presença de PW/SiO₂, em soluções de ciclohexano contendo ácido acético em concentrações de 5 a 10 vezes maiores que o substrato nas temperaturas de 60 e 80°C estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Esterificação do canfeno com ácido acético catalisada por 20% PW/SiO₂^a.

EXP	T (°C)	Catalisador (mg/ μ mol de PW)	Canfeno (mmol)	Ácido acético (mmol)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade de 2 (%)	TON ^b
1	60	50/3,5	0,35	7,5	1	68	100	70
					1,5	68	100	
2	60	50/3,5	0,75	7,5	1	78	99	170
					2	80	100	
3	60	50/3,5	0,75	3,75	1	68	95	150
					2	68	95	
4 ^c	60	50/3,5	0,75	7,5	1	77	85	
					3	86	95	
					4	86	96	
					15,0	86	96	
5	60	10/0,7	0,75	7,5	30 min	44	100	870
					1	70	100	
					1,5	75	100	
					3	78	100	
6	60	10/0,7	2,25	22,5	30 min	43	100	2892
					1	61	100	
					2	79	100	
					4	88	100	
7 ^d	60	50/3,5	0,75	3,75	10 min	26	92	800
					1,5	28	100	
8 ^e	60	10/0,7	2,25	22,5	30 min	74	95	
					1	82	95	
					2	87	96	
9 ^{d,f}	60	10/0,7	2,25	22,5	30 min	56	100	2828
					1	73	100	
					2	82	100	
					3	82	100	
10 ^f	80	10/0,7	2,25	22,5	30 min	76	90	2410
					1	78	91	
11 ^g	60	50/3,5	0,75	3,75	30 min	46	100	
					1	59	100	
					2	69	100	
12	60	Nenhum	2,25	22,5	18	0	0	
13 ^h	60	Amberlyst- 15	0,75	7,5	30 min	20	87	
					1	33	88	
					2	54	89	
					6	74	93	

^a As reações foram feitas em ciclohexano como solvente, com um volume total da mistura reacional de 5,0 mL. A conversão e a seletividade foram determinadas com base no número de mols de substrato (canfeno).

^b O TON foi calculado dividindo-se o número de mols de substrato convertido pelo número de mols total de PW no catalisador.

^c Após 60 minutos de reação dobrou-se a quantidade de nucleófilo (ácido acético) na reação.

^d Após 10 minutos de reação, o catalisador foi separado por centrifugação, o sobrenadante foi recolocado no meio reacional para continuar reagindo, mas nenhuma conversão foi observada após a retirada do catalisador.

^e Reação realizada em tolueno como solvente.

^f Reações realizadas em iso-octano como solvente.

^g Segundo ciclo do catalisador.

^h A reação foi realizada com 50 mg do catalisador comercial Amberlyst-15.

A 60°C, aproximadamente 70% do canfeno foi convertido a acetato de isobornila em 1 hora de reação, após esse tempo, não houve mais conversão do substrato, indicando que o equilíbrio dessa reação foi atingido (Tabela 5 exp 1). Dobrando-se a concentração do substrato e mantendo-se a quantidade de catalisador, a reação se mostrou igualmente eficiente atingindo-se uma conversão de 80% do canfeno e uma seletividade de 100% do produto (**2**) (Tabela 5, exp 2).

Ao compararmos os experimentos 2 e 3 em que houve uma variação da proporção da quantidade de nucleófilo (ácido acético), passando de uma proporção de 1:5 para uma proporção de 1:10 (mols de substrato:mols de ácido acético), percebe-se que há um aumento significativo da velocidade da conversão do substrato e uma maior seletividade para o produto de interesse, o acetato de isobornila. Entretanto, nesta experiência também não foi obtida a conversão completa do substrato. Dessa forma, realizou-se o experimento 4 a fim de aumentar o rendimento do produto. Após a estagnação da reação, foi adicionada uma nova porção do ácido acético o que realmente resultou em deslocamento do equilíbrio para os produtos. Porém, este deslocamento não foi suficientemente significativo (rendimento 86% em exp 4 vs. 80% em 2).

A idéia de que a conversão incompleta do substrato é devida a um equilíbrio que é atingido e não à desativação do catalisador foi confirmada pelas reações com quantidades muito pequenas de catalisador, as experiências 2 e 5 da Tabela 5. Na experiência 5, com um quinto da quantidade de catalisador utilizada na experiência 2, a reação atingiu a mesma conversão de 78%, embora mais devagar, gastando 2 horas ao invés de 1 hora, como era esperado pelo equilíbrio da reação. Isso corresponde ao número de rotações (*turnover number*, TON) de 870 por mol da quantidade total de PW no catalisador. Considerando que uma parte dos sítios ácidos possa não estar acessível ao substrato, uma vez que o PW se

encontra suportado em sílica, a eficiência real dos sítios ativos da superfície pode ser ainda maior.

A fim de melhorar ainda mais o TON para essa reação, realizou-se o experimento 6 em que se utiliza as mesmas condições do experimento 5, triplicando a quantidade de substrato inicial. Percebe-se que a conversão não é alterada ao longo da reação, ou seja, uma maior quantidade de substrato é convertida em um mesmo tempo. Dessa forma, obteve-se uma conversão de 90% e 100% de seletividade para o produto (2), ou seja, um rendimento de 90% do acetato de isobornila e um TON de aproximadamente 3000.

Apesar de o PW ser insolúvel em solventes apolares, a presença do ácido acético na mistura reacional pode promover a lixiviação do componente ativo do catalisador e, conseqüentemente, iniciar uma catálise homogênea na qual o PW dissolvido também promove a conversão do substrato. Para analisar se existe a contribuição de uma catálise homogênea, realizou-se a experiência 7, em que o catalisador foi removido após 10 minutos de reação por centrifugação e o sobrenadante foi deixado sob agitação nas mesmas condições reacionais ($T = 60^{\circ}\text{C}$) durante 1,5 horas. Não foi observada a conversão adicional do substrato nesse experimento, o que mostra que a reação ocorre por catálise heterogênea e que não existe contribuição significativa da catálise homogênea, indicando a ausência de PW lixiviado do suporte de sílica sob as condições de reação utilizadas.

As reações realizadas em ciclo-hexano possuem um limitante que é a temperatura, uma vez que a temperatura de ebulição do ciclohexano é de 81°C . Dessa forma, realizaram-se experimentos a fim de testar novos solventes com pontos de ebulição maiores, para possibilitar a realização dessa reação em temperaturas mais elevadas. A reação foi realizada em dois outros solventes, o tolueno que tem ponto de ebulição em torno de 110°C (experimento 8) e o iso-octano que tem ponto de ebulição em torno de 99°C (experimento 9). Dessa forma, ao se analisar os experimentos 6, 8 e 9 percebe-se que todos ocorrem com uma velocidade muito próxima, resultando em conversões muito parecidas em tempos de reação iguais. Em tolueno o balanço de massa não é fechado, atribuindo-se esse fato a ocorrência de reações de oligomerização. Sendo assim, o iso-octano foi o solvente escolhido para testar essa reação em condições de temperaturas maiores.

Para testar uma temperatura mais alta nessa reação realizou-se o experimento 10 a 80°C. Como esperado, as reações a 80°C são mais rápidas que as reações a 60°C, exp 9 vs 10 da Tabela 5, entretanto, a constante de equilíbrio é afetada de maneira que a conversão máxima atingida caísse de 84 para 75%, o que indica que essa reação é exotérmica, uma vez que é desfavorecida pelo aumento da temperatura. Para controle da lixiviação do PW, em soluções de iso-octano, o catalisador após o experimento 9 foi removido da mistura reacional e foi adicionada uma nova quantidade de substrato a fim de se observar se iria ocorrer alguma reação. Praticamente nenhuma conversão adicional do canfeno foi observada após a remoção do catalisador. Esse resultado também comprova que a reação não ocorre por catálise homogênea e que o PW não é lixiviado para o sistema em quantidades significativas.

Para testar se o catalisador após ser utilizado na reação de esterificação do canfeno ainda mantinha sua atividade catalítica fez-se o teste de reciclo desse catalisador. Após a realização do experimento 3, o catalisador foi separado por centrifugação e reutilizado no experimento 11. Pode-se perceber que embora a reação se torna um pouco mais lenta no início, ela atinge o equilíbrio em tempo compatível com a experiência do primeiro uso e com mesma seletividade, indicando que não há perdas significativas no desempenho do catalisador.

O experimento 12 mostra uma reação “em branco”, na qual nenhuma quantidade de catalisador foi adicionada, pode-se perceber que não há conversão alguma do canfeno após 18 horas de reação, demonstrando que o catalisador realmente permite que a reação aconteça e que ela é muito lenta na ausência do mesmo.

As reações de esterificação de terpenos podem ser realizadas com o catalisador comercial Amberlyst-15, portanto, a fim de comparar a atividade e seletividade do nosso catalisador com esse catalisador comercial, realizou-se o experimento 13. Ao comparar-se com o experimento 2 percebe-se que o nosso catalisador apresenta uma atividade e seletividade melhor que a do Amberlyst-15.

Após esse estudo das condições para essa reação, pode-se dizer que a reação ocorre com 100% de seletividade para o acetato de isobornila (**2**), nenhum outro produto é observado, conforme o esquema representado na Figura 11. A reação não é afetada pela

oligomerização e isomerização, como acontece frequentemente com compostos terpênicos sob condições ácidas. Outro fator importante é que, através dos espectros obtidos de RMN, nenhum traço do isoborneol, o endo-isômero de (2), foi observado, o que indica uma reação altamente estereosseletiva.

4.1.2 Sistemas canfeno/ácido butírico e canfeno/ácido capróico

Devido aos excelentes resultados descritos anteriormente, a reação foi estudada utilizando-se outros ácidos carboxílicos como nucleófilos para se obter outros ésteres bornílicos. Esses ésteres também são usados como fragrâncias assim como o composto (2). Os resultados obtidos utilizando os ácidos butírico e capróico como nucleófilos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Esterificação do canfeno com ácidos carboxílicos catalisada por 20% PW/SiO₂^a.

EXP	T (°C)	Catalisador (mg/ μ mol de PW)	Canfeno (mmol)	Nucleófilo (mmol)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade de 2, 3 ou 4 (%)	TON ^b
Ácido acético								
1	60	10/0,7	2,25	22,5	30 min	56	100	2828
					1	73	100	
					2	82	100	
					4	84	100	
Ácido butírico								
2	60	10/0,7	2,25	11,3	2	23	100	1670
					4	39	100	
					7	52	100	
3	60	25/1,75	2,25	11,3	1	55	100	1000
					2	69	100	
					4	80	100	
4	60	10/0,7	2,25	22,5	1	12	98	
					2	20	93	
					9	43	71	
5	80	25/1,75	2,25	22,5	1	53	100	
					2	62	100	
					4,5	74	100	
6	80	10/0,7	2,25	22,5	2	21	95	
					3	25	92	
					5	33	83	
7	60	50/3,5	2,25	11,3	30 min	52	100	500
					1	68	100	
					2	77	100	
8 ^c	60	25/1,75	2,25	11,3	1	17	100	
					2	26	100	
					3	34	100	
Ácido capróico								
9	60	25/1,75	2,25	9,00	1	29	84	575
					3	44	93	
					4	46	87	
10	60	50/3,5	2,25	9,00	1	52	100	515
					3	76	100	
					4	80	100	
11	80	25/1,75	2,25	9,00	1	33	80	
					3	52	79	
					4	59	74	
12 ^c	80	25/1,75	2,25	9,00	1	31	100	
					3	43	100	
					4	50	100	

^a Condições da reação: 2.25 mmol de canfeno, iso-octano como solvente, 5.0 mL de volume total da mistura reacional. A conversão e a seletividade foram determinadas por cromatografia gasosa.

^b O TON foi calculado em número de mols convertido pelo total de número de mols de PW no catalisador.

^c Segundo ciclo do catalisador.

A reação 9 da Tabela 5 foi colocada na Tabela 6 como o experimento 1, pois ela foi a melhor reação obtida no estudo anterior com ácido acético. A partir das condições utilizadas na reação em presença de ácido acético foram planejadas as reações com os outros dois ácidos.

Nos experimentos com ácido butírico e ácido capróico, devido aos seus maiores pesos moleculares, uma menor proporção molar canfeno/ácido foi utilizada, aproximadamente de 1:5, a fim de se evitar a lixiviação do componente ativo do catalisador na mistura reacional.

A reação do canfeno com o ácido butírico ocorreu mais devagar se comparada com a reação com o ácido acético, atingindo uma conversão do canfeno de 52% em 7 horas de reação (ainda sem atingir o equilíbrio) com um TON de 1670, conforme os experimentos 1 e 2 da Tabela 6. Para acelerar a reação, aumentou-se a quantidade de catalisador e atingiu-se aproximadamente o equilíbrio com uma conversão de 80% em um tempo de 4 horas de reação, conforme experiências 2 e 3 da Tabela 6. Após a reação estagnar, obteve-se o éster bornílico do ácido butírico (**3**) com 100% de seletividade.

Como não foi completa a conversão do substrato, verificou-se a possibilidade de aumentar o excesso do nucleófilo para deslocar o equilíbrio e completar a reação descrita. Para tanto, realizou-se o experimento 4, no qual a proporção de nucleófilo em relação ao substrato foi aumentada em 5 vezes. Observou-se que a reação tornou-se mais lenta e menos seletiva.

Na tentativa de melhorar o rendimento resolveu-se, então, aumentar a quantidade de catalisador e a temperatura (experimento 5 vs. experimento 6 da Tabela 6). Pode-se perceber que se obteve uma conversão mais rápida, chegando aos 75% com uma seletividade de 100% do produto (**3**) no experimento 5.

Realizou-se o experimento 7, no qual se manteve as condições do experimento 2 e apenas se aumentou a quantidade de catalisador. Conforme esperado, obteve-se uma mais

rápida conversão do substrato de 77% com uma seletividade de 100% do produto (**3**). Percebe-se, então, que para essa reação não é interessante o uso de temperaturas mais altas que 60°C, pois isto não influencia tão significativamente o rendimento da reação, conforme exp 4 vs. exp 6.

Para testar se o catalisador, após ser utilizado na reação de esterificação do canfeno, ainda mantinha sua atividade catalítica fez-se o teste de reciclo desse catalisador. Após a realização do experimento 7, o catalisador foi separado por centrifugação e reutilizado no experimento 8. Pode-se perceber que a reação se torna mais lenta, mostrando que houve uma perda na atividade desse catalisador, mas que não há perda alguma em sua seletividade.

O produto (**3**) obtido nessas reações com o ácido butírico foi isolado por coluna cromatográfica e identificado por CG-EM e RMN. No espectro NOESY do produto (**3**) foi constatado uma correlação entre o hidrogênio H-2 e o hidrogênio H-6_{ax}, demonstrando uma proximidade espacial entre os mesmos. Isso indica claramente a configuração exo para o composto (**3**), na qual o grupo carboxílico do C-2 e o hidrogênio H-6_{ax} estão em lados opostos do anel de seis membros, como mostrado no esquema da Figura 11.

A esterificação do canfeno com o ácido capróico é também viável com o catalisador PW/SiO₂ conforme as experiências 9, 10 e 11 apresentadas na Tabela 6, apesar de ser uma reação mais lenta comparada a reação com ácido butírico. Uma vez que foi observado que a reação com o ácido butírico quase atinge o equilíbrio em 4 horas, enquanto que para a reação com o ácido capróico apenas 46% do canfeno é convertido no mesmo intervalo de tempo (experiências 3 e 9 da Tabela 6). Podemos perceber que quanto maior é a cadeia carbônica do ácido carboxílico, mais devagar ocorre a reação de esterificação do canfeno, o que é explicado pela restrição estérica que essa maior cadeia carbônica causa.

A fim de melhorar a conversão do substrato na presença do ácido capróico, dobrou-se a quantidade de catalisador no experimento 10 em relação ao experimento 9 e conseguiu-se atingir uma conversão de 80% do substrato, mantendo-se total seletividade do produto (**4**). Aumentando-se a temperatura de 60°C para 80°C exp 9 vs 11, (Tabela 6) com o intuito de analisar seu efeito sobre essa reação, percebeu-se, que não houve significativo aumento na conversão, além de resultar numa perda da seletividade.

Sob condições otimizadas, o éster bornílico do ácido capróico (**4**) foi obtido com um rendimento de aproximadamente 80% em 3 horas de reação, conforme experiência 10 na Tabela 6. Esse rendimento foi também limitado pelo equilíbrio, pois ao se continuar a reação por mais de 3 horas não foi observado um aumento da conversão. O canfeno que não foi convertido pode ser recuperado através de um processo de separação. Isso, entretanto, não foi realizado em nosso estudo.

O catalisador separado após o experimento 10 foi reutilizado no experimento 12 e ao compararmos esse experimento com o experimento 11, percebe-se que não houve significativa perda da atividade e seletividade do catalisador.

A estereoquímica do éster (**4**) foi também confirmada por NOESY. Os resultados sugeriram que em (**4**) o hidrogênio em C-2 e o hidrogênio axial em C-6 estão do mesmo lado do anel do ciclohexano, como mostrado no esquema da Figura 11, porque existe um forte sinal de correlação entre o H-2 e o H-6_{ax}. Dessa forma, o éster obtido é o exo-isômero, ou seja, derivado do isoborneol.

O éster bornílico do ácido capróico (**4**) é um produto inédito e, portanto, seus espectros de CG-EM e de RMN encontram-se em anexo ao final do trabalho.

4.1.3 Dados espectroscópicos

O acetato de isobornila (**2**) foi identificado por CG/EM (Shimadzu QP2010-PLUS instrument, 70 eV) e por comparação através de teste de co-injeção utilizando uma amostra autêntica. Os ésteres bornílicos do ácido butanóico (**3**) e do ácido capróico (**4**) foram separados por coluna cromatográfica (sílica gel 60) usando misturas de hexano e CH₂Cl₂ como eluentes e identificados por CG-EM, RMN de ¹H, e ¹³C. Os sinais de RMN de ¹H e ¹³C foram atribuídos usando-se técnicas bidimensionais.

Acetato de isobornila (2) - MS (m/z/rel. int.): 154/4, 136/39, 121/38, 110/15, 108/23, 95/100, 93/48, 92/14, 79/16, 77/10, 69/20, 67/25, 55/32.

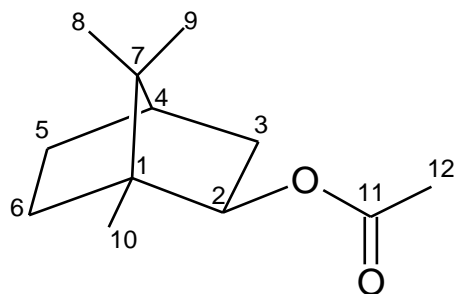


Figura 12: Estrutura do acetato de isobornila.

Éster bornílico do ácido butanóico (3) - MS (m/z/rel. int.): 154/22, 136/89, 121/67, 110/44, 108/50, 95/100, 81/17, 71/89, 69/22, 55/17.

^1H RMN, δ_{H} (J, Hz): 0,84 (s, 6H, C^8H_3 , C^9H_3); 0,90 (s, 3H, C^{10}H_3); 0,96 (m, 3H, C^{14}H_3); 1,34 (m, 3H, C^7H_3); 1,70-1,78 (m, 4H, C^6H_2 , C^{13}H_2); 2,01 (m, 1H, C^5H); 2,21-2,26 (m, 4H, C^4H_2 , C^{12}H_2); 4,68 (dd, 1H, C^3H);

^{13}C RMN, δ_{C} : 11,70 (C^{14}); 13,98 (C^{10}); 18,82 (C^{13}); 20,15 (C^9); 20,39 (C^8); 27,32 (C^6); 34,05 (C^7); 37,04 (C^{12}); 39,14 (C^4); 45,39 (C^5); 47,18 (C^1); 48,83 (C^2); 80,94 (C^3); 173,50 (C^{11}).

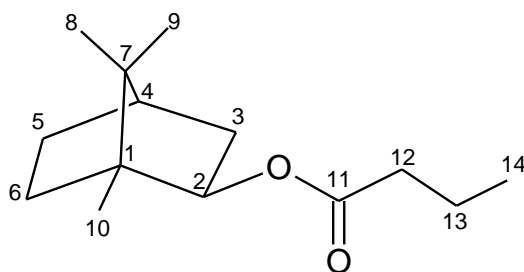


Figura 13: Estrutura do éster bornílico do ácido butanóico.

Éster bornílico do ácido capróico (4) - MS (m/z/rel. int.): 154/20, 153/4, 136/100, 121/92, 110/32, 108/60, 99/76, 95/92, 93/96, 81/36, 71/60, 55/16, 53/14.

^1H RMN, δ_{H} (J, Hz): 0,81 (s, 3H, C^8H_3); 0,83 (s, 3H, C^9H_3); 0,86 (s, 3H, C^{10}H_3); 0,89-0,92 (m, 6H, C^{10}H_3 , C^{16}H_3); 1,28-1,33 (m, 6H, C^7H_2 , C^{14}H_2 , C^{15}H_2); 1,53 (m, 2H, C^6H_2);

$C^{13}HH$); 1,88 (m, 2H, C^6HH , $C^{13}HH$); 2,04 (m, 1H, C^5H); 2,21-2,24 (m, 4H, C^4H_2 , $C^{12}H_2$); 4,87 (m, 1H, C^3H).

^{13}C RMN, δ_c : 14,75 (C^{16}); 15,55 (C^{10}); 19,94 (C^9); 20,80 (C^8); 22,71 (C^{15}); 24,52 (C^{13}); 28,85 (C^6); 30,62 (C^7); 31,78 (C^{14}); 32,92 (C^{12}); 37,27 (C^4); 46,53 (C^5); 48,91 (C^1); 49,02 (C^2); 77,64 (C^3); 172,26 (C^{11}).

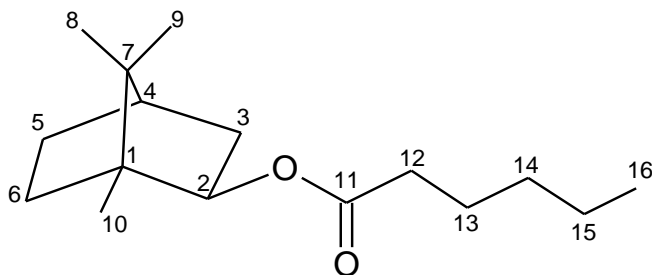


Figura 14: Estrutura do éster bornílico do ácido capróico.

4.2 Eterificação do canfeno

Nesta segunda parte do trabalho, realizou-se um processo de eterificação do canfeno utilizando álcoois C₁-C₄ como solventes. Com o intuito de se entender o comportamento desse sistema utilizou-se primeiro o catalisador homogêneo H₃PW₁₂O₄₀. Em uma segunda etapa, com os melhores resultados obtidos no sistema homogêneo, utilizou-se o catalisador Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ que é um sólido insolúvel e com boa área superficial (100-150 m²g⁻¹), a fim de tornar esse processo heterogêneo. A reação da eterificação do canfeno está representada na Figura 15.

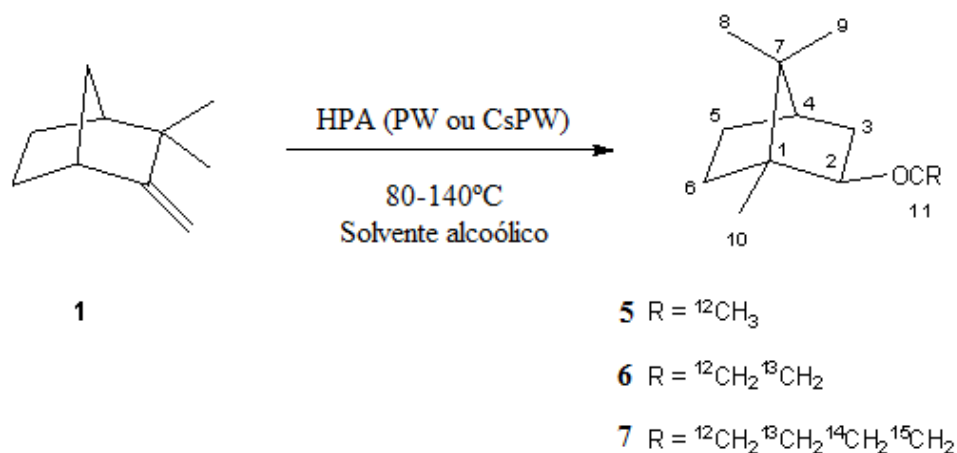


Figura 15: Reação de eterificação do canfeno (1).

Os resultados para as reações de eterificação do canfeno catalisada por H₃PW₁₂O₄₀ em sistema homogêneo encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Eterificação do canfeno catalisada por $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW)^{a,b}.

EXP	T /°C	HPW /mmol	Substrato /mmol	Tempo /h	Conversão /%	Seletividade/%		TON
						5, 6 ou 7	Isoborneol	
Solvente: butanol								
1	90	5,20	4,00	5	65	100	-	
				7	68	100	-	
2	90	8,70	4,00	1	22	96	4	
				5	55	98	2	
				10	86	100	-	
3	100	5,20	4,00	1	41	85	15	
				5	72	98	2	
4	110	5,20	4,00	1	55	100	-	692
				5	90	100	-	
5	110	5,20	6,00	1	58	100	-	1039
				3	86	100	-	
				5	90	100	-	
6	110	5,20	8,00	0,5	34	100	-	1385
				3	87	100	-	
				5	90	100	-	
Solvente: metanol								
7 ^c	80	10,4	16,00	3	13	76	24	
				5	20	85	15	
				7	50	93	7	
8 ^c	90	10,4	16,00	3	40	94	6	1231
				5	65	96	4	
				7	80	100	-	
Solvente: etanol								
9	100	5,20	4,00	7	45	80	20	
10	140	2,60	2,00	7	71	58	42	546

^a Volume total de 5,0 mL. A conversão e a seletividade foram determinadas por cromatografia gasosa.

^b O número de rotações (TON) foi calculado dividindo-se o número de mols de substrato convertido pelo número de mols total de HPW.

^c Volume total 20,00 mL.

Através de dados na literatura⁸¹, dentre os três álcoois, o metanol é o mais reativo, mas o metanol tem como limitação sua maior toxicidade e seu baixo ponto de ebulição ($T_{\text{ebulição}} = 64^\circ\text{C}$) o que torna mais difícil o estudo do efeito da temperatura na reação de alcoxilação do canfeno. Dessa forma, escolheu-se o butanol, o segundo mais reativo pelos dados da literatura.⁸¹ Além disso, resolveu-se testar inicialmente os sistemas homogêneos e a partir dos melhores resultados utilizar o sal $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ para desenvolvimento de um processo heterogêneo.

No sistema canfeno/butanol homogêneo pode-se verificar o efeito da temperatura a partir de uma análise das reações 1, 3 e 4 (Tabela 7) em que a temperatura varia de 90 a

110°C. Percebe-se que o aumento da temperatura aumenta consideravelmente a velocidade em que a reação ocorre, obtendo-se uma conversão maior do substrato em um menor tempo de reação. Além disso, percebe-se que a formação do subproduto da reação, o isoborneol, é minimizada em temperaturas mais altas. Dessa forma, definiu-se 110°C como a melhor temperatura para a realização dessa reação, uma vez que não se tem a formação de subprodutos, a velocidade da reação é mais alta e essa temperatura encontra-se abaixo da temperatura de ebulição do butanol ($T_{\text{ebulição}} = 118^{\circ}\text{C}$), tornando possível a realização dessa reação em reatores mais simples e sem o uso de pressões.

O efeito da variação da concentração do substrato pode ser observado avaliando-se as reações 4, 5 e 6 (Tabela 7) em que a quantidade de substrato varia de 4 a 8 mmol, mantendo a mesma quantidade do catalisador. Percebe-se que ao longo do tempo, para as diferentes quantidades de substrato inicial, atinge-se uma mesma conversão de aproximadamente 90%, o que significa um aumento expressivo no número de rotações (TON), passando de 692 na reação 4 para 1385 no experimento 6. O TON foi calculado com base no número de mols de substrato convertido sobre o número de mols de catalisador utilizado.

O efeito da variação da quantidade do catalisador pode ser observado ao se comparar as reações 1 e 2 (Tabela 7). Percebe-se que para uma maior quantidade a estagnação da reação ocorre em uma porcentagem de conversão maior, passando-se de 68% no experimento 1 para 86% em 2. Isso pode estar associado a uma desativação do catalisador durante o processo.

A partir dos resultados obtidos com o sistema canfeno/butanol, começou-se o estudo para o sistema canfeno/metanol. Entretanto, para temperaturas abaixo de 64°C (Temperatura de ebulição do metanol) o canfeno praticamente não reagiu com o metanol, obtendo-se conversões menores que 10% após mais de 7 horas de reação. Sendo assim, foi necessário utilizar um reator em que se pudesse aumentar a temperatura do sistema sem provocar a evaporação do solvente. Isso foi resolvido ao passarmos esse sistema do balão, anteriormente utilizado, para a autoclave. Como a autoclave necessita um volume maior de reação que o balão, 20 mL ao invés de apenas 5 mL, fez-se uma adaptação do sistema canfeno/butanol, mantendo-se a mesma concentração de substrato na mistura reacional. É importante lembrar que não se pressurizou a autoclave, apenas adicionou-se a mistura

reacional e o catalisador e fechou-se a autoclave, retirando-se de tempos em tempos as alíquotas através do amostrador.

Realizou-se então os experimentos 7 e 8 (Tabela 7) a 80 e 90°C respectivamente. Como era esperado, a reação a 90°C foi muito mais rápida que a 80°C e, além disso, na temperatura maior teve-se somente traços de isoborneol formado ao longo da reação, entretanto, após 7 horas de reação esses traços de isoborneol não foram mais detectados, resultando em uma seletividade de 100% do produto da reação de alcoxilação a uma conversão de 80% do substrato. Desse modo, no processo de eterificação do canfeno utilizando-se o metanol como solvente foi possível atingir um TON de 1231.

Para o sistema canfeno/etanol não foi possível obter bons resultados com reações realizadas abaixo da temperatura de ebulição do etanol ($T_{eb} = 78^{\circ}\text{C}$), como era esperado pelos resultados obtidos para o sistema em metanol. Dessa forma, realizou-se o experimento 9 em uma autoclave de volume de 5 mL sem amostrador. O objetivo foi somente verificar se a reação ocorreria a 100°C, após 7 horas. O rendimento do produto de alcoxilação foi de apenas 36%. Resolveu-se, então, aumentar mais a temperatura no experimento 10 e foi possível perceber que a conversão do substrato aumentou significativamente de 45% para 71%, entretanto, a seletividade do produto alcoxilado caiu drasticamente de 80% para 58%, resultando, também, em um rendimento menor para o produto de interesse de 41%, se comparado aos outros sistemas empregando-se outros álcoois.

Os resultados para as reações de eterificação do canfeno via catálise ácida heterogênea utilizando o $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Eterificação do canfeno catalisada por Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ (CsPW)^{a,b}.

EXP	T /°C	CsPW /mmol	Substrato /mmol	Tempo /h	Conversão /%	Seletividade/%		TON
						5, 6 ou 7	Isoborneol	
Solvente: butanol								
1	110	4,70	4,00	1	26	94	6	561
				5	52	100		
				7	66	99	1	
2	110	4,70	6,00	1	31	100		
				5	70	100		
3	110	4,70	8,00	1	42	95	5	1294
				3	69	96	4	
				4	76	98	2	
4 ^c	110	6,20	8,00	1	39	95	5	
				3	70	94	6	
				5	79	97	3	
5	110	7,80	8,00	1	45	90	10	
				3	71	97	3	
				5	82	90	10	
6	110	9,40	8,00	1	54	95	5	
				3	82	92	8	
				4	84	90	10	
Solvente: metanol								
7 ^{c,d}	90	9,40	16,00	1	28	54	36	1192
				3	37	81	19	
				7	70	84	16	
Solvente: etanol								
8 ^d	110	9,40	16,00	1	19	82	18	1328
				3	45	83	17	
				7	78	78	22	

^a Volume total 5,0 mL. A conversão e a seletividade foram determinadas por cromatografia gasosa.

^b O número de rotações (TON) foi calculado dividindo-se o número de mols de substrato convertido pelo número de mols total de CsPW.

^c Após 1 hora de reação, o catalisador foi separado por centrifugação, o sobrenadante foi recolocado no meio reacional para continuar reagindo, mas nenhuma conversão foi observada após a retirada do catalisador.

^d Volume total de 20,00 mL.

No sistema canfeno/butanol heterogêneo não se realizou novamente o estudo do efeito da temperatura, pois a reação em estudo é exatamente a mesma e, portanto, pode-se concluir que o aumento da temperatura aumentará consideravelmente a velocidade em que a reação ocorre, obtendo-se uma conversão maior do substrato em um menor tempo, sem afetar na seletividade do produto desejado. Dessa forma, todas as reações foram realizadas a 110°C, considerando a temperatura de ebulição de 118°C do butanol.

O efeito da variação da quantidade de substrato pode ser observado avaliando-se as reações 1, 2 e 3 (Tabela 8) em que a quantidade varia de 4 a 8 mmol. Percebe-se que a reação com uma maior quantidade de substrato é mais rápida, mas ao longo do tempo para as diferentes quantidades de substrato inicial atinge-se uma mesma conversão de aproximadamente 70%, o que significa um aumento significativo no TON, passando de 561 na reação 1 para 1294 na reação 3.

O efeito da variação da quantidade de catalisador pode ser observado ao se comparar as reações 3-6 (Tabela 8). Percebe-se que, independentemente de sua quantidade, todas as reações se estagnam em uma conversão de aproximadamente 80% do substrato. Provavelmente, isso está relacionado com o equilíbrio químico desta reação.

A partir dos resultados obtidos no sistema canfeno/metanol homogêneo, realizou-se o experimento 7 (Tabela 8) em uma autoclave, devido à baixa temperatura de ebulição do metanol e à necessidade de utilizar uma temperatura elevada para favorecer a reação de alcoxilação. Nesse caso, realizou-se o experimento a 90°C e obteve-se uma boa conversão do substrato com uma seletividade de 84% do produto de interesse, atingindo-se um TON de 1192.

As mesmas considerações foram levadas em conta para a adaptação do sistema canfeno/etanol heterogêneo a partir dos resultados obtidos para o sistema homogêneo. Realizou-se, então, o experimento 8 (Tabela 8) e foi possível obter uma boa conversão do substrato (78%) com uma boa seletividade do produto de eterificação (78%), atingindo-se um TON de 1328 para esse sistema heterogêneo.

A possibilidade de lixiviação do componente ativo e da ocorrência de uma reação homogênea foram verificadas. Para tanto o catalisador foi removido por centrifugação da mistura reacional na temperatura de reação nos experimentos 4 e 7 (tabela 8), a fim de se evitar a readsorção de componentes ativos na superfície do suporte. Em seguida, o sobrenadante foi deixado sob agitação nas mesmas condições reacionais por um determinado tempo e nenhuma conversão dessa porção adicional de substrato foi observada, indicando a ausência de lixiviação do catalisador. Não se realizou o experimento para verificar a lixiviação para o sistema canfeno/etanol visto que esse processo está relacionado com a maior polaridade do meio e como no teste em metanol não se constatou o processo de lixiviação, não há necessidade de se fazer esse teste para o solvente etanol.

4.2.1 Dados espectroscópicos

Os éteres bornílicos foram identificados por CG/EM (Shimadzu QP2010-PLUS instrument, 70 eV).

Éter Metil-isobornílico (5) - MS (m/z/rel. int.): 168/2 [M+], 153/3, 136/11, 121/19, 110/18, 108/13, 95/100, 93/16, 67/11, 55/11, 53/4

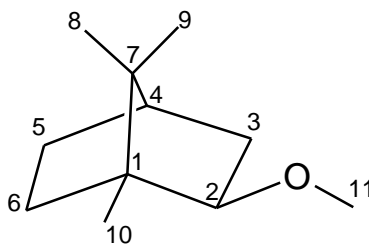


Figura 16: Estrutura do éter metil-isobornílico.

Éter Etil-isobornílico (6) - MS (m/z/rel. int.): 182/6 [M+], 168/2, 153/1, 136/13, 121/32, 111/8, 108/24, 95/100, 93/10, 67/13, 55/14, 45/6.

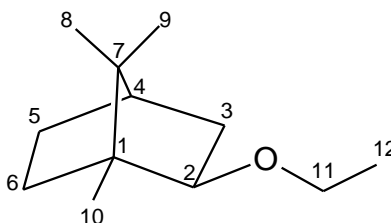


Figura 17: Estrutura do éter etil-isobornílico.

Éter Butil-isobornílico (7) - MS (m/z/rel. int.): 210/8 [M+], 195/2, 167/2, 154/1, 139/9, 136/16, 121/40, 111/3, 108/32, 95/100, 91/6, 67/15, 57/17, 55/15, 45/9.

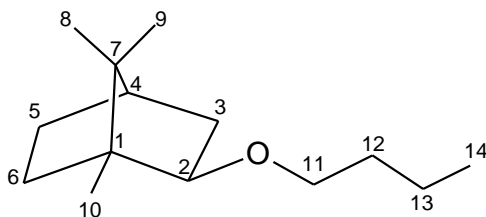


Figura 18: Estrutura do éter butil-isobornílico.

4.3 Isomerização do óxido de α -pineno catalisada por Ferro

Os materiais Fe^{2+} -MCM e Fe^{3+} -MCM foram testados como catalisadores heterogêneos ácidos em fase líquida para a isomerização do óxido de α -pineno em diferentes solventes. A natureza do solvente exerce efeitos notáveis na seletividade da reação.

As transformações do óxido de α -pineno (**1**) sob condições ácidas pode resultar em diversos produtos, como por exemplo, o *trans*-sobrerol (**2**), aldeído canfolênico (**3**) e *trans*-carveol (**4**) mostrados na Figura 19.

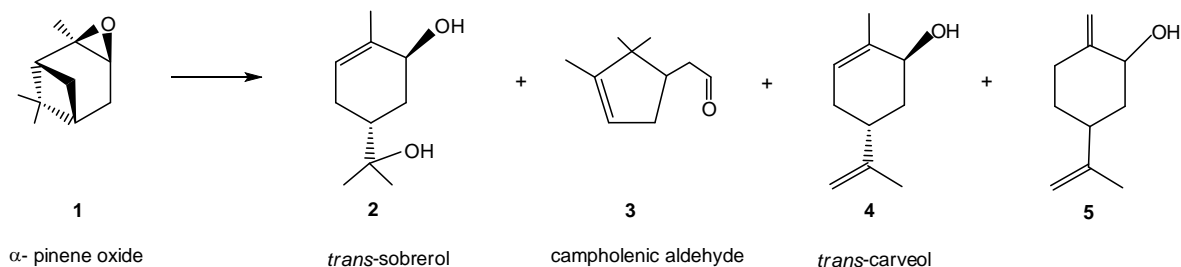


Figura 19: Produtos obtidos a partir do óxido de α -pineno via catálise por ácidos.

A maioria dos trabalhos publicados manteve foco na síntese do aldeído canfolênico^{70-73,77}, enquanto os outros compostos eram geralmente obtidos com baixas seletividades. Recentemente, foi descoberto que o *trans*-sobrerol, utilizado na indústria farmacêutica como um agente mucolítico (rompe ligações das cadeias peptídicas das proteínas que constituem o muco), pode ser obtido com rendimentos bons a excelentes em soluções de acetona através de catálise homogênea ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) e heterogênea (Sn e Ce suportados em sílica) por ácidos.^{74,75} Estimulados por esses resultados, iniciou-se nosso estudo com os materiais de Fe^{2+} -MCM e Fe^{3+} -MCM em soluções de acetona visando desenvolver um catalisador heterogêneo alternativo para a síntese do *trans*-sobrerol. O maior rendimento na síntese do *trans*-sobrerol já reportado na literatura antes dos trabalhos do nosso grupo acima mencionados^{74,75} foi de 30% em soluções de óxido de α -pineno em dicloroetano utilizando o TiCl_4 como catalisador.⁷⁶

Os dados obtidos para a isomerização do óxido de α -pineno em acetona se encontram na Tabela 9.

Tabela 9: Isomerização do óxido de α -pineno em acetona^a.

Exp	Catalisador	Tempo/h	Conversão/%	Seletividade/%			
				2	3	4	5
1	MCM-41	6	0				
2 ^b	Fe ³⁺ -MCM	3	50	60	30	3	5
3 ^b	Fe ²⁺ -MCM	3	45	58	32	3	5
4	Fe ³⁺ -MCM	3	94	51	35	5	9
5 ^c	Fe ³⁺ -MCM	30 min	48	52	34	5	7
		3	50	50	36	6	7
6	Fe ²⁺ -MCM	3	96	56	32	4	6
7 ^c	Fe ²⁺ -MCM	15 min	32	60	30	4	5
		3	35	60	30	4	5
8 ^d	Fe ³⁺ -MCM	6	95	55	25	7	10
9 ^b	Fe/MCM-41	3	80	38	32	7	9

^a Condições: Óxido de α -pineno (0,75 mmol); catalisador (50 mg); 40°C; volume total de reação: 5 mL. A conversão e a seletividade foram determinadas por CG baseadas na quantidade de substrato convertido.

^b Catalisador: 25 mg.

^c Depois de 30 (exp 5) ou 15 (exp 7) min, o catalisador sólido foi filtrado e retirado do meio reacional e a solução reacional foi colocada para reagir por mais tempo.

^d Óxido de α -pineno (3,00 mmol).

Na reação “em branco” em presença apenas do suporte MCM-41, nenhuma conversão foi observada por 6 horas a 40°C (Tabela 9, exp. 1). Sendo assim, apenas o MCM-41 não apresenta acidez suficiente para promover qualquer transformação do óxido de α -pineno. Na presença de Fe³⁺-MCM-41, o óxido de α -pineno foi muito mais reativo mostrando uma conversão de 50% após 3 horas de reação com 60% de seletividade para o trans-sobrerol (Tabela 9, exp. 2). Juntamente com o trans-sobrerol nessa reação, observou-se a formação de aldeído canfolênico com uma seletividade de 30%. Dessa forma, tem-se uma seletividade combinada desses dois valiosos produtos bem elevada (90%). Apenas outros dois produtos minoritários foram observados em quantidades detectáveis, o trans-carveol (4) e seu isômero (5).

O Fe²⁺-MCM-41 mostrou uma atividade catalítica e uma distribuição de produtos similares ao Fe³⁺-MCM-41. (Tabela 9, exp. 3). As curvas cinéticas para as reações do óxido

de α -pineno em acetona na presença dos materiais de ferro incorporados na estrutura do MCM-41 se encontram na Figura 20.

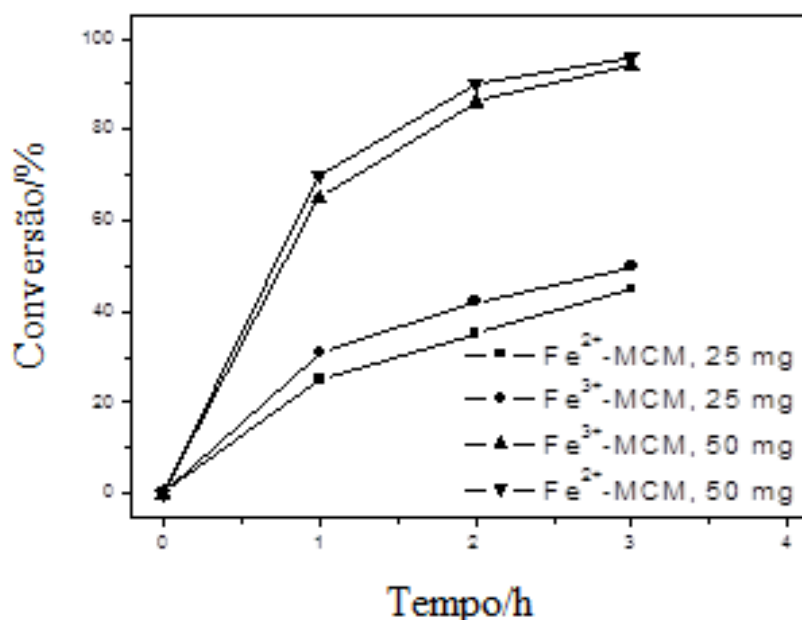


Figura 20: Isomerização do óxido de α -pineno catalisada por Fe-MCM em acetona (substrato: 0,75 mmol; volume total: 5,0 mL; 40°C).

Pode-se perceber que sob as mesmas condições a atividade de ambos os materiais Fe²⁺-MCM-41 e Fe³⁺-MCM-41 são similares. Com o dobro da quantidade de catalisador, o progresso inicial da reação aumenta quase que proporcionalmente, com a quase conversão completa do substrato atingida em 3 horas de reação tanto para o Fe²⁺-MCM-41 quanto para o Fe³⁺-MCM-41. (Figura 20 e Tabela 9, exp. 4 e 6). O rendimento combinado para o trans-sobrerol e o aldeído canfolênico é de aproximadamente 90% nessas reações, com uma quantidade de trans-sobrerol correspondente a mais da metade do balanço de massa.

A fim de se aumentar a eficiência catalítica em termos de turnover number, a quantidade de substrato inicial foi aumentada em 4 vezes (Tabela 9, exp. 8). O trans-sobrerol e o aldeído canfolênico foram obtidos em um rendimento combinado de 80% nessa reação.

O catalisador de ferro impregnado Fe/MCM-41 (com 3,7% de Fe) também promoveu a reação de isomerização do óxido de α -pineno em acetona. Entretanto, a

seletividade para o principal produto da reação, trans-sobrerol, foi muito menor comparada a dos catalisadores Fe²⁺-MCM-41 e Fe³⁺-MCM-41 (Tabela 9, exp. 2 e 3).

A lixiviação do componente ativo nos materiais Fe²⁺-MCM-41 e Fe³⁺-MCM-41 sob as mesmas condições da reação foi verificada em experimentos especiais. Os experimentos 4 e 6 (Tabela 9) com Fe³⁺-MCM-41 e Fe²⁺-MCM-41, respectivamente, foram repetidos. Entretanto, após o tempo indicado (15 ou 30 min) esses catalisadores foram filtrados na mesma temperatura da reação a fim de se evitar a re-adsorção dos íons metálicos lixiviados no suporte sólido (Tabela 9, exp. 5 e 7). Assim, a mistura reacional livre do catalisador sólido foi novamente iniciada e nenhuma conversão do óxido de α -pineno foi observada após a retirada dos sólidos, evidenciando que os sítios ativos não foram para a mistura reacional e o processo catalítico é heterogêneo. Dessa forma, as misturas reacionais contêm uma quantidade não significativa de espécies ativas e a atividade de ambos os materiais Fe²⁺-MCM-41 e Fe³⁺-MCM-41 na reação em estudo foi devida a atividade dessas espécies imobilizadas na estrutura mesoporosa da sílica ou em sua superfície.

O ferro incorporado na estrutura mesoporosa da sílica representa uma alternativa mais barata na síntese de trans-sobrerol a partir do óxido de α -pineno que já foi desenvolvida em trabalhos anteriores por nosso grupo utilizando catalisadores mais caros, tais como, heteropoliácidos e catalisadores de estanho e cério.⁷⁷ O sistema estudado é muito útil considerando a alta seletividade combinada de dois compostos de grande valor, baixa proporção de quantidade de catalisador utilizado por substrato e facilidade de separação do catalisador do meio reacional por centrifugação ou filtração. Ambos Fe³⁺-MCM-41 e Fe²⁺-MCM-41 mostraram um desempenho catalítico similar apesar das diferenças morfológicas e de teor de ferro, conforme Tabela 10.

Tabela 10: Dados da análise elementar e das propriedades estruturais dos materiais de silicatos mesoporosos.

Amostra	Conteúdo de Fe/%	Área superficial BET/m ² g ⁻¹	Volume total do poro/cm ³ g ⁻¹	Média diâmetro de poro/nm
MCM-41	0.0	1406	1.07	1.7
Fe ²⁺ -MCM	3.5	911	0.70	3–4
Fe ³⁺ -MCM	4.1	676	0.53	5–9

Parece que a menor área superficial do Fe³⁺-MCM-41 comparada ao Fe²⁺-MCM-41 é compensada pelo maior teor de ferro. Além disso, de acordo com os estudos de espectroscopia Mössbauer a dispersão de partículas α-Fe₂O₃ na superfície do Fe³⁺-MCM-41 é maior que em Fe²⁺-MCM-41. Como resultado, as reações realizadas sob as mesmas condições apresentaram uma curva cinética similar conforme mostrado na Figura 20 e também uma distribuição de produtos muito próxima conforme Tabela 9, independentemente do catalisador de ferro utilizado.

A atividade dos catalisadores Fe²⁺-MCM-41 e Fe³⁺-MCM-41 na isomerização do óxido de α-pineno em dicloroetano também foram similares (Figura 21, Tabela 11, exp. 1-4).

Tabela 11: Isomerização do óxido de α-pineno em outros solventes.^a

Exp	Catalisador	Solvente	Conversão/%	Seletividade/%			
				2	3	4	5
1	Fe ³⁺ -MCM	dicloroetano	70	-	70	18	10
2	Fe ²⁺ -MCM	dicloroetano	73	-	72	15	11
3 ^b	Fe ³⁺ -MCM	dicloroetano	95	-	68	16	14
4 ^b	Fe ²⁺ -MCM	dicloroetano	100	-	64	19	15
5	Fe/MCM-41	dicloroetano	82	11	53	14	11
6	Fe ³⁺ -MCM	nitrobenzeno	85	42	25	10	11
7	Fe ³⁺ -MCM	iso-octano	60	7	48	20	10
8 ^c	Fe ³⁺ -MCM	iso-octano	100	7	50	25	12

^a Condições: óxido de α-pineno (0,75 mmol); Fe³⁺-MCM (25 mg); 40 °C; volume total de reação: 5 mL; tempo de reação de 3 horas. Conversão e seletividade foram determinadas por CG baseadas na quantidade de substrato convertido.

^b 60 °C.

^c Catalisador (50 mg).

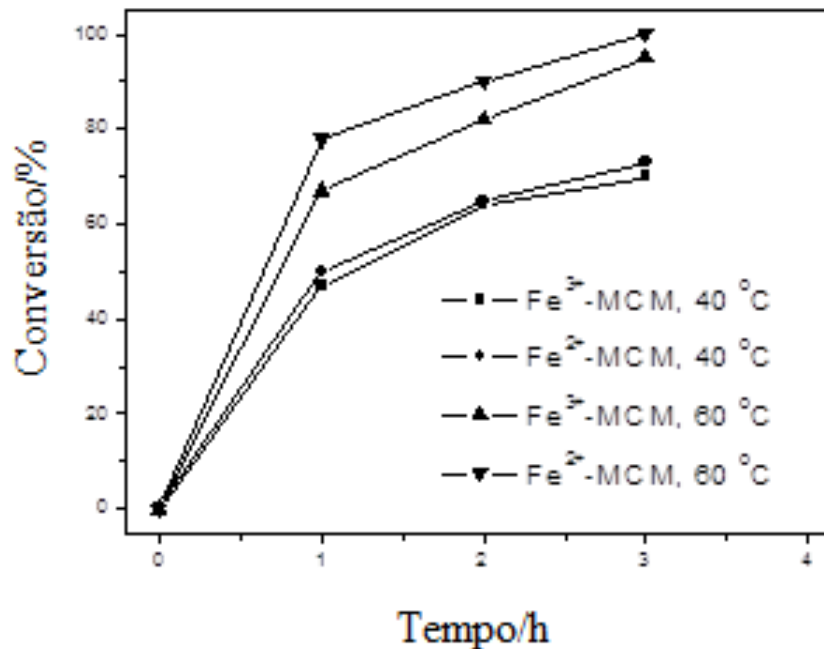


Figura 21: Isomerização do óxido de α -pineno catalisada por Fe-MCM em dicloroetano (substrato: 0,75 mmol; volume total: 5.0 mL; catalisador: 25 mg).

Como esperado, a natureza do solvente notavelmente afeta a distribuição de produtos. Não foi obtido o trans-sobrerol entre os produtos dessa reação e o aldeído canfolênico foi obtido com um rendimento de aproximadamente 70% o que se tinha conhecimento em estudos anteriores descritos na literatura.^{73-76,81} Nessas reações também foi observada a formação dos produtos **4** e **5** que também são substâncias de alto valor agregado. O catalisador de ferro impregnado Fe/MCM-41 também promoveu a isomerização do óxido de α -pineno em dicloroetano, porém, a seletividade para o aldeído canfolênico foi muito menor ao ser comparada com os catalisadores Fe²⁺-MCM-41 e Fe³⁺-MCM-41 (Tabela 11, exp. 5 vs. exp. 1 e 2).

Para analisar um pouco melhor o efeito da natureza do solvente, essa reação foi realizada em nitrobenzeno e iso-octano (Tabela 11, exp. 6-8). Em nitrobenzeno, a distribuição de produtos foi similar àquela obtida em acetona, com o trans-sobrerol sendo o principal produto (40-60% de seletividade) seguido do aldeído canfolênico (25-35% de seletividade). Ambos os solventes nitrobenzeno e acetona são mais polares, mas fracamente básicos. No solvente pouco polar iso-octano, o aldeído canfolênico se torna o principal produto da reação, assim como em solventes fracamente polares como o dicloroetano, o

que é consistente com os nossos resultados anteriores.^{76,77} O mecanismo da transformação do óxido de α -pineno catalisada por ácidos, assim como o efeito da polaridade e basicidade dos solventes foram discutidos em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo.^{77,82} A ativação do epóxido pelos sítios ácidos induz a abertura do anel do epóxido e inicialmente tem-se a formação do íon A para-mentênico, como demonstrado na figura 22. Esse íon pode ser rearranjado em um íon ciclopentânico B sendo o equilíbrio de formação desses dois íons o fator determinante da quantidade de aldeído (3) ou dos produtos de estrutura para-mentenica (2), (4) e (5) que irá se formar. A formação do aldeído 3 pelo carbocátion secundário ciclopentênico menos termodinamicamente estável aparentemente esta sendo controlado cineticamente. Essa rota é favorecida em solventes apolares ou de baixa polaridade. Os solventes polares, devido a sua habilidade de solvatar os íons estabilizam o cátion original pinílico e favorecem o rearranjo desse último em íons mais estáveis termodinamicamente, como o carbocátion para-mentênico. Assim, em nitrobenzeno e acetona, o óxido de α -pineno é principalmente transformado para produtos para-mentênicos 2, 4 e 5.

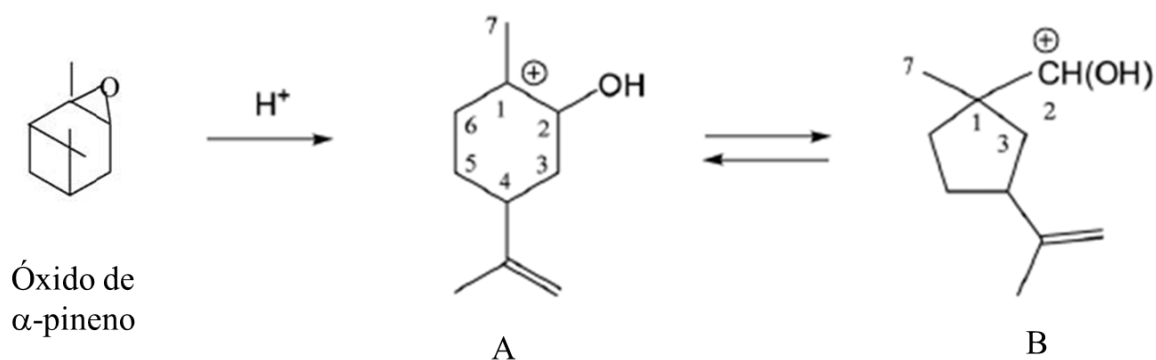


Figura 22: O óxido de α -pineno pode ser rearranjado em dois carbocátions de estrutura diferentes após a abertura do anel epóxido, dependendo da polaridade do solvente. O íon para-mentênico A e o íon ciclopentânico B.

Nenhum problema com lixiviação foi encontrado em nenhum dos solventes testados. Sendo assim, os catalisadores Fe^{2+} -MCM-41 e Fe^{3+} -MCM-41 podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos ácidos de Lewis para a síntese de compostos altamente valiosos para a indústria a partir de substratos obtidos da biomassa.

4.3.1 Dados espectroscópicos

A estrutura dos produtos trans-sobrerol (**2**), aldeído canfolênico (**3**) e trans-carveol (**4**) foram descritas em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa.^{73,74}

O 2-hidroxi-p-menta-1(7),8-dieno (**5**) (m/z/rel.int.): 152/11, 134/56, 137/30, 119/89, 109/100, 95/33, 93/30, 91/55, 81/36, 79/33, 67/35 e 55/34.

5. Conclusões

5.1 Esterificação do canfeno

Nesse trabalho foi elaborado um processo inédito e ambientalmente favorável para a produção de ésteres a partir do canfeno utilizando, como catalisador heterogêneo, o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em sílica (PW/SiO₂). Os ésteres bornílicos obtidos nesse trabalho possuem aromas de fruta quase idênticos aos naturais, podendo ser utilizados nas formulações de sabonetes, perfumes cosméticos, produtos farmacêuticos e na produção de cânfora sintética, sendo, assim, produtos de potencial interesse para a aplicação nas indústrias de flavorizantes e de fragrâncias.

Reações indesejáveis como, isomerização e oligomerização do substrato, foram suprimidas nas condições adequadas de reação e os produtos de interesse foram obtidos com até 100% de seletividade a altas conversões do substrato.

Essa nova tecnologia apresenta várias vantagens frente as descritas na literatura, tais como, elevados rendimentos para os produtos de interesse, altos valores de número de rotações TON (3000), possibilidade de formação de vários ésteres mediante a escolha do nucleófilo. Além disso, respeitando-se a proporção entre componentes polares e apolares, no meio de reação, a lixiviação do PW a partir da sílica é evitada e o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado sem perda significativa de atividade e de seletividade. É importante mencionar que a utilização de catalisadores heterogêneos recicláveis torna o processo ambientalmente correto e industrialmente atraente.

5.2 Eterificação do canfeno

Demonstrou-se que o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), o mais forte HPA da série de Keggin, e o seu sal $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (CsPW) podem ser utilizados como catalisadores eficientes e ambientalmente corretos para alcoxilação em fase líquida do canfeno, em sistema homogêneo (HPW) ou heterogêneo (CsPW). Os éteres bornílicos obtidos nesse trabalho são produtos de potencial interesse para a aplicação nas indústrias de flavorizantes e de fragrâncias.

Reações indesejáveis como, isomerização e oligomerização do substrato, foram suprimidas nas condições adequadas de reação e os produtos de interesse foram obtidos com elevadas seletividades a boas conversões do substrato.

Para os sistemas homogêneos, atingiram-se rendimentos de 90% para o éter butil-isobornílico com um TON de 1385, 80% de rendimento para o éter metil-bornílico com um TON de 1231 e 41% de rendimento para o éter etil-bornílico com um TON de 546. Para os sistemas heterogêneos, obtiveram-se rendimentos de 76% para o éter butil-isobornílico com um TON de 1294, 58% de rendimento para o éter metil-bornílico com um TON de 1192 e 61% para o éter etil-bornílico com um TON de 1328.

O CsPW não sofre lixiviação nas condições estudadas e pode ser facilmente recuperado do meio de reação e reutilizado sem perda da seletividade e atividade. O HPW foi utilizado como catalisador homogêneo, pois se encontra na forma solúvel nesses alcoóis, porém, a princípio, pode ser recuperado por precipitação utilizando-se um solvente hidrocarboneto e reutilizado.

5.3 Isomerização do óxido de α -pineno

As propriedades morfológicas dos catalisadores de ferro incorporado na estrutura dos silicatos mesoporosos organizados são dependentes da natureza de seu precursor de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}). Os resultados obtidos na caracterização desses materiais sugerem que a maioria das espécies de ferro incorporadas ao material se encontra na superfície e não no interior da estrutura. Além dos íons Fe^{3+} incluídos na estrutura do material (0,2 a 0,3% de Fe), em ambos os materiais o ferro é encontrado apenas na sua forma trivalente dispersado na superfície da sílica. Os materiais se mostraram eficientes catalisadores heterogêneos na transformação do óxido de α -pineno em diversos compostos de alto valor agregado, com a distribuição desses produtos sendo notavelmente dependente da natureza do solvente. Esse método representa um de vários exemplos de síntese seletiva de outros compostos além do aldeído canfolênico a partir da isomerização do óxido de α -pineno via catálise por ácidos.

6. Referências bibliográficas

- [1] L. A. Oro e E. Sola, *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*. Zaragoza (2000).
- [2] T.W.G. Solomons, *Química Orgânica* (1996).
- [3] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*, Kluwer, Dordrecht (2004).
- [4] R. M. Harrinson (Ed.). *Pollution: Causes, Effects and Control*. 3rd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1996).
- [5] G.W. Parshall, S.D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*. 2nd ed., Wilmington: Wiley (1992).
- [6] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Química Inorgânica*, Bookman, Quarta Edição.
- [7] J.H. Clark; *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 103.
- [8] I.V. Kozhevnikov, “*Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*”, 2 (2002).
- [9] M. A. Miranda. H. Garcia. Rearrangements, In *The Chemistry of Acid Derivatives*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2 (1992) 1271.
- [10] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, *J. Mol. Catal. A*, 262 (2007) 67.
- [11] M.N. Timofeeva; *Appl. Catal. A*, 256 (2003) 19.
- [12] I. King, R. Bruce, *Encyclopedia of inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. (1994).
- [13] T. Yamase, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4773.
- [14] T. Okuhara, *Catal. Today*, 73 (2002) 167.
- [15] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 64 (1990) 1.
- [16] I.V. Kozhevnikov; *Chem. Rev.*, 98 (1998) 171.
- [17] I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* 256 (2003) 3.
- [18] J. B. Moffat, *Metal-Oxygen Clusters. The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates*, Kluwer Academic Publishers, New York (2001).
- [19] H. Niiyama, Y. Saito, S. Yoshida, E. Echigoya, *Nippon Kagaku Kaishi* 4 (1982) 569.
- [20] J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.* 52 (1989) 169.
- [21] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113.
- [22] M. Misono, T. Okuhara, *Chemtech*. 23 (1993) 23–29.

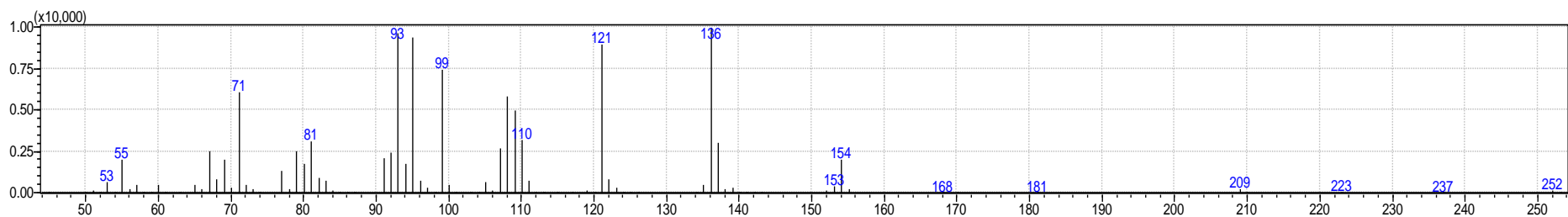
- [23] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 90 (1994) 419.
- [24] I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37 (1995) 311.
- [25] J. Gamelas, A. Cavaleiro, I. Santos, M. S. Balula, *Química (Lisboa)*, 90 (2003) 45.
- [26] M. Misono, *Chem. Comm.*, 2001 (1141).
- [27] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 64 (1990) 1.
- [28] P.A. Robles-Dutenhefner, K.A. da Silva, M.R.H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya; *J. Mol. Catal. A*, 175 (2001) 33.
- [29] K.A. da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya; *J. Mol. Catal. A*, 192 (2003) 129.
- [30] J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov; *J. Catal.*, 208 (2002) 448.
- [31] E.F. Kozhevnikova, E.G. Derouane, I.V. Kozhevnikov; *Chem. Commun.*, (2002) 1178.
- [32] E.F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I.V. Kozhevnikov; *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 69.
- [33] S. Shikata, T. Okuhara, M. Misono; *J. Mol. Catal. A*, 100 (1995) 49.
- [34] S.S. Lim, G.I. Park, I.K. Song, W.Y. Lee; *J. Mol. Catal. A*, 182 (2002) 175.
- [35] R. Watanabe, T. Suzuki, T. Okuhara; *Catal. Today*, 66 (2001) 123.
- [36] B.B. Bardin, R.J. Davis; *Top. Catal.*, 6 (1998) 77.
- [37] W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York (1985).
- [38] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [39] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.C. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.L. Schenkler, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [40] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [41] M. Ziolek, *Catal. Today* 90 (2004) 145.
- [42] J.Y. Ying, C.P. Menhert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int.* 38 (1999) 57.
- [43] K. Lázár, G. Pál-Borbély, Á. Szegedi, H.K. Beyer, *Hyp. Interact.* 139 (2002) 140.
- [44] A.C. Silva, D.Q.L. Oliveira, L.C.A. Oliveira, A.S. Anastácio, T.C. Ramalho, J.H. Lopes, H.W.P. Carvalho, C.E.R. Torres, *Appl. Catal. A* 357 (2009) 79.
- [45] I.R. Guimarães, L.C.A. Oliveira, P.F. Queiroz, T.C. Ramalho, M. Pereira, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, *Appl. Catal. A* 347 (2008) 89.

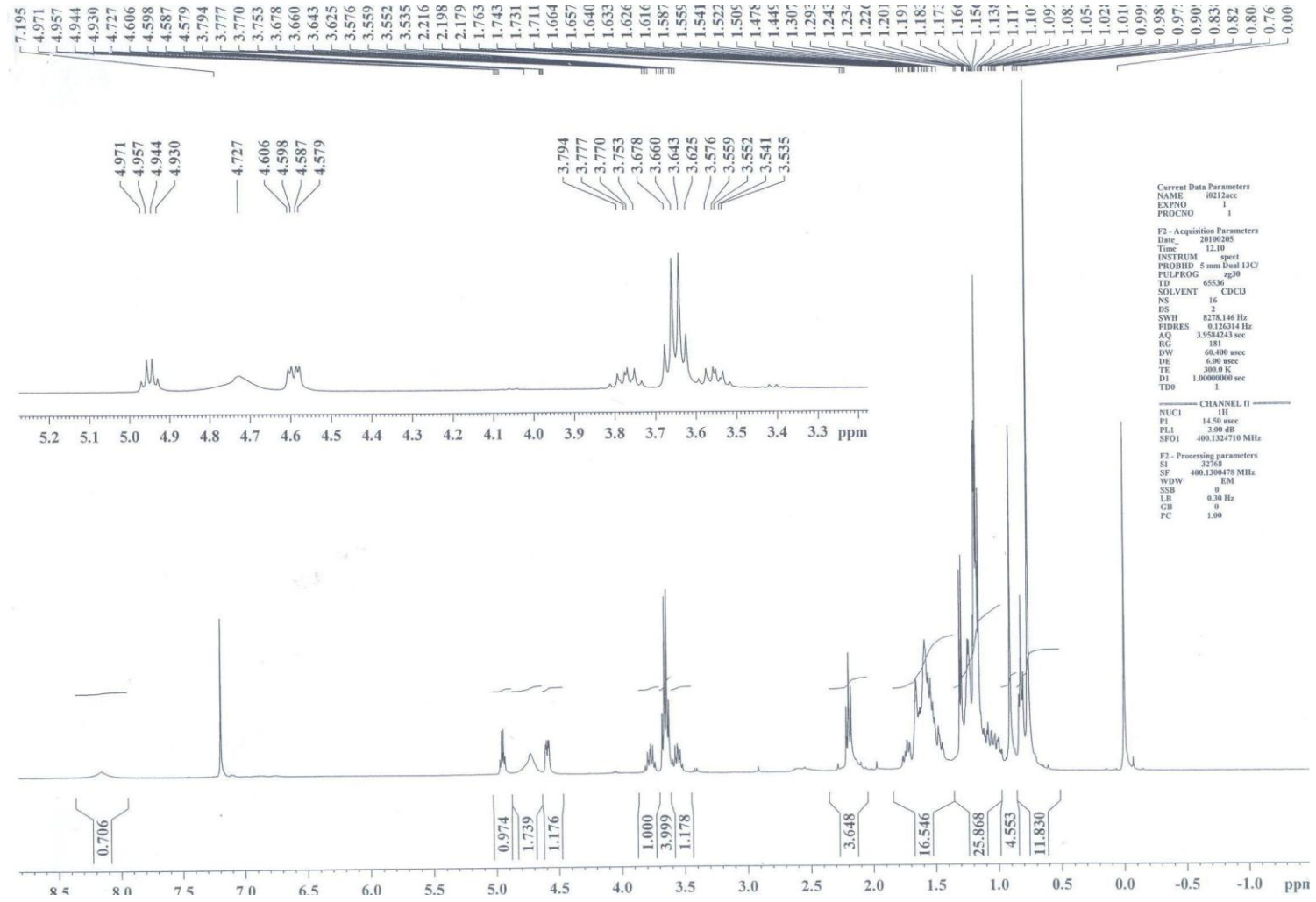
- [46] C.S. Castro, M.C. Guerreiro, M. Goncalves, L.C.A. Oliveira, A.S. Anastacio, J. Haz. Mat. 164 (2009) 609.
- [47] I.R. Guimaraes, A. Giroto, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, D.Q. Lima, J.D. Fabris, *Appl. Catal. B* 91 (2009) 581.
- [48] N.S. Nesterenko, O.A. Ponomoreva, V.V. Yuschenko, I.I. Ivanova, F. Testa, F. Di Renzo, F. Fajula, *Appl. Catal. A* 254 (2003) 261.
- [49] M. Popova, Á. Szegedi, K. Lázár, A. Dimitrova, *Catal Lett.* 141 (2011) 1288.
- [50] M. Popova, Á. Szegedi, Z. Cherkezova-Zheleva, I. Mitov, N. Kostova, T. Tsoncheva, *J. Haz. Mat.* 168 (2009) 226.
- [51] S.V. Sirotin, I.F. Moskovskaya, B.V. Romanovsky, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 971.
- [52] J.-S. Choi, S.-S. Yoon, S.-H. Jang, W.-S. Ahn, *Catal. Today* 111 (2006) 280.
- [53] L. Baoshan, W. Ka, Y. Taohong, H. Chunying, X. Junqing, P. Xinmei, *Microp. Mesop. Mater.* 151 (2012) 277.
- [54] N. He, S. Bao, Q. Xu, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 29.
- [55] A. Arafat, Y. Alhamed, *J Porous Mater.* 16 (2009) 565.
- [56] M.M. Heravi, B. Baghernejad, H.A. Oskooie, *Catal Lett.* 130 (2009) 547.
- [57] N.B. Oliveira, *Química Nova* 28 (2005) S79.
- [58] Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Secretaria de Comércio Exterior, Explanada dos Ministérios, Brasília/DF; Disponível em: <<http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>>.
- [59] Nina Hall e colaboradores, *Neoquímica: A química moderna e suas aplicações*. Bookman, Porto Alegre (2004).
- [60] A. A. Craveiro e M. I. L. Machado, *Ciência Hoje*, 4 (1986) 54.
- [61] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 22 (1983) 709.
- [62] J.L.F. Monteiro, C.O. Veloso; *Top. Catal.*, 27 (2004) 169.
- [63] C. Sell in: C. Sell (Ed.), “*The Chemistry of Fragrances: from Perfumer to Consumer*”, second ed., RSC Publishing, Dorset, UK, vol. 2 (2006) 168.
- [64] A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, B.A. Zolin, B.A. Radbil'; *Chem. Nat. Comp.*, 35 (1999) 524.
- [65] S. M. Kulikov, I. V. Kozhevnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1982) 1651.
- [66] E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 224 (2004) 164-169.

- [67] M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 99 (1990) 113.
- [68] A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, V.I. Klimanskii, B.A. Radbil', B.A. Zolin, *Russ. J., Appl. Chem.*, 73 (2000) 253.
- [69] A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, B.A. Zolin, B.A. Radbil', *Russ. J. Org. Chem.*, 36 (2000) 1618.
- [70] P.J. Kunkeler, J.C. van der Waal, J. Bremmer, B.J. Zuurdeeg, R.S. Downing, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 53 (1998) 135.
- [71] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7353.
- [72] N. Ravasio, F. Zaccheria, A. Gervasini, C. Messi, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1125.
- [73] K.A. da Silva Rocha, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 294 (2005) 106.
- [74] K.A. da Silva Rocha, J.L. Hoehne, E.V. Gusevskaya, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 6166.
- [75] V.V. Costa, K.A. da Silva Rocha, L.F. de Sousa, P.A. Robles-Dutenhefner, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 345 (2011) 69.
- [76] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Chevreau, P. Horcajada, T. Devic, C. Serreb, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 324.
- [77] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem Mater.* 13 (2001) 3169.
- [78] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerdt, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A* 120 (1997) 63.
- [79] A. M. Alsalme; P. V. Wiper; Y. Z. Khimyak; E. F. Kozhevnikova; I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.*, 276 (2010) 181.
- [80] Y. Izumi, M. Ono; M. Kitagawa; M. Yoshida; K. Urabe, *Microporous Mater.*, 5 (1995) 255.
- [81] P. Lemechko, F. Grau, S. Antoniotti, E. Duñach. *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 5733.

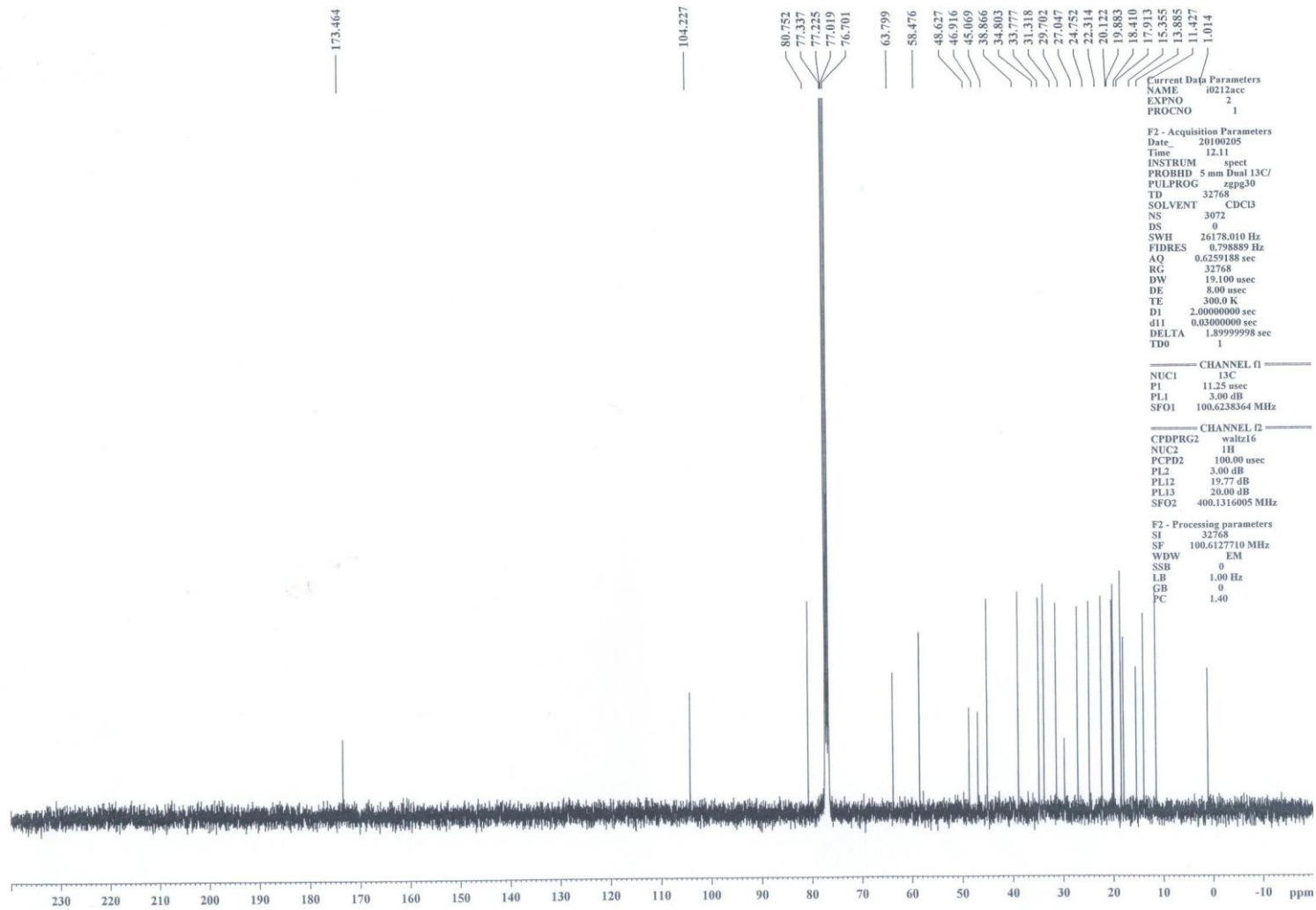
7. Anexos

Como o éster bornílico obtido da reação do canfeno com o ácido capróico é um composto inédito, segue-se o espectro de massas e os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT.

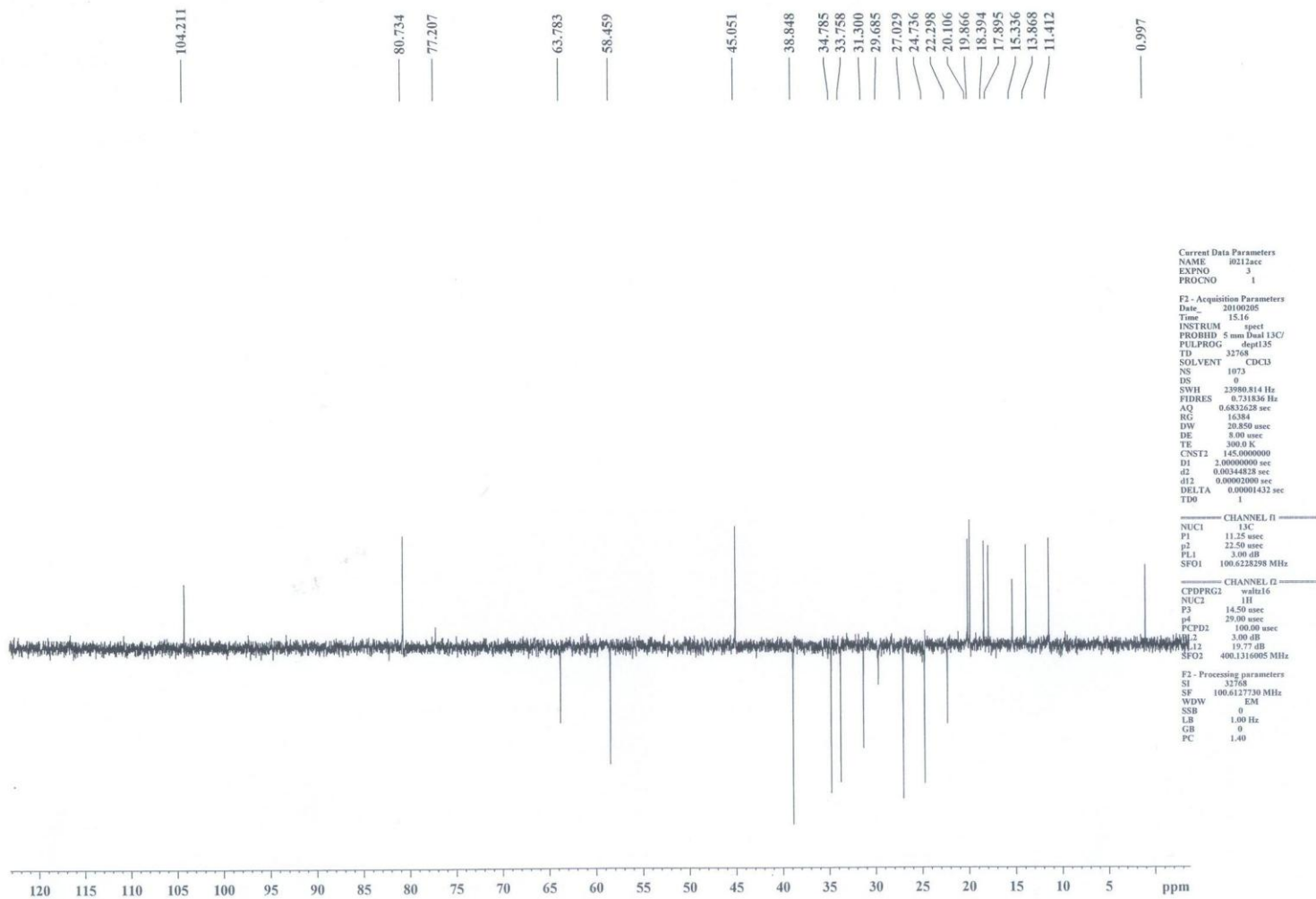




Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 Hz) para o composto do éster bornílico do ácido capróico (4)



Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 Hz) para o composto do éster bornílico do ácido capróico (**4**)



Espectro de RMN de DEPT (CDCl_3 , 400 Hz) para o composto do éster bornílico do ácido capróico (4)

Publicações

Publicações em Periódicos

Meireles, A. L. P.; Kelly A. da Silva da Rocha; Ivan V. Kozhevnikov; Elena V. Gusevskaya. Esterification of camphene over heterogeneous heteropoly acid catalysts: Synthesis of isobornyl carboxylates. *Applied Catalysis. A*, v. 409-10, p. 82-86, 2010.

Coelho, Jakelyne V.; De Meireles, Augusto L.P.; Da Silva Rocha, Kelly A.; Pereira, Márcio C.; Oliveira, Luiz C.A.; Gusevskaya, Elena V.. Isomerization of α -pinene oxide catalyzed by iron-modified mesoporous silicates. *Applied Catalysis. A*, v. 443-444, p. 125-132, 2012.

Publicações completas em anais de eventos

Meireles, A. L. P.; Da Silva Rocha, Kelly A.; Ivan V. Kozhevnikov; Gusevskaya, Elena V.. Valorização dos óleos essenciais via um eficiente processo heterogêneo de produção de ésteres a partir do canfeno utilizando o heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ suportado em sílica. In: XXII Congresso Iberoamericano de catálisis, 2010, Cón-Cón. Anais do XXII Congresso Iberoamericano de catálisis, 2010.

Meireles, A. L. P.; Da Silva Rocha, Kelly A.; Ivan V. Kozhevnikov; Gusevskaya, Elena V.. Produção de éster terpênico a partir do beta-citronelol utilizando o heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ suportado em sílica.. In: XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa. XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

Meireles, A. L. P.; Dos Santos, Raiane M.; Da Silva Rocha, Kelly A.; Elena F. Kozhevnikov; Ivan V. Kozhevnikov; Gusevskaya, Elena V.. Eterificação do canfeno e limoneno catalisada por heteropoliácidos: Síntese de fragrâncias a partir da biomassa. In: 17º Congresso brasileiro de catálise, 2013, Gramado. VII Congresso de catálise do Mercosul, 2013.