

## Aplicação de carvão sulfonado na isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno para obtenção de produtos de alto valor agregado

Gabrielle Mathias Reis<sup>1,\*</sup>, Gabriela T. Xavier<sup>1</sup>, Dalmo Mandeli<sup>1</sup>, Wagner Alves Carvalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC – Centro de Ciências Naturais e Humanas - Santo André, Brasil

\*E-mail: gabriellemathiasr@gmail.com

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Os monoterpenos, como o óxido de  $\alpha$ -pineno, desempenham um papel fundamental na indústria de fragrâncias e flavorizantes. A isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno possibilita a obtenção de compostos de elevado valor agregado, como aldeído canfolênico e trans-sobrerol. Neste estudo, um carvão sulfonado otimizado foi sintetizado a partir de glicose e empregado na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno. A caracterização do material confirmou a presença de grupos superficiais ácidos considerados essenciais para a conversão seletiva do substrato. Os ensaios catalíticos revelaram uma conversão completa do óxido de  $\alpha$ -pineno após 360 min de reação à temperatura ambiente, empregando 7,5% de catalisador e 5% m/v de óxido dissolvido em acetona, um solvente economicamente acessível. Os rendimentos obtidos foram de 27% para aldeído canfolênico e 50% para trans-sobrerol. A otimização da reação demonstrou a viabilidade de um sistema catalítico sustentável, conduzido sob condições brandas, com alta eficiência e seletividade, destacando-se pelo emprego de um catalisador, sintetizado sob condições brandas, e um solvente de baixo custo, atributos que reforçam sua aplicabilidade industrial.

*Palavras-chave:* Carvão sulfonado, catálise heterogênea, isomerização, óxido de  $\alpha$ -pineno.

**ABSTRACT** - Monoterpenes, such as  $\alpha$ -pinene oxide, play a key role in the fragrance and flavoring industry. The isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide allows the production of high-value compounds, such as canpholenic aldehyde and trans-sobrerol. In this study, an optimized sulfonated carbon was synthesized from glucose and used in the isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide. Characterization of the material confirmed the presence of acidic surface groups, considered essential for the selective conversion of the substrate. Catalytic tests revealed complete conversion of  $\alpha$ -pinene oxide after 360 minutes of reaction at room temperature, using 7.5% catalyst and 5% m/v of oxide dissolved in acetone, an economically accessible solvent. The yields obtained were 27% for canpholenic aldehyde and 50% for trans-sobrerol. The optimization of the reaction demonstrated the feasibility of a sustainable catalytic system, carried out under mild conditions, with high efficiency and selectivity, standing out for the use of a catalyst synthesized under mild conditions and a low-cost solvent, attributes that enhance its industrial applicability.

*Keywords:* Sulfonated carbon, heterogeneous catalysis, isomerization,  $\alpha$ -pinene oxide.

### Introdução

Os monoterpenos são compostos naturais encontrados em plantas, frutas e resinas, com grande importância na indústria química, especialmente na produção de fragrâncias, aromas e conservantes. O  $\alpha$ -pineno, extraído do óleo de terebintina, destaca-se por sua abundância e versatilidade em reações químicas. Esse monoterpeno pode ser convertido em óxido

de  $\alpha$ -pineno, um intermediário altamente reativo com grande potencial de aplicação. Por meio de processos catalíticos, o óxido de  $\alpha$ -pineno pode gerar compostos de alto valor agregado, como aldeídos, álcoois e outros derivados, usados em produtos farmacêuticos, cosméticos e na indústria de aromas. Além disso, seu uso em reações de isomerização, como as catalisadas por carvões sulfonados,

têm atraído interesse por seu potencial de desenvolver processos mais eficientes e sustentáveis, ampliando o aproveitamento do composto e contribuindo para a criação de processos químicos mais verdes e econômicos.<sup>1-3</sup>.

A isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno é uma reação de grande interesse industrial, uma vez que permite a obtenção de produtos valorizados na indústria de fragrâncias e flavorizantes. Dentre os principais produtos dessa conversão, destacam-se o aldeído canfolênico, o trans-carveol e o trans-sobrerol. O aldeído canfolênico é um intermediário essencial na síntese do santalol, um componente-chave do aroma de sândalo, enquanto os álcoois trans-carveol e trans-sobrerol possuem amplas aplicações na formulação de fragrâncias e produtos cosméticos<sup>1,4</sup>.

Para a conversão eficiente do óxido de  $\alpha$ -pineno, o uso de catalisadores é essencial. No entanto, muitos processos ainda utilizam catalisadores homogêneos, que apresentam desafios relacionados à separação e impacto ambiental<sup>5</sup>. Nesse contexto, catalisadores heterogêneos, como carvões sulfonados, têm atraído atenção significativa devido à sua capacidade de oferecer uma plataforma catalítica estável e sustentável. Esses materiais podem ser obtidos a partir de fontes renováveis, contribuindo para a economia circular e para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis<sup>6</sup>.

Nesse sentido, este estudo concentra-se na aplicação de um carvão sulfonado otimizado por meio de Design de Experimentos Multivariado (DoE) na reação de isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno. O catalisador foi preparado a partir de glicose tratada com ácido sulfúrico sob condições otimizadas. O foco principal é avaliar o desempenho deste catalisador na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno, investigando a influência dos solventes e como estes interagem com o catalisador.

## Experimental

O carvão sulfonado foi sintetizado pelo método de carbonização e sulfonação *in situ*, conforme otimizado em nosso trabalho anterior utilizando o método DOE (Design of Experiments). O precursor utilizado para a preparação desse material foi a glicose. Inicialmente, o precursor foi submetido à carbonização e sulfonação em uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon (80 mL), contendo a quantidade adequada de  $H_2SO_4$ . O sistema foi então aquecido à temperatura desejada em um banho termostático por 6 horas. Após esse processo, o material obtido foi lavado com água destilada para remoção dos íons sulfato livres e com acetona, utilizando um sistema Soxhlet, para eliminar a matéria orgânica não carbonizada remanescente. Por fim, o material foi seco a 60°C e reservado para utilização posterior.

Para elucidar as características físico-químicas dos carvões sulfonados, foram empregadas as técnicas de

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Titulações de Boehm<sup>7</sup>. Os testes catalíticos foram realizados em aquecimento convencional, com sistema de refluxo e agitação magnética, avaliando diferentes condições experimentais. As variáveis testadas incluíram a quantidade de catalisador (% m/m) em relação ao substrato, temperatura e a relação substrato/solvente (acetona, m/v), visando otimizar a eficiência da reação. Aliquotas foram retiradas no início da reação e após 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 360 minutos. Os produtos gerados foram analisados por cromatografia a gás, utilizando uma coluna apolar DB-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) e um detector FID, com decano como padrão interno.

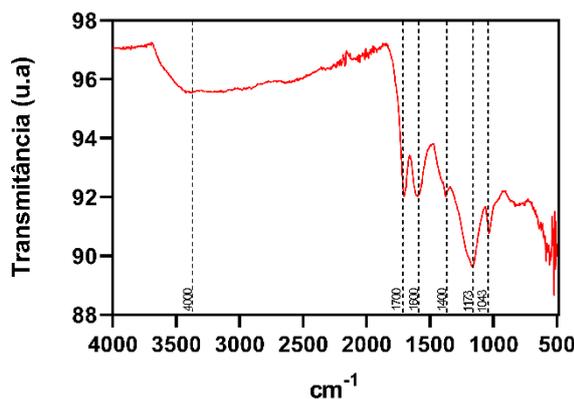
## Resultados e Discussão

O processo de carbonização e sulfonação *in situ* foi otimizado para a produção de um carvão com características ácidas adequadas à aplicação na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno. Foi realizada a titulação dos grupos ácidos totais (GAT) e dos grupos ácidos carboxílicos + sulfônicos (GCS), abrangendo também os grupos fenólicos e lactônicos, os resultados foram em torno de 6 e 2 mmol  $g^{-1}$ , respectivamente.

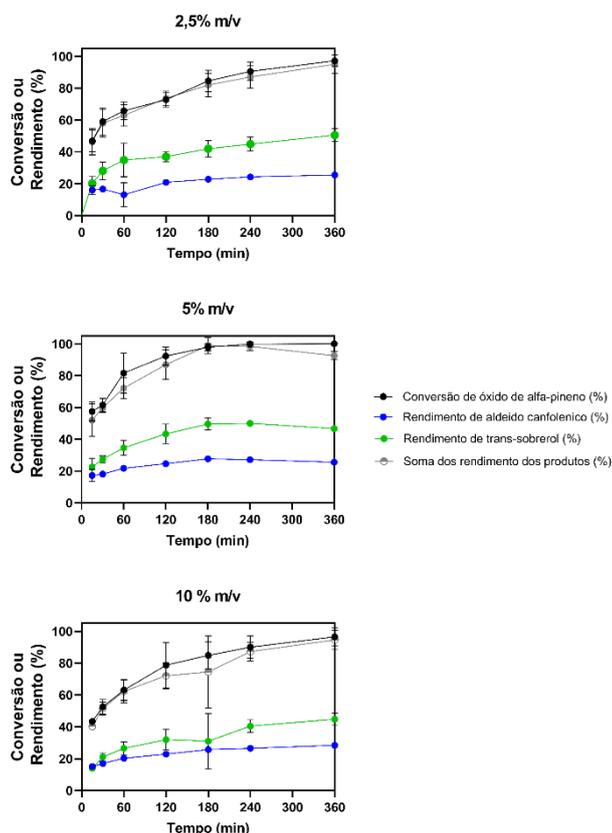
A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 1) confirmou a presença desses grupos, com bandas localizadas em 1600, 1700 e 3400  $cm^{-1}$ , que estão associadas aos grupos C=C, C=O (carboxílicos e lactônicos) e O-H (fenólicos e carboxílicos). Além disso, as bandas observadas em 1043, 1173 e 1396  $cm^{-1}$  indicam a presença dos grupos  $-SO_3H$ , confirmando o processo de sulfonação.

A área superficial BET do carvão foi de 430  $m^2/g$ , e o diâmetro médio dos poros foi de 4,3 nm, o que está em conformidade com a predominância de mesoporos. O volume total de poros foi de 2,5  $cm^3/g$ , um valor que sugere boa capacidade de adsorção, o que é vantajoso para sua aplicação na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno.

Figura 1. Resultado de FTIR do carvão sulfonado



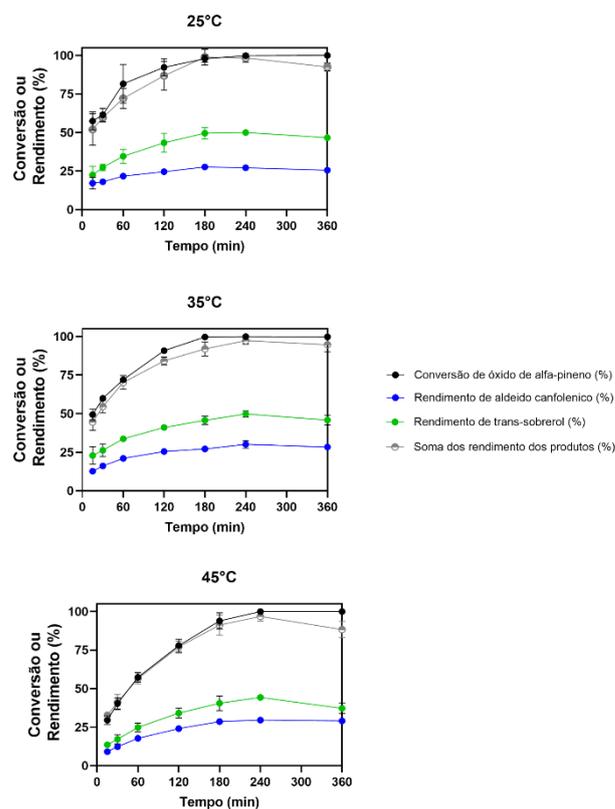
**Figura 2.** Estudo da quantidade de óxido de  $\alpha$ -pineno utilizando carvão sulfonado otimizado. A condição experimental envolveu uma quantidade de catalisador de 10% em peso e uma temperatura de reação de 25 °C para a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno. Volume total de 2,5 mL.



A isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno tem sido amplamente estudada devido ao potencial sintético de seus produtos, que incluem compostos oxigenados utilizados na indústria de fragrâncias e flavorizantes. O uso de diferentes solventes pode influenciar significativamente a seletividade e o rendimento da reação, dependendo de suas propriedades físico-químicas, como polaridade e basicidade. Neste estudo, investigou-se a influência da temperatura, da concentração do substrato e do catalisador na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno em acetona, com foco no mecanismo dessa reação.

Em relação ao teste de concentração de óxido de  $\alpha$ -pineno (Figura 2), a avaliação foi realizada em diferentes condições, e os resultados mostraram que a cinética da reação foi mais lenta em 2,5% m/v em comparação com 5% m/v. No entanto, ao aumentar a concentração para 10% m/v, observou-se uma redução na velocidade da reação.

**Figura 3.** Estudo da temperatura na isomerização de óxido de  $\alpha$ -pineno utilizando carvão sulfonado otimizado. A condição experimental envolveu uma quantidade de catalisador de 10% em peso, 5% m/v de óxido de  $\alpha$ -pineno em relação a acetona utilizado volume total de 2,5 mL.



Em 5% m/v, após 180 minutos, a reação atingiu aproximadamente 100% de conversão, com 27% de rendimento para o aldeído canfolênico e 50% de trans-sobrerol. Visto que os resultados indicam que a concentração de 5% m/v de óxido de  $\alpha$ -pineno é a mais eficiente para a reação, essa condição proporciona a melhor taxa de conversão e rendimento. A redução da velocidade em 10% m/v pode estar relacionada ao excesso de substrato, que pode gerar interações intermoleculares mais complexas, retardando a reação. Por outro lado, a concentração de 5% m/v parece equilibrar adequadamente a quantidade de reagente e a taxa de reação, permitindo uma conversão eficiente sem comprometer o rendimento.

Em seguida, foram realizados experimentos para avaliar o impacto do aumento da temperatura (35 °C e 45 °C) (Figura 3). Temperaturas superiores a 45 °C não foram testadas para evitar possíveis efeitos adversos decorrentes da proximidade com o ponto de ebulição da acetona (56 °C). A conversão de 50% foi alcançada nos primeiros 15 minutos às temperaturas de 25 °C e 35 °C. Isso pode estar associado à alteração no equilíbrio entre a formação e a estabilidade dos

intermediários carbocatiônicos. Entretanto, a 45 °C, a reação apresentou uma progressão constante, atingindo 91% de conversão em 180 minutos e 100% em 240 minutos. Em relação à estabilidade dos produtos, os rendimentos do aldeído canfolênico foram de 27% e 30% às temperaturas de 25 °C e 35 °C, respectivamente, com 49% e 45% de trans-sobrerol. A 45 °C, o rendimento do trans-sobrerol diminuiu para 40% em 180 minutos, e houve uma queda adicional após 240 minutos, sugerindo a possibilidade de reações secundárias ou oligomerização. Diante disso, os resultados indicam que a acetona é eficiente na condução da reação em diferentes temperaturas. Contudo, a 45 °C, a estabilidade dos produtos diminuiu, favorecendo reações secundárias em tempos mais longos. Assim, as temperaturas de 25 °C e 35 °C são mais adequadas para garantir a seletividade e estabilidade dos produtos finais.

Os testes realizados com diferentes quantidades de catalisador (Figura 4) demonstraram uma relação direta entre a quantidade de catalisador e a conversão da reação, além de influenciarem nos rendimentos de aldeído canfolênico e trans-sobrerol.

Para a quantidade de 2,5% de catalisador, a conversão alcançou 55%, com rendimentos de 13% de aldeído canfolênico e 27% de trans-sobrerol. Ao aumentar a quantidade de catalisador para 5%, a conversão subiu para 70% e os rendimentos de aldeído e trans-sobrerol também aumentaram para 18% e 35%, respectivamente. Quando a quantidade de catalisador foi ajustada para 7,5% e 10%, a conversão foi máxima, atingindo 100%, e os rendimentos a conversão foi máxima, atingindo 100% e os rendimentos de aldeído e trans-sobrerol foram em torno de 25% e 50%, com uma pequena variação.

Considerando esses resultados, determinou-se que 7,5% é a quantidade ótima, pois proporciona conversão total e rendimentos satisfatórios, além de utilizar uma menor quantidade de catalisador em comparação com os 10%, que apresentaram resultados semelhantes. A concentração do óxido de  $\alpha$ -pineno foi mantida constante, durante o teste, em 5% m/v em relação à acetona, e a reação foi conduzida a 25°C, condições que se mostraram adequadas para maximizar os resultados com a quantidade de catalisador selecionada.

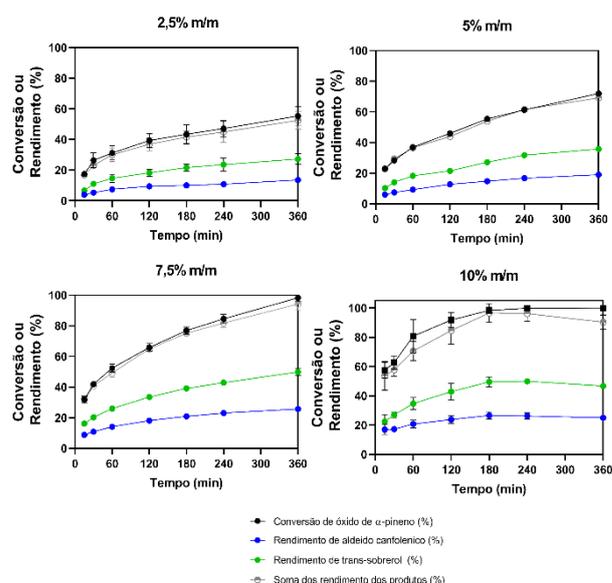
O comportamento da acetona em reações catalisadas por carvão sulfonado também foi analisado, sendo fortemente influenciado pela polaridade da própria molécula e pela interação com os sítios ácidos presentes no catalisador.

A acetona, uma molécula polar, tem a capacidade de se protonar sob a ação de sítios ácidos do catalisador, como os grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ou carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), gerando um intermediário protonado altamente reativo.

A protonação do oxigênio carbonílico da acetona aumenta a tendência do carbono carbonílico a ser atacado por outros

grupos, tornando-o mais propenso a rearranjos ou ataques nucleofílicos, o que resulta na formação de diferentes

**Figura 4.** Estudo da quantidade de catalisador na isomerização de óxido de  $\alpha$ -pineno utilizando carvão sulfonado otimizado. A condição experimental envolveu uma quantidade de óxido de  $\alpha$ -pineno em relação a acetona,



utilizando volume total de 2,5 mL a 25°C .

intermediários e produtos finais. Quando os sítios ácidos no carvão sulfonado são fortes, como os grupos sulfônicos, a protonação da acetona é eficiente e facilita a formação de carbocátions primários ou secundários estáveis.

Esses intermediários são mais propensos a seguir rotas cineticamente controladas, favorecendo a formação de produtos como o aldeído canfolênico (CA), que é formado a partir de um rearranjo rápido do carbocátion. Por outro lado, a presença de sítios ácidos mais fracos pode favorecer vias alternativas que conduzem à formação do trans-sobrerol (TS). A formação desse produto sugere que a estabilização dos intermediários pode ocorrer por meio de rearranjos adicionais, onde o equilíbrio entre os diferentes sítios ácidos influencia diretamente a seletividade dos produtos. Nos experimentos realizados, os principais compostos formados foram trans-sobrerol (TS) e aldeído canfolênico (CA), enquanto outros produtos, como trans-carveol (TCV), foram formados em menor quantidade e não entraram nos cálculos de rendimento.

Esses resultados estão alinhados com a teoria dos sítios ácidos, sugerindo que a presença de sítios ácidos fortes favorece a formação de CA, enquanto o TS pode ser resultado de uma via alternativa envolvendo intermediários secundários ou terciários. Dessa forma, os dados experimentais reforçam a influência da força dos sítios

ácidos na seletividade da reação e nos produtos formados. A seletividade dos produtos formados na reação de acetona com carvão sulfonado é, portanto, determinada pela força dos sítios ácidos do catalisador. Os sítios ácidos fortes favorecem a formação de produtos cineticamente controlados, enquanto a formação de trans-sobrerol pode estar relacionada a rearranjos adicionais que ocorrem em condições específicas de equilíbrio ácido-base. Assim, a natureza dos sítios ácidos e a interação com a acetona desempenham um papel fundamental na definição dos produtos finais da reação.

Dessa forma, a acetona demonstrou ser um solvente eficiente na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno, favorecendo a formação de intermediários carbocatiônicos e influenciando a seletividade da reação. As condições de 25 °C e 35 °C foram as mais adequadas para garantir a estabilidade dos produtos, enquanto concentrações excessivas de substrato podem comprometer a velocidade reacional. O comportamento da acetona é altamente dependente da força dos sítios ácidos do catalisador, determinando a rota reacional predominante, o que se reflete na maior formação de trans-sobrerol e aldeído canfolênico nos resultados experimentais obtidos.

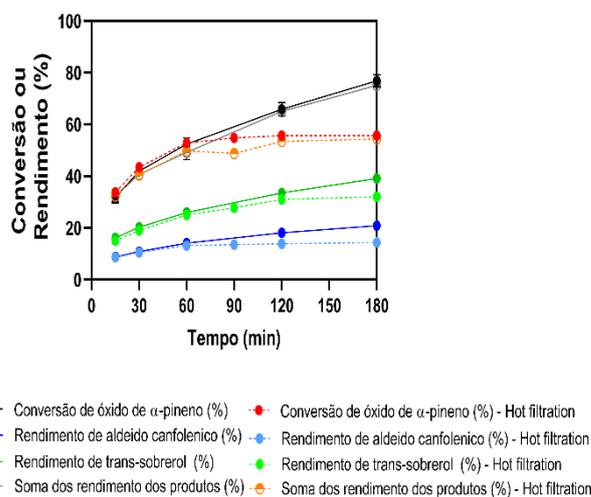
No teste de filtração (*Sheldon test*) (Figura 5) realizado com carvão sulfonado, o objetivo foi avaliar a presença de sítios ácidos lixiviados que poderiam interferir na análise da isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno.

A condição do teste foi 25°C, com uma solução de 5% m/v de óxido de  $\alpha$ -pineno em acetona, utilizando 7,5% de catalisador em relação à massa do solvente (m/m). O catalisador foi retirado após 1 hora de reação.

Os resultados mostraram que, durante a primeira hora, a conversão atingiu 55%, com o rendimento de aldeído canfolênico se mantendo constante em 13,5% e o de trans-sobrerol em torno de 30%. Após a retirada do catalisador, os resultados se estabilizaram, sem alteração na conversão ou no rendimento dos produtos, indicando que não houve lixiviação de sítios ácidos. Isso comprova que os sítios ativos se mantiveram no catalisador ao longo do processo, reforçando a estabilidade e a continuidade da reação.

Ademais, a manutenção da eficiência catalítica sugere a cooperação entre o catalisador e a acetona, essencial para o andamento da reação de isomerização. A interação entre esses dois componentes foi crucial para a continuidade do processo e a obtenção dos rendimentos observados, evidenciando a importância da sinergia entre o catalisador e o solvente no sucesso da reação.

**Figura 5.** Estudo do efeito da filtração (*Sheldon test*) na isomerização de óxido de  $\alpha$ -pineno utilizando carvão sulfonado otimizado. A condição experimental envolveu uma quantidade de catalisador de 7,5% em peso, 5% m/v de óxido de  $\alpha$ -pineno em relação a acetona utilizado a 25°C



com volume total de 2,5 mL.

## Conclusões

A carbonização e sulfonação *in situ* mostraram-se estratégias eficazes para a síntese de carvões sulfonados com sítios ácidos do tipo Brønsted, conferindo-lhes atividade catalítica na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno. A caracterização do material confirmou a presença desses grupos ácidos, fundamentais para a conversão do substrato. A espectroscopia FTIR e a titulação validaram a incorporação dos grupos sulfonados, enquanto as análises EDS e elemental comprovaram a presença de enxofre, proveniente dos grupos sulfônicos. Além disso, o catalisador apresentou uma estrutura porosa mista, composta por micro e mesoporos, com área superficial de 430 m<sup>2</sup>/g e volume total de 2,5 cm<sup>3</sup>/g.

Nos testes catalíticos, utilizando 7,5% de catalisador e 5% m/v de óxido de  $\alpha$ -pineno em acetona, a conversão atingiu 100% após 360 minutos à temperatura ambiente, com rendimentos de 27% para aldeído canfolênico e 50% para trans-sobrerol. A reação demonstrou alta seletividade e eficiência sob condições brandas, evidenciando a viabilidade de um sistema catalítico sustentável e economicamente atrativo. Os testes de filtração (*Sheldon test*) confirmaram que não houve lixiviação dos sítios ácidos, reforçando a estabilidade do catalisador no meio reacional. Além disso, esses testes demonstraram que a acetona, isoladamente, não promove a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno, sendo indispensável a presença do catalisador para que a reação ocorra. Isso sugere uma

cooperação essencial entre o solvente e o material catalítico, potencializando a conversão do substrato.

Portanto, o catalisador sulfonado demonstrou alta conversão e seletividade sob condições brandas, utilizando um solvente acessível. Sua estabilidade estrutural e resistência à lixiviação ressaltam seu potencial para aplicações em processos sustentáveis. Dessa forma, esse sistema catalítico surge como uma abordagem promissora para a valorização do óxido de  $\alpha$ -pineno, aliando eficiência, seletividade e viabilidade industrial.

### Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, com recursos provenientes do investimento de empresas de petróleo qualificadas na Cláusula de P&D da Resolução ANP 50/2015. Os autores também agradecem o suporte experimental das Instalações Multiusuário Centrais (CEM/UFABC).

Este estudo foi financiado, em parte, pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Brasil) (número da concessão 303658/2020-7), pelo CAPES Print (número da concessão 8887.716150/2022-00) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (números das concessões 2018/01258-5, 2021/06471-1, 2021/12342-0, 2023/13334-6 e 2023/01634-5).

### Referências

- 1 V. V. Costa, *Univ Fed Minas Gerais*.
- 2 K. A. Da Silva Rocha, J. L. Hoehne and E. V. Gusevskaya, *Chem - A Eur J*, 2008, **14**, 6166–6172.
- 3 L. J. Konwar, P. Mäki-Arvela and J. P. Mikkola, *Chem Rev*, 2019, **119**, 11576–11630.
- 4 R. Barakov, N. Shcherban, P. Mäki-Arvela, P. Yaremov, I. Bezverkhyy, J. Wärna and D. Y. Murzin, *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, **10**, 6642–6656.
- 5 J. H. Advani, A. S. Singh, N. ul H. Khan, H. C. Bajaj and A. V. Biradar, *Appl Catal B Environ*, 2020, **268**, 118456.
- 6 K. A. d. S. Rocha, P. A. Robles-Dutenhefner, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, *Appl Catal A Gen*, 2009, **352**, 188–192.
- 7 H. P. Boehm, *Carbon N Y*, 2002, **40**, 145–149.