

Beneficiamento de composto biorenovável empregando-se heteropoliácido em solvente verde

Marcelly M. B. Silva¹, Ana Luiza R. de Matos¹, Camila G. Vieira^{1*}, Kelly A. da Silva Rocha^{1*}

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

*kellyrocha@ufop.edu.br, camilagrossi@ufop.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O processo de beneficiamento do β -cariofileno, um dos sesquiterpênicos mais abundantes na natureza, foi realizado empregando catalisadores heteropoliácidos (HPAs) comerciais da série de Keggin, particularmente, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HSiW) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPMo) sob condições brandas de reação na presença do solvente verde, 2-butanona. Os principais produtos obtidos no processo foram o (-)-cloveno (via reação de isomerização) e os álcoois sesquiterpênicos β -cariolanol e β -clovanol (via reação de hidratação). Em condições otimizadas, os perfis reacionais foram similares obtendo-se um rendimento total em torno de 70-80% para os três produtos principais. Os produtos obtidos apresentam aplicação nas indústrias farmacêuticas e de perfumaria e apresentam valor comercial expressivamente superior ao do β -cariofileno.

Palavras-chave: Heteropoliácido, β -cariofileno, 2-butanona, isomerização e hidratação.

ABSTRACT - The beneficiation process of β -caryophyllene, one of the most abundant sesquiterpenes in nature, was carried out using Keggin's commercial heteropoly acid catalysts (HPAs), particularly $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HSiW) and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPMo) under mild reaction conditions in the presence of the green solvent 2-butanone. The main products obtained in the process were (-)-clove (by isomerization reaction) and sesquiterpenes alcohols β -caryolanol and β -clove (by hydration reaction). Under optimized conditions, the reaction profiles were similar, obtained total yield around 70-80% for three main products. The products obtained are applied in the pharmaceutical and perfumery industries and have a commercial value significantly higher than that of β -caryophyllene.

Keywords: Heteropoly acid, β -caryophyllene, 2-butanone, isomerization and hydration.

Introdução

O desenvolvimento de processos catalíticos ambientalmente benignos e econômicos que contemplam o beneficiamento de compostos biorenováveis, configura-se como uma importante tendência dentro da indústria química moderna (1).

Os compostos terpênicos e seus derivados podem ser encontrados em fontes biorenováveis, muitas vezes como principais constituintes de óleos essenciais. A composição química dos óleos essenciais confere-lhe propriedades organolépticas e biológicas interessantes, possibilitando o emprego desses óleos essenciais, bem como seus componentes isolados, em vários segmentos da indústria de química fina, como aromas e fragrâncias, produtos farmacêuticos, aditivos alimentares, dentre outras aplicações (2-3).

O β -cariofileno é um sesquiterpeno bicíclico, encontrado em vários óleos essenciais, principalmente no óleo de copaíba (*Copaifera*), que é uma espécie em abundância e nativa da flora brasileira. O β -cariofileno possui odor amadeirado e picante, sendo comumente usado como ingrediente aromático em fragrâncias e alimentos. Além disso, apresenta aplicação na medicina popular, devido suas

propriedades terapêuticas sendo antitumoral, anti-inflamatório e antisséptico (4-6).

Além das aplicações diretas, o β -cariofileno pode ser usado como matéria-prima biorenovável para a síntese de outros compostos conhecidos de alto valor agregado e/ou compostos inéditos com potencial de aplicação comercial. No entanto, a grande maioria dos processos de beneficiamento do β -cariofileno, catalisados por ácidos, se caracteriza pela utilização de catalisadores ácidos minerais convencionais, como ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Vale ressaltar que, o uso de ácidos minerais como catalisadores, geralmente empregados em grandes quantidades, leva à geração de subprodutos indesejáveis formados em reações paralelas e transtornos econômicos e tecnológicos, devido a problemas associados à corrosão. Outros trabalhos envolvendo o uso de resina ácida são caracterizados pela obtenção de produtos de interesse com baixo rendimentos e/ou longos tempos de reação. Por exemplo, no processo heterogêneo de isomerização do β -cariofileno (100 mL) catalisada por Nafion SAC-13 (0,4-1 g de polímero NafionTM de ácido fluorossulfônico em sílica amorfa), sob atmosfera de nitrogênio, a 100°C durante 24 h, obteve-se como produtos principais o

α -neocloveno, cloveno e α -panasinsene (7). E no processo de hidratação do β -cariofileno na presença de água e resina ácida NKC-9, usado como catalisador em 20% m/m, a uma temperatura de 60 e 90°C, obte-se como produto principal o β -cariolanol com 30% de rendimento, em 1 hora de reação (8). Diante disso, uma alternativa ambientalmente e tecnologicamente atrativa é a substituição dos ácidos convencionais por heteropoliácidos (9-10).

Os heteropoliácidos (HPAs) particularmente da série Keggin são catalisadores não tóxicos e pouco corrosivos, apresentam alta acidez de Brønsted, elevada estabilidade térmica e não promovem reações paralelas indesejáveis, como sulfonação, cloração, nitração, comumente associadas ao uso de ácidos minerais. Além disso, suas características físico-químicas permitem que sejam utilizados em pequenas quantidades sob condições brandas de temperatura e pressão podendo ser recuperados e reciclados ao final do processo (11-13).

Nos processos químicos empregando-se catalisadores ácidos, o uso de solvente, na maior parte das vezes, se faz necessário. Portanto, o desenvolvimento de processos empregando-se solventes verdes viabiliza a aplicação tecnológica do mesmo. A busca por solventes que causem um menor impacto ambiental e menor risco para a saúde humana tem sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas. Diante dessa situação, várias empresas e instituições farmacêuticas (GlaxoSmithKline, Pfizer, AstraZeneca, Sanofi, etc.), com o intuito de auxiliar na seleção de solventes mais sustentáveis, elaboraram guias de seleção e classificação de solventes amplos e ricos em dados, os quais são constantemente revisados. Esses solventes são classificados de acordo com os critérios de saúde, segurança e meio ambiente, que consideram a toxicidade, biodegradabilidade, potencial de aquecimento global, pontos de fusão e ebulição, dentre outros, sendo categorizados como solventes verdes (altamente recomendados), âmbar e vermelho (perigosos e não recomendados). Segundo os guias de solventes, a 2-butanona é classificada como solvente verde e, portanto, seu uso no meio de reação é altamente recomendado, reduzindo assim, o impacto ambiental associado ao uso de solvente em processos químicos envolvendo a catálise por ácidos (15-16).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver rotas catalíticas seletivas e eficientes baseadas nos princípios da química verde, para obtenção de produtos de interesse econômico e comercial, principalmente para indústria de química fina, a partir de composto biorenovável. Sendo assim, foi desenvolvido um processo catalítico catalisado por ácidos baseados em HPAs, empregando-se solvente como a 2-butanona, visando obter produtos derivados de transformações químicas do β -cariofileno.

Experimental

Produtos Químicos

O substrato, β -cariofileno (mistura comercial com $\geq 80\%$ de pureza), o dodecano $\geq 99\%$, padrão interno, a 2-butanona solvente e os catalisadores $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfotúngstico, HPW), $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido fosfomolibdico, HPMo) e $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (ácido silicotúngstico, HSiW), foram obtidos comercialmente pela Sigma Aldrich. 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 realizados em reatores de vidros de 10 mL. Este reator foi imerso em um banho de silicone sobre uma chapa de aquecimento equipada com agitador magnético. A temperatura do banho foi controlada e monitorada por termopar.

Em uma reação típica, foi realizada uma mistura contendo 0,25-0,50 mmol de β -cariofileno, 0,5 mmol de dodecano (padrão interno) e 1-10 mg de catalisador ácido (HPW, HSiW ou HPMo) em 2-butanona, até volume final de 5 mL. Esta mistura foi agitada magneticamente a uma dada temperatura. Em intervalos de tempos apropriados, a agitação foi interrompida e alíquotas foram retiradas e diluídas (na proporção solução reacional: acetona igual a 1:3) sendo posteriormente analisadas pela técnica de cromatografia gasosa (CG, Shimadzu QP-2014, injeção manual, coluna capilar semipolar RTx®-5, cuja dimensões são 30m x 0,25mm, 0,25 μ m, e modo de detecção por ionização em chama e instrumento Agilent 8890 GC System Custom equipado com coluna capilar DB-Wax 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m).

A conversão do substrato, seletividade dos produtos formados e rendimento, foram calculados tomando por base a correlação entre as áreas dos picos do substrato, produtos e padrão interno determinada por curva analítica obtida via CG. A diferença no balanço de massa entre substrato convertido e produto formado foi atribuída à formação de produtos de alto ponto de ebulição (oligômeros) não verificados pela análise de CG.

Identificação dos produtos

Os produtos foram separados via coluna cromatográfica utilizando sílica AEROSIL® 300 e como eluente uma mistura de hexano e clorofórmio com polaridade crescente. Os produtos isolados foram caracterizados por Cromatografia a Gás Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM, Instrumento Agilent 5977B GC/MSD, 70 eV) e por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) via análises unidimensionais e bidimensionais (1H ,

^{13}C , DEPT, COSY, NOESY, HMQC realizadas no espectrômetro Bruker 400 MHz, CDCl_3 , TMS).

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). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS); δ =0,86 (d, 1H, J =4,0 Hz, C^{12}HH); 0,86 (s, 3H, C^{15}H_3); 0,90 (d, 1H, J =4,0 Hz, C^{12}HH); 0,95 (s, 3H, C^{13}H_3); 1,05 (s, 3H, C^{14}H_3); 1,00-1,50 (m, 10H); 1,50 (br, s, 1H, C^5H); 5,28 (d, 1H, J =4,0 Hz, C^2H); 5,36 (d, 1H, J =4,0 Hz, C^3H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS); δ = 20,66; 21,58; 24,89 (C^{13}); 32,36 (C^{14}); 33,29 (C^{15}); 34,58; 36,18 (C^8); 39,19; 39,39; 43,88 (C^{12}); 48,05 (C^4); 50,13 (C^1); 50,30 (C^4); 137,38 (C^2); 138,96 (C^3).

β -Cariolanol (**3**) - MS (70 eV): m/z (%) 204 (11) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 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). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS); δ =0,88 (s, 3H, C^{15}H_3); 0,98-1,07 (m, 1H, C^9HH); 0,99 (d, 1H, J =16,0 Hz, C^{12}HH); 1,01 (s, 6H, C^{13}H_3 e C^{14}H_3); 1,07-1,16 (m, 1H, C^7HH); 1,23-1,30 (m, 1H, C^{11}HH); 1,25-1,39 (m, 1H, C^6HH); 1,33-1,39 (m, 1H, C^9HH); 1,44-1,56 (m, 3H, C^3H_2 e C^6HH); 1,56-1,65 (m, 2H, C^7HH e C^{11}HH); 1,61-1,73 (m, 2H, C^{10}H_2); 1,67 (d, 1H, J =16,0 Hz, C^{12}HH); 1,79-1,86 (m, 1H, C^5H_2); 2,24 (br, q, 1H, J =10,7 Hz, C^2H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS); δ = 20,96 (C^{13}); 21,00 (C^{10}); 22,02 (C^6); 30,68 (C^{14}); 33,37 (C^{15}); 34,55 (C^3); 34,93 (C^4); 35,12 (C^8); 36,73 (C^7); 37,60 (C^9); 38,77 (C^{11}); 39,61 (C^2); 44,89 (C^5); 48,87 (C^{12}); 71,17 (C^1).

β -Clovanol (**4**) - MS (70 eV): m/z (%) 222 (1) [M^+], 204 (4) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 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). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS); δ =0,88 (s, 6H, C^{13}H_3 e C^{14}H_3); 1,04 (s, 3H, C^{15}H_3); 1,12-1,19 (m, 2H, C^{11}H_2); 1,16-1,22 (m, 1H, C^6HH); 1,23-1,30 (m, 1H, C^9HH); 1,23-1,36 (m, 1H, C^7HH); 1,25-1,39 (m, 1H, C^{10}HH); 1,34 (d, 1H, J =4,0 Hz, C^{12}HH); 1,39 (br, s, 1H, C^5H); 1,44-1,56 (m, 5H, C^3H_2 , C^7HH , C^9HH e C^{10}HH); 1,46-1,53 (m, 1H, C^6HH); 1,71 (d, 1H, J =4,0 Hz, C^{12}HH); 3,75 (br, q, 1H, J =5,3 Hz, C^2H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS); δ = 19,26 (C^6); 21,00 (C^{10}); 25,82 (C^{15}); 30,29 (C^8); 31,82 (C^{14}); 32,16 (C^7); 33,14 (C^{13}); 33,59 (C^9); 37,50 (C^4); 40,76 (C^{11}); 43,32 (C^{12}); 44,78 (C^1); 47,98 (C^3); 51,02 (C^5); 81,43 (C^2).

Os dados de caracterização dos produtos estão de acordo com a literatura previamente divulgada (17-21).

Resultados e Discussão

Na ausência de catalisador, a conversão do substrato em solução de 2-butanona nas temperaturas de 25°C e 40°C , não

ultrapassou a 5% em 24 horas de monitoramento da reação, evidenciando a estabilidade da molécula do substrato no meio de reação estudado.

Avaliou-se, portanto, o beneficiamento do β -cariofileno (**1**) empregando-se catalisadores heteropolíácidos (HPAs) comerciais da série de Keggin, particularmente, HPW, HSiW ou HPMo em 2-butanona. Nos estudos desenvolvidos, visando a transformação de **1**, observou-se a formação de três produtos principais, o (-)-cloveno (**2**) (oriundo da reação de isomerização), β -cariolanol (**3**) e β -clovanol (**4**), (ambos oriundos da reação de hidratação), sendo esses produtos comuns para todas as condições reacionais estudadas (Figura 1).

É importante mencionar que não foi adicionada água ao sistema de reação. A quantidade de água de hidratação presente no solvente bem como nos catalisadores é suficiente para a formação dos produtos de hidratação.

O (-)-cloveno é um composto sesquiterpênico presente no óleo essencial de arça-boi (*Eugenia stipitata*) (22) e pimenta preta (*Piper Nigrum*) (23), possui um aroma forte e atividade biológica, tendo aplicação em composição farmacêutica utilizada para prevenção ou tratamento da hiperlipidemia, fígado gorduroso, obesidade e diabetes tipo II (24). O produto β -cariolanol é um álcool sesquiterpênico presente nas frações de alto ponto de ebulição do óleo de hortelã-pimenta (*Mentha x piperita*) (25), apresenta propriedades terapêuticas como anti-inflamatória e antiasmática e, é amplamente utilizado como ingrediente aromático em produtos de higiene pessoal, fragrâncias e produtos de limpeza (26-27). O β -clovanol é um álcool sesquiterpênico aplicado na indústria de fragrâncias como ingrediente aromático, devido ao seu odor amadeirado terroso (28). Apesar da aplicabilidade conhecida, o β -clovanol não é comercializado, até o presente momento. Acredita-se que seja em função do valor de custo da sua extração, o qual não compensa sua comercialização (29). Os compostos **2** e **3** apresentam um valor comercial expressivamente superior ao valor do substrato **1** (30). Em temperatura ambiente na presença de 1 mg de catalisador HPW (exp. 1), a reação ocorreu de forma lenta não sendo possível atingir a completa conversão do substrato em 720 min de monitoramento. Com o intuito de melhorar a conversão do substrato aumentou-se a massa de catalisador para 10 mg (exp. 2). Percebeu-se que o aumento da massa de catalisador favoreceu a velocidade da reação, conforme previsto, uma vez que, aumentou-se no meio de reação, o número de sítios ácidos que promovem o fenômeno catalítico. Observou-se uma conversão de 98% do substrato em 180 min de reação e rendimento total para os produtos principais **2-4** de 80%. Deste modo, um significativo aumento no rendimento total dos produtos principais foi observado de 55% para 80% (exp. 1 vs. 2).

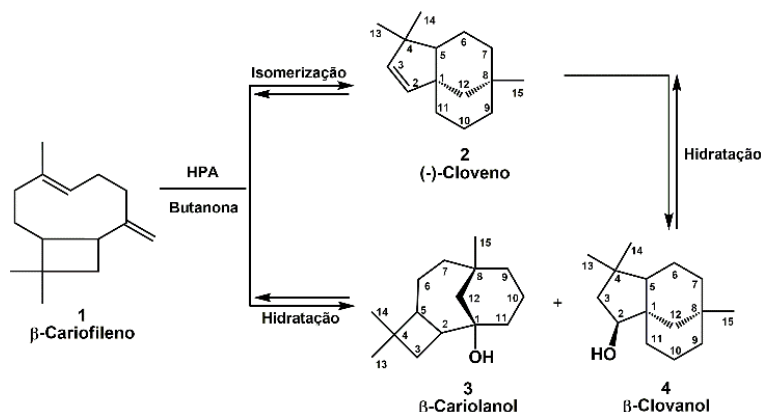


Figura 1. Produtos formados na presença de HPW, HSiW e HPMo em solução de 2-butanona

O aumento da temperatura de 25°C para 40°C e posteriormente para 60°C possibilitou alcançar uma conversão virtualmente completa em menor tempo de reação, conforme já previsto. No entanto, houve um aumento expressivo na formação de produtos de oligomerização, impactando de maneira desfavorável no rendimento total para os produtos de interesse (exp. 3-4). A formação de oligômeros deve-se a reações subsequentes dos produtos inicialmente formados ou de reações entre moléculas do próprio substrato (31). Tais compostos não são identificados por cromatografia a gás, sendo determinado pela diferença do balanço de massa entre o substrato convertido e os produtos detectáveis. No entanto, a otimização do processo visa suprimir a sua formação.

Estudos anteriores envolvendo a avaliação da atuação de HPAs comerciais em transformações envolvendo outros compostos terpênicos demonstraram que apesar da maior força ácida ser atribuída ao HPW (11,13,32) outros catalisadores comerciais como HSiW e HPMo promoveram uma mais rápida conversão do substrato (31).

De modo similar ao emprego do HPW, o uso do HSiW associado a uma maior temperatura (40°C e 60°C) favoreceu a rapidez da reação, devido a maior energia cinética das moléculas, entretanto, não apresentou avanços significativos em termos de rendimento total para os produtos 2-4.

Considerando a melhor condição verificada para o uso do HPW o emprego do catalisador HSiW apresentou maior velocidade de reação, visto que, em 120 min, praticamente todo substrato foi consumido. No entanto, ocasionou uma redução no rendimento final do processo para os produtos de interesse (exp. 2 vs. 6).

Verifica-se ainda, através dos estudos empregando-se o HPMo que o perfil da reação em termos de velocidade de conversão de 1 e rendimento para os produtos de interesse foi bastante similar ao verificado para os outros

catalisadores comerciais empregados neste estudo, conforme melhor evidenciado na Figura 2.

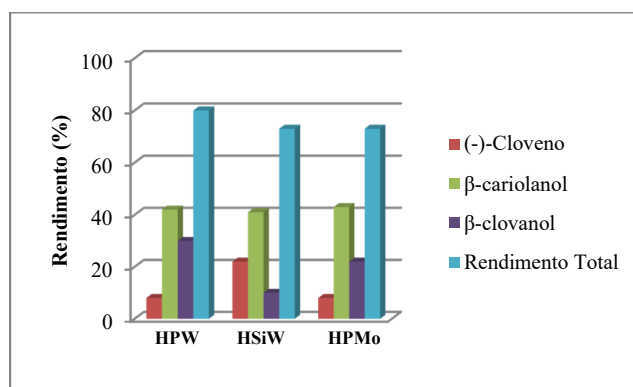


Figura 2. Rendimento final para o processo de beneficiamento do β -cariofileno na presença de HPAs comerciais da série de Keggin em solução de 2-butanona

Observando-se os resultados dos experimentos 5 vs. 6, 7 vs. 8, 10 vs. 11 e 12 vs. 13, foi possível constatar que uma mesma quantidade de catalisador possibilitou conversões similares de substrato (quase completa) e rendimentos próximos para 2-4. De modo que estudos para favorecer o número de rotação do processo (TON – turnover number) foi realizado. Verificou-se através dos experimentos nas condições otimizadas a obtenção de um valor de TON em torno de 140 para os processos empregando-se HPW e HSiW e um valor equivalente a 90 para HPMo. O cálculo do TON foi realizado dividindo-se o número de mols total do substrato convertido pelo número de mols do catalisador HPW empregado.

Tabela 1. Transformações catalíticas do β -cariofileno promovidas por heteropoliácidos, em solução de 2-butanona^a

Exp.	T (°C)	β -cariofileno (mmol)	Tempo (min)	Conversão ^b (%)	Rend. Total ^c (%)
HPW					
1 ^d	25	0,50	720	71	55
2	25	0,50	180	98	80
3	40	0,50	60	100	61
4	60	0,50	30	99	55
HSiW					
5	25	0,25	120	92	65
6	25	0,50	120	97	73
7	40	0,25	60	98	58
8	40	0,50	60	98	66
9	60	0,50	60	98	66
HPMo					
10	25	0,25	240	98	73
11	25	0,50	120	100	73
12	40	0,25	30	97	66
13	40	0,50	30	98	59
14	60	0,50	30	97	57

^a HPA = 10 mg e volume reacional = 5 mL. Conversões e rendimentos foram determinados por análise de CG. OS cálculos foram realizados baseando-se na técnica de padronagem interno (dodecano = 0,5 mmol). A diferença no balanço de massa entre o β -cariofileno convertido e os produtos formados deve-se à formação de produtos de alto ponto de ebulição não detectados na análise por CG.

^b Conversão determinado por CG, baseado no β -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.

^c Para os três produtos descritos na Figura 1.

^d Experimento realizado com 1 mg de HPW.

Assim, para aumentar a eficiência do catalisador em termos de TON, foi realizado um experimento no qual o substrato **1** foi adicionado ao meio de reação em quatro porções de 0,50 mmol cada. Obteve-se um TON total próximo a 570 para HPW e HSiW e um TON equivalente a 360 para o HPMo. Cabe ressaltar que, o rendimento dos produtos de interesse **2-4** não foi comprometido.

A escolha da adição do substrato em porções é justificada devido a estudos anteriores referentes a processos similares onde foi verificado que, um aumento na concentração inicial do substrato não iria favorecer o processo, visto que este procedimento aumenta a formação de produtos indesejáveis (oligômeros) (33-34).

Esses experimentos demonstraram que a realização do processo adicionando-se o substrato em porções possibilita o aumento no valor de TON sem comprometer a eficiência do processo, o que o torna ainda mais atrativo e viável tecnologicamente. Cabe destacar ainda que, os resultados obtidos nessa etapa do estudo não revelam o máximo potencial do catalisador, uma vez que, não foi esgotada sua capacidade de conversão do substrato. No entanto, demonstra o quanto é promissor e significativo o emprego dos HPAs no processo desenvolvido.

Conclusões

Desenvolveu-se um processo catalítico eficiente e sustentável empregando catalisadores a base de heteropoliácido em solução de 2-butanona no beneficiamento do β -cariofileno. (-)-Cloveno, β -cariolanol e β -covanol foram obtidos com rendimento total entre 70-80%. Os produtos obtidos possuem aplicação industrial e valor comercial expressivamente superior ao do β -cariofileno. Até o presente momento não há relatos de estudos sobre o beneficiamento do β -cariofileno via catálise por ácidos, empregando heteropoliácidos, sendo inédita a aplicação do $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$ em um processo no qual ocorre concomitantemente às reações de isomerização e hidratação.

Agradecimentos

Agradecemos à Prof.^a Liane M. Rossi (IQ-USP) pela utilização do equipamento multiusuário FAPESP Multi-User Equipment (EMU Grant # 2021/13987-4) e Evonik Brasil Ltda pela doação de AEROSIL® 300. Agradecemos ainda aos órgãos e agências de fomento por disponibilizar recursos para a realização deste trabalho: CAPES, FAPEMIG, CNPq, PPGQUIM/UFOP, PROPPI/UFOP, DEQUI/UFOP e LMCM/UFOP.

Referências

1. C-J. Li; B. M. Trost, *PNAS*, **2008**, *105*, 13197–13202.
2. H. R. Bizzo; A. M. C. Hovell; C. M. Rezende, *Quím. Nova*, **2009**, *32*, 588-594.
3. E. Breitmaier. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
4. Y. V. Gyrdaymova; S. A. Rubtsova, *Chem. Papers*, **2022**, 1–39.
5. M. R. R. Tappin; *et al. Quím. Nova*, **2004**, *27*, 236-240.
6. A. M. Api; *et al. Food and Chem. Toxicol.*, **2022**, *159*, 566–572.
7. HARVEY, B. G. et al. High-density biosynthetic fuels: the intersection of heterogeneous catalysis and

- metabolic engineering, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 16, 9448, 2014.
8. YANG, G. et al. Direct Hydration of β -Caryophyllene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 15864–15871, 2012.
 9. E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 1506–1515.
 10. C-J. Li. *Green Processes: Green Synthesis*, P. T. Anastas, Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**; Vol. 7.
 11. I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171–198.
 12. I. V. Kozhevnikov, *New cat. for cleaner org. synthesis*. **2003**, 96–102.
 13. M. Misono, *Chem. Commun*, **2001**, 13, 1141–1152.
 14. C. Capello; U. Fischer; K. Hungerbuhler. *Green Chem.*, **2007**, 9, 927–934.
 15. D. Prat; J. Hayler; A. Wells, *Green Chem.*, **2014**, 16, 4546–4551.
 16. F. P. Byrne; et al. *Sust. Chem. Processes*, **2016**, 2–24.
 17. K. A. d. S. Rocha; N. V. S. Rodrigues; I. V. Kozhevnikov; E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 374, 87–94.
 18. H. Iwabuchi; N. Kato; M. Yoshikura, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38, 1405–1407.
 19. J. Ackroyd; M. Karpf; A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta.*, **1984**, 67, 1963–1971.
 20. L. Fitjer; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9180–9189.
 21. W.N. Tan; et al, *Flavour Fragr. J.*, **2012**, 28, 2–9.
 22. C. R. B. Santos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2020.
 23. D. C. Salum. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.
 24. T. Park; H. Kim, US20120129924A1, **2013**.
 25. G. Yang; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 15864–15871.
 26. S. P. Bhatia; C. S. Letizia; A. M. Api, *Food Chem. Toxicol.*, **2008**, S95–S96.
 27. A. M. Api; et al. *Food Chem. Toxicol.* **2018**, 122, S566–S572.
 28. H. R. Ansari; et al. GB1580184A, **1980**.
 29. G. Gambacorta; J. S. Sharley; I. R. Baxendale, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2021**, 17, 1181–1312.
 30. [a] 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 March 2023).
[b] Chemical Book, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3414149.htm, (accessed March 2023).
[c] Chemical Book, <https://m.chemicalbook.com/Price/CLOVENE.htm>, (accessed March 2023). [d] Chemical Book, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8175410.htm, (accessed March 2023).
 31. M. S. P. Ribeiro; et al. *Molecular Catalysis*, **2020**, 498, 111264.
 32. M. N. Timofeeva, *Appl. Catal. A Gen.*, **2003**, 256, 19–35.
 33. C. J. A. Ribeiro; et al. *Cat. Today*, **2020**, 344, 166–170.
 34. K. A. d. Silva; et al. *Cat. Commun.*, **2004**, 425–429.