

## Avaliação do desempenho catalítico de catalisadores a base de heteropoliácidos na valoração econômica e comercial do $\beta$ -cariofileno

Ana Luiza R. de Matos<sup>1</sup>, Marcellly M. B. Silva<sup>1</sup>, Camila G. Vieira<sup>1\*</sup>, Kelly A. da Silva Rocha<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 35400-000, MG, Brasil.

\* e-mail para correspondência: [camilagrossi@ufop.edu.br](mailto:camilagrossi@ufop.edu.br) e [kellyrocha@ufop.edu.br](mailto:kellyrocha@ufop.edu.br)

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Os heteropoliácidos (HPAs) apresentam elevada acidez de Brönsted, e se configuram com potências e interessantes catalisadores para atuar no desenvolvimento de processos em âmbito acadêmico e industrial, devido suas particularidades e propriedades. Nesse trabalho foi estudado e avaliado o desempenho de HPAs comerciais da série de Keggin:  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (HPW),  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (HPMo) e  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (HSiW) em solução de acetona para a obtenção de valiosos compostos de interesse comercial como, (-)-cloveno (isômero do  $\beta$ -cariofileno) e dos álcoois sesquiterpênicos ( $\beta$ -cariolanol e  $\beta$ -clovanol). Os produtos foram obtidos com rendimento total equivalente a 70% via reação de isomerização associada às reações de hidratação, por meio de transformações catalíticas do  $\beta$ -cariofileno, um composto sesquiterpênico acessível economicamente presente em distintas fontes biorenováveis, inclusive em espécies nativas da flora brasileira.

*Palavras-chave:* catálise ácida, heteropoliácidos,  $\beta$ -cariofileno, Química Fina.

**ABSTRACT** – Heteropolyacids (HPAs) have higher Brönsted acidity, and are configured as potential and interesting catalysts for development of processes in the academic and industrial fields. In this work, the performance of commercial HPAs of the Keggin series was studied and evaluated:  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (HPW),  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (HPMo) and  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (HSiW) in acetone solution to obtain valuable compounds of commercial interest such as (-)- clovene ( $\beta$ -caryophyllene isomer) and the sesquiterpene alcohols ( $\beta$ -cariolanol and  $\beta$ -clovanol). The products were obtained with a total yield equivalent to 70% by concomitant reactions of hydration and isomerization via transformations of  $\beta$ -caryophyllene, an economically accessible sesquiterpene compound present in different biorenewable resources, including the native Brazilian flora species.

*Keywords:* acid catalysis, heteropolyacids,  $\beta$ -caryophyllene, Fine Chemistry.

### Introdução

Dentro da diversidade de catalisadores ácidos, destaca-se os heteropoliácidos (HPAs), compostos polioxometalatos, de estruturas complexas contendo metais de transição conectados por átomos de oxigênio e prótons associados (1,2). Os HPAs apresentam particularidades que os tornam vantajosos frente a catalisadores ácidos convencionais, como, elevada acidez de Brönsted, são poucos corrosivos e tóxicos, não promoverem reações paralelas associadas ao uso dos ácidos minerais como sulfonação, cloração, nitração. E podem atuar como catalisadores homogêneos e heterogêneos dependendo do solvente empregado no processo. Dentre os tipos de HPAs os que compõem a série Keggin são os mais utilizados devido a sua disponibilidade e estabilidade (1-4).

O emprego da catálise por ácidos na transformação de compostos químicos contendo duplas ligações C-C pode englobar reações de isomerização e de hidratação. A isomerização inclui rearranjos na estrutura carbônica do composto gerando produtos com mesma fórmula molecular, mas com propriedades físico-químicas e estrutura química diferentes. A reação de hidratação formando um álcool,

requer a protonação da ligação dupla seguida da adição de uma molécula de água via ataque nucleofílico à ligação olefínica. (5,6).

Os sesquiterpenos ( $C_{15}H_{24}$ ), uma classe de compostos contendo ligações duplas são passíveis de transformações químicas promovidas por catalisadores ácidos. Tais transformações possibilitam ampliar o escopo de aplicabilidade desses compostos via sua transformação em produtos com aplicação em distintos segmentos da Química Fina, um ramo da indústria química caracterizado pela produção de manufaturados de alto valor agregado produzidos em pequena escala (7). O  $\beta$ -cariofileno, trata-se de um composto sesquiterpeno bicíclico encontrado na composição de vários óleos essenciais, tais como os óleos de cravo (*Eugenia caryophyllata*, ~20%), pimenta preta (*Piper nigrum*), lúpulo (*Humulus lupulus*), curry indiano (29%), cananga (*Cananga odorata*, 30-40%), bétula (*Betulaceae*), etc (8-11). Incluindo fontes biorenováveis exclusivas da flora brasileira, principalmente, no óleo de copaíba (*Copaifera*) e em *Licaria rigida* (40-60%) (12).

Neste trabalho, foi avaliado o desempenho dos catalisadores comerciais HPW, HPMo e HSiW, em solução

de acetona, para a valorização do composto  $\beta$ -cariofileno, com o intuito de obter produtos com maior valor comercial, propriedades diferenciadas e potencial de aplicabilidade diferenciada, principalmente em segmentos da indústria de Química Fina.

## Experimental

### Reagentes e solventes

O  $\beta$ -cariofileno (mistura comercial com  $\geq 80\%$ ), empregado como substrato, o padrão interno, dodecano  $\geq 99\%$ , os catalisadores  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ácido fosfotúngstico, HPW),  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ácido fosfomolibdico, HPMo) e  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (ácido silicotúngstico, HSiW), foram obtidos comercialmente pela Sigma Aldrich. O ácido sulfúrico (95-98%) utilizado como catalisador foi obtido pela Biotec. Os solventes acetona, éter etílico, hexano e clorofórmio foram adquiridos pela Synth e a sílica AEROSIL® 300 foi cedida por Evonik Brasil Ltda.

### Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reatores de vidro de 10 mL submersos em um banho de silicone sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética acoplada a um termopar para o controle da temperatura. As reações foram realizadas por meio de uma mistura entre substrato ( $\beta$ -cariofileno), dodecano (padrão interno) e catalisador ácido em acetona (solvente), totalizando volume de 5 mL. Em dada periodicidade, a agitação magnética foi interrompida e as alíquotas foram retiradas, diluídas em acetona (mistura reacional:acetona = 1:2) e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa (CG). A quantificação do substrato convertido e seletividade dos produtos formados foram calculadas tomando por base a correlação entre as áreas do substrato, produtos e padrão interno determinada por CG. A diferença no balanço de massa foi atribuída à formação de produtos de alto ponto de ebulição não verificados no CG, chamados de oligômeros.

### Preparação de solução estoque de $\text{H}_2\text{SO}_4$

A solução estoque com concentração igual a  $0,1494 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada diluindo-se 0,20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comercial (95-98%) em acetona.

### Instrumentação

As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Catálise da Universidade Federal de Ouro Preto (LabCat - UFOP) por meio de CG/FID da marca SHIMADZU modelo QP-2014, de injeção manual, com coluna capilar semipolar RTx®-5.

Os produtos da reação foram identificados por análise CG/MS usando espectrômetro de massa operando no modo de impacto eletrônico a 70eV (GC-MS, ShimadzuQP2010-PLUS instrument) e por análises de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, COSY, NOESY, HMQC e HMBC). As análises de RMN

foram realizadas em um espectrômetro Bruker 400 MHz, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e TMS como padrão interno, a partir de amostras dos produtos isolados por cromatografia em coluna de sílica AEROSIL® 300 utilizando-se como eluentes hexano e clorofórmio em proporções crescentes de polaridade.

### Dados espectroscópicos dos produtos

(-)-Cloveno (**2**) - MS (70 eV):  $m/z$  (%) 204 (7) [M·], 190 (9), 189 (57), 162 (13), 161 (100), 133 (15), 121(9), 120 (8), 119 (17), 107 (14), 105 (22), 95 (12), 93 (29), 91 (22), 79 (14), 77 (11), 69 (9), 55 (9).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS);  $\delta=0,86$  (d, 1H,  $J=4,0$  Hz,  $\text{C}^{12}\text{HH}$ ); 0,86 (s, 3H,  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ); 0,90 (d, 1H,  $J=4,0$  Hz,  $\text{C}^{12}\text{HH}$ ); 0,95 (s, 3H,  $\text{C}^{13}\text{H}_3$ ); 1,05 (s, 3H,  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ); 1,00-1,50 (m, 10H); 1,50 (br, s, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 5,28 (d, 1H,  $J=4,0$  Hz,  $\text{C}^2\text{H}$ ); 5,36 (d, 1H,  $J=4,0$  Hz,  $\text{C}^3\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS);  $\delta=20,66$ ; 21,58; 24,89 ( $\text{C}^{13}$ ); 32,36 ( $\text{C}^{14}$ ); 33,29 ( $\text{C}^{15}$ ); 34,58; 36,18 ( $\text{C}^8$ ); 39,19; 39,39; 43,88 ( $\text{C}^{12}$ ); 48,05 ( $\text{C}^4$ ); 50,13 ( $\text{C}^1$ ); 50,30 ( $\text{C}^4$ ); 137,38 ( $\text{C}^2$ ); 138,96 ( $\text{C}^3$ ).

$\beta$ -Cariolanol (**3**) - MS (70 eV):  $m/z$  (%) 204 (11) [M· -  $\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 189 (10), 179 (13), 161 (25), 123 (40), 121 (23), 119 (12), 111 (100), 109 (16), 108 (14), 107 (12), 105 (14), 96 (11), 95 (26), 93 (18), 81 (33), 69 (28), 55 (27), 43 (21).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS);  $\delta=0,88$  (s, 3H,  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ); 0,98-1,07 (m, 1H,  $\text{C}^9\text{HH}$ ); 0,99 (d, 1H,  $J=16,0$  Hz,  $\text{C}^{12}\text{HH}$ ); 1,01 (s, 6H,  $\text{C}^{13}\text{H}_3$  e  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ); 1,07-1,16 (m, 1H,  $\text{C}^7\text{HH}$ ); 1,23-1,30 (m, 1H,  $\text{C}^{11}\text{HH}$ ); 1,25-1,39 (m, 1H,  $\text{C}^6\text{HH}$ ); 1,33-1,39 (m, 1H,  $\text{C}^9\text{HH}$ ); 1,44-1,56 (m, 3H,  $\text{C}^3\text{H}_2$  e  $\text{C}^6\text{HH}$ ); 1,56-1,65 (m, 2H,  $\text{C}^7\text{HH}$  e  $\text{C}^{11}\text{HH}$ ); 1,61-1,73 (m, 2H,  $\text{C}^{10}\text{H}_2$ ); 1,67 (d, 1H,  $J=16,0$  Hz,  $\text{C}^{12}\text{HH}$ ); 1,79-1,86 (m, 1H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ); 2,24 (br, q, 1H,  $J=10,7$  Hz,  $\text{C}^2\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS);  $\delta=20,96$  ( $\text{C}^{13}$ ); 21,00 ( $\text{C}^{10}$ ); 22,02 ( $\text{C}^6$ ); 30,68 ( $\text{C}^{14}$ ); 33,37 ( $\text{C}^{15}$ ); 34,55 ( $\text{C}^3$ ); 34,93 ( $\text{C}^4$ ); 35,12 ( $\text{C}^8$ ); 36,73 ( $\text{C}^7$ ); 37,60 ( $\text{C}^9$ ); 38,77 ( $\text{C}^{11}$ ); 39,61 ( $\text{C}^2$ ); 44,89 ( $\text{C}^5$ ); 48,87 ( $\text{C}^{12}$ ); 71,17 ( $\text{C}^1$ ).

$\beta$ -Clovanol (**4**) - MS (70 eV):  $m/z$  (%) 222 (1) [M·], 204 (4) [M· -  $\text{H}_2\text{O}$ ] $^+$ , 189 (15), 166 (100), 137 (26), 135 (26), 123 (57), 109 (16), 107 (24), 105 (16), 95 (40), 93 (35), 91 (27), 85 (36), 81 (39), 79 (32), 77 (18), 71 (15), 69 (17), 67 (31), 55 (35), 53 (16).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS);  $\delta=0,88$  (s, 6H,  $\text{C}^{13}\text{H}_3$  e  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ ); 1,04 (s, 3H,  $\text{C}^{15}\text{H}_3$ ); 1,12-1,19 (m, 2H,  $\text{C}^{11}\text{H}_2$ ); 1,16-1,22 (m, 1H,  $\text{C}^6\text{HH}$ ); 1,23-1,30 (m, 1H,  $\text{C}^9\text{HH}$ ); 1,23-1,36 (m, 1H,  $\text{C}^7\text{HH}$ ); 1,25-1,39 (m, 1H,  $\text{C}^{10}\text{HH}$ ); 1,34 (d, 1H,  $J=4,0$  Hz,  $\text{C}^{12}\text{HH}$ ); 1,39 (br, s, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 1,44-1,56 (m, 5H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $\text{C}^7\text{HH}$ ,  $\text{C}^9\text{HH}$  e  $\text{C}^{10}\text{HH}$ ); 1,46-1,53 (m, 1H,  $\text{C}^6\text{HH}$ ); 1,71 (d, 1H,  $J=4,0$  Hz,  $\text{C}^{12}\text{HH}$ ); 3,75 (br, q, 1H,  $J=5,3$  Hz,  $\text{C}^2\text{H}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS);  $\delta=19,26$  ( $\text{C}^6$ ); 21,00 ( $\text{C}^{10}$ ); 25,82 ( $\text{C}^{15}$ ); 30,29 ( $\text{C}^8$ ); 31,82 ( $\text{C}^{14}$ ); 32,16 ( $\text{C}^7$ ); 33,14 ( $\text{C}^{13}$ ); 33,59 ( $\text{C}^9$ ); 37,50 ( $\text{C}^4$ ); 40,76 ( $\text{C}^{11}$ ); 43,32 ( $\text{C}^{12}$ ); 44,78 ( $\text{C}^1$ ); 47,98 ( $\text{C}^3$ ); 51,02 ( $\text{C}^5$ ); 81,43 ( $\text{C}^2$ ).

## Resultados e Discussão

Os principais resultados obtidos para o beneficiamento do  $\beta$ -cariofileno (**1**) via o emprego de heteropoliácidos comerciais em solução de acetona estão descritos na Tabela 1. Observa-se nas condições avaliadas a formação de três produtos principais: (-)-cloveno (**2**),  $\beta$ -cariolanol (**3**) e  $\beta$ -clovanol (**4**), para todos os HPAs comerciais empregados. O composto **2** é formado via a isomerização do substrato, e os álcoois sesquiterpênicos **3** e **4**, são obtidos por meio de uma reação de hidratação a partir do  $\beta$ -cariofileno e (-)-cloveno, respectivamente, como ilustrado na Figura 1. Por outro lado, na ausência de catalisador a conversão de **1**, em solução de acetona, não ultrapassou a 5% em 24 horas de monitoramento da reação, nas temperaturas de 25°C e 40°C, evidenciando a necessidade do uso de HPA para o desenvolvimento do processo de interesse.

Conforme já esperado, para os HPAs avaliados o emprego de temperaturas maiores de reação possibilitou uma conversão mais rápida de **1**. Uma melhor performance do HPW está associada ao emprego de maiores temperaturas de reação (EXP 1–2 vs. EXP 3–4). O uso de uma temperatura equivalente a 40°C possibilitou não somente a quase completa conversão do substrato como ainda a uma maior seletividade para os produtos de interesse (**2-4**), independente da concentração inicial de substrato. O que impactou de modo significativo no rendimento final do processo, o qual atingiu um valor equivalente a 71% para os produtos **2-4** e uma supressão na formação de oligômeros.

O efeito do aumento da temperatura sobre o rendimento para os produtos **2-4** não é tão expressivo quando associado ao uso dos HPAs comerciais HSiW (EXP 5–6 vs. EXP 7–8) e HPMo (EXP 9–10 vs. EXP 11–12). Em ambas as temperaturas avaliadas 25°C e 40°C, uma quase completa conversão do substrato foi alcançada quando empregados tanto o HSiW quanto o HPMo. Esses resultados são

similares a estudos anteriores envolvendo a avaliação da atuação de HPAs comerciais em transformações envolvendo outros compostos terpenos (18), apesar da maior força ácida ser atribuída ao HPW (1-3,19-20). No entanto, o uso do HPW pode ser justificado no processo desenvolvido, uma vez que, atingida a máxima conversão do substrato **1** são observados rendimentos similares para os produtos de interesse **2-4** para todos os HPAs comerciais. Além disso o HPW apresenta maior estabilidade térmica e maior aplicação em catálise por ácidos (1-2,7). O uso do HPW propiciou ainda, de modo sutil, um melhor rendimento isolado para o composto **4** (álcool oriundo da hidratação do cloveno) se comparado aos demais HPAs avaliados (exp 3 e 4).

Destaca-se, no entanto, que em linhas gerais a proporção entre os produtos isolados é bastante equivalente para os três HPAs avaliados. Sendo observada a formação majoritária do produto **3**, o  $\beta$ -cariolanol com rendimentos próximos a 45%, seguido do produto **4**,  $\beta$ -clovanol, com rendimentos próximos a 25% e, por fim, a formação minoritária do composto **2**, (-)-cloveno, com rendimentos em torno de 8%. Todos os produtos apresentam aplicabilidade comercial conhecida e de interesse em segmentos variados da indústria química, podendo ser empregados na forma isolada ou como mistura (21-24).

Os produtos (-)-cloveno e  $\beta$ -cariolanol apresentam um valor comercial expressivamente superior ao do  $\beta$ -cariofileno. Sendo o reagente **1** comercializado a US\$  $1,17 \times 10^{-4}$  (o miligrama do reagente puro) ou US\$  $7,98 \times 10^{-5}$  (o miligrama da mistura comercial 80%). Por outro lado, os compostos obtidos no processo como produtos **2** e **3** são comercializados a valores correspondentes a US\$ 100,62 e US\$99,73, respectivamente, o valor correspondente ao miligrama (25). Ressalta-se que o  $\beta$ -clovanol (produto **4**) apresenta aplicabilidade conhecida, contudo não é comercializado, o que torna o processo aqui descrito uma alternativa para sua produção.

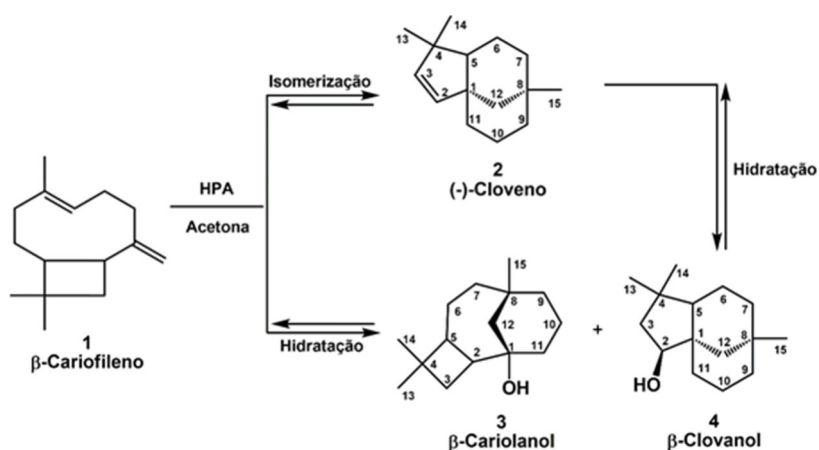


Figura 1. Transformações catalíticas do  $\beta$ -cariofileno promovida por heteropoliácido em solução de acetona

**Tabela 1.** Transformações catalíticas do  $\beta$ -cariofileno promovida por heteropoliácidos, em solução de acetona

EXP	T (°C)	Catalisador (mg)	[1] (mol L <sup>-1</sup> )	Tempo <sup>a</sup> (min)	Conversão <sup>b</sup> (%)	Seletividade <sup>b</sup> (%)					Rendimento <sup>c</sup> 2-4 (%)
						2	3	4	Minoritários <sup>d</sup>	Oligômeros	
<b>HPW</b>											
1	25	10	0,05	420	42	8	34	18	24	16	32
				660	77	6	23	12	33	26	
2	25	10	0,10	360	44	9	29	12	28	22	27
				600	53	5	30	16	25	24	
3	40	10	0,05	120	43	8	44	30	18	0	71
				360	96	6	43	25	25	1	
4	40	10	0,10	60	43	8	44	30	18	0	71
				360	98	5	41	26	24	5	
<b>HSiW</b>											
5	25	10	0,05	180	67	12	27	5	36	20	64
				420	83	10	51	8	31	0	
				720	94	8	48	12	32	0	
6	25	10	0,10	60	26	5	26	5	11	53	60
				480	77	8	40	9	23	20	
				1440	95	8	46	9	23	14	
7	40	10	0,05	30	65	11	47	14	28	0	77
				240	99	10	52	16	18	4	
8	40	10	0,10	60	62	7	48	17	22	6	69
				300	96	8	49	15	28	0	
<b>HPMo</b>											
9	25	10	0,05	300	76	9	33	10	29	19	64
				780	91	9	46	15	30	0	
10	25	10	0,10	360	86	8	38	12	31	11	70
				600	98	6	46	19	29	0	
11	40	10	0,05	60	82	6	33	13	23	25	71
				180	96	6	48	20	26	0	
12	40	10	0,10	30	71	13	42	9	29	7	71
				180	99	7	47	18	28	0	

<sup>a</sup> O último tempo descrito para cada experimento corresponde ao tempo no qual a máxima conversão do substrato foi observada <sup>b</sup> Conversão e seletividade determinado por CG, baseado no  $\beta$ -cariofileno convertido. A diferença no balanço entre substrato convertido e produto formado é devido a formação de produtos de altos pontos de ebulição, produtos não detectados por análises de cromatografia a gás. <sup>c</sup> Cálculo de rendimento = (%seletividade x %conversão) / 100. <sup>d</sup> Produtos minoritários correspondem a outros isômeros do  $\beta$ -cariofileno diferentes do isômero de interesse 2.

Devido à formação dos produtos de hidratação **3** e **4**, foi avaliado o papel da água no processo desenvolvido. Foram realizados experimentos em condições similares aos experimentos (4, 8 e 10) adicionando-se uma quantidade extra de água ao meio da reação. Contudo foi verificando um impacto negativo para o processo. Sendo observado uma redução tanto na conversão do substrato, quanto na seletividade para os produtos **2-4**. A adição de 0,025mmol de água (quantidade correspondente a 5% da concentração inicial de **1**) propiciou alcançar 90% de conversão de **1** e um rendimento total de 62% para os compostos **2-4**. E a adição de 2,50 mmol de água (quantidade correspondente a 5 vezes a concentração inicial de **1**) propiciou alcançar 90% de conversão de **1** e rendimento total correspondente a 48% para os compostos **2-4**. Ressalta-se que a adição de água extra não alterou a proporção entre os produtos obtidos. Os resultados dos estudos envolvendo o papel da água no processo aqui desenvolvido demonstram que a formação dos compostos  $\beta$ -cariolanol e  $\beta$ -clovanol é favorecida pela presença de quantidade traço de água no sistema catalítico (solvente e catalisador). O excesso de água afeta a atividade

do catalisador, um efeito já verificado em trabalhos anteriores envolvendo o uso do catalisador HPW (13, 26-27).

Em efeito de comparação, foi realizado experimentos empregando o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador na verificação do desempenho catalítico na conversão do  $\beta$ -cariofileno em solução de acetona (Tabela 2). Desse modo, a determinação da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> baseou-se na quantidade total de prótons do H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Logo, considerando-se que o HPW apresenta três hidrogênios ionizáveis e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresenta dois ionizáveis, determinou-se que a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presente no meio de reação fosse equivalente a 1,04x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Tal concentração foi obtida pelo uso de 35 microlitros de uma solução estoque com concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> equivalente a 0,1494 mol L<sup>-1</sup> previamente preparada. A conversão do substrato nos experimentos EXP 1 e 2 em 25°C e 40°C (Tabela 2) não ultrapassou o valor de 10% em 600 min de monitoramento da reação.

**Tabela 2.** Transformações catalíticas do  $\beta$ -cariofileno na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em solução de acetona

EXP	T (°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	[1] (mol L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Conversão <sup>a</sup> (%)	Seletividade <sup>a</sup> (%)				
						2	3	4	Minoritários <sup>b</sup>	Oligômeros
1	25	1,04 x 10 <sup>-3</sup>	0,10	600	8	-	-	-	-	-
2	40	1,04 x 10 <sup>-3</sup>	0,10	600	10	-	-	-	-	-
3	25	0,20	0,10	60	82	16	3	-	19	62
				360	91	19	-	-	35	46
4	40	0,20	0,10	60	95	18	-	-	24	58
				360	93	20	-	-	35	45

<sup>a</sup> Conversão e seletividade determinado por CG, baseado no  $\beta$ -cariofileno convertido. A diferença no balanço entre substrato convertido e produto formado é devido a formação de produtos de altos pontos de ebulição, produtos não detectados por análises de cromatografia a gás.

<sup>b</sup> Produtos minoritários correspondem a outros isômeros do  $\beta$ -cariofileno diferentes do isômero de interesse **2**.

Uma concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> equivalente a 0.20 mol.L<sup>-1</sup> (200 vezes superior à concentração de HPW) foi necessária para promover o processo desejado e, possibilitou, em 6 horas de reação, uma significativa conversão de **1** equivalente a 93%. Nestas condições, foi observado a predominância de formação de isômeros e oligômeros com seletividades correspondentes a 35% e 45%, respectivamente. Ressalta-se que o isômero de interesse (-)-cloveno (**2**) não compõe a mistura de isômeros formada, a qual é formada por vários outros isômeros minoritários, cuja a seletividade individual não ultrapassa a 5%. Sendo a formação do composto **2** (devidamente destacada na Tabela 2, exp 3 e 4) observada com rendimentos equivalentes a 17-19%.

Esses resultados corroboram para enfatizar as vantagens do uso dos HPAs apresentam frente ao uso de ácidos minerais convencionais. Adicionalmente convém enfatizar que os HPAs podem, a princípio, serem recuperados a partir do meio de reação e reutilizados mediante precipitação utilizando-se solvente apolar, por exemplo hexano (1-2, 28-29).

## Conclusões

O processo catalítico desenvolvido demonstra que os HPAs comerciais são eficazes e eficientes para a transformação do  $\beta$ -cariofileno, em fase líquida empregando-se acetona como solvente. Sendo obtidos os produtos, (-)-cloveno (**2**),  $\beta$ -cariolanol (**3**) e  $\beta$ -clovanol (**4**)

com interessantes propriedades biológicas e organolépticas com um rendimento total equivalente a 70%. Todos os produtos obtidos apresentam aplicabilidade conhecida dentro de variados segmentos industriais e podem ser usados na forma isolada ou como mistura. O desempenho catalítico dos heteropoliácidos da série de Keggin (HPW) no processo desenvolvido é superior frente ao uso do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Além disto o uso do HPW possibilita a recuperação e reciclagem catalisador homogêneo a partir do meio de reação e, se configura como importante atrativo do processo. A água presente na acetona é suficiente para a formação de produtos hidratados. Além disso, o uso da acetona como solvente é atrativo do ponto de vista tecnológico e ambiental pois trata-se de um solvente com baixo ponto de ebulição e uma classificação como solvente âmbar segundo os guias de solventes verdes. O desenvolvimento de processos de síntese de compostos de interesse da indústria química se configura como valiosa ferramenta para suprir demandas associadas ao fornecimento de compostos sintéticos específicos em quantidades suficientes para atender a atual demanda industrial de produção de produtos diversos.

### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES, FAPEMIG (APQ-01389-21), PROPPI-UFOP. E ainda, à Prof.<sup>a</sup> Liane M. Rossi (IQ-USP) pelo uso do equipamento multiusuário FAPESP Multi-User Equipment (EMU Grant # 2021/13987-4), a Evonik Brasil Ltda pela doação de AEROSIL® 300 e ao LMCM-UFOP pela realização das análises de RMN.

### Referências

1. I. V. Kozhevnikov. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171-198.
2. Ivan V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemicals Synthesis Catalysis by Polyoxometalates*, Ed.; Wiley, Chichester, **2002**.
3. M. Misono, *Chem. Commun.*, **2001**, 1141-1152.
4. I. V. Kozhevnikov. *New catalysts for cleaner organic synthesis*. **2003**, 96-102.
5. P. B. P. Borges; M. E. J. Goi; J. P. Vargas, *Research, Society and Development*, **2021**, *10*, 1-9.
6. F. A. Carey. *Química Orgânica*, Ed.; AMGH Editora Ltda, **2011**; Vol. 1, 7 ed. 1-764.
7. E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem.*, **2014**, *6*, 1506-1515.
8. Günther Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, F. Grau, *Scent and Chemistry: The Molecular World of Odors, Second*, Ed.; Wiley-VCH, Geneva, **2022**.
9. Breitmaier, *Terpenes Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Ed.; WILEY & VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
10. K.-G. Fahlbusch, F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Flavors and Fragrances*, Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
11. A. C. U. Lourens, D. Reddy, K. H. C. Başer, A. M. Viljoen, S. F. Van Vuuren, *J. Ethnopharmacol.*, **2004**, *95*, 253-258.
12. J. G. S. Maia, E. H. A. Quim. Nova, **2009**, *32*, 595-622.
13. K. A. d. S. Rocha, N. V. S. Rodrigues, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, *374*, 87-94.
14. H. Iwabuchi, N. Kato, M. Yoshikura, *Chem. Pharm. Bull.*, **1990**, *38*, 1405-1407.
15. J. Ackroyd, M. Karpf, A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta.*, **1984**, *67*, 1963-1971.
16. L. Fitjer, A. Malich, C. Paschke, S. Kluge, R. Gerke, B. Rissom, J. Weiser, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9180-9189.
17. W.N. Tan, K.C. Wong, M. Khairuddean, I.M. Eldeen, M.Z. Asmawi, B. Sulaiman, *Flavour Fragr. J.*, **2012**, *28*, 2-9.
18. M. S. P. Ribeiro, C. de Souza Santos, C. G. Vieira, K. A. da Silva Rocha, *Mol. Catal.*, **2020**, *498*, 111264.
19. J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, eds., *Polyoxometallate Molecular Science*, Ed.; Springer Science+Business Media, B.V., **2003**.
20. M.N. Timofeeva, *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, *256*, 19-35.
21. T.-S. Park, H.-W. Kim, *Uses Of Sesquiterpene Derivatives*, US 20120129924 A1, 2012.
22. Y.-S. Kwak, C.G. Park, G. Cho, J. Kim, *Antibacterial Composition Containing Caryolan-1-ol*, US 2020/0015478 A1, 2020.
23. C.S. Sell, A. Fragrant, *Introduction to Terpenoid Chemistry*, RS.C Advancing the chemical sciences, **2003**.
24. S. P. Bhatia, C. S. Letizia, A. M. Api, *Food Chem. Toxicol.*, **2008**, *46*, S95-S96.
25. Sigma Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/US/en/search/b-caryophyllene?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=b-caryophyllene&type=product>, (accessed December 2022); Chemical Book, [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB3414149.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3414149.htm), (accessed December 2022); Chemical Book, <https://m.chemicalbook.com/Price/CLOVENE.htm>, (accessed December 2022); Chemical Book, [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB8175410.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8175410.htm), (accessed December 2022).
26. K. A. Da Silva, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, *192*, 129-134.
27. E. J. Leão Lana, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, *259*, 99-102.
28. K. A. Da Silva Rocha, J. L. Hoehne, E. V. Gusevskaya, *Chem. A Eur. J.*, **2008**, *14*, 6166-6172.
29. A. L. P. De Meireles, M. D. S. Costa, K. A. Da Silva Rocha, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A Gen.*, **2015**, *502*, 271-275.