

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA EM BENTO GONÇALVES
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

LUCAS DA SILVA MOROSO

SÍNTESE DE TERPINEOL A PARTIR DA TEREBINTINA DE GOMA
UTILIZANDO COMO CATALISADOR O ÁCIDO CLOROACÉTICO

BENTO GONÇALVES

2022

LUCAS DA SILVA MOROSO

**SÍNTESE DE TERPINEOL A PARTIR DA TEREBINTINA DE GOMA
UTILIZANDO COMO CATALISADOR O ÁCIDO CLOROACÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado como requisito parcial de
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
de Bioprocessos e Biotecnologia na
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Me. Marlene Guevara dos Santos

BENTO GONÇALVES

2022

Catálogo de publicação na fonte (CIP)

M869s Moroso, Lucas da Silva

Síntese de terpineol a partir da terebintina de goma utilizando como catalisador o ácido cloroacético/ Lucas da Silva Moroso. – Bento Gonçalves, 2022.

50 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Unidade em Bento Gonçalves, 2022.

Orientadora: Prof.^a Me. Marlene Guevara dos Santos

1. Ácido Cloroacético. 2. α -pineno 3. β -pineno. 4. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). I. Santos, Marlene Guevara dos. II. Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Unidade em Bento Gonçalves, 2022. III. Título.

LUCAS DA SILVA MOROSO

**SÍNTESE DE TERPINEOL A PARTIR DA TEREBINTINA DE GOMA
UTILIZANDO COMO CATALISADOR O ÁCIDO CLOROACÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado como requisito parcial de
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
de Bioprocessos e Biotecnologia na
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Ms. Marlene Guevara dos Santos

BANCA EXAMINADORA

Christa Korzenowski

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Daiana Maffessoni

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Evilazio da Silva Andrade

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

BENTO GONÇALVES

2022

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família pelo suporte e apoio, pois sem eles todos esses anos de estudo e dedicação não ocorreriam, além disso, a minha gratidão aos meus guias espirituais e à Deus por estarem sempre comigo e me dando forças para seguir crescendo.

Também, a todos os professores e integrantes da instituição que fizeram parte da minha jornada, e reconheço a dedicação e trabalho para formar profissionais capacitados e ensinar como os introduzir no mercado de trabalho.

Agradeço à minha professora e orientadora Marlene Guevara dos Santos, a qual foi responsável pela mentoria e orientação deste trabalho de conclusão de curso.

Finalmente, agradeço aos meus colegas pelo convívio, bons momentos e aprendizados.

**"Quando tudo parece estar indo contra você, lembre-se
que o avião decola contra o vento, não a favor dele".**

- Henry Ford

RESUMO

A matéria - prima terebintina pode ser encontrada na forma de óleo volátil, componente separado da goma extraída por resinação das árvores gimnospérmicas ou sulfatada que é obtida como subproduto na fabricação de papel pelo processo Kraft de pinus, todavia, esta é rica em metil mercaptanas de enxofre que conferem odor desagradável, necessitando submetê-la a um processo de desodorização para ser utilizada como matéria - prima em síntese de produtos terpênicos. No presente trabalho, a terebintina de goma foi escolhida como matéria - prima para o estudo da síntese de α -terpineol, sendo seus componentes majoritários o α -pineno e β -pineno que podem ser fracionados a partir de um processo de destilação. Estes componentes, são os precursores do terpineol e seus isômeros, os quais podem ser sintetizados por hidratação do alfa e beta pineno utilizando ácidos fortes como catalisadores. Atualmente, o ácido mais utilizado no ramo industrial é o ácido sulfúrico, porém, por ser um ácido de difícil separação é um grande problema para o meio ambiente, pois necessita de grande quantidade de base para ser neutralizado e descartado corretamente. Logo, se faz presente a necessidade de busca por outros ácidos como catalisadores, mas que também, proporcionem uma boa conversão e seletividade para o produto desejado. O estudo tem como objetivo realizar a síntese de terpineol, juntamente com a análise de viabilidade técnico econômica da utilização do ácido cloroacético como catalisador substituindo o ácido sulfúrico e verificando a conversão e seletividade obtida, assim como, sua recuperação e viabilidade industrial, partindo do uso de terebintina bruta sem a destilação dos componentes alfa e beta pineno. A análise de formação do produto desejado foi obtida a partir de três métodos analíticos, sendo a Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM), além da avaliação de parâmetros físico- químicos como cor, odor e aparência. No processo de síntese, o produto obtido foi um óleo de cor amarelo claro com cor e odor característico e após as análises cromatográficas verificou-se a formação de uma rica mistura de álcoois terpênicos sendo o terpineol o componente majoritário, além disso, demonstrou-se a obtenção de bons resultados utilizando a terebintina de goma sem o processo de destilação de alfa e beta pineno, evitando-se assim, uma etapa do processamento. Comercialmente, o mesmo é denominado óleo de pinho sintético e possui grande valor comercial sendo utilizado como matéria prima na produção de produtos de limpeza, tintas, thinners, fragrâncias, aromas, entre outros. Para que o processo se tornasse viável industrialmente, seria necessária a recuperação do catalisador da reação devido ao seu elevado custo, todavia, o ácido possui uma extrema afinidade com o óleo e não ocorreu a recristalização indicada pelo autor. Desta forma, concluiu-se que o ácido cloroacético tem uma ação adequada como catalisador na reação de hidratação da terebintina para formação do terpineol, tendo portanto viabilidade técnica, mas devido à sua dificuldade de recuperação não há viabilidade econômica considerável.

Palavras-chave: Terebintina de goma; Terpineol; Síntese; α -pineno; β -pineno; Ácido cloroacético.

ABSTRACT

The raw material turpentine can be found in the form of volatile oil, a separate component of the gum extracted by resining from gymnosperms or sulfated trees, which is obtained as a by-product in the manufacture of paper by the pine Kraft process, however, it is rich in methyl mercaptans from sulfur that impart an unpleasant odor, requiring it to undergo a deodorization process to be used as raw material in the synthesis of terpenic products. In the present work, gum turpentine was chosen as raw material for the study of the synthesis of α -terpineol, its major components being α -pinene and β -pinene that can be fractionated from a distillation process. These components are the precursors of terpineol and its isomers, which can be synthesized by hydration of alpha and beta pinene using strong acids as catalysts. Currently, the most used acid in the industrial sector is sulfuric acid, however, as it is an acid that is difficult to separate, it is a major problem for the environment, as it requires a large amount of base to be neutralized and disposed of correctly. Therefore, there is a need to search for other acids as catalysts, which also provide a good conversion and selectivity for the desired product. The study aims to carry out the synthesis of terpineol, together with the analysis of technical and economic feasibility of the use of chloroacetic acid as a catalyst replacing sulfuric acid and verifying the conversion and selectivity obtained, as well as its recovery and industrial viability, starting from the use of crude turpentine without the distillation of the alpha and beta pinene components. The analysis of formation of the desired product was obtained from three analytical methods, being the Thin Layer Chromatography (TCD) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), in addition to the evaluation of physicochemical parameters such as color, odor and appearance. In the synthesis process, the product obtained was a light yellow oil with a characteristic color and odor and after the chromatographic analysis it was verified the formation of a rich mixture of terpene alcohols, with terpineol being the major component, in addition, it was demonstrated obtaining good results using gum turpentine without the alpha and beta pinene distillation process, thus avoiding a processing step. Commercially, it is called synthetic pine oil and has great commercial value being used as raw material in the production of cleaning products, paints, thinners, fragrances, aromas, among others. For the process to become industrially viable, it would be necessary to recover the reaction catalyst due to its high cost, however, the acid has an extreme affinity with the oil and the recrystallization indicated by the author did not occur. In this way, it was concluded that chloroacetic acid has an adequate action as a catalyst in the hydration reaction of turpentine to form terpineol, therefore having technical feasibility, but due to its difficulty in recovery there is no considerable economic viability.

Keywords: Gum turpentine; Terpineol; Synthesis; α -pinene; β -pinene; Chloroacetic acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura carbônica do isopreno (C_5H_8) de nome científico 2-metil-1,3 butadieno.....	15
Figura 2 – Fórmula estrutural do α -pineno e β -pineno.....	16
Figura 3 – Funções químicas de alguns monoterpenos e seus derivados.....	18
Figura 4 – Mecanismo de obtenção de α -terpineol, limoneno e γ -terpineno.	17
Figura 5 – Estrutura e isômeros existentes sobre a molécula de terpineol.....	18
Figura 6 – Analisador CG/MS e suas estruturas.	24
Figura 7 - Quantidade Produzida de Óleos essenciais no Brasil (2014 a 2017).....	25
Figura 8 - Valor de Vendas de Óleos Essenciais no Brasil (2014-2017)	26
Figura 9 – Sistema de bancada para síntese de terpineol sintético.....	29
Figura 10 – Balão de três bocas em banho de gelo para recuperação do catalisador.....	30
Figura 11 – Sistema de destilação para separação do ácido cloroacético da água.....	31
Figura 12 – Equação da Reação de Neutralização do Ácido Cloroacético... ..	32
Figura 13 – Filtragem do óleo tratado com carvão ativado.....	32
Figura 14 – Preparo dos Padrões Para Uso em CCD.	33
Figura 15 – Corrida Cromatográfica em Hexano: Acetato de Etila... ..	34
Figura 16 – Amostra do óleo de pinho sintetizado em emulsão e padrão de terpineol.....	37
Figura 17 – Óleo de pinho purificado e recuperado... ..	38
Figura 18 – Placa de cromatografia em camada delgada	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Balanço de Produção e Venda de Essências Terpênicas	26
Tabela 2 - Parâmetros de Análise	35
Tabela 3 - Resultados de Integração dos Compostos Identificados no Cromatograma.....	40

LISTA DE SIGLAS

CA	Carvão ativado
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
CG	Cromatografia Gasosa
MS	Espectrometria de Massas
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
P.A	Pureza Analítica
T	Terpineol
α	Alfa
β	Beta
ρ	Rho
γ	Gamma
P_a	Alíquota de α - pineno
P_b	Alíquota de β - pineno
<i>Ter</i>	Alíquota de Terpineol Padrão
NaOH	Hidróxido de Sódio
OH-	Hidroxila
Cl-	Íon de Cloro
C	Carbono
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
g	Grama

cm	Centímetros
d	Distância Percorrida Pelo <i>Spot</i>
D	Distância Total Percorrida Pelo Solvente
R _f	Razão Entre a Distância Percorrida do <i>Spot</i>
P1	Amostra de Terpineol Sintetizado
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	UltraVioleta
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 TEREBINTINA	14
3.2 TERPENOS E PINENOS	15
3.3 TERPINEOL.....	17
3.4 MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO DO α -PINENO EM TERPINEOL..	18
3.5 ÁCIDO CLOROACÉTICO	21
3.6 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA.....	22
3.7 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTROMETRO DE MASSAS–GC/MS.....	23
3.8 MERCADO E VIABILIDADE ECONÔMICA	24
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 SÍNTESE DE TERPINEOL.....	28
4.2 RECUPERAÇÃO DO ÓLEO E CATALISADOR.....	29
4.3 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA	33
4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRO DE MASSAS.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 RESULTADOS DA SÍNTESE QUÍMICA DE TERPINEOL A PARTIR DE TEREBINTINA DE GOMA.....	36
5.2 RESULTADOS CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA.....	38
5.3 RESULTADOS CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRO DE MASSAS.....	39
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	41
7 REFERÊNCIAS.....	43
ANEXO A	45

1 INTRODUÇÃO

Provinda de plantas gimnospermas, a terebintina é um óleo volátil (essencial) contido em árvores da divisão *Coniferophyta*. Este componente, é rico em terpenos indispensáveis para a sobrevivência do organismo vegetal, pois sua composição é tóxica para invasores e ataques de microorganismos patogênicos, como bactérias e fungos. Além disso, garante um crescimento saudável, propagação da espécie e sobrevivência (cicatrização de ferimentos por meio de cristalização) pois atua no controle da desidratação e mantém em seu espaço o controle de ervas daninhas, o que diminui competição por nutrientes no solo.

De maneira geral, existem quatro tipos de terebintina que podem ser extraídos: terebintina de goma ou resina é a forma mais cara do produto, pois sua extração é mais complexa, semelhante ao látex, que é extraído diretamente do tronco a partir de raspagem criando ferimentos no tronco por onde é exudada da espécie; terebintina destilada a vapor sendo obtida da destilação por arraste a vapor da madeira de pinus triturada; a terebintina sulfito produzida como subproduto do processo sulfito na produção de papel e terebintina Kraft ou sulfatada bruta obtida também, como subproduto na fabricação de papel pelo processo Kraft de pinus, todavia, a mesma contém impurezas de enxofre provenientes da operação tornando-se inviável o uso bruto, logo, é necessária a desodorização e purificação que subsequentemente gera a terebintina desodorizada ou refinada. (SANTOS, 2005).

Na composição terebintina de goma, destilada a vapor e Kraft, encontra-se terpenos como o α -pineno em maiores quantidades (50 a 60%), o β -pineno (15 a 25 %) e de 10 a 15 % de terpenos mononucleares e outros compostos como o silvestreno. Além disso, na terebintina sulfito o terpeno majoritário extraído é o p-cimeno. Comercialmente falando, a terebintina possui grande valor, pois pode ser produzido através de seu processamento, diversos terpenos como o terpineol que é utilizado em larga escala na indústria de produtos farmacêuticos (antifúngico), solventes químicos, formulação de resinas, ingrediente em tintas, cosméticos (perfumaria), flavorizantes, intermediários sintéticos, ceras, produtos de limpeza (odorante) e higiene, agente espumante na flotação mineral, entre outros. (AGUIRRE et al. 2005; *apud* BUDIMAN et al., 2015; EGGERSDORFER, 1999; GIRAL, 1956; SANTOS, 2005; ZINKEL; RUSSEL, 1989).

O terpineol, pode ser sintetizado a partir de seu componente principal o α -pineno, fracionado da terebintina através de destilação, podendo ser sintetizado por processos de uma ou duas etapas. No método de uma etapa, o terpineol é produzido a partir da hidratação da terebintina ou α -pineno usando um catalisador ácido, simultaneamente. Logo, as vantagens a serem observadas são: ciclo de produção e tempo de reação encurtados, com uso de menos equipamentos e energia. Todavia, acaba gerando mais subprodutos e acarretando em um terpineol com pureza e aroma inferiores além de, resíduos de ácido, culminando em possíveis problemas ambientais. (GU et al., 2013).

O mecanismo de duas etapas, é o mais viável baseando-se em qualidade, pois há a obtenção de um terpineol com aroma e pureza elevada, necessitando de menos investimento em tecnologia. Pode ser feito a partir de uma reação de hidratação do α -pineno e outra de desidratação utilizando hidrato de terpina com um catalisador ácido. Com isso, o processo gera um intermediário que entrará em contato com o ácido, passando por duas etapas e elevando o tempo de síntese. As desvantagens observadas são: ciclo maior de produção, elevado consumo de energia, corrosão do equipamento e maior custode produção, resultando em um produto mais caro. (GU et al., 2013).

Naturalmente, o terpineol pode ser obtido a partir do isolamento de uma variedade de fontes naturais, como óleo de cajeput, folhas de pinho e óleo de petitgrain, todavia, em baixa concentrações, o que inviabiliza o processo. Para produção em escalas maiores, o mesmo deve ser sintetizado diretamente a partir da terebintina ou α -pineno fracionado. Estudos publicados indicam maior rendimento quando utilizado o alfa pineno isolado, seguido da hidratação do mesmo com catalisador ácido alcançando conversão superior a 75%. (PRAKOSO et al., 2017).

Como objetivo, o presente trabalho visa reproduzir a reação de síntese de terpineol por meio do catalisador ácido cloroacético apresentado por Aguirre et al. 2005. Com isso, apresentará os resultados do processo para a conversão do terpeno sem o mecanismo de fracionamento da terebintina de goma, averiguando o consumo de β -pineno na reação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Como objetivo, o presente estudo visa validar os parâmetros da reação e estudar a viabilidade técnica e econômica da síntese do terpineol, baseado no estudo de Aguirre et al. (2005) para a produção do terpeno a partir da hidratação do α -pineno presente na terebintina de goma, utilizando como catalisador o ácido cloroacético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar e verificar se a utilização da terebintina de goma bruta como reagente ao invés do α -pineno irá interferir no rendimento final de terpineol;
- b) Constatar se o β -pineno também reage produzindo terpineol;
- c) Analisar a composição do terpineol sintetizado comparando-o com produtos comerciais;
- d) Estudar tempo de separação de fases e massa de recristalização no processo de recuperação do catalisador, verificando efetividade;
- e) Estudar a recuperação e reutilização do catalisador.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 TERE Bintina

A terebintina é um óleo volátil (essencial) extraído da resina das coníferas *Pinus Elliotti* e *Pinus Taeda*. Este componente, é rico em terpenos indispensáveis para a sobrevivência do organismo vegetal, pois sua composição é tóxica para invasores e ataques de microorganismos patogênicos, como bactérias e fungos.

Como é extraído de plantas, a concentração dos componentes da terebintina é influenciada pelo tipo da espécie de árvore, localidade e tipo de solo onde estas árvores cresceram, proporção de cerne da árvore, estação do corte, idade da árvore e tratamento durante o refino. Dentre estes o fator que mais influência na composição é a espécie da árvore que está sendo processada. (SANTOS, 2005).

Existem três tipos de processamento de terebintina: resinagem (semelhante ao processo de extração de látex em pináceas vivas). Posteriormente, a terebintina é extraída por destilação a vapor de água; Terebintina Kraft, a qual é obtida como subproduto da manufatura de polpa de papel pelo processo de sulfato alcalino conhecido como processo Kraft. A terebintina contida nos cavacos de madeira é extraída durante o cozimento da fibra da madeira em hidróxido de sódio, sendo assim, é rica em sulfeto de sódio que colabora para a formação de mercaptanas; esta mistura de vapor e terebintina solubiliza compostos orgânicos de enxofre formados durante a digestão da fibra de celulose; terebintina desodorizada, resultado de um mecanismo de retirada dos compostos orgânicos de enxofre provindos do processo Kraft; e terebintina por arraste de vapor é obtida a partir de um mecanismo de destilação dos cavacos de madeira. (IKAN 1991; MOURA; FOELKEL; FRIZZO 2002; SANTOS 2005).

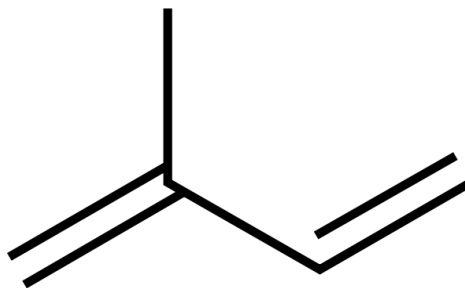
Comumente a terebintina é formada por uma mistura de hidrocarbonetos monoterpênicos bicíclicos ($C_{10}H_{16}$). Nesta classe de hidrocarbonetos estão inseridos o α -pineno (50 a 60%) e o β -pineno (15 a 25%). O α -pineno está presente como componente majoritário em todos os tipos de terebintina. No componente minoritário há uma mistura complexa de outros compostos aromáticos, compostos oxigenados, monociclo-terpenos, e materiais poliméricos. (IWAMOTTO, 2019).

3.2 TERPENOS E PINENOS

Com base nos estudos de Lorena et al. 2017, a terebintina é considerada um óleo essencial das plantas coníferas, logo, possui uma vasta gama de terpenos. Esses, representando um amplo grupo de moléculas orgânicas que são sintetizadas a partir de metabólitos secundários dos vegetais com o objetivo de compor um sistema de defesa contra agentes patológicos do meio ambiente. (Correa et al., 2008; Lorena et al. 2017; Viegas, 2003).

Os pinenos citados no trabalho, também são caracterizados como terpenos, mais especificamente monoterpenos. Esses, apresentam a fusão de dois isoprenos, que pertencem ao grupo de alcadienos sendo uma substância orgânica incolor e volátil. A figura 1 representa a fórmula estrutural de uma unidade de isopreno:

Figura 1 – Estrutura carbônica do isopreno (C_5H_8) de nome científico 2-metil-1,3-butadieno.

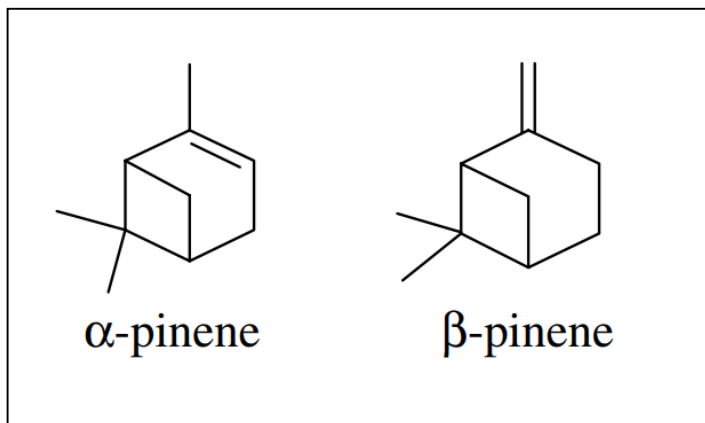


Fonte: <<https://www.manualdaquimica.com/quimicaorganica/alcadienos.htm>>.

Monoterpenos possuem menor massa molecular e alta volatilidade, característica fundamental para uso em aromas, por este fato são utilizados nas sínteses de demais álcoois terpênicos. (FARKAS, EHLERMANN, and MOH ACSI-FARKAS 2014).

A figura 2, apresenta como principais componentes preceptores do produto a estrutura dos dois monoterpênicos, diferenciados por isomeria de posição, ou seja, pelo local de insaturação na cadeia carbônica:

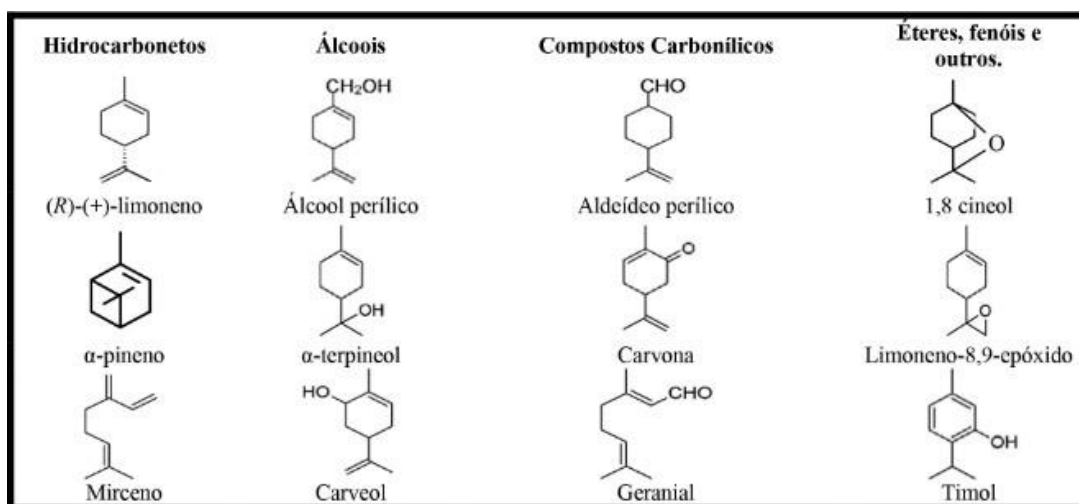
Figura 2 – Fórmula estrutural do α -pineno e β -pineno.



Fonte: <engenharia-quimica.blogspot.com>.

Os monoterpênicos possuem seus derivados cuja função química é classificada de acordo com a sua ramificação. Se o terpeno contém oxigênio, é denominado terpenóide, apresentando as funções químicas vistas na figura 3: ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis ou epóxidos terpênicos. (LORENA & BICAS, 2017).

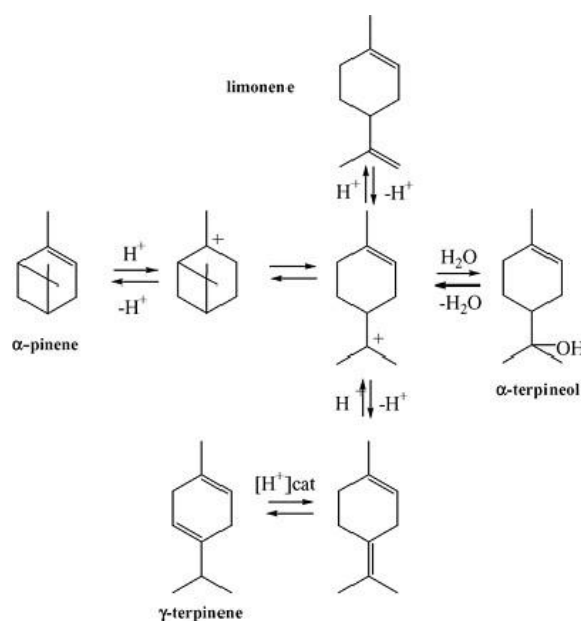
Figura 3 – Funções químicas de alguns monoterpênicos e seus derivados.



Fonte: LORENA; BICAS (2017).

A figura 4 apresenta, um fluxograma do mecanismo de reação do α -pineno com catalisador ácido, gerando um carbocátion ao qual reage com a água para produção de α -terpineol ou, quando continuamente exposto ao ácido e condições específicas ocorre o deslocamento do equilíbrio químico dos substratos da reação, gerando como produto o limoneno ou γ -terpineno. Independentemente do tempo de reação e demais condições de síntese, todos os produtos serão sintetizados, todavia, a rota de produção para α -terpineol é otimizada nas condições descritas.

Figura 4 – Mecanismo de obtenção de α -terpineol, limoneno e γ -terpineno.



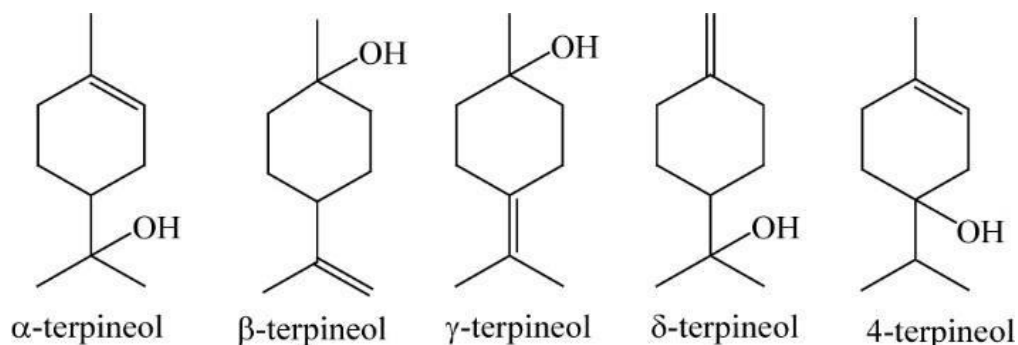
Fonte: AGUIRRE et al. 2005.

3.3 TERPINEOL

Terpineol é um álcool terpênico com fórmula molecular $C_{10}H_{18}O$ e nome IUPAC 2- (4-Metil- 1-ciclohex- 3-enil) propan- 2-ol. Além disso, pode ser encontrado em cinco principais formas isoméricas: alfa (α -T), beta- (β -T), gamma- (γ -T), delta- (δ -T) e com grupo funcional alcoólico ligado ao carbono quatro terpinen-4-ol (T-4-ol).

Vale ressaltar que, para obtenção de uma forma isomérica específica são necessários estudos mais aprofundados de condições e meios reacionais. As diferentes formas estruturais da molécula terpineol podem ser observada na figura 5:

Figura 5 – Estrutura e isômeros existentes sobre a molécula do terpineol.



Fonte: KHALEEL et al. 2018.

O mesmo, possui propriedades antissépticas (germicida, bactericida e fungicida) e anti-inflamatórias, além de vasta aplicação industrial. É obtido a partir do α -pineno e β -pineno presentes na terebintina sulfatada ou de goma, possuindo grande importância no mercado devido a sua ampla aplicação.

Na indústria, é utilizado como matéria prima de: produtos de limpeza, desinfetantes, sabões, ceras, tintas, thinners, repelentes, fragrâncias, aromas, pomadas e medicamentos. Também é utilizado como agente espumante na flotação de minérios, umectante na indústria têxtil e agente bactericida em produtos veterinários devido a sua baixa toxicidade para animais de sangue quente. (ZINKEL & RUSSEL, 1989, apud BUDIMAN et al., 2015; SANTOS, 2005).

3.4 MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO DO α -PINENO EM TERPINEOL

Para a síntese de terpineol, se faz necessário o uso do componente α -pineno, presente na terebintina de goma. Logo, para uma melhor condição de reação necessita-se de um processo de destilação para separação e isolamento dos compostos presentes na mesma.

Anteriormente, o terpineol era produzido através de um processo de duas etapas que utilizava como catalisador uma mistura de ácido fórmico anidro e ácido sulfúrico, seguido pela hidrólise por tratamento com água ou uma solução alcoólica cáustica, este método era economicamente inviável devido aos subprodutos gerados serem de difícil tratamento e o ácido usado como catalisador do processo ter uma baixa porcentagem de

recuperação. Considerando o que há de disponível na literatura referente ao processo, separa-se alguns autores de acordo com a linha do tempo:

- **Sheffield (1936 – 1939):** Documento mais antigo ao qual reporta o mecanismo de síntese por meio da hidratação do α -pineno para a produção de terpineol em apenas um estágio. No estudo de Sheffield (1936) é descrito um processo de uma etapa que utiliza uma mistura de ácido fórmico e ácido fosfórico como catalisador com a temperatura de reação na faixa de 45°C por oito horas, como resultados descreve uma produção de terpineol de 25-55% e uma recuperação de 70% do catalisador.

Em **Sheffield (1939):** Foram realizados testes com misturas ácidas em diferentes condições visando a produção do terpineol a partir da terebintina e do α -pineno. A partir da hidratação da terebintina catalisada por uma mistura de ácido sulfúrico e acetona na temperatura média de 40°C por nove horas foi obtido um rendimento de terpineol de 62%. Outro teste desta vez utilizando o α -pineno como partida catalisado também por ácido sulfúrico e acetona na faixa de 40°C por 6 horas o rendimento obtido para terpineol foi de 43%.

Utilizando uma mistura de ácido benzenossulfônico e acetona na hidratação da terebintina na faixa de 45°C por um período de nove horas o rendimento de terpineol foi de 42%. E por fim testou uma mistura de ácido sulfúrico e dioxano como catalisadores do α -pineno na temperatura de 40°C por duas horas apresentando um rendimento de 49% para terpineol. (FLAMIA, 2021).

- No estudo de **Pakdel et. al 2001**, há a hidratação do α -pineno e terebintina bruta, utilizando como catalisador o ácido sulfúrico com alto volume de acetona sob agitação e refluxo em banho de óleo na temperatura de 80 – 85°C. Sob monitoramento, as amostras foram coletadas a cada 30 minutos e neutralizada com hidróxido de sódio para manter um pH básico, em sete. Em outro ensaio, a temperatura foi alterada na faixa de 70 – 75°C, mediante a baixa hidrólise e ausência de neutralização, gerando um rendimento de 6 a 10% de terpineol.

Após vários testes, constatou-se que a melhor condição de síntese acontece em 4 horas, após esse período ocorre reação inversa, além disso, a terebintina utilizada possuía em sua composição 52% de α -pineno e uma conversão de 76,2 % para o terpineol, enquanto a partir do uso direto α -pineno a média de terpineol produzida foi de 67,1%.

Outro ensaio, adicionou-se emulsificante com o objetivo de tornar o meio mais homogêneo e elevar o rendimento de terpineol, sem sucesso.

- Em **Aguirre et al. 2005** foram utilizados diferentes ácidos em condições distintas de temperatura e tempo de reação para catalisar a hidratação do α -pineno, as concentrações dos ácidos foram testadas e determinadas a fim de obter as maiores taxas de conversão do α -pineno, bem como alta seletividade para o terpineol.

Utilizando o ácido clorídrico, o α -pineno foi totalmente consumido, entretanto a seletividade para o terpineol foi baixa, cerca de 10%. Para o ácido acético, não foi identificado tanto consumo do α -pineno bem como formação de terpineol. O ácido oxálico demonstrou 53% de conversão e 64% de seletividade e nos testes com ácido cloroacético que foram obtidos os melhores resultados com 100% de consumo do α -pineno e 70% de seletividade para o terpineol. Também foi empregado em um dos testes uma resina de troca iônica (Amberlyst 35) como co-catalisador do ácido cloroacético, entretanto os resultados não foram melhores.

- **Utami et al. 2010** estudaram a conversão da terebintina em terpineol por hidratação em reator batelada, neste estudo compararam dois catalisadores sendo estes o ácido sulfúrico e o ácido cloroacético. Também definiram as condições onde a conversão de terpineol fosse favorecida. O ácido cloroacético apresentou os melhores resultados como catalisador para produção de terpineol a partir da terebintina bruta, e a melhor condição de hidratação foi obtida à temperatura de 80°C, com um tempo de reação de 240 minutos, a razão molar de catalisador para α -pineno presente na terebintina sendo de 2,4/1 e taxa de agitação de 546 rpm com conversão de 54,13% de terpineol.

- Em **Budiman 2015**, a terebintina bruta utilizada era provinda da Indonésia, a qual, possui uma elevada concentração de α -pineno (82%). Foi combinada as reações químicas e a separação por destilação em uma coluna de destilação reativa para reduzir o custo de produção e operação. Utilizando α -pineno e uma solução de ácido cloroacético 5,3 M como catalisador. Foram testadas diferentes condições de temperatura e pressão, todavia, o maior valor de conversão obtido em pureza foi de 38,89% em peso.

- **Prakoso et al. 2017** realizaram experimentos visando a hidratação do α -pineno para produção de terpineol através do uso de catalisadores de baixo custo a fim de melhorar a viabilidade econômica do processo. Os testes foram realizados com na temperatura de 75°C por 8 horas, catalisadas com ácido acético, ácido fórmico e ácido p-toluenossulfônico (PTSA). Dentre eles, o PTSA apresentou os melhores resultados com 55% de conversão e 62% de seletividade.

Além disso, uma mistura de ácido fosfórico e ácido acético como catalisador na proporção de 1:3 foi aplicada, obtendo bons resultados com 60% de conversão e 78% de seletividade. Esses testes foram conduzidos em reações de um e dois estágios utilizando o mesmo catalisador e os resultados obtidos foram praticamente os mesmos.

Analisando os estudos das sínteses apresentadas, entende-se que para uma melhor formação de terpineol, ou seja, para obtenção de uma boa seletividade e conversão, deve-se selecionar com perspicácia o catalisador, a forma de hidratação e o tempo de reação.

3.5 ÁCIDO CLOROACÉTICO

Com base na revisão dos artigos citados acima, os quais realizam a síntese de terpineol e testam diferentes vias e condições reacionais, o catalisador que melhor reagiu foi o ácido cloroacético o qual embasará o presente trabalho, seguindo as vias de formação vistas em Aguirre et al. (2005). Nesse estudo, diferentes ácidos foram testados: ácido cloroacético, oxálico, acético e clorídrico. O ácido cloroacético apresentou melhor comportamento com consumo total do α -pineno e conversão de 70% de seletividade para o produto.

Como propriedades físico-químicas, o composto ácido cloroacético possui alta miscibilidade em meio oleoso na temperatura de 70°C, como descrito em Aguirre et al. (2005). De acordo com o que é apresentado na figura 4, ocorre a formação de um carbocátion favorecendo a transferência do grupo (OH⁻) para a fase orgânica.

Outro fator que favorece o ácido cloroacético para essa reação é o seu PK_a , isso é observado pelo comparativo com os demais ácidos: o ácido acético por ser relativamente mais fraco que um ácido inorgânico, não catalisa a formação do carbocátion de forma eficiente. Assim, não ocorre a conversão do α -pineno em terpineol. O

ácido clorídrico consumiu todo o α -pineno em poucos minutos de reação, e por se tratar de um ácido muito forte que o halogênio formado (Cl^-) compete com o grupo (OH^-) pelo carbocátion, logo o principal produto formado foi o cloreto de bornila e o rendimento do terpineol foi extremamente baixo. (FLAMIA, 2021).

3.6 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Após a síntese do monoterpeneol, neutralização e recuperação do ácido, as amostras serão previamente submetidas a Cromatografia em Camada Delgada para confirmação do consumo dos pinenos e formação do produto desejado.

A cromatografia, baseia-se em uma técnica de cunho analítico ao qual revela compostos presentes em uma amostra. O ensaio, é constituído de uma fase móvel (solvente que será utilizado), fase fixa que é chamada de estacionária (sólido ou líquido) e a amostra, que fica adsorvida na fase móvel e ocorre a “corrida” ao longo da fase estacionária.

A cromatografia em camada delgada (CCD) é um método físico – químico e qualitativo ao qual separa e demonstra a presença ou não de um dado componente. A técnica será seguida ao demonstrado em IWAMOTO (2019), evidenciando a presença de terpineol na amostra sintetizada.

A CCD, é uma técnica de separação por adsorção, onde a fase estacionária é responsável pela afinidade com amostras de maior carga e por consequência, as moléculas com maior polaridade se deslocam menos no caminho do eluente, logo, ocorre uma separação ao longo da superfície da cromatografia entre o grupo de moléculas mais ou menos polares. Através do adequado preparo da solução da fase móvel, é possível a obtenção de diferentes graus de separação. Ou seja, com um único tipo de fase estacionária é possível inúmeras combinações de teste somente mudando o preparo da fase móvel. (GLICK, 1988; IWAMOTO 2019).

Em primeiro lugar, a fase estacionária constituirá de uma placa recoberta com 0,2 mm de silicagel, com dimensões de 4 x 7 cm. O eluente (fase móvel), será de 30 ml de hexano e 2 ml de acetato de etila, preparada imediatamente antes da análise, uma vez que os compostos são extremamente voláteis e as propriedades poderão ser perdidas. O componente revelador será o iodo pró – análise com pureza de 98%, ao qual será

adicionado 0,5 gramas em um frasco âmbar de boca larga para evitar o contato com a luz e gerar uma atmosfera.

Então, serão adicionadas à placa de CCD com o auxílio de capilares de vidro afim de controlar o volume despejado, os padrões de α -pineno, β -pineno, terpineol e a amostra, caracterizando a fase estacionária. A mesma será colocada em contato com o eluente para início da “corrida cromatográfica” até atingir o final da placa. Posteriormente, com o auxílio de uma pinça, a mesma será transferida para o frasco contendo iodo, o qual servirá como revelador.

Os *spots*, chamados de ponto de interesse, são calculados e comparados com base no índice de retenção (R_f), que consiste da razão entre a distância percorrida do *spot* (d) pela distância total percorrida do solvente (D):

$$R_f = \frac{d}{D}$$

A “corrida” das amostras deve evidenciar a presença ou não dos componentes através dos *spots*, se a mesma for realizada na mesma placa que os padrões o uso do índice de retenção pode ser dispensado, haja vista que os *spots* estão emparelhados lado a lado sendo possível dessa forma estabelecer um comparativo direto. Neste presente trabalho, espera-se que as quantidades de α -pineno e β -pineno sejam consumidas, evidenciando em maior índice, a presença de terpineol.

3.7 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS –GC/MS

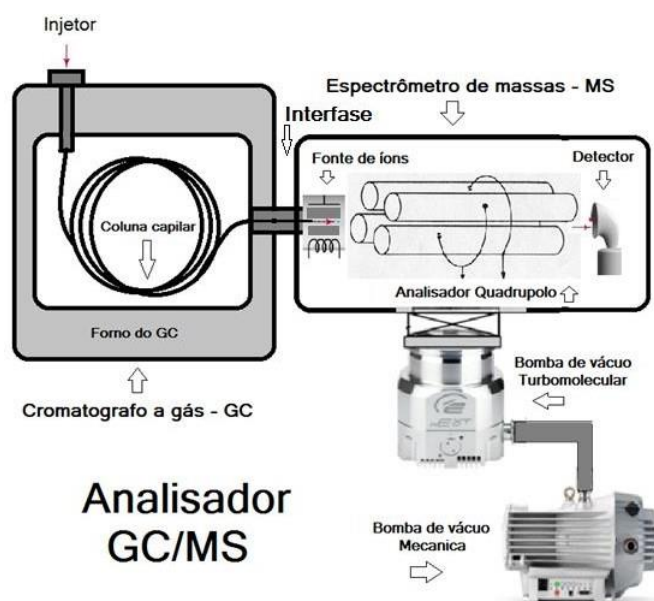
Posteriormente a CCD, as amostras serão enviadas para Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa. Todos os reagentes utilizados nessa etapa serão pró-análise (P.A) com pureza superior a 98%.

A cromatografia a gás é definida como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, que são distribuídas em duas fases intimamente ligadas: fase estacionária contida na coluna cromatográfica e fase móvel, denominado gás de arraste que a percorre, contendo os analitos a serem separados. Durante a passagem da fase móvel sobre a estacionária, os componentes do analito são distribuídos e retidos

na fase estacionária conforme a sua afinidade físico-química, sendo logo eluídos seletivamente em direção ao analisador, resultando em migrações diferenciais para cada analito, cuja unidade é o Tempo de Retenção – TR, medida em minutos. (BUSTILLOS, 2020).

O detector dos analitos é o Espectrômetro de massas (MS). O MS esta constituído de fonte de íons, analisador e detector. Quando uma das substâncias emerge da coluna e ingressa no Espectrômetro de massas, através da linha de transferência, a mesma interage com elétrons acelerados emanados por um filamento, gerando íons do analito na fonte de íons. Nesse local os analitos na forma de íons são fragmentados de acordo a suas ligações químicas. (BUSTILLOS,2020). A figura 6 demonstra a estrutura do método analítico CG/MS:

Figura 6 – Analisador GC/MS e suas estruturas.



Fonte: REDÍGOLO, 2020.

3.8 MERCADO E VIABILIDADE ECONÔMICA

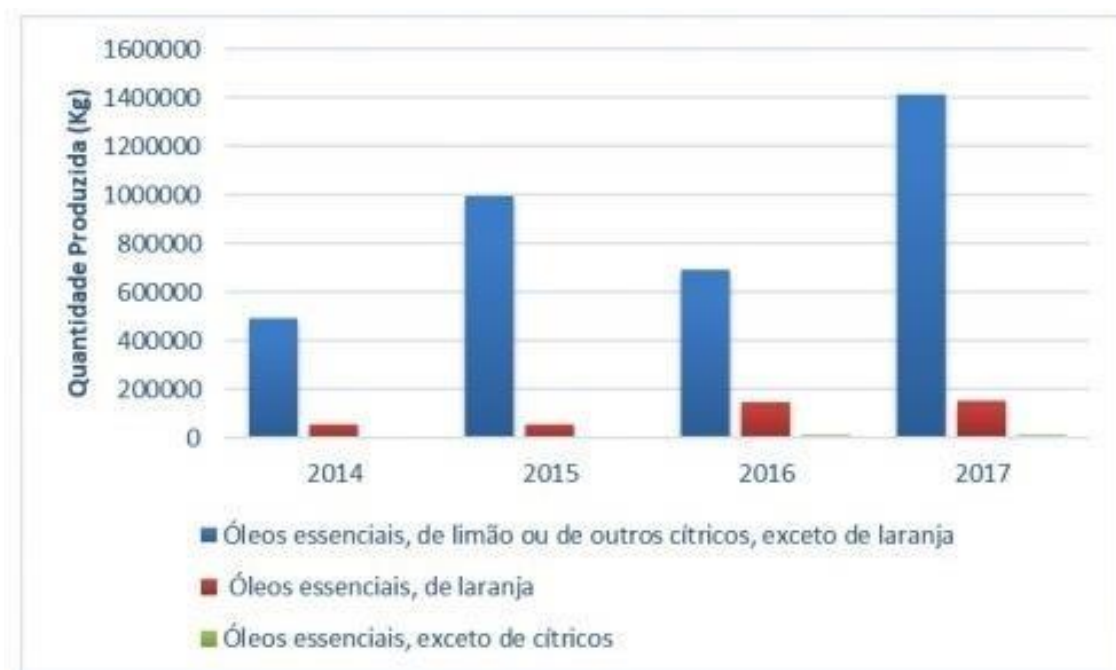
Para a terebintina, o número dos países que produzem produtos de resinagem é grande, mas a República Popular da China domina a produção e o comércio mundial. Entre os outros produtores, Indonésia, Portugal e Brasil são os mais importantes em

termos de comércio mundial. Com isso, entende-se que a matéria prima base possui disponibilidade no mercado. (COPPEN & HONE 1995; SANTOS 2005).

Segundo o relatório elaborado pela BAIN & COMPANY (2014) para o BNDES, a indústria faz o uso de muitos aromas para o ramo da fragrância, representando cerca 30%. O Brasil possui baixa produção de aromas sintetizados, necessitando de uma grande demanda de importação, isso justifica a necessidade da busca por novos investimentos.

O relatório ressalta ainda que para os próximos anos, é esperado um aumento na demanda. O ramo de produtos de higiene, beleza pessoal e alimentos devem aumentar devido à maior preocupação com saúde, aparência e consumo de alimentos processados.

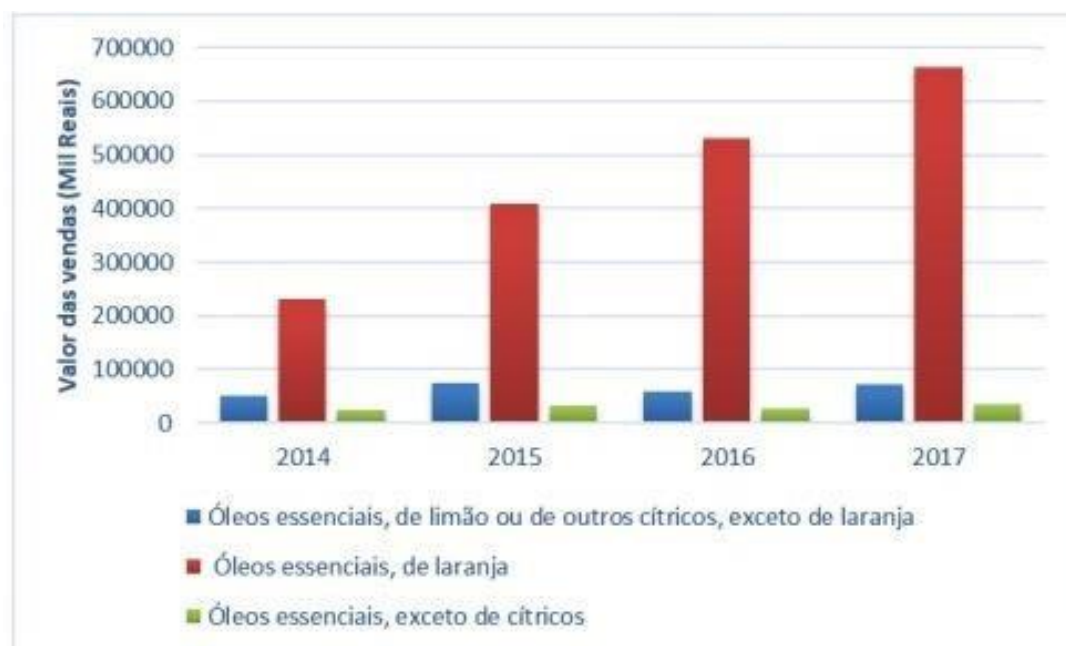
Figura 7 - Quantidade Produzida de Óleos essenciais no Brasil (2014 a 2017).



Fonte: IBGE/SIDRA (2019).

Como demonstrado na figura 7, há um levantamento da quantidade em massa de óleos essenciais produzidas no Brasil no período de 2014 a 2017. O terpineol se enquadra na categoria "não cítricos", e como representado na imagem, corresponde a uma baixa quantidade produzida no país.

Figura 8 - Valor de Vendas de Óleos Essenciais no Brasil (2014-2017).



Fonte: IBGE/SIDRA (2019).

Na figura 8, há o volume financeiro gerado e demonstra que o setor de "não cítricos" gera um volume financeiro grande comparado a quantidade produzida. Com isso, pode-se concluir que, mesmo o terpineol sendo uma fração desse setor, o retorno financeiro demonstra que esses produtos possuem um alto valor agregado e espaço para uma maior participação no mercado.

Na tabela 1, estão representados os balanços de produção e venda de essências terpênicas ano de 2019.

Tabela 1 - Balanço de Produção e Venda de Essências Terpênicas.

Código PRODLIST	Classes de atividades e descrição dos produtos	Unidade de medida	Número de informações	Produção		Vendas	
				Quantidade	Valor (1 000 R\$)	Quantidade	Receita Líquida (1 000 R\$)
20.292.590	Essências de terebintina, óleo de pinho ou outras essências terpênicas, da destilação ou de outros tratamentos da madeira.	t	13	43 653	329 920	42 347	322 790

Fonte: IBGE/PIA 2019.

Como observado na tabela 1, as quantidades produzidas e vendidas são próximas, dessa forma pode-se estabelecer que o mercado desses produtos apresenta um bom escoamento.

4 METODOLOGIA

Os experimentos de síntese foram conduzidos no laboratório da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, unidade universitária de Bento Gonçalves - RS. A matéria-prima utilizada foi a terebintina de goma, fornecida como amostra e enviada para caracterização por Cromatografia Gasosa na UFRGS.

4.1 SÍNTESE DE TERPINEOL

Seguindo a publicação de Aguirre et al. (2005), as proporções dos reagentes foram de 0,25 mol de terebintina (α -pineno 92%), 0,6 mol de água (destilada e da torneira) e 0,42 mol de ácido cloroacético (P.S). A temperatura de reação foi de 70°C, com tempode reação de 4 horas. O produto de síntese é caracterizado como P1.

Na ordem do estudo de Aguirre et al. (2005), inicialmente, é adicionado ao balão de três bocas a terebintina de goma a 0,25 mol, seguida pela água 0,6 mol, onde foi mantida sob agitação. Posteriormente, adicionou-se aos poucos 0,42 mol de ácido cloroacético na concentração de 6,4 mol/L, ao qual foi mantido os 70°C emrefluxo até atingir 4 horas de reação.

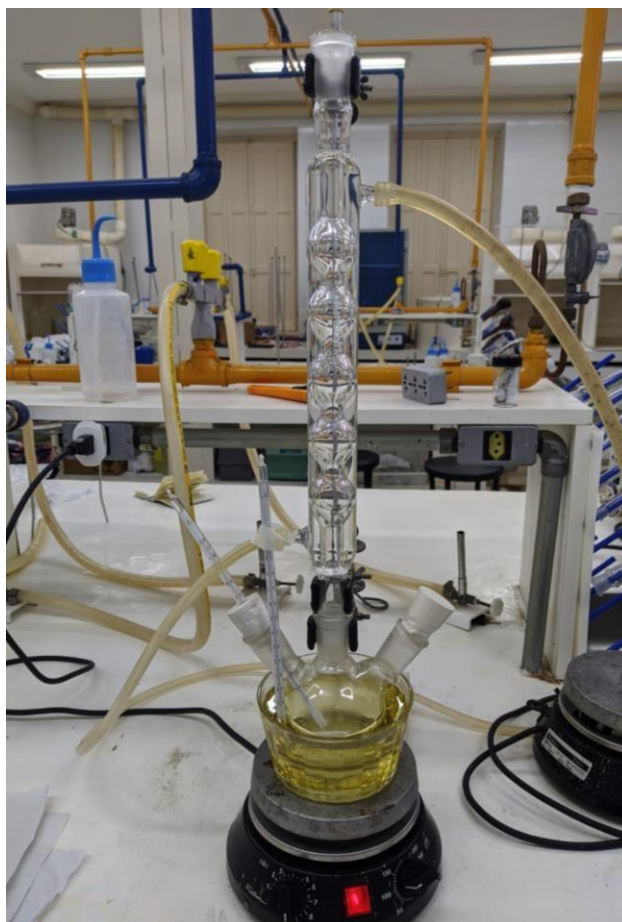
As proporções molares foram convertidas para grama, com isso, foram adicionados ao balão de três bocas de 250 mL, 21,067g de terebintina de goma, 5,436g de água destilada e 19,87g de ácido cloroacético, totalizando 46,373 gramas.

Representado na figura 9, a estrutura do ensaio foi de porte bancada seguindo o método utilizado e montado em Santos (2005): uma chapa de aquecimento com agitação magnética para aquecer o banho, controlando a temperatura manualmente e sob agitação constante. Logo acima, é posicionado uma vasilha de vidro de 500 ml contendo óleo vegetal, sendo um excelente estabilizador térmico transferindo o calor até equilíbrio térmico.

Dentro do banho, foi colocado um balão de três bocas com volume de 250 ml de boca esmerilhada, no qual acopla-se a um condensador de Allihn para refluxo e a estrutura foi suspensa por agarradores e um suporte de metal. A temperatura é observada no óleo e no

meio reacional com o auxílio de um termômetro de mercúrio e controlada através do termostato da chapa de aquecimento.

Figura 9 – Sistema de bancada para síntese de terpineol sintético.



Fonte: Autor (2022).

4.2 RECUPERAÇÃO DO ÓLEO E CATALISADOR

Após o tempo de reação, desacoplou-se o sistema e foi retirado o balão de três bocas, tampando com rolhas para os compostos não volatilizarem e a mistura deixada descansando até atingir a temperatura ambiente.

Posteriormente, como ilustrado na figura 10, o recipiente foi destinado a um banho de gelo, com o objetivo de recuperar o catalisador e interromper a reação através do resfriamento da solução na faixa de 3-5 °C, para recristalização do ácido cloroacético conforme indicado em Aguirre et al. (2005). Desta forma, permitindo avaliar a porcentagem de recuperação do mesmo, que por meio de uma filtração, a fase oleosa e os cristais são separados.

A recristalização do ácido como o indicado pelo autor não ocorreu. Mediante a isso, houve a necessidade realizar lavagens com água para a remoção da carga ácida do meio.

Figura 10 – Balão de três bocas em banho de gelo para recuperação do catalisador.



Fonte: Autor (2022).

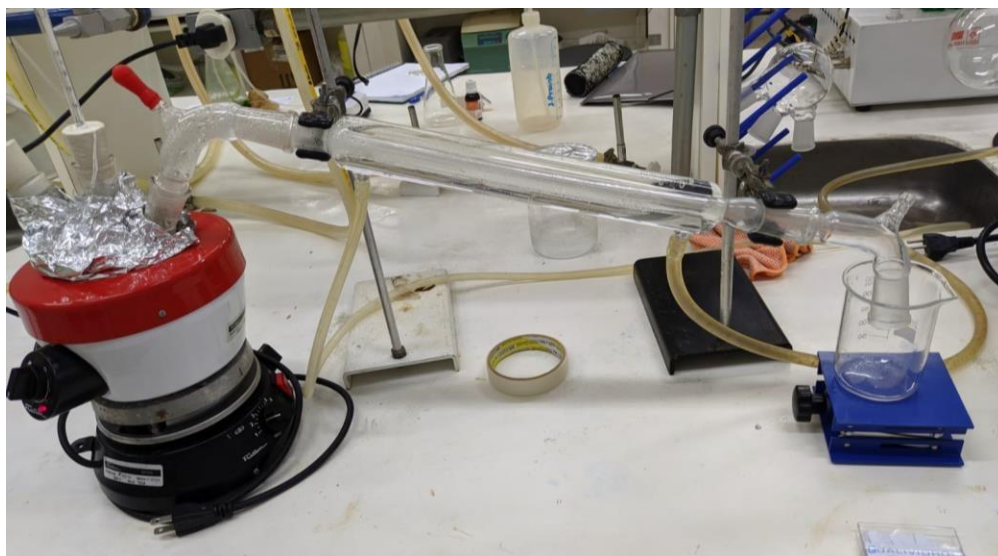
Posterior a esse processo, com o pH ácido (pH 2), submeteu-se o óleosintetizado a cinco frações de água destilada, lavando-o com porções de 60 mL de volume. O objetivo principal dessa etapa era extrair o ácido cloroacético do meio

elevando o pH da solução, considerando que, o mesmo possui uma maior afinidade com a água do que com o óleo.

Posteriormente, levou-se a mistura de água com o ácido para um sistema de destilação afim de tentar recuperar o catalisador da solução, extraindo o excesso de água por evaporação e posterior saturação da solução ainda restante e recristalização do ácido cloroacético.

A figura 11 demonstra o processo empregado, utilizando uma manta aquecedora, dois suportes de metal com agarradores, balão de três bocas com termômetro e rolha e um condensador. A temperatura empregada foi de 130°C, ponto mais elevado que o da água, pois como está em mistura com ácido o ponto de ebulição da solução se torna mais elevado.

Figura 11 – Sistema de destilação para separação do ácido cloroacético da água.



Fonte: Autor (2022).

Como o produto terpineol ainda estava ácido e o mesmo necessita apresentar pH neutro, o mesmo precisou ser submetido a uma adição de 6 mL de NaOH (solução 0,57 M), este processo, ocorreu com o auxílio de uma pipeta de pasteur, fita de pH para verificação constante do meio e agitação constante. Este processo precisou ser feito com cautela, visto que, poderia ocorrer o risco de saponificação do contato entre a base e o óleo.

O processo de neutralização com hidróxido de sódio, resultou em um óleo emulsionado com uma fase aquosa e outra oleosa, a qual, foi removida com o auxílio de um funil de separação.

O óleo tornou-se emulsionado pela presença de cloreto de sódio e glicolato de sódio, provindos da reação do ácido cloroacético com o hidróxido de sódio, como ilustra a figura 12:

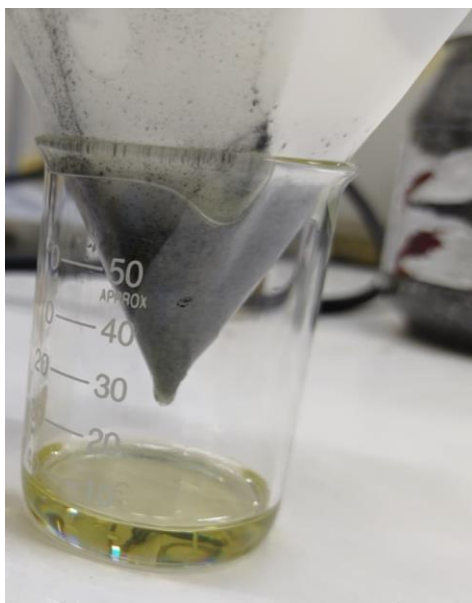
Figura 12 – Equação da Reação de Neutralização do Ácido Cloroacético.



Fonte: ChemicalAid (2022).

Como ilustrado na figura 13, para a recuperação do óleo em emulsão contendo os terpeneóis e retirada dos sais formados, o mesmo foi submetido a uma purificação com 0,45 g de carvão ativado em 15g de produto. Este, possuindo a função de remover impurezas de produtos por meio da retenção através de seus poros.

Figura 13 – Filtragem do óleo tratado com carvão ativado.



Fonte: Autor (2022).

4.3 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

A Cromatografia em Camada Delgada foi o método qualitativo utilizado para identificar se houve consumo de α -pineno, β -pineno e produção de terpineol, identificando os terpenos em *spots* e a confirmação da síntese em P1.

Após a preparação da placa de CCD nas dimensões já citadas e preparo da solução de eluente, o componente revelador utilizado foi o iodo pró – análise com pureza de 98%, ao qual foi adicionado 0,5 gramas em um frasco âmbar de boca larga para evitar o contato com a luz e gerar uma atmosfera, deixando – o fechado por cerca de 30 minutos.

Com isso, como mostra a figura 14, a amostra de óleo sintetizado e os padrões de α -pineno, β -pineno e terpineol foram adicionados utilizando capilares de vidro, o que resulta em um controle preciso do volume inserido sobre a placa.

Figura 14 – Preparo dos Padrões Para Uso em CCD.

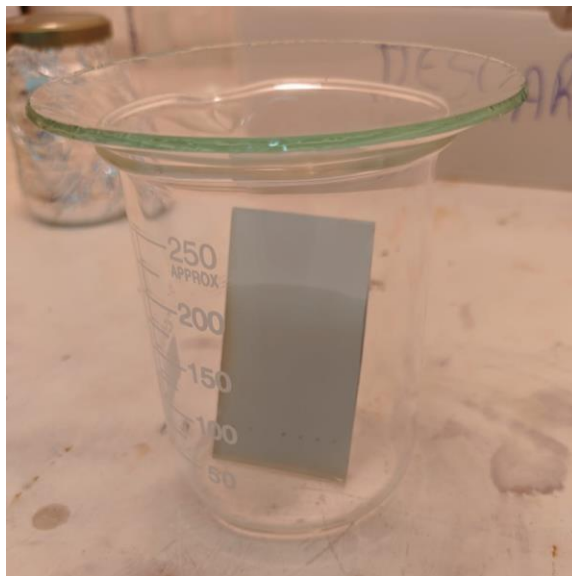


Fonte: Autor (2022).

Posterior a isso, a placa foi introduzida ao eluente, demonstrado na figura 15, até que ocorresse a absorção da solução (corrida cromatográfica) em toda placa de sílica e

com auxílio de uma pinça, foi transferido para o frasco âmbar contendo o revelador de iodo, deixando por 10 minutos em contato com a atmosfera.

Figura 15 – Corrida Cromatográfica em Hexano: Acetato de Etila.



Fonte: Autor (2022).

Os *spots* migrados foram calculados e comparados com base no índice de retenção (R_f), que é a razão da distância percorrida do *spot* (d) pela distância total percorrida pelo solvente (D), conforme a fórmula:

$$R_f = \frac{d}{D}$$

Os R_f obtidos para os padrões de α -pineno e β -pineno (P_a e P_b) e para o terpineol (Ter):

$$P_a = 0,15$$

$$P_b = 0,25$$

$$Ter = 0,58$$

A “corrida cromatográfica” das amostras deve evidenciar a presença dos componentes através dos *spots*, se a mesma for realizada na mesma placa que os padrões o uso do índice de retenção pode ser dispensado, haja vista que os *spots* estão

emparelhados lado a lado, sendo possível dessa forma, estabelecer um comparativo direto. Logo, os *spots* foram comparados com os padrões por meio da revelação.

4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRO DE MASSAS

A análise por CG-EM foi realizada no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) na cidade de Porto Alegre/RS.

Foi utilizado cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas com impacto eletrônico como modo de ionização e analisador quadrupolo, modelo *Shimadzu* GCMS- QP2010 SE, equipado com coluna *Restek* RTX-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 μm). Das amostras recebidas foram preparadas soluções 200 $\mu\text{L L}^{-1}$ em acetonitrila grau HPLC, que foram analisadas por GC-MS utilizando-se os parâmetros de análise que estão apresentados na Tabela 2.

Foram submetidas para análise as amostras de terpineol sintético e terebintina de goma fornecida como matéria - prima.

Tabela 2 - Parâmetros de Análise.

GC	Temperatura do injetor	280 °C
	Modo de injeção	<i>Splitless</i>
	Gás de arraste	Helio
	Fluxo do gás de arraste	1,10 mL.min ⁻¹
	Rampa de aquecimento	50 °C (2 min) – 5 °C/min – 250 °C (5 min)
MS	Temperatura da Interface	300 °C
	Temperatura da Fonte	250 °C
	Voltagem de ionização por EI	70 eV
	Modo de análise MS	SCAN (45 m/z – 400 m/z)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção encontram-se os resultados obtidos a partir da síntese química e demais processos realizados.

5.1 RESULTADOS DA SÍNTESE QUÍMICA DE TERPINEOL A PARTIR DE TEREBINTINA DE GOMA

Utilizando o método de Aguirre et al. (2005), foi possível realizar síntese de terpineol como um dos compostos majoritários, todavia, como a produção não é exclusiva do mesmo, o produto denomina-se óleo de pinho, sendo um conjunto de álcoois terpênicos, como: fenchol, borneol, canfeno, limoneno, cimeno, eucaliptol, entre outros. Em contrapartida, encontra-se o terpineol em maior quantidade sendo a soma das porcentagens deste com os demais que determinam a qualidade do mesmo.

Para a produção exclusiva de terpineol é necessário realizar um processo de destilação da terebintina de goma bruta, pois o mesmo só é formado com grau de pureza acima de 60% quando submetido ao mecanismo de síntese a partir do α -pineno puro.

Ainda segundo Aguirre et al. (2005), o catalisador ácido cloroacético deveria recristalizar quando submetido a baixas temperaturas, o que não ocorreu nos experimentos. Com isso, o óleo foi submetido a lavagens para tentar retirar o ácido do óleo e concentrá-lo na água com posterior destilação simples, a fim de retirar o excesso de água e tornar a mistura saturada, com o objetivo de recristalização do catalisador.

Todavia, o destilado ainda saía com pH 4. Mediante ao exposto, em seguida, foi realizada a neutralização com NaOH, gerando um óleo emulsionado e com sais presentes no meio. Vale ressaltar que toda a água contida foi consumida em síntese.

Por meio dos ensaios já descritos, constatou-se que o catalisador não pode ser recuperado, pois o mesmo em contato com a água de lavagem do óleo possui elevada afinidade, logo, os componentes não podem ser separados facilmente.

Enfatizando a alta afinidade entre ambos e a complexidade de separação, tem-se como base o estudo de Saraji et al. 2019, que realiza a separação do ácido cloroacético de amostras de água por meio de uma microextração líquido – líquido, utilizando n – octanol como solvente de baixa densidade.

A figura 16, ilustra o óleo em emulsão sintetizado e corrigido para pH 7 (neutro) comparado com o padrão de terpineol:

Figura 16 – Amostra do óleo de pinho sintetizado em emulsão e padrão de terpineol.



Fonte: Autor (2022).

O óleo de pinho sintetizado e neutralizado formou cristais de cloreto de sódio e glicolato de sódio, onde os mesmos foram retirados com o uso de CA e posterior filtração, gerando um produto com aspecto límpido e claro, como demonstrado na figura 17:

Figura 17 – Óleo de pinho purificado e recuperado.



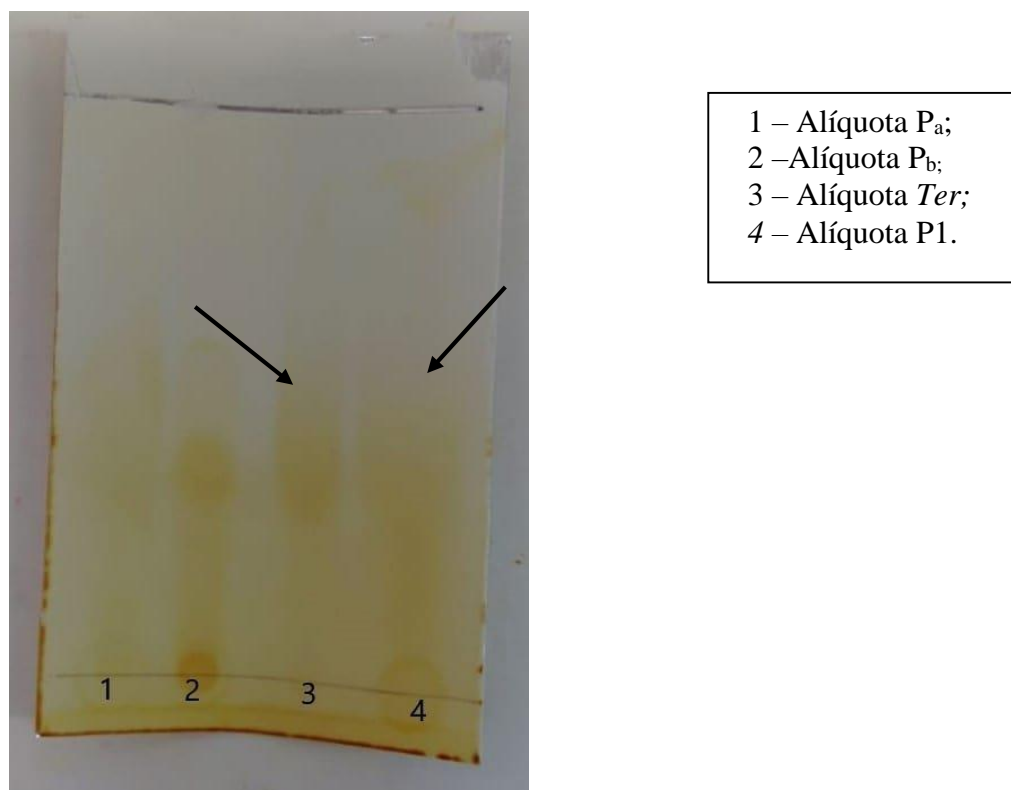
Fonte: Autor (2022).

Por meio da análise de CCD e CG – EM constatou-se a formação do álcool terpineol na amostra de produto. Além desse, também formou-se outros álcoois em menor quantidade como: canfeno, terpinoleno, limoneno, fenchol e outros.

5.2 RESULTADOS CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Por meio da análise da cromatografia em camada delgada utilizando como revelador o iodo, conseguiu-se averiguar a formação do terpineol na síntese (P1) e o consumo do α -pineno e β -pineno. Na figura 18, é possível visualizar o ensaio:

Figura 18 – Placa de cromatografia em camada delgada.



Fonte: Autor (2022).

Como visto na figura 18, o *spot* 1 é representado pelo α -pineno, o *spot* 2 pelo β -pineno, o *spot* 3 pelo padrão de terpineol e o *spot* 4 pelo produto de síntese P1. Pode-se concluir que houve a formação do produto de interesse terpineol pois o mesmo é ilustrado pela mancha característica demonstrada nas setas. Além disso, percebe-se o claro consumo dos pinenos, onde os mesmos foram transformados em álcoois terpênicos, sendo sua maioria o terpineol.

5.3 RESULTADOS CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRO DE MASSAS

Na análise de CG-EM, não foi possível realizar um teste quantitativo nas amostras devido a dificuldades analíticas, em que não foi possível uma separação completa dos picos da cromatografia, mediante a isso, o ensaio foi qualitativo.

Com base no exposto, constatou-se os compostos presentes, confirmando a presença de terpineol no meio. Verificou-se também, que o mesmo está em maior porcentagem de área dos picos além de seu odor e textura característica.

No anexo A estão presentes os resultados dos espectros de massa dos principais produtos sintetizados e identificados a partir da reação com seu respectivo tempo de retenção.

Na composição terebintina de goma fornecida, encontra-se terpenos como o α -pineno em maiores quantidades (42,34%), o β -pineno (38,78%) e de 18,88 % de terpenos mononucleares e outros compostos. A tabela 3, ilustra o balanço de componentes da matéria prima utilizada neste trabalho:

Tabela 3 - Resultados de Integração dos Compostos Identificados no Cromatograma.

Tr (min)	Nome do composto	Área	Área (%)
7.352	alpha.-Pinene	6559600	42.34
8.601	beta.-Pinene	6007355	38.78
9.755	2-Carene	107021	0.69
9.999	beta.-Cymene	737356	4.76
10.125	beta.-Phellandrene	1182090	7.63
11.002	gamma.-Terpinene	112527	0.73
11.886	Não-identificado	96375	0.62

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base no presente estudo, foi possível testar e sintetizar o terpineol a partir do processo teórico descrito em Aguirre et al. (2005) a partir da terebintina de goma sem a necessidade de destilação e utilização do α -pineno como precursor, detalhando e embasando o uso do catalisador ácido cloroacético e verificando as etapas do processo, onde algumas delas necessitaram ser adaptadas para conseguir recuperar e purificar o óleo em questão.

O objetivo principal do trabalho foi a obtenção do terpineol, o qual foi atingido. Todavia, além da produção deste, foram obtidos alguns outros compostos terpênicos como o canfeno, terpinoleno, limoneno e fenchol, por meio de rotas secundárias da reação. Com isso, caracteriza-se o produto de síntese como óleo de pinho sintético.

Além disso, averiguou-se que não há a possibilidade de recuperação do catalisador ácido cloroacético, como descrito por Aguirre. Para neutralizar o óleo e purificar é necessário o uso de hidróxido de sódio, seguido de uma limpeza dos cristais formados com CA e posterior filtração, resultando em um produto de cor amarelo claro e límpido.

Por meio da análise de CCD, foi possível observar a formação do composto de interesse e o consumo do α -pineno e β -pineno na reação, comparando com os padrões. Somado a isso, foi utilizado o método de CG-EM para confirmar a produção do produto de interesse terpineol e verificar a presença de terceiros, identificando a existência de pelo menos quatro outros álcoois.

O próximo passo para o projeto, pensando em aplicabilidade industrial, seria estimar os custos variáveis (matéria - prima, energia, mão de obra, aluguel, entre outros) e custos fixos (equipamentos e investimento inicial). Mediante a isso, pode-se fazer uma projeção de investimento e tempo de retorno financeiro para a possível instituição.

Também, sugere-se fazer uma análise de mercado e um comparativo com o processo atual empregado, visando o esclarecimento se a síntese por essa rota é economicamente viável em relação a atual, fazendo o levantamento dos valores de cada catalisador por suas respectivas quantidades.

O questionamento foi surgido a partir do fato de que não foi possível neste trabalho recuperar o catalisador da reação por meio de exposição a baixas temperaturas ou até mesmo, estudara existência de outros mecanismos para a recuperação do mesmo.

A partir destas constatações será possível averiguar se há a possibilidade de ainda haver uma boa viabilidade industrial para o processo, levando em consideração que não foi possível a recuperação e reutilização do catalisador.

REFERÊNCIAS

AGUIRRE, M. Román et al. Synthesis of terpineol from α -pinene by homogeneous acid catalysis. **ELSEVIER**, Chihuahua, p. 310-314, ago. 2005.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira - Aromas, sabores e fragrâncias**. São Paulo. 2016.

BUDIMAN, Arief et al. Continuous production of α -terpineol from α -pinene isolated from indonesian crude turpentine. **Canadian Center of Science and Education**, Yogyakarta, v. 9, n. 4, p. 225-232, mar. 2015.

BUSTILLOS, Oscar. “A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas – GC/MS”. **Revista Analytica**, 2020. Ed 105 p. 30-32.

COPPEN, J.J.W., HONE, G.A. “Non-wood forest products 2/ Gum Naval Stores: Turpentine and Rosin from Pine Resin” , **FAO**, rome, 1995.

CORREA, C. H. J. ; Pabón, R. M. L. ; Carulla, F. J. E., 2008. Nutritional value of kikuyu grass (*Pennisetum clandestinum* Hoechst Ex Chiov.) for milk production in Colombia: A review. II. Energy value, intake, production and nutritional efficiency. **Livest. Res. Rural Dev.**, 24.

MOURA, Afonso Moraes De; FOELKEL, Celso Edmoundo Bochetti; FRIZZO, Sonia Maria Bitencourt. Caracterização de compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose kraft e pré- Hidrólise kraft. **Ciência Florestal**, v. 12, n. 1, p. 49–58, 2002.

EGGERSDORFER, M., Terpenes, in: An ULLMANN’S ENCYCLOPEDIA- Industrial Organic Chemicals-Starting Materials and Intermediates, vol. 8, **WILEYVCH**, Weinheim, 1999, Bundesrepublikdeustschland.

J. FARKAS, D.A.E. Ehlermann, CS Mohácsi-Farkas. Food Technologies: Food Irradiation, Editor(s): Yasmine Motarjemi, **Encyclopedia of Food Safety**. Academic Press, 2014. Pages 178-186.

FLAMIA, Ítalo. **Estudo preliminar de viabilidade técnica de uma planta industrial de produção de alfa terpineol a partir da terebintina de goma**. 2021. Monografia (Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) – Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade Universitária em Bento Gonçalves, Bento Gonçalves, 2021.

GLICK, David. *Methods of Biochemical Analysis*. Hoboken, NJ. 1988.

Gu, Yan et al. Study on the Reaction Characteristics of Directional Synthesis of α -Terpineol from Turpentine. **Advanced Materials Research**, Nanjing, vol. 634–638, Trans Tech Publications, Ltd., p. 424–432, jan. 2013.

IWAMOTO, Hissashi. **Desulfurização de terebintina sulfatada utilizando carvão ativado: síntese de α -terpineol a partir da terebintina tratada em carvão.** 2019. Monografia (Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) – Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade Universitária em Bento Gonçalves, Bento Gonçalves, 2019.

Khaleel, Christina, Tabanca, Nurhayat and Buchbauer, Gerhard. " α -Terpineol, a natural monoterpene: A review of its biological properties" **Open Chemistry**, vol. 16, no. 1, 2018, pp. 349-361. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0040>.

LORENA, O. Felipe; BICAS, Juliano L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química e Sociedade**, v. 39, n. 2, p. 120–130, 2017.

PAKDEL, Hooshang et al. α -Terpineol from hydration of crude sulfate turpentine oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Québec, v. 49, n. 9, p. 4337-4341, ago. 2001.

PRAKOSO, Tirta et al. Synthesis of terpineol from α -pinene using low-price acid catalyst. **Catalysis Letters**, v.148, p. 725-731, dez. 2017.

REDÍGOLO, M.M.; Costa, I.; Vega, O. “Cadernos de ciência da conservação”. **Volume 1. Tintas brasileiras**. Ed. Scortecci. 1ª Ed. 2020.

SANTOS, Marlene Guevara Dos. **Refino da terebintina sulfatada desodorizada por destilação e sua utilização na síntese de α -terpineol.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Mestrado Profissional em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2005.

SARAJI, Mohammad., Jamshidi, F., Mossaddegh, M., & Farajmand, B. (2019). Dispersive liquid-liquid microextraction of chloroacetic acids from water samples using a syringe-like glass extraction vessel. **Microchemical Journal**, 146, 914–921.

SHEFFIELD, Donald H. Method for the production of terpineol from pinene. US Patent 2060597, nov. 1936.

SHEFFIELD, Donald H. Method for the production of terpineol from pinene. US Patent 2178349, out. 1939.

UTAMI, Herti et al. Synthesis of α -terpineol from turpentine by hydration in a batch reactor. In: 17th **ASEAN regional symposium on Chemical Engineering**, Bangkok, Thailand, 2010.

VIEGAS JÚNIOR, C. Terpenos com atividade inseticida: uma alternativa para o controle químico de insetos. **Química Nova**. v. 26, n° 3, p. 390-400, 2003.

ANEXO A

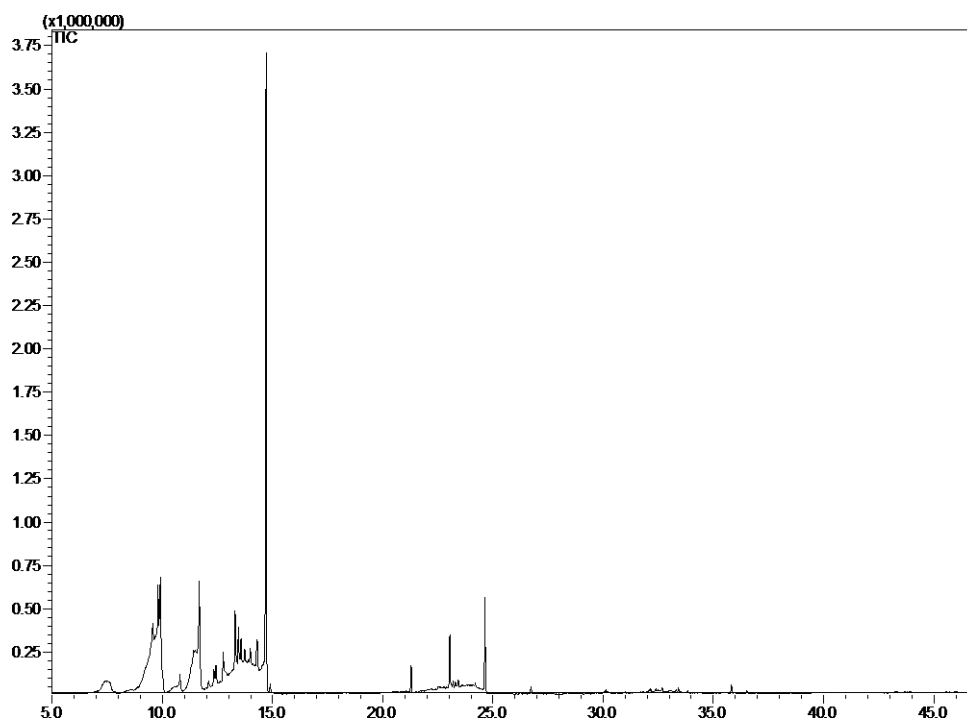
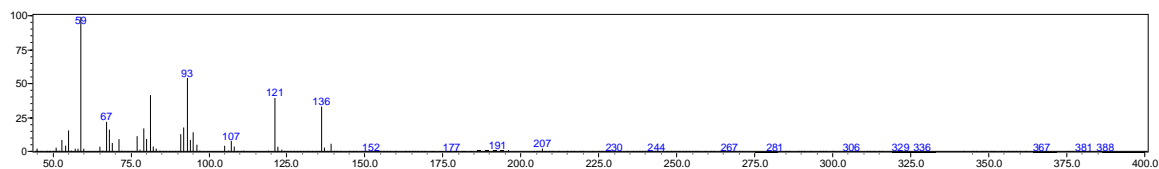
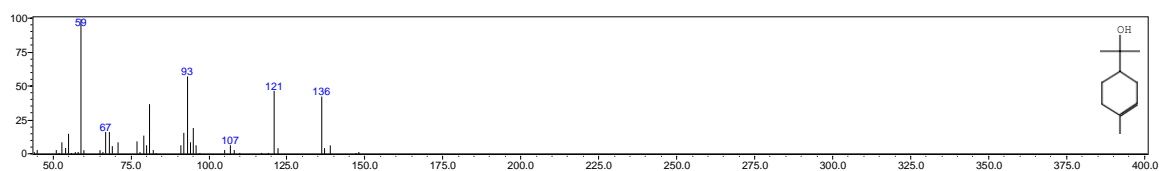


Figura 1: Cromatograma da amostra Terpeneol Processo Cloroacético.

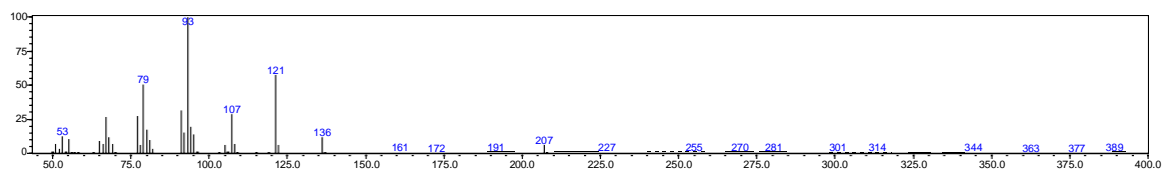
- Tempo de retenção 12,330 min



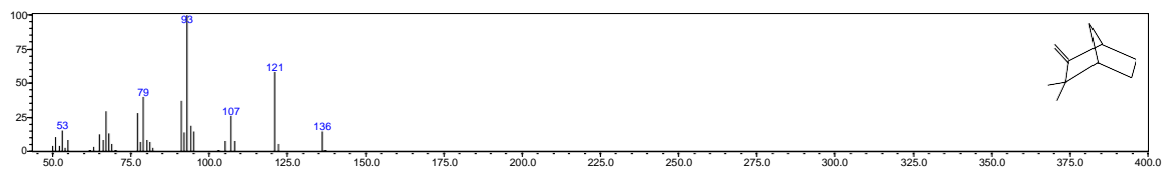
Espectro de massa na amostra.



- Alpha-Terpeneol (95% de semelhança).
- Tempo de retenção: 7,455 min

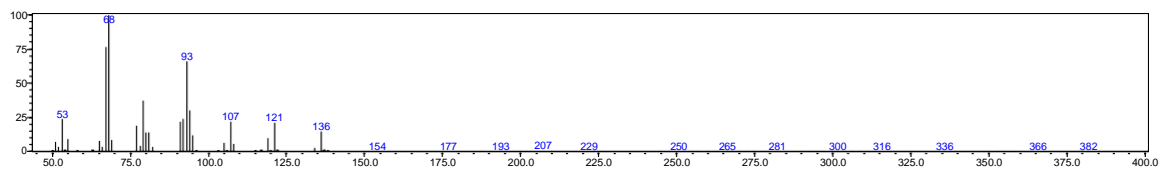


Espectro de massa na amostra.

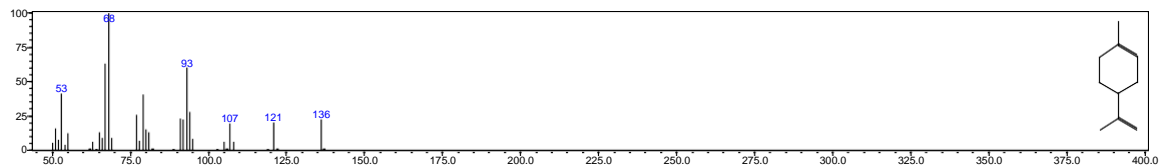


- Camphene (95% de semelhança).

Tempo de retenção: 9,905 min

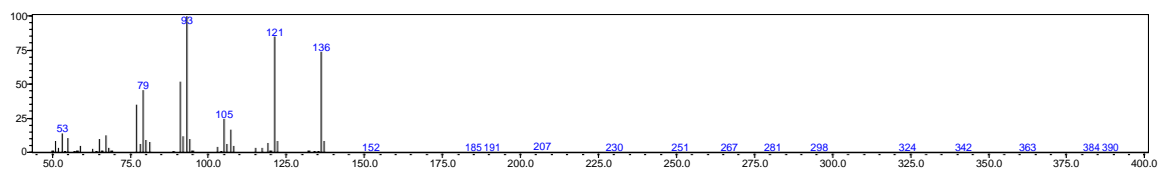


Espectro de massa na amostra.

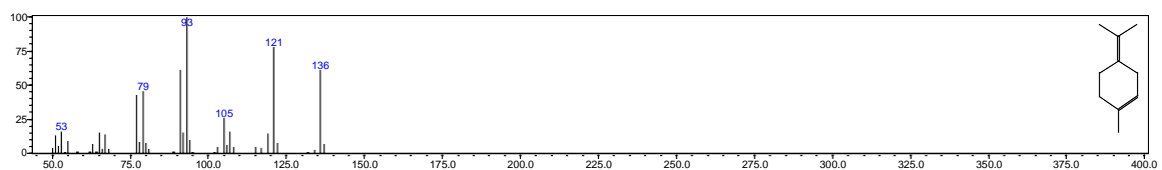


- Limonene (93% de semelhança).

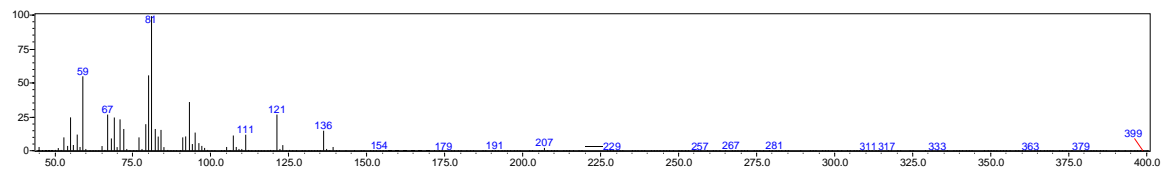
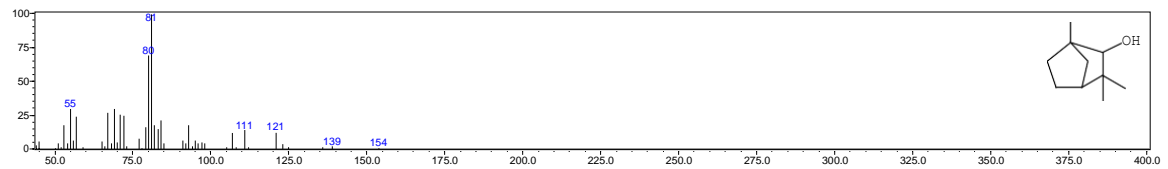
Tempo de retenção: 11,680 min



Espectro de massa na amostra.



- Alpha- Terpinolen (95% de semelhança).

Tempo de retenção 12,437 min**Espectro de massa na amostra.**

- Fençhol, exo- (89% de semelhança).