UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

ANDERSON DE JESUS BONON

SÍNTESE DE POLÍMEROS DERIVADOS DE EPÓXIDOS DE LIMONENO PARA APLICAÇÕES NA ÁREA MÉDICA

SYNTHESIS OF POLYMERS DERIVED FROM LIMONENE EPOXIDES FOR MEDICAL APPLICATIONS

CAMPINAS

2016

ANDERSON DE JESUS BONON

SÍNTESE DE POLÍMEROS DERIVADOS DE EPÓXIDOS DE LIMONENO PARA APLICAÇÕES NA ÁREA MÉDICA

SYNTHESIS OF POLYMERS DERIVED FROM LIMONENE EPOXIDES FOR MEDICAL APPLICATIONS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Guilherme Coelho

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO ANDERSON DE JESUS BONON, E ORIENTADA PELO PROF.DR. RUBENS MACIEL FILHO

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 245292/2012-8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Bonon, Anderson de Jesus, 1986-
B644o Síntese de polímeros derivados de epóxidos de limoneno para aplicações na área médica / Anderson de Jesus Bonon. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Coorientador: Paulo Guilherme Coelho.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Limoneno. 2. Resina epóxi. 3. Biomateriais. 4. Química Verde. 5. Implantes absorvíveis. I. Maciel Filho, Rubens,1958-. II. Coelho, Paulo Guilherme. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis of polymers derived from limonene epoxides for medical applications
Palavras-chave em inglês:
Limonene
Epoxy resin
Biomaterials
Green Chemistry
Absorbable implants
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Doutor em Engenharia Química
Banca examinadora:
Carmen Gilda Barroso Tavares Dias
Celso Aparecido Bertran
Marcia Ortiz Mayo Marques
Sergio Henrique Pezzin
Data de defesa: 30-05-2016
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

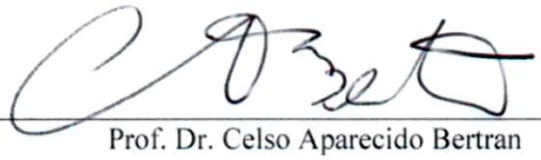
Tese de doutorado defendida por Anderson de Jesus Bonon e aprovada em 30 de maio de 2016 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



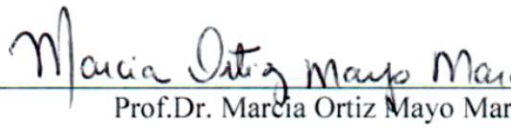
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



Prof. Dr. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias



Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran



Prof.Dr. Marcia Ortiz Mayo Marques



Prof. Dr. Sergio Henrique Pezzin

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

"Aos meus Pais e meu Irmão, pelo amor e
apoio no cumprimento do meu destino"

AGRADECIMENTOS

A conclusão de meu doutorado foi muito mais que a realização de um sonho: foi a realização de um plano de vida através do qual me tornei oficialmente um cientista. No longo caminho que percorri, sempre recebi o apoio de pessoas maravilhosas que me procriaram muito mais do que oportunidades incríveis. Elas me mostraram o caminho e delicadamente me moldaram no profissional e na pessoa que sou hoje. Seria injusto que não as mencionasse! É com esta gratidão que dedico meu doutorado:

Aos meus pais Carlos e Angelina, por seu amor incondicional, apoio e aceitação! Jamais conseguirei agradecê-los por tudo o que fizeram, fazem e enfrentam por mim. Amo vocês!

Ao meu irmão André, por iluminar nossas vidas com sua ternura e toda a ajuda, apoio e companheirismo! Amo muito você, maninho!

Aos meus incríveis familiares que sempre me deram amor e suportaram minha alquímica desde a infância.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pela maneira maravilhosa como me recebeu em seu grupo e pelo crédito e carinho que me foi dado. É simplesmente indescritível trabalhar com você!

To my co-supervisor, Prof. Dr. Paulo G. Coelho and Prof. Dr. Marcus Weck for the amazing opportunity to work with their groups. It was an extremely enriching essential experience to the accomplishment of my thesis. I am truly grateful for this life changing experience!

Aos meus pais científicos, Prof. Drª. Marcia Ortiz Mayo Marques e Prof. Dr. Dalmo Mandelli. Muito mais do que lecionar, me deram toda a liberdade e seus laboratórios para que eu explorasse todas as minhas maluquices...e vejam só no que deu! Muito obrigado por tudo o que fizeram por mim.

À Prof. Drª Elizabete Jordão, por me permitir usar suas instalações para que realizasse as reações de epoxidação.

Aos pesquisadores Dr. Georgiy B. Shul'pin e Dr. Yuriy N. Kozlov do Instituto Semenov de Físico-Química de Moscou, por toda a atenção e pela possibilidade de participar de seus trabalhos científicos.

Я бы хотел поблагодарить Проф. Георгия Б. Шульпина и Д-ра Юрия Н. Козлова (Институт химической физики имени Семенова Российской академии наук, Москва, Россия) за помощь, которую они оказали в моей работе.

À Prof. Drª. Marija Tasic, por todo seu apoio e companheirismo. Foi incrível trabalhar com você. Sua ajuda foi crucial para a minha tese.

Хвала Проф. Др Марији Тасић на подршци и другарству. Било је апсолутно сјајно радити са тобом. Твоја помоћ је била од кључног значаја за моју тезу.

À Radchrom analítica, em especial a Carlos A. Margutti, Ricardo Giorno e Roberto Tomio Harakawa, por todas as oportunidades que me propiciaram e pelos longos anos que trabalhamos juntos. Afinal, de alguns chefes nunca nos livramos.

To Retsch Technology, especially Mr. Kyle James, for his willingness to help us with Cryomill and with processing my resin samples.

To Horiba Scientific, especially Mr. David Tuschel and Mr. Keith Swain, for Raman analyses and support.

To ESCU Consulting New York, especially Yanni Deconescu, for all your love and useful advice.

Aos sobreviventes da Salinha: Drª. Ana Flavia Pattaro, Drª. Celle Noivinha Passos, Drª. Maria Íngrídí Rocha Barbosa Schiavon e Drª. SIM SENHORA Mari Calais. Quantas histórias, quantas lembranças, quantas sextas-terapias! Amo minhas meninas!

Aos meus companheiros do VALPET: Drª. Darling Hulk Sbaite, Das Wagner Roberto Damário Junior, Guilherme QO Fiorezi Barbosa e Dr. Nadson Índias Murilo Nascimento Lima, Dr Batis. Muito obrigado pela amizade e paciência.

Aos companheiros do LOPCA: Agatha Matsumoto, Drª. Cibelem Iribarrem Benites, Laís Pellizze Gabriel e Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha, pela incrível amizade!

A mi mafia favorita de Colombia: Drª. Luisa Fernanda Rios Pinto, Dr. Oscar Javier Celis Ariza, Dr. Jose Fernando Cuadros Bohorquez, Drª. Natalia Lorena Parada Hernández, Dr. Pablo Andres Alvarez Gomez, William Eduardo Herrera Weha e Drª. Laurita Plazas Tovar. Gracias por obligarme a aprender español, pero también por las arepas, chocorramo, el Buendía con caramelo, todas las fiestas y muchas cosas más que compartimos. ¡Y sobre todo, por traer a mi hermanita que se había perdido en Bucaramanga!

À minha eterna aluninha Juliana Otávia Bahú! Como eu tenho orgulho de ter acompanhado o seu desenvolvimento e ter certeza de que será uma excelente pesquisadora! Obrigado pela amizade e cumplicidade!

Aos desbravadores membros da Vadiris: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli e Bruno Colling Klein, PhD por toda camaradagem e engajo em nosso projeto mais que ambicioso!

Aos meus grandes e eternos amigos Débora Elizabeth Polastri Paré, Luiz Sérgio Marciano, Jessica Caroline de Araújo, Gerson Chaves, Guilherme Casali dos Santos, Fernanda D Rios e Aline D Lopes dos Santos.

Drª Juliane Fontana y M.Sc. Carol Vignado “Nous completely безумный  ” pra sempre!

To Keith Swain, Alexander Swain and Melissa Watson, my American family! Thank you so much for all your love, support and advice.

To my amazing friends from NYU: Dr. Captain Thomas Patrick Carberry III, Dr. Rossella Tarallo, Dr. Kylie Brooke Manning, Dr. Elizabeth Anne Kaufman, Dr. Jie Lv, Dr. Aaron Cohen, Dr. Jonas Dimroth, Dr. Anna K Croom, Philipp Leippe, Dr. Daniel Navarro, Gileade Pereira Freitas, Dr. Dorothee E Borchmann, Dr. Elizabeth Elacqua and Dr. Veronica L Murphy. Thank you for all your kindness and friendship.

A special thanks to Dr. Shane Michael Nichols and Dr. Isabel Olson. Thank you so much for the amazing friendship! It was so incredible the year we spent together, I couldn’t have had better friends to share the office with. Thank you Especially for saving me in the last minute with NMR data! Your help was essential!

To my crazy in love roommate, Dr. Carina Hernandez. No words will ever describe what happened with us! After living together for only two days and a half, we went through so much. One would say we were magnets for trouble and, therefore, we wouldn’t be able to live together. However, we knew that we were, in fact, having the best time, in pure sugar rush! I love you big sis Carina! Thank you for being there when I needed the most and when I didn’t, as well ;). I can’t remember to forget you!

To Gary Cunningham! Where should I begin? It’s so funny that we never ran into each other in the same town twice. I guess it means something! We have the craziest friendship ever. Thank you, Mr. Cunningham, for all your love and support!

Last, but definitely not least, to my NYC Gang: Genti Smaçi, Sarah Jane Barker, Yara Vanessa Sanchez, Xylia Arroyo, Yazmin Liranzo y el intruso David Ariel Romero. How long would it take me to say how much I love you, guys? As The Ultimate V would say: thank you for all your love. We know we’re bonded forever! Wherever we are, we’ll always keep meeting somewhere in the world to do what we do best: enjoying life and having the best time ever!

“...O triunfo pertence a quem mais se atreve…”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

Polímeros provenientes de fontes naturais são materiais de grande interesse para o setor biomédico, uma vez que apresentam baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de síntese e baixo custo de produção e processamento. Uma das olefinas de fontes renováveis de maior importância no Brasil é o (R)-limoneno, terpeno que compõe cerca de 90% do óleo da casca da laranja. O Brasil é o maior produtor mundial de laranja, com uma safra de mais de 12 milhões de toneladas do fruto na safra de 2015-2016, dos quais 80 % da produção são destinadas à produção de suco, sendo a casca e o óleo fixo, resíduos do processo. Terpenos como o (R)-limoneno, podem ser submetidos a reações de oxidação catalítica nas quais os epóxidos são os principais produtos, e podem ser utilizados na fabricação de biopolímeros e resinas. Quando estes materiais são usados em contato direto com células vivas do corpo, devem atender aos requisitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade. Neste trabalho, foi sintetizado um biomaterial a partir de epóxido de limoneno obtido em condições limpas e sustentáveis, aproveitando resíduos da agroindústria, para a fabricação de dispositivos médicos. Os processos desenvolvidos e otimizados permitiram a purificação do (R)-limoneno a 99,5%, com 87% de rendimento do óleo de laranja pela técnica de evaporação de passo curto; e posteriormente epoxidado pelo sistema catalítico verde Al_2O_3/H_2O_2 a diepóxido de limoneno com seletividade e conversão superiores a 99% em 8 h de reação em escala piloto. A partir do diepóxido de limoneno foi obtido uma resina epoxídica com ácido cítrico contemplando o objetivo principal de desenvolver materiais com um histórico limpo de fabricação, característica imprescindível para biofabricação.

Palavras Chaves: (R)-limoneno, Resina Epóxi, Biomateriais, Biopolímeros, Dispositivos Médicos, Química Verde, Ácido Cítrico

ABSTRACT

Brazil is the largest producer of oranges, with a harvest over 12 million tons of fruit in 2015-2016 season, of which 80% was for the production of juice. Waste from the juicing process contains 90% limonene that, like other terpenes, can undergo catalytic oxidation reactions in which epoxides are the main products. These epoxides can be used in the synthesis of resins and biopolymers. Polymers of this kind, being derived from natural sources, are materials of great interest to the biomedical industry. They present lower toxicity, less waste during synthesis, and relatively low production and processing cost. As these materials are used in direct contact with living cells, they must meet many biocompatibility and biofunctionality requirements. To that aim, we have developed a biomaterial synthesized from limonene epoxide and citric acid under sustainable conditions from which medical devices may be manufactured in a toxic free process chain. The developed and optimized processes have enabled the purification of (R)-limonene up to 99.5% with a yield of 87% from orange oil by a short path evaporation technique, with subsequent epoxidation of limonene in the green catalyst system Al_2O_3/H_2O_2 to limonene diepoxide with selectivity and conversion above 99% at 8 h of reaction time on a pilot scale. From the limonene diepoxide, we obtained an epoxy resin with citric acid thus achieving the main goal of the project; the clean manufacture of a biopolymer derived from an abundant and low cost renewable source, and having applications in medicine.

Keywords: Limonene, Epoxy Resin, biomaterials, biopolymers, Medical Devices, Green Chemistry, Citric Acid

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: PRINCÍPIOS ADOTADOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS BIOMATERIAIS PARA A ÁREA MÉDICA. . 28
FIGURA 2: CROMATOGRAMA DE UMA ANÁLISE DE HEADSPACE DE UMA AMOSTRA DE PMMA GRAU MÉDICO. 29
FIGURA 3: PORTE DAS EMPRESAS DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS NO SETOR MÉDICO. 30
FIGURA 4: DISTRIBUIÇÃO DAS EMPRESAS DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS PARA A ÁREA MÉDICA POR REGIÕES DO BRASIL. 30
FIGURA 5: PROCESSOS INTEGRADOS PARA A SÍNTESE DE POLÍMERO A BASE DE DIEPÓXIDOS DE LIMONENO. 31
FIGURA 6: REAÇÃO DA EPICLORIDRINA (**1**) COM BISFENOL A (**2**) LEVANDO A FORMAÇÃO DA RESINA DE DIGLICIDIL ÉTER/BISFENOL A (**3**) (DGEBA). 35
FIGURA 7: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR CENTRÍFUGO. 43
FIGURA 8: ESQUEMA DE UM EVAPORADOR DE PASSO CURTO. 43
FIGURA 9: ESQUEMA DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DE CAMINHO CURTO DE FILME AGITADO MODIFICADO. 44
FIGURA 10: ETAPA DE INICIAÇÃO E PROPAGAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO GRUPO OXIRANO COM AMINA. 45
FIGURA 11: REAÇÃO LATERAL (ETERIFICAÇÃO) DO GRUPO EPÓXI COM HIDROXILA. 46
FIGURA 12: REAÇÕES ENVOLVIDAS NA POLIMERIZAÇÃO DE EPÓXIDO COM ÁCIDO CARBOXÍLICO. 46
FIGURA 13: MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA (A) E CATIÔNICA (B). 47
FIGURA 14**:** REATOR TERMOSTATIZADO PARA AS REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO. 57
FIGURA 15: TERMOGRAMAS DAS AMOSTRAS A, B E C,(MÉDIA DAS TRIPLICATAS). 63
FIGURA 16: CURVAS DE DSC PARA O PRIMEIRO E SEGUNDO AQUECIMENTO DOS MATERIAIS A, B E C. 64
FIGURA 17: ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS PARA O MATERIAL A, B E C. AS FOTOS DAS PARTÍCULAS COM DIÂMETRO VOLUMÉTRICO MENOS QUE 50μM FORAM TIRADAS COM LENTES DE AMPLIFICAÇÃO DE 20X, E AS MAIOS QUE 50 μM COM LENTES DE 10X. 66
FIGURA 18: IMAGENS DE MICROSCOPIA DE VARREDURA (MEV) DOS MATERIAIS A, B E C. 67
FIGURA 19: ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS A, B, C E FIBRA DE VIDRO. 67
FIGURA 20: SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE RAMAN DOS MATERIAIS A, B E C; E COMPARAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESPECTROS FTIR E RAMAN PARA AS AMOSTRAS A, B E C. 69
FIGURA 21: ESPECTRO DE RMN ^{1}H TÍPICO DE UM ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DE BPA EM METANOL (2 DIAS DE CONTATO), UTILIZANDO NAFTALENO COMO PADRÃO INTERNO. 70
FIGURA 22: LIXIVIAÇÃO EM METANOL A 25° C DE BPA APÓS DOIS DIAS PARA A AMOSTRA A (5800 PPM ±232), B (4482 PPM ±226) E C (439 PPM ±86); E A 15 DIAS PARA A AMOSTRA A (4825 PPM ±232), B (5212 PPM ±226) E C (441 PPM ±86). 71
FIGURA 23: ESPECTRO DE RMN^{1}H TÍPICO DE UM ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DE DCA EM ÁGUA DESTILADA (14 DIAS DE CONTATO), UTILIZANDO NAFTALENO COMO PADRÃO INTERNO. 71
FIGURA 24: LIXIVIAÇÃO DE DCA EM ÁGUA A 25°C EM 14 DIAS PARA OS MATERIAIS A (175 PPM), B (66 PPM) E C (885 PPM) 72
FIGURA 25: LIXIVIAÇÃO DE DCA EM TAMPÃO DE ADSORÇÃO A 37°C EM 28 DIAS PARA OS MATERIAIS A (213 PPM ±35), B (187 PPM ±36) E C (838 ±72). 72

FIGURA 26: LIXIVIAÇÃO DE BPA DA AMOSTRA A (293 PPM ±46), B (231 PPM ±46) E C (145 PPM ±14); E DCA DA AMOSTRA A (1199 PPM ±95), B (666 PPM ±95) E C (1680 PPM ±96), NO TAMPÃO DE ADSORÇÃO A 60º C POR 56 DIAS. 73
FIGURA 27: ESPECTRO DE RMN^{1}H TÍPICO DE UM ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DE BPA/DCA EM TAMPÃO DE ADSORÇÃO, UTILIZANDO NAFTALENO COMO PADRÃO INTERNO. 73
FIGURA 28: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE PUREZA (%) DO (R)-LIMONENO DA CORRENTE DE TOPO EM FUNÇÃO DAS TEMPERATURAS DO CONDENSADOR E EVAPORADOR (°C) A 2 MBAR. 77
FIGURA 29: CROMATOGRAMA DO ÓLEO DE LARANJA COM SEUS PRINCIPAIS CONSTITUINTES IDENTIFICADOS..... 78
FIGURA 30: ESPECTRO UV-VIS DO (R)-LIMONENO EM METANOL. 81
FIGURA 31: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO (R)-LIMONENO PURIFICADO POR EPC. 81
FIGURA 32: ESPECTRO DE MASSAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS DO (R)-LIMONENO OBTIDO NA EVAPORAÇÃO DE PASSO CURTO. 82
FIGURA 33: FORMAÇÃO DO PICO BASE PELA FRAGMENTAÇÃO E PERDA DE C_5H_8. 83
FIGURA 34: CAMINHO DE FRAGMENTAÇÃO PROPOSTO PARA OS FRAGMENTOS DE MASSA 121 M/Z (A), 107 M/Z (B), 93 M/Z (C), 79 M/Z (D), 53 M/Z (E) E 41 M/Z (F). 83
FIGURA 35: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DO (R)-LIMONENO OBTIDO POR EPC ($CDCL_3$, 600 MHZ). 84
FIGURA 36: ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO (R)-LIMONENO OBTIDO POR EPC ($CDCL_3$, 600 MHZ). 84
FIGURA 37: ESPECTRO DE HSQC ^{1}H-^{13}C DO (R)-LIMONENO OBTIDO POR EPC ($CDCL_3$, 600 MHZ). 85
FIGURA 38: FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA E PURIFICAÇÃO DE (R)-LIMONENO. 88
FIGURA 39: FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO INDUSTRIAL DE PURIFICAÇÃO DE (R)-LIMONENO UTILIZANDO A OPERAÇÃO DE EVAPORAÇÃO DE PASSO CURTO. 89
FIGURA 40: PRODUTOS DA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO [(R)-1-METIL-4-(PROP-1-EN-2-IL)CICLOHEX-1-ENO)] (1): *CIS*-EPÓXIDO INTERNO [(1R,4R,6S)-1-METIL-4-(PROP-1-EN-2-IL)-7-OXA-BICICLO[4.1.0]HEPTANO] (2A); *TRANS*-EPÓXIDO INTERNO [(1S,4R,6R)-1-METIL-4-(PROP-1-EN-2-IL)-7-OXA-BICICLO[4.1.0]HEPTANO] (2B); *CIS*-EPÓXIDO EXTERNO [(S)-2-METIL-2-(S)-4-METILCICLOHEX-3-ENIL)OXIRANO] (3A); *TRANS*-EPÓXIDO EXTERNO [(R)-2-METIL-2-(S)-4-METHYLCICLOHEX-3-ENIL)OXIRANO] (3B); RSS-DIEPÓXIDO [(1R,4S,6S)-1-METIL-4-(S)-2-METILOXIRAN-2-IL-7-OXA-BICICLO[4.1.0]HEPTANO] (4A); SRS-DIEPÓXIDO [(1S,4S,6R)-1-METIL-4-(S)-2-METILOXIRAN-2-IL)-7-OXA-BICICLO[4.1.0]HEPTANO] (4B); RSR-DIEPÓXIDO [(1R,4S,6S)-1-METIL-4-(R)-2-METILOXIRAN-2-IL)-7-OXA-BICICLO[4.1.0]HEPTANO] (4C) E SRR-DIEPÓXIDO [(1S,4S,6R)-1-METIL-4-[(R)-2-METILOXIRAN-2-IL)-7-OXA-BICICLO[4.1.0]HEPTANO] (4D). 92
FIGURA 41: **A**: CURVAS DA CINÉTICA DE CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO (0,35 MMOL) NA PRESENÇA (CURVA 1) E AUSÊNCIA (CURVA 3) DE CATALISADOR (AL_2O_3; 0,10 G), E TESTE DE LIXIVIAÇÃO (CURVA *2*) CUJO O CATALISADOR FOI REMOVIDO POR FILTRAÇÃO APÓS 30 MIN DE EPOXIDAÇÃO COM H_2O_2, (2,7 MMOL) EM ACETATO DE ETILA (VOLUME TOTAL DE 5 ML) À 80º C. **B**: CINÉTICA DE CONSUMO DO LIMONENO E FORMAÇÃO DOS DIVERSOS EPÓXIDOS PARA A DA REAÇÃO MOSTRADA NA CURVA 1 DA FIGURA 93
FIGURA 42: CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO (0,35 MMOL) APÓS 10 H DE REAÇÃO PARA CADA CICLO DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR [AL_2O_3 (0,10 G)] COM H_2O_2 (2,7 MMOL) EM ACETATO TE ETILA (VOLUME TOTAL 5 ML) A 80º C. 94

FIGURA 43: CURVA CINÉTICA DO CONSUMO (CURVA *1*) DE (R)-LIMONENO (LIM) E DO ACÚMULO DOS MONOEPÓXIDOS (SOMA, CURVA *2*) E DOS DIEPÓXIDOS (CURVE *3*) NA EPOXIDAÇÃO COM H_2O_2, (QUANTIDADE INICIAL: 7,45 MMOL) NA PRESENÇA DE AL_2O_3 (0,1744 G; CALCINADA PRÉVIO AO USO) E ACETATO DE ETILA COMO SOLVENTE, VOLUME TOTAL 5 ML; 80º C. A TAXA MÁXIMA DE OXIDAÇÃO INICIAL (W_0) FOI DETERMINADO A PARTIR DA INCLINAÇÃO DA TANGENTE INDICADO PELA LINHA PONTILHADA *2A* NA CURVA*2* DA CINÉTICA. 95

FIGURA 44: COMPARAÇÃO ENTRE A CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO COMERCIAL E DO (R)-LIMONENO *EPC*. 95

FIGURA 45: DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE INICIAL (W_0) DE FORMAÇÃO DOS MONOEPÓXIDOS (SOMA) EM RELAÇÃO A QUANTIDADE DE AL_2O_3 NA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO (2,68 MMOL) COM H_2O_2 (7,48 MMOL) EM ACETATO DE ETILA (5 ML) A 80° C. 96

FIGURA 46: *GRÁFICO A:* DEPENDÊNCIA DO W_0 DOS MONOEPÓXIDOS (SOMA) EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO INICIAL DE (R)-LIMONENO NA EPOXIDAÇÃO COM H_2O_2 (7,48 MMOL). A CURVA PONTILHADA APRESENTA OS DADOS DA SIMULAÇÃO USANDO A EQUAÇÃO 8. *GRÁFICO B:* DEPENDÊNCIA DA FUNÇÃO $[H_2O_2]_0[LIM]_0/W_0$ EM RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE (R)-LIMONENO NA EPOXIDAÇÃO COM H_2O_2. 101

FIGURA 47: *GRÁFICO A:* DEPENDÊNCIA DO W_0 DOS MONOEPÓXIDOS (SOMA) EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H_2O_2 NA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO (0,53 M). A CURVA PONTILHADA APRESENTA OS DADOS DA SIMULAÇÃO USANDO A EQUAÇÃO 8. *GRÁFICO B:* DEPENDÊNCIA DA FUNÇÃO $[H_2O_2]_0[LIM]_0/W_0$ EM RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE H_2O_2 NA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO 101

FIGURA 48: POSSÍVEL MECANISMO DE EPOXIDAÇÃO DE ALCENOS COM H_2O_2 NA PRESENÇA DE ALUMINA. 103

FIGURA 49: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A TAXA INICIAL DE FORMAÇÃO W_0 (MMOL MIN^{-1}) DOS EPÓXIDOS INTERNOS (**A**) E EXTERNOS (**B**) EM FUNÇÃO DAS QUANTIDADES DE H_2O_2 (MMOL) E ALUMINA (G). 110

FIGURA 50: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA O W_0 PARA DIEPÓXIDO (MMOL.MIN^{-1}) EM FUNÇÃO DAS QUANTIDADES DE ALUMINA (G) E (R)-LIMONENO (MMOL) (**A**), DAS QUANTIDADES DE H_2O_2 (MMOL) E (R)-LIMONENO (MMOL) (**B**) E QUANTIDADES DE ALUMINA (G) E H_2O_2 (MMOL) (**C**). 112

FIGURA 51: PERFIL DE CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO EM SEUS EPÓXIDOS EM DIVERSAS TEMPERATURAS (**A**); CONVERSÃO DE (R)-LIMONENO EM 30 MINUTOS DE REAÇÃO VERSOS TEMPERATURA (**B**). 113

FIGURA 52: CONVERSÃO DE (R)-LIMONENO EM DIVERSOS SOLVENTES COM H_2O_2 CATALISADA POR AL_2O_3. 114

FIGURA 53: RENDIMENTO BASEADO EM FUNÇÃO DE EPÓXIDOS DA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO EM VÁRIOS SOLVENTES COM H_2O_2 CATALISADO POR AL_2O_3. 115

FIGURA 54: POSSÍVEIS ROTAS DE FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA EPOXIDAÇÃO. 115

FIGURA 55: AMOSTRAS COLETADA A 10 H DE REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO COM H_2O_2 CATALISADA POR ALUMINA EM ACETATO DE ETILA, ACETONITRILA E NITROMETANO; UTILIZANDO BUTOXI-BUTANO COMO PADRÃO INTERNO PARA QUANTIFICAÇÃO. 116

FIGURA 56: PERFIL DE CONVERSÃO DO EPÓXIDO INTERNO DE (R)-LIMONENO EM SEUS EPÓXIDOS EM DIVERSAS TEMPERATURAS (**A**); CONVERSÃO DE (R)-LIMONENO EM 45 MINUTOS DE REAÇÃO VERSOS TEMPERATURA (**B**). 118

FIGURA 57: RENDIMENTO DE EPÓXIDOS NA CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO A 10 H DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE. 119

FIGURA 58: ESQUEMA DE *SCALE UP* DO SISTEMA REACIONAL DE EPOXIDAÇÃO. 119

FIGURA 59: ESQUEMA DA HASTE DE AGITAÇÃO COM PÁS DE AGITAÇÃO INCLINADAS. 120

FIGURA 60: PERFIL DE CONVERSÃO E BALANÇO DE MASSA PARA O ENSAIO INICIAL DO REATOR DE 5 L. 121
FIGURA 61: COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO EM ESCALA LABORATORIAL E PILOTO. 122
FIGURA 62: COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO DE DIEPÓXIDOS DE LIMONENO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A REAÇÃO EM LABORATÓRIO E PILOTO. 122
FIGURA 63: CONVERSÃO DO (R)-LIMONENO A 8 H DE REAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE AGITAÇÃO. 123
FIGURA 64: MINI PLANTA DE PRODUÇÃO DE DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 124
FIGURA 65: PLACA DE SÍLICA DE TLC PARA SEPARAÇÃO DE (R)-LIMONENO (**L**), MONOEPÓXIDOS DE LIMONENO (**LEI**) E DIEPÓXIDOS DE LIMONENO (**DIEP**). FASE MÓVEL HEXANO/ACETATO DE ETILA (9:1), REVELADO COM VANILINA (1%) E ÁCIDO SULFÚRICO (5%) EM ETANOL. 125
FIGURA 66: CROMATOGRAMA DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO. 126
FIGURA 67: ESPECTRO DE FTIR E RAMAN DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 127
FIGURA 68: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO ($CDCL_3$, 600 MHZ). 128
FIGURA 69: ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO ($CDCL_3$, 600 MHZ). 129
FIGURA 70: ESPECTRO DE HSQC ^{1}H-^{13}C DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO ($CDCL_3$, 600 MHZ). 129
FIGURA 71: CURVA DE DSC DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO. 130
FIGURA 72: POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO. 133
FIGURA 73: SISTEMA DE POLIMERIZAÇÃO EM FRASCO DE SCHLENK E ATMOSFERA DE ARGÔNIO. 134
FIGURA 74: PRINCIPAIS PRODUTOS ESPERADOS NA REAÇÃO DE EIL COM ÁCIDO ACÉTICO. 135
FIGURA 75: ESPECTRO DE RMN^{1}H DE UMA MISTURA DOS ISÔMEROS *CIS* E *TRANS* DO EPÓXIDO INTERNO DE (R)-LIMONENO ($CDCL_3$, 600 MHZ). 135
FIGURA 76: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DO TEMPO ZERO DA REAÇÃO DO EIL COM ÁCIDO ACÉTICO A 80° C ($CDCL_3$, 600 MHZ). 136
FIGURA 77: ESPECTRO HSQC DA REAÇÃO DO EIL COM ÁCIDO ACÉTICO A 80° C APÓS 10 H ($CDCL_3$, 600 MHZ). 137
FIGURA 78: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DA REAÇÃO DO EIL COM ÁCIDO ACÉTICO A 80° C APÓS 10 H ($CDCL_3$, 600 MHZ). 137
FIGURA 79: CONVERSÃO DE EIL COM ÁCIDO ACÉTICO A 80°C. 138
FIGURA 80: MECANISMO DE ABERTURA DO ANEL OXIRANO LEVANDO À FORMAÇÃO DOS ISÔMEROS HIDRÓXI-ACETIL (R)-LIMONENO. 138
FIGURA 81: CROMATOGRAMA DA ANÁLISE DA AMOSTRA DE 10 H DE REAÇÃO DO EIL COM ÁCIDO ACÉTICO. 139
FIGURA 82: FORMAÇÃO DO 1,2-DIACETIL-LIMONENO. 139
FIGURA 83: CINÉTICAS DE CONVERSÃO DO EIL EM HIDROXI-ACETIL-LIMONENO DETERMINADA POR RMN ^{1}H E GC-FID. 140
FIGURA 84: ESTERIFICAÇÃO DO EIL COM ÁCIDO ACÉTICO, CATALISADA POR HCL E NAOH, E NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR A 60° C. 141
FIGURA 85: REATIVIDADE DO EIL COM DIFERENTES GRUPOS FUNCIONAIS. 142
FIGURA 86: PERFIL DE CONVERSÃO DO EIL EM DIFERENTES TEMPERATURAS. 143
FIGURA 87: VARIAÇÃO DA TAXA DE CONVERSÃO COM A TEMPERATURA. 143
FIGURA 88: REGRESSÃO DOS VALORES DE LN_K VERSUS 1/T UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO. 144

FIGURA 89: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DA POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO ($CDCL_3$, 600 MHZ). SENDO O SINAL **C** REFERENTE AO H LIGADO AO EPÓXIDO INTERNO (CARBONOS 1-2), E O SINAL **B** REFERENTE AO H LIGADO AO EPÓXIDO EXTERNO (CARBONOS 7-8). 146

FIGURA 90: COPOLIMERIZAÇÃO DE EPÓXIDOS (*CIS* E *TRANS*) INTERNOS DE (*R*)-LIMONENO COM DIÓXIDO DE CARBONO. 146

FIGURA 91: ABERTURA SELETIVA DO ANEL OXIRANO PARA O *CIS*-EPÓXIDO INTERNO DE LIMONENO. 147

FIGURA 92: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DA POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO (ACETONA-D6, 600 MHZ). 148

FIGURA 93: ESPECTRO DE MASSAS (MALDI-TOF) DA AMOSTRA DE POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO APÓS 1H DE REAÇÃO. FOTO DA RESINA SINTETIZADA INSERIDA NO ESPECTRO. 149

FIGURA 94: RESINAS OBTIDAS NA POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO A 120MBAR. 150

FIGURA 95: ESPECTRO DE FTIR DAS RESINAS (PR-12, PR-13 E PR-14) DERIVADAS DA REAÇÃO DE DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO A 120 MBAR, EM COMPARAÇÃO COM O DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURO. .. 150

FIGURA 96: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DAS RESINAS DERIVADAS DA REAÇÃO DE DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO A 120 MBAR (PR-12, PR-13 E PR-14; EM METANOL-*D6*, 250 MHZ). 151

FIGURA 97: CURVAS DE TGA E DTG DAS RESINAS DERIVADAS DA POLIMERIZAÇÃO DE DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO A VÁCUO (RAZÕES: 0,6, 1,0 E 1,4). 152

FIGURA 98: CURVAS DE DSC DO SEGUNDO AQUECIMENTO DAS RESINAS DE DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO A VÁCUO (RAZÕES: 0,6, 1,0 E 1,4). 153

FIGURA 99: MECANISMO DE ADIÇÃO DE ÁCIDO CARBOXÍLICO AO ANEL OXIRANO EXTERNO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 155

FIGURA 100: POSSÍVEIS CAMINHOS DE POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO POR ADIÇÃO DE ÁCIDO CARBOXÍLICO AOS ANÉIS OXIRANOS. 155

FIGURA 101: ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO CÍTRICO. 156

FIGURA 102: ESTRUTURA MOLECULAR MODELO PROPOSTA PARA A AVALIAÇÃO DE GRUPOS NA POLIMERIZAÇÃO DE DIEPÓXIDOS DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO. 157

FIGURA 103: SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN ^{1}H PARA AS RESINAS PR-30, PR-31 E PR-32. 157

FIGURA 104: CURVAS DE DSC DO SEGUNDO AQUECIMENTO DAS RESINAS PR-30/PR-31/PR32, A 60º C EM PRESSÃO AMBIENTE. 158

FIGURA 105: ESTRUTURA MOLECULAR MODELO PROPOSTA PARA A AVALIAÇÃO DE GRUPOS NA POLIMERIZAÇÃO DOS DIEPÓXIDOS DE LIMONENO COM ÁCIDO OXÁLICO. 158

FIGURA 106: SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN ^{1}H DAS RESINAS PR-33, PR-34 E PR-35 (METANOL-*D6*, 600 MHZ). 160

FIGURA 107: CURVAS DE DSC DO SEGUNDO AQUECIMENTO DAS RESINAS PR-33/PR-34/PR35, EM PRESSÃO AMBIENTE A 60° C. 160

FIGURA 108: ESTRUTURA MOLECULAR MODELO PROPOSTA PARA A AVALIAÇÃO DE GRUPOS NA POLIMERIZAÇÃO DE DIEPÓXIDOS DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO E OXÁLICO. 161

FIGURA 109: SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN ^{1}H PARA DAS RESINAS PR-38, PR-39 E PR-40 (METANOL-*D6*, 600 MHZ). 161

FIGURA 110: CURVAS DE DSC DO SEGUNDO AQUECIMENTO DAS RESINAS PR-33/PR-34/PR35, A 60º C A PRESSÃO AMBIENTE. 162
FIGURA 111: ESPECTROS DE RMN ^{1}H (METANOL-*D6*, 600 MHZ) E CURVAS DE DSC DO SEGUNDO AQUECIMENTO DAS RESINAS PR-30/PR-36 E PR33/PR37. 163
FIGURA 112: REAÇÃO DE ADIÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO AO EPÓXIDO INTERNO DE (R)-LIMONENO FORMANDO OS ISÔMEROS DE OXALATO DE LIMONENILA. 164
FIGURA 113: ESPECTRO DE RMN ^{1}H DO OXALATO DE LIMONENILA ($CDCL_3$, 600 MHZ). 165
FIGURA 114: REAÇÃO DE ADIÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO AO EIL FORMANDO OS ISÔMEROS CITRATO DE DILIMONENILA E TRILIMONENILA. 165
FIGURA 115: ESPECTROS DE RMN ^{1}H DO CITRATO DE LIMONENILA (ACETONA-*D6*, 600 MHZ). 166
FIGURA 116: FLUXOGRAMA DE PROCESSOS INTEGRADOS PARA OBTENÇÃO DE RESINA EPOXÍDICA. 169
FIGURA 117: FLUXOGRAMA DE PURIFICAÇÃO DE (R)-LIMONENO A PARTIR DO ÓLEO DE LARANJA. 171
FIGURA 118: FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 173
FIGURA 119: FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO. 176
FIGURA 120: ESPECTRO DE RMN ^{1}H EXPANDIDO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO ($CDCL_3$, 600 MHZ) 194
FIGURA 121: ESPECTRO DE RMN ^{13}C EXPANDIDO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO PURIFICADO ($CDCL_3$, 600 MHZ) 195
FIGURA 122: GRÁFICO RELATIVO À RAMPA DE AQUECIMENTO PELO TEMPO DE CORRIDA PARA O *(S)* (R)-LIMONENO. 196
FIGURA 123: CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO (R)-LIMONENO, E EPÓXIDOS INTERNO DE (R)-LIMONENO, DIEPÓXIDO DE LIMONENO, LIMONENO-1,2-DIOL PARA O SISTEMA REACIONAL. 197
FIGURA 124: CROMATOGRAMA DE EXEMPLO DE UMA AMOSTRA COM 1 H DE REAÇÃO 198
FIGURA 125: RAMPA DE AQUECIMENTO PARA ANÁLISE DOS VOLÁTEIS EM ÓLEO DE LARANJA (A); CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA: (R)-LIMONENO (B), EPÓXIDOS INTERNO DE (R)-LIMONENO (C), LINALOL (D), DECANAL (E) E VALENCENO (F). 199
FIGURA 126: CROMATOGRAMA DE EXEMPLO; AMOSTRA DE RESÍDUO DO ENSAIO 3 DO PLANEJAMENTO A 2 MBAR DO ITEM 2.2 200

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: SISTEMAS EPOXIDATIVOS CATALÍTICOS E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS. 38
TABELA 2: PRODUÇÕES DE LARANJA DA SAFRA 2015-2016. 45
TABELA 3: LISTA DOS REAGENTES (ORIGEM E PUREZA) UTILIZADOS NESTE TRABALHO. 55
TABELA 4: ANÁLISES ELEMENTARES DAS AMOSTRAS A, B E C. 62
TABELA 5: ANÁLISES DE TGA, FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA. 62
TABELA 6: TEOR (%) DE ÓXIDOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS A, B E C. 65
TABELA 7: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE INFRAVERMELHO E RAMAN PARA OS MATERIAIS, A, B E C. 69
TABELA 8: LIXIVIAÇÃO DE BPA EM FUNÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL. 75
TABELA 9: ANÁLISE DAS CORRENTES OBTIDAS NA EVAPORAÇÃO DE PASSO CURTO DO ÓLEO DE LARANJA (CONDIÇÕES: $T_{EVAPORADOR}$ = 25° C, $T_{CONDENSADOR}$ = 0° C E $V_{ALIMENTAÇÃO}$ =13 mL.min^{-1} A 2 MBAR). 79
TABELA 10: ANÁLISE DO RECICLO DA CORRENTE DE RESÍDUO OBTIDA POR EPC DO ÓLEO DE LARANJA (CONDIÇÕES: $T_{EVAPORADOR}$ = 25° C, $T_{CONDENSADOR}$ = 0° C, $V_{ALIMENTAÇÃO}$ =13 mL.min^{-1} A 300 RPM E 2 MBAR). 80
TABELA 11: ANÁLISE GLOBAL DO FRACIONAMENTO DO ÓLEO DE LARANJA NA EVAPORAÇÃO DE PASSO CURTO COM UM RECICLO DA CORRENTE DE RESÍDUO (CONDIÇÕES: $T_{EVAPORADOR}$ = 25° C, $T_{CONDENSADOR}$ = 0° C, $V_{ALIMENTAÇÃO}$ = 13 mL.min^{-1} A 300 RPM E 2 MBAR). 80
TABELA 12: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO (R)-LIMONENO OBTIDO POR EVAPORAÇÃO DE PASSO CURTO. 80
TABELA 13: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DO (R)-LIMONENO OBTIDO POR EPC DE ACORDO COM A LITERATURA ESPECIALIZADA [136]. 82
TABELA 14: COMPARAÇÃO DO CUSTO DE PRODUÇÃO ESTIMADO DO (R)-LIMONENO OBTIDO POR EPC COM O VALOR DE MERCADO. 86
TABELA 15: EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO COM H_2O_2 EM ACETATO DE ETILA CATALISADO POR AL_2O_3 [A] 92
TABELA 16: VALORES ESTABELECIDOS PARA O PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS. 106
TABELA 17: MATRIZ DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS. 107
TABELA 18: COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O W_0 DO EPÓXIDO INTERNO DE LIMONENO (MMOL/MIN). 108
TABELA 19: COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O W_0 DO EPÓXIDO EXTERNO DE LIMONENO (MMOL/MIN). 108
TABELA 20: ANOVA PARA W_0 EPÓXIDO INTERNO R^2 = 0,85092. 109
TABELA 21: ANOVA PARA W_0 EPÓXIDO EXTERNO R^2 = 0,67227. 109
TABELA 22: COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O W_0 DOS DIEPÓXIDOS DE LIMONENO (MMOL/MIN). 110
TABELA 23: TABELA DE ANOVA PARA A FORMAÇÃO DOS DIEPÓXIDOS W_0, R^2 = 0,94482. 111
TABELA 24: MÉDIA DOS ERROS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE VALIDAÇÃO NAS CONDIÇÕES I E II. 112
TABELA 25: EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO COM H_2O_2 EM VÁRIOS SOLVENTES CATALISADA POR AL_2O_3[A]. 114
TABELA 26: EPOXIDAÇÃO DA MISTURA ISOMÉRICA *CIS*/*TRANS* DOS EPÓXIDOS INTERNOS DE (R)-LIMONENO[A]. 117
TABELA 27: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE FTIR E RAMAN DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 127
TABELA 28: DESLOCAMENTOS EM PPM DOS ^{13}C DO RMN DOS DIASTEREOISÔMEROS DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO ($CDCL_3$, 600 MHZ) 128
TABELA 29: CONVERSÃO DA REAÇÃO DE EIL EM HIDRÓXI-ACETIL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO TEMPO. 142
TABELA 30: DADOS PARA O CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO 144

TABELA 31: ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE FTIR DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO E AS RESINAS PR-12, PR-13 E PR-14 151
TABELA 32: REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO REALIZADAS A 60° C, POR 15 HORAS EM PRESSÃO AMBIENTE. 154
TABELA 33: RESINAS OBTIDAS NA POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO COM ÁCIDO CÍTRICO E/OU OXÁLICO, A 60° C EM PRESSÃO AMBIENTE. 154
TABELA 34: INTEGRAIS DOS SINAIS E CORRELAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA RAZÃO COMPETITIVA ENTRE EPÓXIDO E ETANOL NA REAÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO. 159
TABELA 35: RESUMO DAS CONDIÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A PURIFICAÇÃO DO (R)-LIMONENO. 171
TABELA 36: RESUMO DAS VARIÁVEIS DAS CORRENTES PARA PURIFICAÇÃO DO (R)-LIMONENO. 171
TABELA 37: BALANÇO DE MASSA PARA A 1ª ETAPA DE OBTENÇÃO DO (R)-LIMONENO. 172
TABELA 38: BALANÇO DE MASSA PARA A 2ª ETAPA DE OBTENÇÃO DO (R)-LIMONENO 172
TABELA 39: BALANÇO DE MASSA PARA A 3ª ETAPA DE OBTENÇÃO DO (R)-LIMONENO 172
TABELA 40: RESUMO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA SÍNTESE DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 174
TABELA 41: BALANÇO DE MASSA PARA A ETAPA DE SÍNTESE DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 174
TABELA 42: BALANÇO DE MASSA PARA A ETAPA DE FILTRAÇÃO E REMOÇÃO DA ALUMINA. 174
TABELA 43: BALANÇO DE MASSA DA FILTRAÇÃO E REMOÇÃO DA ALUMINA. 174
TABELA 44: BALANÇO DE MASSA PARA A ETAPA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. 175
TABELA 45: BALANÇO DE MASSA PARA A ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO. 175
TABELA 46: RESUMO DAS CONDIÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA SÍNTESE DA RESINA PCL. 176
TABELA 47: RESUMO DAS CORRENTES PARA SÍNTESE DA RESINA PCL. 176
TABELA 48: BALANÇO DE MASSA DA ETAPA DE DISSOLUÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO. 177
TABELA 49: BALANÇO DE MASSA DA ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DO LIMONENO. 177

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 27

1.1. Introdução 27

1.2. Objetivos 32

1.3. Organização do Trabalho 34

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 35

2.1. Conclusões parciais 47

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS 49

3.1. Procedimentos Experimentais Referentes a Avaliação das Resinas Comerciais. 49

3.1.1. Materiais 49

3.1.2. Corte das amostras 49

3.1.3. Moagem Criogênica 50

3.1.4. Experimentos de solubilidade 50

3.1.5. Análises Termogravimétricas (TGA) 50

3.1.6. Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC) 50

3.1.7. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 51

3.1.8. Análise de Distribuição de Tamanho de Partícula 51

3.1.9. Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 51

3.1.10. Análises de Espectroscopia Raman 52

3.1.11. Análise de Fluorescência de Raios X 52

3.1.12. Análises de Área Superficial Brunauer–Emmett–Teller (BET) 52

3.1.13. Determinação de Ti e P por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). 52

3.1.14. Determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) 53

3.1.15. Experimentos de lixiviação de bisfenol A e dicianodiamida..... 53

3.1.16. Determinação de BPA por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN ^{1}H) 54

3.1.17. Lixiviação de Dicianodiamida por RMN ^{1}H 54

3.2. Procedimentos Experimentais Referentes aos Processos de Obtenção e Epoxidação do (R)-limoneno 55

3.2.1. Reagentes 55

3.2.2. Obtenção do (R)-Limoneno por Evaporação de Passo Curto..... 55

3.2.1. Análise dos Voláteis de Óleo de Laranja e Amostras do Evaporador de Passo Curto por Cromatografia Gasosa (GC) 56

3.2.2. Reações de Epoxidação 56

3.2.3. Análise dos Produtos de Epoxidação..... 57

3.2.1. Purificação do Diepóxido de limoneno em Coluna de Cromatografia Aberta 58

3.2.2. Análises Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC) 58

3.2.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho FTIR–MID 58

3.2.4. Análises de Espectroscopia Raman 58

3.2.1. Determinação de BPA por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons, Carbono 13 e HSQC (RMN ^{1}H/ RMN ^{13}C/ RMN $^{1}H/^{13}C$) 59

3.2.1. Análises de Espectrometria de Massas por Ionização/Dessorção a Laser Assistida por Matriz (MALDI-TOF)..... 59

CAPÍTULO IV

4. AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE BISFENOL A E DICIANODIAMIDA DE RESINAS EPOXÍDICAS COMERCIAIS PARA USO EM APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS 61

4.1. Caracterização Físico-Química dos Materiais A, B e C. 62

4.2. Avaliação de lixiviação de BPA e DCA dos Materiais A, B e C. 70

4.3. Conclusões parciais..... 75

CAPÍTULO V

5. OBTENÇÃO DO (R)-LIMONENO A PARTIR DO ÓLEO DE LARANJA ... 77

5.1. Avaliação da Otimização das Condições de Destilação e Produção de (*R*)-Limoneno 78

5.2. Caracterização do (R)-limoneno Obtido ... 80

5.3. Implementação do processo de Evaporação de Passo Curto em Escala Comercial 86

5.4. Conclusões parciais ... 90

CAPÍTULO VI

6. ESTUDO CINÉTICO E MECANÍSTICO DA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO E *SCALE UP* ... 91

6.1. Principais características da epoxidação de (R)-limoneno ... 91

6.1. Estudos de Reciclo do Catalisador ... 94

6.2. Estudos Cinéticos - Mecanismo de Epoxidação ... 94

6.3. Planejamento de Experimentos para Otimização das Condições de Epoxidação 104

6.4. Epoxidação do (R)-limoneno em Diferentes Temperaturas ... 113

6.5. Epoxidação do (R)-limoneno em Diferentes Solventes ... 113

6.6. Epoxidação do Monoepóxido Interno de (R)-limoneno ... 117

6.7. Estudo de Redução de Solvente ... 118

6.8. *Scale Up* do Sistema de Epoxidação ... 119

6.8.1. Otimização das Condições para Racionais para Reator de 5 L ... 120

6.8.2. Estudo da Influência da Agitação na Conversão do Sistema ... 123

6.9. Síntese e Purificação do Diepóxido de limoneno em Planta de Bancada ... 124

6.9.1. Caracterização do Diepóxido de Limoneno Purificado ... 126

6.10. Conclusões Parciais ... 131

CAPÍTULO VII

7. ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO ... 133

7.1. Estudo Modelo para Reação de Polimerização ... 134

7.1.1. Testes iniciais de ataque ao anel oxirano 134

7.1.2. Estudo Cinético Modelo do Epóxido Interno de (R)-limoneno com Ácido Acético 142

7.1.3. Ensaios Iniciais de Polimerização do Diepóxido de limoneno com Ácido Cítrico 145

7.2. Avaliação da Reação de Polimerização do Diepóxido de limoneno com Ácidos Carboxílicos 149

7.3. Ensaios de Polimerização Modelos com Ácidos Policarboxílicos 163

7.4. Desenvolvimento de Polímeros a Base de Óleo de Mamona Epoxidado e Ácido Carboxílico 167

7.5. Conclusões parciais 167

CAPÍTULO VIII

8. AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS INTEGRADOS 169

8.1. Avaliação do Processo de Obtenção do (R)-Limoneno 170

8.2. Avaliação do Processo de Síntese do Diepóxido de limoneno 172

8.1. Avaliação do Processo de Síntese da Resina Poliéster Citro-Limoneno 175

8.2. Conclusões parciais 178

CAPÍTULO IX

9. CONCLUSÕES 179

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 180

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 181

12. ANEXO I – Espectro de RMN de ^{1}H e ^{13}C do Diepóxido de Limoneno 194

13. ANEXO II - Métodos Analíticos 196

1. Análise dos produtos de epoxidação do (R)-limoneno 196

2. Análise de Voláteis em Óleo de Laranja 198

14. ANEXO III – Cinéticas de Epoxidação 201

15. ANEXO IV – Cinéticas Modelo de Polimerização 222

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Nos últimos anos vêm crescendo a tendência do uso eficaz de resíduos industriais e agroindustriais visando a agregação de valores de seus derivados. A aplicação de resíduos agroindustriais em bioprocessos, além de fornecer substratos alternativos e de baixo custo, auxilia na diminuição de descartes que acarretam problemas ambientais. Como exemplos de resíduos industriais, temos o bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de mandioca, casca de laranja, além de óleos essenciais e óleos fixos vegetais. Com o advento de inovações biotecnológicas, diversas novas possibilidades vêm sendo desenvolvidas para aplicação desses resíduos na cadeia produtiva de derivados químicos [1].

O uso oportuno de matérias-primas derivadas de fontes renováveis é um excelente recurso para o desenvolvimento de novos biomateriais. É de extrema importância ressaltar que o aporte de matéria-prima de fonte limpa é o primeiro passo, e fator limitante, para que seja possível a criação de uma linha produtiva para a obtenção de materiais com características nobres, que requer processos específicos com histórico limpo.

O segundo passo, é a transformação da matéria-prima. Nesta etapa, deseja-se a obtenção de produtos com a redução da formação de resíduos, e principalmente, a eliminação de formação de substâncias tóxicas, por meio de processos que seguem o princípio da *Química Verde*.

O desenvolvimento da química verde requer grandes desafios, que se apoiam nos mesmo pilares do *Desenvolvimento Tecnológico*. Novas tecnologias possibilitam um melhor gerenciamento de recursos e monitoramento dos processos, bem como atuam na superação de processos já estabelecidos, mas que se encontram em um contexto desatualizado, e não sustentável para um cenário pós-contemporâneo, em que os setores produtivos e responsáveis pelo desenvolvimento humano-científico formam um único setor integrado. Levando em consideração o supracitado e a proposta principal desta pesquisa, que é o uso do epóxido de (R)-limoneno como monômero em processos de polimerização, visando à obtenção de biomateriais para a área médica e/ou odontológica, busca-se, então: a utilização de matérias-primas de fonte renovável, garantindo um processo limpo para a purificação do pré-monômero;

diminuição na geração de subprodutos nas reações de epoxidação e polimerização (processos altamente seletivos); a não utilização de reagentes que possam ser tóxicos a saúde em toda a cadeia produtiva e; com isso, aumentar a probabilidade de se obter um polímero biocompatível.

O desenvolvimento de compostos e materiais que terão contato direto com os homens, precisam ser projetados de forma que sejam fundamentados no conceito de *Biocompatibilidade*, não somente para um processo isolado, mas em todo o seu histórico de produção.

Essas ações vão muito além da manufatura de bens de consumo que respeitem as biosferas do planeta por meio de um processo sustentável. Elas auxiliam no aumento da *Qualidade de Vida*, tornando as etapas do processo um "ciclo virtuoso" (Figura 1) que atendem as exigências da sociedade atual para o desenvolvimento de processos químicos pós-contemporâneo de acordo com a química-verde.



Figura 1: Princípios adotados para o desenvolvimento de novos biomateriais para a área médica.

Apesar desses conceitos parecerem óbvios, as doenças causadas por compostos tóxicos como xileno, tolueno, bisfenol dentre outros residuais em materiais usados comumente em escala mundial são alarmantes e continuam a surpreender os pesquisadores [2].

Um exemplo desses materiais é o polimetacrilato de metila (PMMA), que é amplamente utilizado na área médica como material constituinte de peças para implante. Análise em nosso laboratório realizadas por Lamia *et.al*. [3] de uma amostra de PMMA grau médico pela técnica de Headspace acoplada a cromatografia gasosa (Figura 2) mostraram que mesmo o polímeros de alta pureza como os de grau médico apresentam traços de monômero (metacrilato de metila) e solventes residuais (benzeno e tolueno).

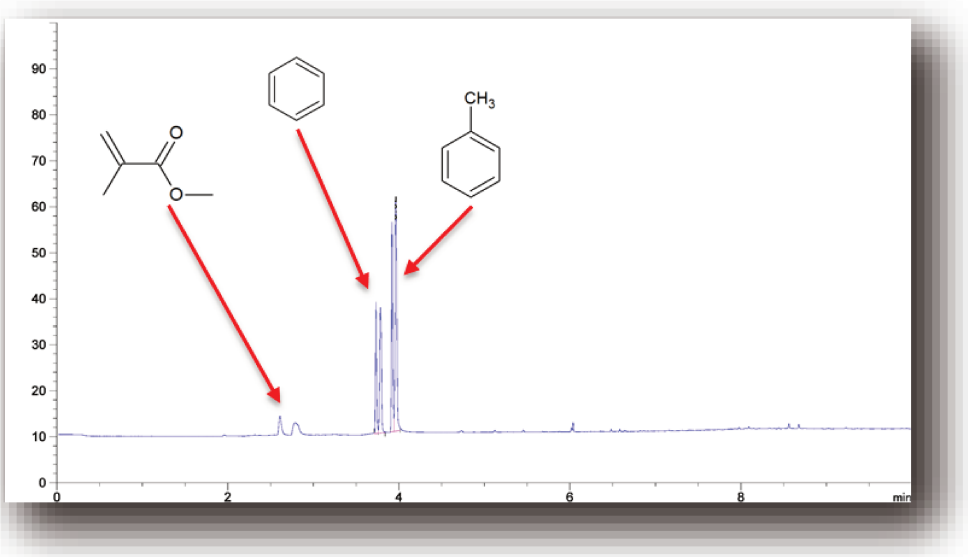


Figura 2: Cromatograma de uma análise de Headspace de uma amostra de PMMA grau médico.

Cabe à comunidade científica promover o desenvolvimento de tecnologias aplicadas, que contribuam para a minimização dos efeitos nocivos pelos processos existentes, oferecendo alternativas que possam de fato auxiliar a sociedade.

Um ponto primordial para qualquer produto que se pretenda colocar no mercado é sua viabilidade econômica e se existe uma demanda para este produto.

A produção nacional de materiais para área da saúde é de mais de R$ 6 bilhões, dos quais R$ 1,4 bilhões correspondem a implantes. Apesar desse volume considerável, o mercado nacional ainda depende muito de importações: cerca de 30% do consumo nacional de implantes vem do exterior.

A área médica compreende um mercado bastante segmentado (Figura 3), sendo que 27% das empresas são consideradas de baixo faturamento, enquanto 58% possuem faturamento acima de R$ 60 milhões por ano[4].

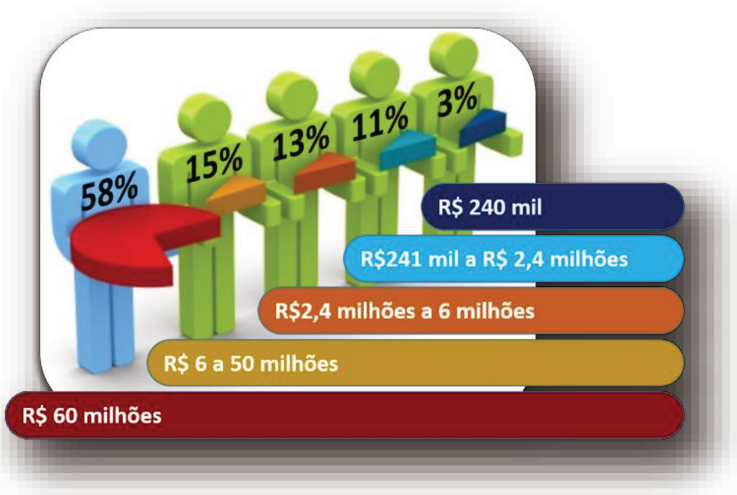


Figura 3: Porte das empresas de produção de materiais no setor médico.

A Brazilian Health Devices levantou que mais de 87% das empresas estão concentradas no Sudeste, especialmente em São Paulo (Figura 4). A região Norte contribui com menos de 0,5% da produção nacional.[4].

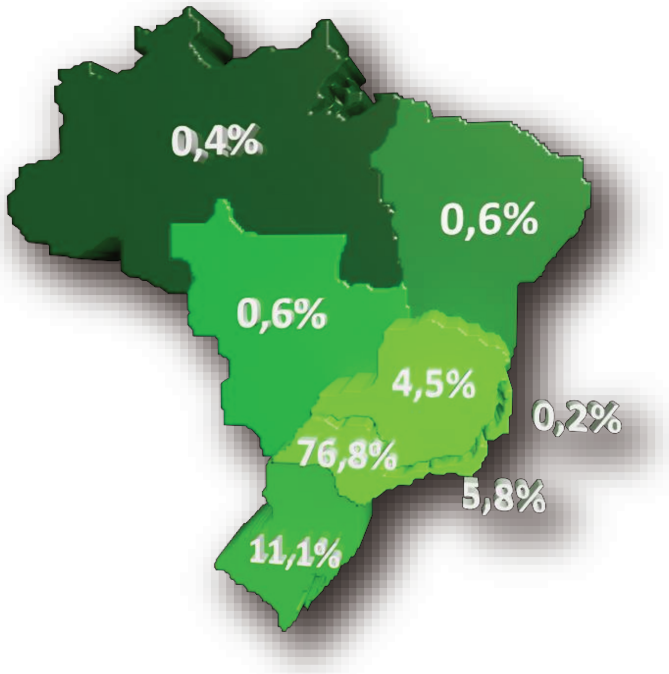


Figura 4: Distribuição das empresas de produção de materiais para a área médica por regiões do Brasil.

O mercado relacionado a área médica é de grande valor agregado e tem apresentado uma expansão da aplicação do conceito de sustentabilidade nos últimos 10 anos, alcançando índices acima do mercado, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Alta Tecnologia de Produtos para Saúde (ABIMED) [5]. Trata-se de um mercado com grande potencial de

expansão e ávido por inovação, visto que muitos dos produtos da área médica são substituídos em uma média de 2 anos.

Logo, o presente trabalho visa ao desenvolvimento de três processos distintos: obtenção do (R)-limoneno de alta pureza em escala piloto a partir do óleo de laranja; epoxidação catalítica de (R)-limoneno diepóxidos de limoneno e; polimerização dos diepóxidos de limoneno com ácido cítrico para obtenção de um biomaterial destinado à aplicação na área médica. Os três processos foram desenvolvidos no contexto da química verde, sem o uso ou geração de substâncias tóxicas. Um produto acabado é obtido em cada processo, podendo ser aplicado e/ou adaptado à produção de diferentes bens de consumo com aplicações diversificadas. Os processos foram concebidos com o intuito de se produzir uma linha de fabricação integrada, como ilustrado na Figura 5.



Figura 5: Processos integrados para a síntese de polímero a base de diepóxidos de limoneno.

1.2. Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é produzir e caracterizar um material a base de (R)-limoneno purificado a partir do óleo de laranja, que sofre epoxidação por meio de um sistema catalítico verde, e a copolimerização destes com ácidos carboxílicos apropriados.

A pesquisa, no domínio desse trabalho, compreende três etapas que se subdividem em:

1. Avaliação de três resinas epoxídicas comerciais para aplicações odontológicas:

    1.1. Caracterizar física e quimicamente as três diferentes resinas epoxídicas comerciais;
    1.2. Determinar a quantidade total de bisfenol A e dicianodiamida lixiviável dos materiais;
    1.3. Avaliar a liberação de bisfenol A e dicianodiamida em ambiente similar ao ambiente bucal.
    1.4. Estimar a quantidade de bisfenol A liberada por uma coroa molar feia com as resinas comerciais.

2. Obtenção do pré-monômero:

    2.1. Caracterizar óleo de laranja proveniente da indústria de manufatura de suco de laranja;
    2.2. Otimizar as condições operacionais do Evaporador de Passo Curto para obter o maior rendimento de (R)-limoneno de alta pureza;
    2.3. Obter (R)-limoneno por meio da técnica de evaporação de passo curto (EPC) para as etapas seguintes da pesquisa;
    2.4. Caracterizar do (R)-limoneno obtido por EPC.

3. Síntese do monômero:

    3.1. Realizar teste de reciclo do catalisador para o processo já estabelecido e otimizado;
    3.2. Estudar diferentes solventes para a síntese dos diepóxidos de limoneno
    3.3. Realizar estudo cinético para proposição do mecanismo catalítico da reação de epoxidação do sistema Al_2O_3/H_2O_2;
    3.4. Efetuar estudos para a redução de solvente no processo de epoxidação;
    3.5. Transferir o processo de escala laboratorial para a escala piloto/planta de bancada;

3.6. Produzir e purificar epóxidos de (R)-limoneno em escala piloto;
3.7. Purificar o diepóxido obtido na síntese em escala piloto;
3.8. Caracterizar os epóxidos de (R)-limoneno obtidos.

4. Síntese e caracterização do polímero:

4.1. Realizar ensaios de cinética de polimerização com moléculas modelo para avaliar os mecanismos que interferem na polimerização;
4.2. Avaliar polimerização com diferentes ácidos carboxílicos;
4.3. Avaliar reatividade dos diepóxidos com diferentes grupos funcionais (álcool, fenol e aminas);
4.4. Realizar ensaios para a obtenção das melhores condições de processo;
4.5. Produzir polímeros com epóxidos de (R)-limoneno e ácidos carboxílicos;
4.6. Caracterizar os polímeros obtidos para vislumbrar sua área de aplicação;

5. Avaliação dos processos integrados

5.1. Projetar uma planta contemplando a integração dos processos de purificação do (R)-limoneno, epoxidação do (R)-limoneno e polimerização do diepóxido de limoneno;
5.2. Realizar o balanço de massa de todas as correntes dos processos integrados considerando as condições de ótimo de cada etapa.
5.3. Realizar uma avaliação global para a produção de resinas a base de diepóxidos de limoneno.

1.3. Organização do Trabalho

Este trabalho está organizado em nove capítulos. O Capítulo I apresenta uma introdução ao tema proposto e lista os objetivos previstos para a realização deste trabalho.

No Capítulo II, encontra-se a revisão bibliográfica sobre os temas relevantes ao desenvolvimento do projeto.

No Capítulo III, encontram-se a lista de reagentes usados nos experimentos realizados e as metodologias dos sistemas reacionais, bem como a descrição dos métodos e equipamentos utilizados tanto na análise dos produtos de reação como na caracterização do catalisador e reagentes.

O Capítulo IV apresenta um estudo de caracterização de resinas epoxídicas comerciais para a avaliação de um possível uso odontológico.

O Capítulo V descreve a obtenção do (R)-limoneno a partir do óleo de laranja por evaporação de passo curto.

No Capítulo VI, apresentam-se os estudos cinéticos para a proposição do mecanismo catalítico da alumina na epoxidação de (R)-limoneno. Este capítulo também descreve os estudos para o *Scale Up* do sistema de epoxidação da escala laboratorial para planta de bancada.

O Capítulo VII expõe o estudo modelo da polimerização dos epóxidos de limoneno e a síntese de resinas de diepóxidos de limoneno com ácidos carboxílicos.

O Capítulo VIII mostra a avaliação de uma planta pseudocontínua dos processos integrados para a produção das resinas epoxídicas obtidas neste estudo.

O Capítulo IX apresenta as conclusões finais dos estudos realizados e sugestões para trabalhos futuros.

Ao final do texto, são encontradas as referências bibliográficas e os anexos. O Anexo I apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C do diepóxido de limoneno produzido e purificado. O Anexo II apresenta os métodos analíticos cromatográficos detalhados, e o Anexo III e IV descreve a sistemática de trabalho e as principais cinéticas que levaram a constituição desta tese, com os ensaios de epoxidação e polimerização, respectivamente.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As resinas epoxídicas constituem uma das importantes classes de materiais. A ampla aplicabilidade das resinas epóxi é devida às suas excelentes propriedades como resistência química e mecânica, boa estabilidade dimensional, estrutural e térmica, alta tensão elástica e maleabilidade, que permitem uma fácil processabilidade e manufatura, e garante seu uso em uma vasta área de aplicação, desde indústrias eletrônicas, aeroespaciais, adesivos, materiais para embalagens a matrizes de composição complexa [6, 7].

Um fator importante para o aumento na diversificação de aplicações das resinas epóxi é a sua compatibilidade com uma variedade significante de polímeros (ex.: poli(ε-caprolactona), polidimetilsiloxano, poliamidas, dendrímeros, etc.). A possibilidade de formação de compósitos e/ou nanocompósitos de resinas epóxi, com diferentes tipos de carga tais como: óxidos metálicos, negro de fumo, fibras de vidro, argilas e sílicas. As diversas formulações possíveis geram produtos com diferentes propriedades morfológicas, resistência térmica e/ou reatividade química, o que leva a uma melhora significativa nas propriedades finais do material [7-10] e, portanto, abre muitas alternativas para aplicações.

Dentre as resinas epoxídicas, a mais comum é a resina de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) obtida a partir do bis(4-hidróxi-fenileno)-2,2-propano (bisfenol A - BPA) e 2-óxido de 1-cloropropeno (epicloridrina) em meio básico (geralmente contendo hidróxido de sódio) (Figura 3) [11]. Esta reação leva a formação de um polímero linear, o qual requer longos períodos de reação para se atingir uma alta massa molecular. A fim de se obter um polímero com ligações cruzadas e tempo reduzido de gelificação em condições plausíveis de processos, a dicianodiamida (DCA) é usada prevalentemente como agente de cura. Imidazóis são frequentemente incorporados à formulação para promover a cura da resina e consequentemente elevar a sua temperatura de transição vítrea [12].

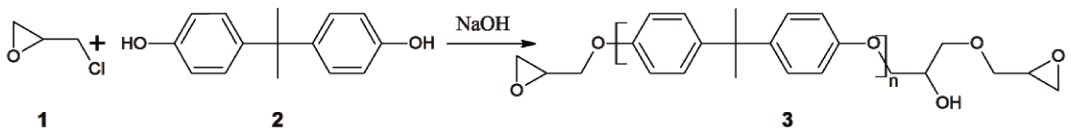


Figura 6: Reação da epicloridrina (**1**) com bisfenol A (**2**) levando a formação da resina de diglicidil éter/bisfenol A (**3**) (DGEBA).

Quando reforçado com fibras, compósitos epoxídicos podem atingir altas razões rigidez-massa e força-massa que têm sido de grande importância em aplicações biomédicas, incluindo tendões, ligamentos, discos intervertebrais e hastes de quadris artificiais [13]. Em odontologia, é amplamente divulgada a alta taxa de uso bem sucedido de pinos pré-fabricados de resinas epóxi reforçadas com fibras que são cimentadas em canais radiculares [14, 15], bráquetes ortodônticos e, mais recentemente, materiais restaurativos. Uma vez que composições com compósitos reforçados com fibras (CRF) podem ser adaptadas para coincidir com as propriedades mecânicas dos tecidos que serão substituídos, o seu uso é interessante como uma alternativa aos metais e materiais cerâmicos já utilizados no que se refere à reconstrução completa da dentição. As simulações de Erkmen e colaboradores [16] mostraram que para próteses implantos suportadas, todas as tensões transmitidas aos tecidos peri-implantar são significativamente maiores para materiais cerâmicos e metálicos em comparação com próteses CRF. A redução das tensões principais máximas em peri-implantes ósseos corticais e esponjosos com CRF tem sido reportada na literatura [16]. Apesar de seus atributos, a atual aplicação de compósitos reforçados por fibras para as reconstruções completa ou parcial do arco bucal não está amadurecida para o seu pleno potencial, bem como blocos para fresagem de prótese não estão facilmente disponíveis em uma escala de amplo mercado.

Um dos aspectos que preocupa o uso biomédico dos CRF é que, como em qualquer reação de polimerização, a conversão dos monômeros e agentes de cura (comonômeros) usada nas formulações não é completa. Compostos que não reagem permanecem presos na rede polimérica, mas eventualmente esses compostos são liberados, dependendo das condições do ambiente o qual estão expostos e ao estresse (esforço) que o material é submetido. Atualmente, muitas formulações contêm baixa quantidade de BPA. Nestas condições, o BPA age como um catalisador na reação entre os grupos epóxido e aminas, onde o BPA adicionado não se encontra covalentemente ligado na rede polimérica e, portanto, pode ser facilmente lixiviado do material.

Devido à demanda global extremamente alta de resinas epóxi, policarbonatos, cloretos de polivinila (PVC), poliacrilatos e polissulfonados, mais de 2,7 milhões de toneladas de BPA são produzidas por ano. Estes materiais, em sua maioria, são utilizados em embalagens para alimentos, embalagens plásticas, resinas de revestimentos para latas, tubos de encanamento de água, garrafas, recipientes para armazenamento e selantes dentários [17-19]. Na última década, houve um aumento significativo nas pesquisas relacionadas aos perigos à saúde provocados por esses materiais. BPA, ftalatos e outros monômeros e compósitos têm apresentado lixiviação em alimentos, sangue e saliva. Foi encontrada uma faixa de 1 a 6 ppb de BPA em amostras de urina em mais de 93% da população norte americana [20-23].

Em 2013, Zeliger [2] reportou um grande aumento no número de doenças neurológicas, de 1990 a 2010, cujos efeitos cognitivos, autismo, transtorno de déficit de atenção e hiperatividade (TDAH), foram comprovadamente relacionados com a exposição ao BPA. Além disso, suspeita-se que a elevação observada de 50% no Mal de Alzheimer e 75% de Parkinson deve-se a exposição ao BPA. Uma ampla classe de compostos lipofílicos tais como dioxinas, pesticidas organoclorados, furanos, hidrocarbonetos poliaromáticos; hidrocarbonetos de baixa massa molecular, como benzeno, tolueno, xilenos, gasolina, entre outros; e ftalatos têm demonstrado penetrabilidade nas barreiras sanguíneo-cerebrais. Outro fator de preocupação da exposição a esses compostos lipofílicos é o fato de que a sua combinação os faz muito mais prejudiciais a níveis de concentração inferiores aos níveis em que são considerados tóxicos individualmente. A exposição ao BPA não está restrita a doenças neurológicas, também são reportados distúrbios no sistema endócrino, bem como doenças respiratórias crônicas, diabetes tipo 2, câncer, síndrome dos ovários policísticos, desordens reprodutivas, doenças cardiovasculares, doenças crônicas em rins, má formação fetal e desordens de desenvolvimento, entre outras [18, 24-27].

A forma mais eficiente de evitar que haja a liberação de substâncias tóxicas de um material é desenvolver processos onde substâncias que possam representar perigo não participem em nenhuma etapa da cadeia produtiva do material.

Umas das opções na obtenção de materiais de alto desempenho é a síntese de resinas epoxídicas livres de contaminações. Para tanto, se faz necessário o uso de um sistema de epoxidação verde. Ressalta-se que a epoxidação de olefinas é a forma mais atrativa para a obtenção de epóxidos.

A epoxidação de olefinas é um estudo de grande importância e perícia levando a valorosos produtos. Normalmente, derivados de metais de transição solúveis ou heterogêneos são utilizados como catalisadores para a epoxidação [28-34]. Entretanto, os catalisadores baseados em metais de transição mais eficientes para epoxidação são normalmente muito custosos (o Rênio está entre um dos metais mais caros, com um preço médio de aproximadamente US$ 4.575,00 por quilograma), além de serem altamente tóxicos. Deve se notar que, recentemente, foram descritas reações de epoxidação com peróxido de hidrogênio na presença de óxidos de alumínio isentos de metais de transição [35-47], gálio [48-53] ou cálcio [54] constituem rotas promissoras para vários epóxidos. Alumínio e muitos dos seus derivados são muito baratos (com um preço de apenas US$ 2 por quilograma aproximadamente).

A Tabela 1 mostra um levantado de vários sistemas de epoxidação com catalisadores, homogêneos e heterogêneos, e suas principais características.

Tabela 1: Sistemas epoxidativos catalíticos e suas principais características.

Sistema	Substrato	Oxidante	Catalisador	Tipo de Catalisador	Co-Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1[55]	Limoneno	H_2O_2 (70%)	Al_2O_3	Heterogêneo	-	Acetato de Etila	80	10	99	99
2[56]	Limoneno	H_2O_2 (70%)	Ti-MMM-2	Heterogêneo	-	Acetonitrila	60	24	42	77
3[57]	Cyclooctene	H_2O_2 (70%)	K-10 (Montmorillonita)	Heterogêneo	-	Acetonitrila	70	5	25	
4[58]	Calcona	H_2O_2				Tolueno		4,5	98	99
4	Calcona	Hidrogeno -persulfato de potássio				Tolueno		12,5	84	99
4	Calcona	Persulfato de amônia	2,4,6-(triscinchonium-metil) fenil-1,3,5-triazina	Homogêneo	Cs_2CO_3	Tolueno	TA[7]	14,5	83	97
4	Calcona					Cicloexano		5	96	99
4	Calcona	H_2O_2				Benzeno		5,5	92	99
4	Calcona					Acetonitrila		8,5	71	96
5[59]	α-pineno	Ar (seco)	Co–MOR[2]	Heterogêneo	-	Dimetilformamida	90	5	85.8	90.8
5	α-pineno				-	Dioxano		5	37,8	50,6
6[60]	Estireno	H_2O_2	Mn_2O_3(TMTACN)[3]	Heterogêneo	BA*-SiO_2	Acetonitrila	0	24		86
7[61]	Cicloexeno	H_2O_2 (10:1)	[N N-bis-(3,5-di-tert-butilsalicilideno)-etilenodiamina]Mn	Heterogêneo	$NaHCO_3$	Acetonitrila	TA[7]	8	100	77
8[62]	Cicloocteno	Ar (seco)	CoOx-Zeólita-Y	Heterogêneo	-	Dimetilformamida	120	5	61,2	98,8
9[63]	Cicloexeno	TBHP[1]	V/Cr-Bentonite	Heterogêneo	-	*n*-heptano	70	6	38,3	65
10[64]	Estireno	TBHP[1]	Co/NTC[4]	Heterogêneo	-	Acetonitrila	70	6	37,1	79,5
11[65]	Cicloexeno	Ureia/H_2O_2	MTO/ZrPP[5]	Heterogêneo	-	Metanol	TA[7]	6	92,2	100
12[66]	Estireno	H_2O_2 (30%)	Au/TS-1	Heterogêneo	-	Dimetilformamida	60	10	92,7	90,4
13[67]	Cicloocteno	TBHP[1]	V/Zeólita	Heterogêneo	-	Dimetilformamida/I[6]	80	24	94,6	91

[1]TBHP: Terc-butil-hidroperóxido; [2]MOR: Mordenite; [3]TMTACN: Trimetiltriazociclononano; [4]NTC: Nano tubo de carbono; [5]MTO/NrPP: Metiltrioxorênio/Fenilfosfonato de zircônio; [6]I:1-etil-3-metilimidazólio-bis- (trifluorometilsulfonil)-imida; [7]TA: Temperatura Ambiente.

Tabela 1: Sistemas epoxidativos catalíticos e suas principais características (Continuação).

Sistema	Substrato	Oxidante	Catalisador	Tipo de Catalisador	Co-Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
14[68]	Cicloocteno	H_2O_2 (30%)	$H_6P_2W_{18}O_{62}$	Heterogêneo	-	Acetonitrila		8	51	>99
15[69]	Limoneno	H_2O_2 (30%)	Nb_2O_5	Heterogêneo	-	Acetonitrila	TA[2]	4	48	63
16[70]	Limoneno	H_2O_2	Ti-MCM-41	Heterogêneo	-	Acetonitrila	70	7	52	59
17[71]	Limoneno	H_2O_2 (35%)	TPA/Al BHT	Homogêneo	-	Acetonitrila	70	7	85.8	56
18[72]	Limoneno	H_2O_2 (30%)	PW-Amberlite	Heterogêneo	-	Acetonitrila	33	3	16	
20[73]	Limoneno	H_2O_2 (30%)	PW-Amberliste	Heterogêneo		Acetonitrila				
21[74]	Propileno	O_2	Au/TS-1				300	2	11.5	74.5
22[75]	Oleato de metila	H_2O_2 (55%)	Nb_2O_5	Heterogêneo		Acetonitrila	80	5	65	28
23[76]	(E)-Estilbeno	TBHP[1]	$MnLCl.2H_2O(1.2\ H_2O)$	Homogêneo		Diclorometano /Acetonitrila	TA[2]	2	91	
24[77]	1-Octaeno							24	12	75
24	Cicloexano	H_2O_2	Mo-TiO_2	Homogêneo		Acetonitrila	TA[2]	24	15,4	78
24	Estireno							24	16,2	79
25[69]	Limoneno	H_2O_2 (50%)	Nb/SiO2	Homogêneo		Acetonitrila	TA[2]	4	62	68
26[78]	1-metil-cicloexeno							4	99	53
26	Limoneno							4	74	>98
26	Carveol	H_2O_2	Nb/SiO_2	Heterogêneo		Acetonitrila	TA[2]	4	80	57
26	α-Terpinol							4	83	48
26	Isopulegol							1	71	89
26	Carvotanacetol							4	61	57
27[79]	Cicloocteno	TBHP[1]	$MoO_2(acac)_2$	Homogêneo		Diclorometano	75	1	97	94,5
27	Indeno	TBHP[1]	$MoO_2(acac)_2$	Homogêneo		Diclorometano	75	3	21	83

[1]TBHP: Terc-butil-hidroperóxido; [2]TA: Temperatura Ambiente.

Como pode ser observado na Tabela 1, vários sistemas possuem grandes conversões com boa seletividade. No entanto, nenhum desses sistemas se enquadra no contexto de biofabricação, principalmente pelo uso de solventes com alta toxicidade como diclorometano, benzeno, tolueno, benzeno e dimetilformamida. O sistema que se destaca é o de epoxidação catalisada por alumina em acetato de etila (linha 1, Tabela 1), que possui conversão e seletividade próximos a 100% e não apresenta toxicidade.

É relatado na literatura que à alumina catalisa não apenas a epoxidação de olefinas, mas também a hidroperoxidação de alcanos em acetonitrila [57]. Foi demonstrado que sais simples e solúveis de Al^{3+} e Ga^{3+} podem catalisar eficientemente epoxidações de olefinas [80-82] e hidroperoxidação de alcanos [83] com peróxido de hidrogênio. Cálculos de Teoria do funcional de densidade (DFT) foram realizados usando o sistema modelo $[Al(H_2O)_6]^{3+}/H_2O_2/MeCN–H_2O$ [84] e sistemas análogos baseados em complexos metálicos que possuem uma ligação simples e estável com estado de oxidação diferente de zero, como Be, Zn e Cd [85]. Observou-se uma alta ativação do H_2O_2 por homólise, e a ocorrência do intermediário chave $[Al(H_2O)_4(OOH)(H_2O_2)]^{2+}$ devido à presença do coligante OOH facilmente oxidável. Nota-se que não ocorre mudança do estado de oxidação do metal, podendo ocorrer a geração de radicais $^{\bullet}OH$, que oxidam hidrocarbonetos. No entanto, a espécie Al-OOH também é capaz de epoxidar olefinas com o mesmo sistema catalítico [86].

A epoxidação de terpenos leva a obtenção de valiosas fragrâncias, aditivos alimentares e monômeros [87, 88]. O (R)-limoneno é o terpeno mais comum produzido por mais de 300 plantas, sendo extraído do óleo cítrico (30 000 ton/ano), o que o torna uma matéria-prima altamente abundante [89]. O (R)-limoneno possui um forte odor característico de laranja e é o componente principal dos óleos cítricos [90]. É utilizado em cosméticos, como fragrância em perfumes e como flavorizante para mascarar o sabor amargo de alcalóides, além de ser um precursor de suma importância em várias sínteses orgânicas [91]. O baixo custo dos epóxidos de limoneno os tornam atrativos como monômeros renováveis, sendo relatado seu uso na copolimerização com dióxido de carbono levando a um policarbonato biodegradável [72]. A epoxidação de limoneno na presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos leva a formação de formas isoméricas de mono e diepóxidos [56, 71, 92-107] e os diepóxidos levam a obtenção de polímeros especialmente valiosos. Peróxidos, como *terc*-butil hidroperóxido e especialmente o peróxido de hidrogênio, considerados “verdes”, são reagentes convenientes para a transformação do limoneno em epóxidos.

O Brasil se apresenta como o maior produtor mundial de laranja, sendo o estado de São Paulo responsável por cerca de 80% desta produção. A última avaliação divulgada pela

Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CitrusBR) para a safra 2015/2016 foi de um produção de mais 12 milhões de toneladas de laranja no Brasil [108]. O estado destina 80% de sua produção para o processamento de suco, sendo considerado o principal produtor e exportador. Outro aspecto importante é o impacto socioeconômico. Além do óleo de laranja ser extraído de fonte renovável, aumentando a sustentabilidade do processo, estima-se que o cultivo da laranja gere, aproximadamente, 52,2 mil empregos diretos e 185,7 mil empregos indiretos, totalizando 237,9 mil trabalhadores envolvidos em toda sua cadeia produtiva [109].

Do processamento da laranja, tem-se como resíduo a casca da laranja e o óleo da casca. O óleo da casca de laranja é obtido por extração mecânica, e contém compostos voláteis e não voláteis, em que o (*R*)-limoneno compõe cerca de 85-90% do total. O rendimento desta extração através da prensagem à frio varia entre 0,15% e 0,44% [110]. Estratégias que adotam o uso de enzimas neste tipo de extração têm sido desenvolvidas para elevar o rendimento da obtenção de (R)-limoneno. Uma estratégia visa a enfraquecer as células vegetais para facilitar sua ruptura, e consequentemente aumentar a quantidade de metabólitos na fase de extração com o uso de celulases [111, 112].

Bonon [113] demonstrou que uma técnica eficiente pra purificar o (R)-limoneno presente no óleo de laranja é a evaporação de passo curto (EPC) modificada. A evaporação de passo curto é descrita pela literatura especializada como a técnica mais segura para separação e purificação de substâncias químicas termosensíveis em matrizes de baixa e alta complexidade, sendo um processo não convencional [114-117].

A EPC é um tipo de destilação especial que ocorre sob vácuo, na qual o evaporador e o condensador se encontram a uma distância muito pequena, chamada de *livre percurso médio*, a qual as moléculas evaporadas percorrem em poucos segundos, tornando o tempo de residência no estado gasoso muito pequeno. A evaporação de passo curto pode acontecer em um vácuo médio, até ~ 1 mbar, ou em alto vácuo, até ~ 10 μbar. A evaporação de passo curto quando realizada em alto vácuo é mais conhecida como *destilação molecular* (DM). Devido ao curto tempo de residência, a evaporação de passo curto possui um grande potencial de aplicação nas indústrias de óleos vegetais, vitaminas, inseticidas, fármacos, cosméticos, fragrâncias, aromas e diversos insumos para a indústria alimentícia e indústria química em geral para a concentração de compostos com alto valor agregado [117-120].

A destilação molecular também é aplicada no reaproveitamento de resíduos de petróleos pelo seu fracionamento à vácuo. O destilado obtido possui características de um gasóleo ultra pesado que pode ser utilizado na fabricação de lubrificantes, e o resíduo empregado como cimento asfáltico de petróleo (CAP), de acordo com suas propriedades. O rendimento do refino

pode aumentar em até 30% dependendo da natureza do petróleo [121], o que torna a DM vantajosa frente ao refino convencional. Também já foi demonstrado com sucesso a aplicação da destilação molecular no processo de craqueamento catalítico de resíduos ultra pesados de petróleo, chamada de *Destilação Molecular Reativa* [122].

O fator primordial que diferencia a evaporação de passo curto e/ou a destilação molecular de uma destilação a vácuo, é que o processo não ocorre em regime de equilíbrio, ao contrário do que acontece na destilação convencional. O fracionamento do material de entrada na EPC é constante, ou seja, a composição das correntes de saída (destilado e resíduo) é sempre a mesma, para uma dada condição de operação estática. Por outro lado, em um processo de destilação, embora as condições permaneçam constantes, a composição do destilado não é constante. Isto é, na destilação comum de uma mistura, os componentes serão coletados separadamente de acordo com o ponto de ebulição, mesmo que as condições operacionais do destilador permaneçam constante. Dependendo da aplicação, o produto desejado pode ser o material na corrente de destilado ou resíduo. Devido à pressão utilizada, o sistema requer um *trap* de nitrogênio líquido para reter compostos extremamente voláteis e prevenir danos nas bombas do sistema de vácuo, como por exemplo, contaminação de óleo da bomba, que prejudica seu funcionamento e o desempenho da destilação molecular [120, 123]. Os equipamentos de EPC ou DM podem tanto operarem em batelada como em modo contínuo, característica extremamente atrativa para a sua utilização industrial.

Basicamente existem dois tipos de destilação molecular, a centrífuga e a de filme descendente.

Na destilação molecular centrífuga (Figura 7), a corrente de alimentação entra na câmara de vácuo diretamente no centro do evaporador rotativo. O evaporador rotativo consiste em um disco giratório aquecido com formato cônico. A formação e dispersão do filme na superfície do evaporador ocorre de acordo com a velocidade de rotação do mesmo, que é um parâmetro a ser estabelecido para cada material a ser trabalhado. A fração volatilizada no evaporador migra até o condensador, localizado à frente do evaporador. O condensador consiste de uma janela de vidro encamisada por onde circula um líquido refrigerante. O condensado escoa pela superfície do condensador até a entrada do coletor de destilado (condensado), assim como a fração líquida que escoa pela superfície do evaporador é coletada como resíduo.

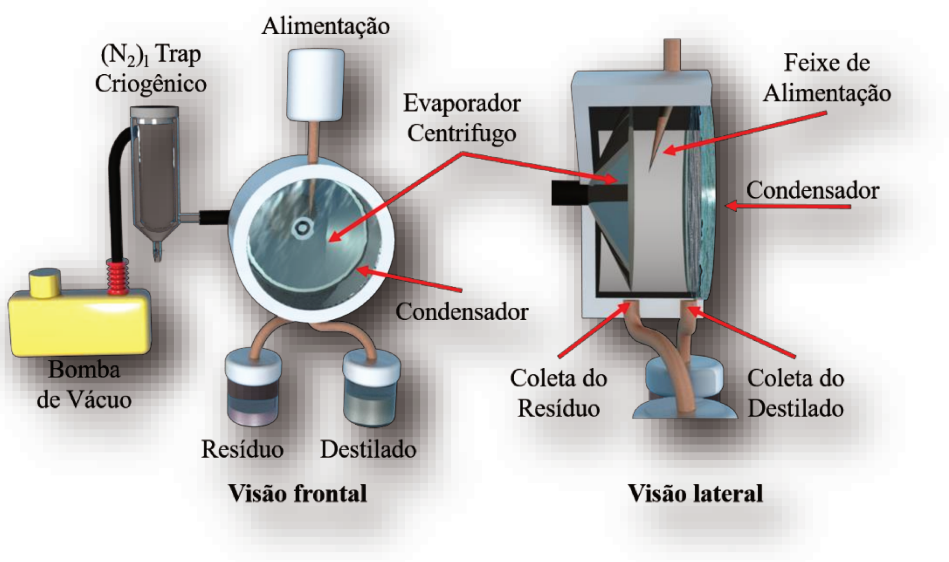


Figura 7: Esquema simplificado de um sistema de destilação molecular centrífugo.

Na destilação molecular de filme descendente (Figura 8), a alimentação é realizada pelo topo do equipamento, atingindo a superfície aquecida do evaporador, que escoa como um filme pelas paredes do mesmo, em virtude da força gravitacional. Os compostos volatilizados no evaporador migram até o condensador, localizado no centro do corpo do evaporador, se liquefaz, e escoa pelo condensador até o vaso coletor de condensado, onde é retirado do sistema como corrente de destilado. O material menos volátil, após percorrer a superfície do evaporador, é retirado do sistema como corrente de resíduo.

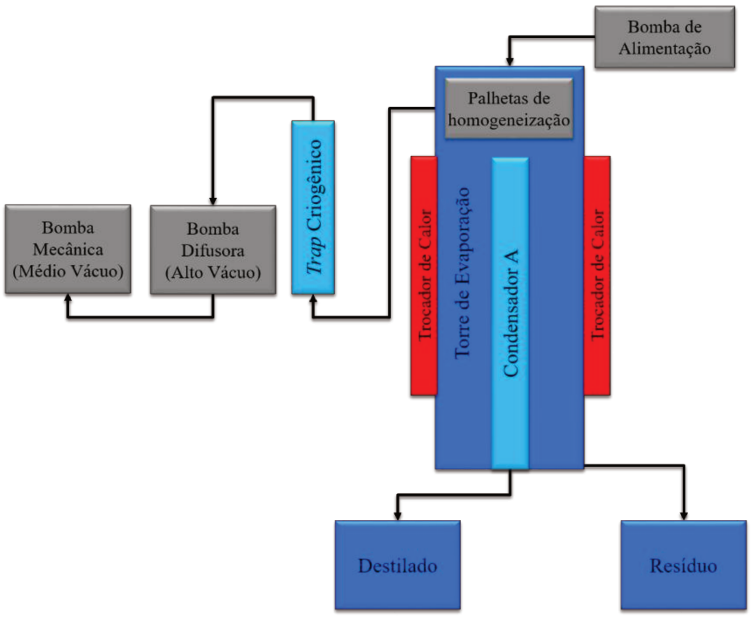


Figura 8: Esquema de um evaporador de passo curto.

Similar ao sistema de filme descendente, a evaporação de filme agitado consiste em uma série de palhetas rotativas localizadas entre a parede do evaporador e o condensador interno.

Sua extensão vai desde a saída de alimentação do sistema à parte inferior do evaporador. A função destas palhetas é formar um filme fino e homogêneo em toda a extensão do evaporador, aumentando a eficiência do processo e sua reprodutibilidade.

O equipamento utilizado neste trabalho é uma modificação do sistema tradicional de EPC, no qual ao invés de duas, são obtidas três correntes, pois além do condensador interno foi adicionado um condensador externo, como ilustrado na Figura 9. A modificação é devido à presença de substâncias com baixa massa molar, já que esses compostos são volatizados logo na entrada do sistema devido à baixa pressão do processo. Esta fração é carregada para um segundo condensador, no qual é coletada como corrente de topo, ampliando as possibilidades de obtenção de frações de interesse, ao passo que previne a sobrecarga do compartimento do *trap*, prevenindo a manutenção e deterioração do sistema de vácuo [124].

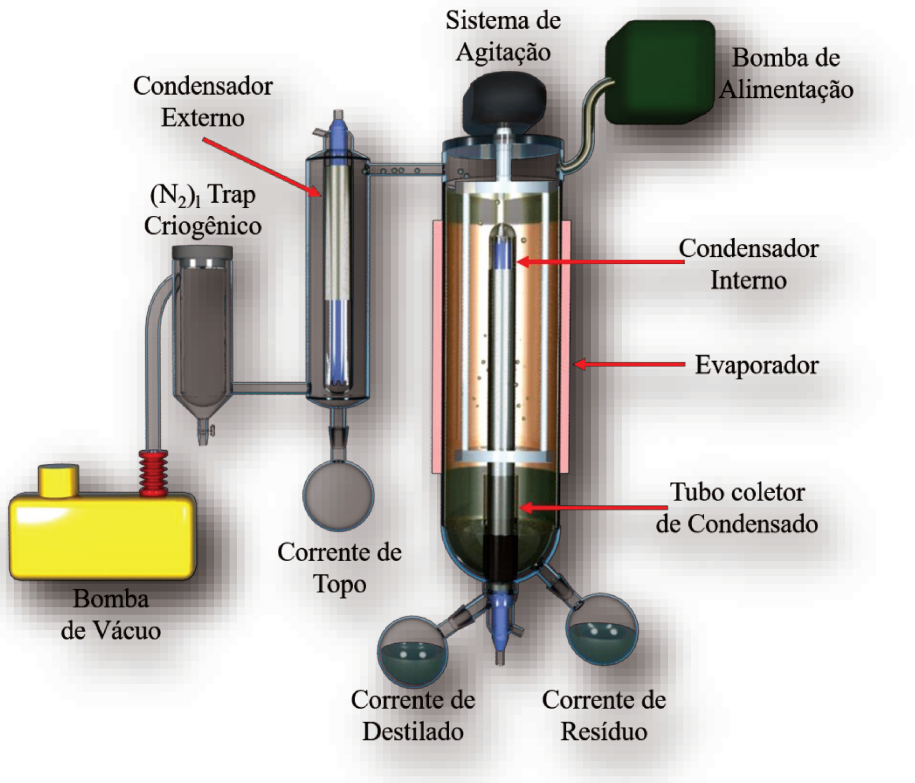


Figura 9: Esquema do processo de evaporação de caminho curto de filme agitado modificado.

Levando em consideração a produção de laranja prevista para a última safra (2015-2016) segundo o Fundo de Defesa da Citricultura [125], e a fração destinada para a produção de suco industrializado, estima-se que mais de 31 mil toneladas de (*R*)-limoneno poderiam ser recuperadas por evaporação de passo curto (Tabela 2). Esta quantidade tem potencial para alimentar uma linha de biofabricação.

Tabela 2: Produções de laranja da safra 2015-2016.

	Valores em toneladas
Total de laranja	12.266.520
Total de laranja destinada para indústria	10.303.876
Produção de óleo de laranja	45.337
Total de (*R*)-Limoneno presente no óleo	40.803
Total de (R)-Limoneno recuperável	31.418,58

O processo de epoxidação estudado e patenteado por Bonon e colaboradores [113, 126] mostrou-se eficiente na epoxidação seletiva do (R)-limoneno obtido por evaporação de passo curto, gerando diepóxidos com qualidade para serem aplicados como biomonômeros.

Os grupos epóxidos podem reagir com aminas, fenóis, mercaptanas, isocianatos ou ácidos carboxílicos. As aminas são as mais comumente usadas como agente de cura para epóxidos. A reação de aminas com epóxidos é característica de uma polimerização por etapas. Os grupos epóxidos reagem com os hidrogênios de aminas primárias e secundárias (R-R'-NH ou R-NH_2), como mostra a Figura 10.

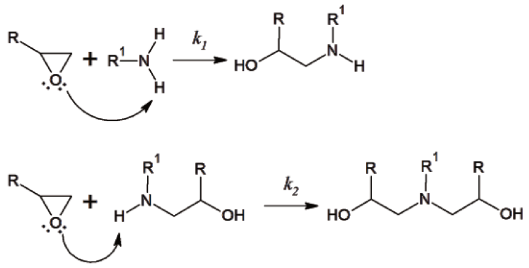


Figura 10: Etapa de iniciação e propagação de polimerização do grupo oxirano com amina.

Normalmente quando a concentração dos grupos epóxidos é igual ou inferior a concentração dos grupos amínicos, não ocorrem reações laterais. A reação de aminas com epóxidos são, entretanto, suscetíveis à formação de modelos de redes. A reatividade das aminas aumenta com o seu caráter nucleofílico: alifático > cicloalifático > aromático. Aminas alifáticas são usadas para sistemas com curas a baixas temperaturas, e as diaminas aromáticas para materiais compósitos. Os grupos hidroxilas catalisam a reação por meio da formação de um complexo trimolecular, o qual facilita o ataque nucleofílico o grupo amínico. Como alcoóis secundários são comumente formados, as reações epóxi-amina são autocatalisadas [11, 127].

Quando há excesso de grupos epóxi e/ou quando os grupos amínicos secundários possuem baixa reatividade, pode ocorrer uma reação lateral entre do grupo epóxi com a hidroxila (Figura 11). A reação epóxi-hidroxila modifica a razão estequiométrica inicial baseada nos grupos epóxi/amina.

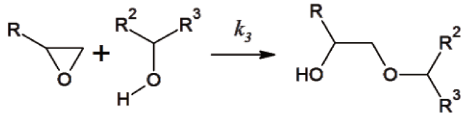


Figura 11: Reação lateral (eterificação) do grupo epóxi com hidroxila.

Na reação não catalisada de grupos epóxi com ácidos carboxílicos podem ocorrer quatro reações. A reação principal de formação de um grupo éster é por abertura do anel oxirano levando a formação de dois produtos isoméricos (eq. 1, Figura 12). Se houver temperaturas altas o suficiente, o ácido livre na mistura pode esterificar com as hidroxilas existentes na cadeia original, ou com as formadas pela abertura do anel oxirano (eq. 2, Figura 12) liberando água. Uma terceira reação possível é a eterificação das hidroxilas com grupos epóxi (eq. 3, Figura 12). A formação de éter só irá acontecer quando houver excesso do grupo oxirano. Em um sistema aberto, tal como de filme, a hidrólise do anel oxirano (eq. 4, Figura 12) tem baixa probabilidade de ocorrer. Em condições de catálise básica, há um aumento da taxa de reação de adição ao grupo epóxi, fazendo com que a reação de esterificação seja suprimida, sendo a formação de éter é mais comum em catálise ácida [128].

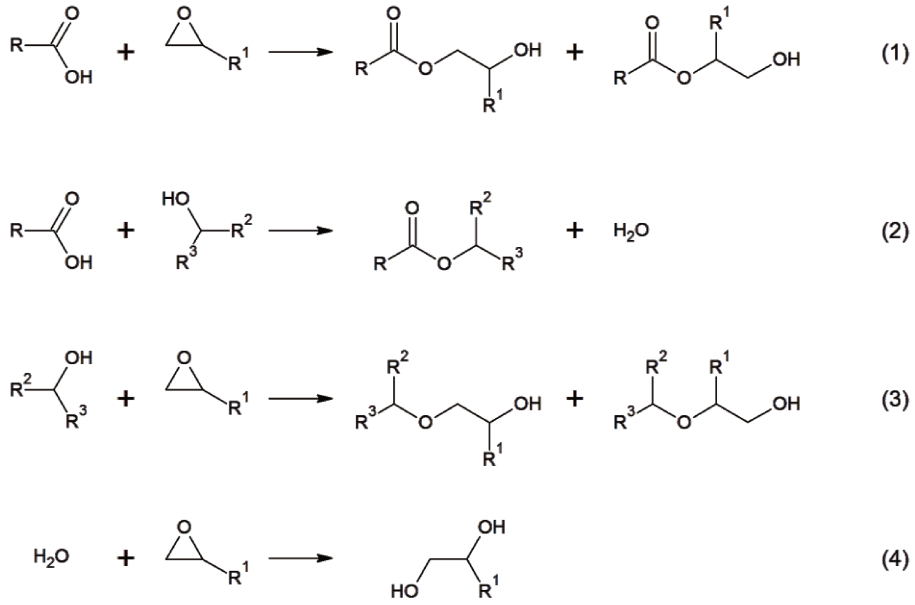


Figura 12: Reações envolvidas na polimerização de epóxido com ácido carboxílico.

Os grupos epóxidos podem reagir com espécies nucleofílicas e eletrofílicas. Assim, ácidos e bases de Lewis são capazes de iniciar uma polimerização em cadeia de um monômero epoxídico [127]. Comumente são usados como iniciadores, aminas terciárias, imidazóis ou sais de amônio para polimerização em cadeia aniônica, complexos de boro trifluorado, e sais de complexos aromáticos de ácidos de Lewis, tais como diaril-iodeto, triaril-sulfetos, ou diazoarenos para polimerização catiônica. A propagação ocorre por meio de um alcóxido

(polimerização aniônica - Figura 13A) ou um íon ozônico (polimerização catiônica - Figura 13B).

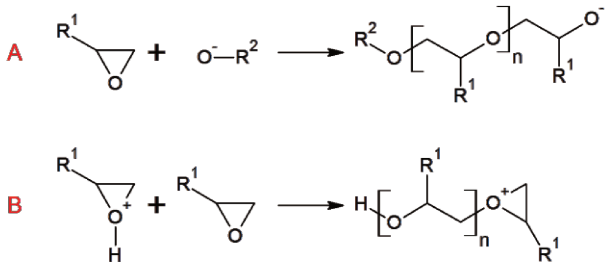


Figura 13: Mecanismos de polimerização aniônica (A) e catiônica (B).

Transferências de cadeias e etapas de terminações complexas impedem a propagação das cadeias levando a valores relativamente baixos no grau de polimerização, com valores tipicamente inferiores à 10. A polimerização de epóxidos com dois ou mais grupos oxiranos leva a formação de ligações cruzadas. Ainda é relatado na literatura a cura de resinas epóxi com o uso de corrente elétrica em polimerização catiônica [129].

2.1. Conclusões parciais

Foram apresentados neste capítulo a revisão bibliográfica e os principais conceitos dos assuntos pertinentes desta pesquisa.

Este projeto também contempla a otimização do sistema de obtenção de (R)-limoneno, a partir do óleo de laranja por evaporação de passo curto modificado, a utilização deste para obtenção de diepóxidos de limoneno, que possam ser utilizados como comonômeros na polimerização com ácido cítrico para obtenção de um biopolímero com aplicações médicas. Logo, este processo permite a criação de toda uma cadeia produtiva, direcionando a aplicação dos diepóxidos produzidos para a produção de biopolímeros principalmente para utilização na área médica e outras aplicações que requeiram materiais isento de contaminantes tóxicos.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Procedimentos Experimentais Referentes a Avaliação das Resinas Comerciais.

3.1.1. Materiais

Três materiais diferentes foram cedidos por uma empresa de Boston, MA, EUA, para que os testes fossem realizados. As amostras foram fornecidas em discos com 10,16 cm de diâmetro por 2,54 cm de altura. Não foram fornecidas informações detalhadas em relação à composição outros materiais, além de que os materiais são constituídos por componentes poliméricos com diferentes quantidades de teor de fibra de vidro. As amostras foram denominadas materiais A, B e C.

Os seguintes materiais foram utilizados como recebidos dos respectivos fornecedores: 1,4-dioxano-*d8* 99% (Cambridge Isotope Laboratories (CIL)), acetona-*d6* 99.9% (CIL), acetonitrila-*d3* 99.9% (CIL), benzeno-*d6* 99.9% (CIL), clorofórmio-*d1* 99.9% (CIL), óxido de deutério (D_2O) 99.9% (CIL), dimetilsulfóxido (DMSO)-*d6* 99.9% (CIL), etanol-*d6* 99.5% (CIL), metanol-*d4* 99% (CIL), metanol 99.8% (Sigma), tetrahidrofurano (THF)-*d8* (CIL), tolueno-*d8* 99.94% (CIL).

O tampão de adsorção utilizado os ensaios de lixiviação, contém os mesmos íons presentes na saliva humana (com exceção as enzimas), foi fornecida pelo Laboratório de Ciência Básica e Biologia Craniofacial da Escola de Odontologia da Universidade de Nova York e foi preparada de acordo o com os protocolos estabelecidos por Duarte *et al.* [130, 131].

3.1.2. Corte das amostras

As amostras foram cortadas utilizando uma serra de bancada MICRO-Bandsaw MBS/E com um lamina fina de dentes #85 em blocos de aproximadamente 5x5x5 mm.

3.1.3. Moagem Criogênica

As amostras sólidas foram moídas em um pó fino utilizando um Cryomill MM 400 (Retsch, Germany). As amostras resfriadas com nitrogênio líquido por 5 minutos no compartimento de moagem. O tempo de moagem foi de 3 minutos a 30 Hz. Durante todo tempo de moagem a amostra foi mantida refrigerada com nitrogênio líquido.

3.1.4. Experimentos de solubilidade

10 mg de cada amostra foram colocadas em 2 mL de solvente (acetona, acetonitrila, benzeno, clorofórmio, óxido de deutério, DMSO, dioxano, etanol, metanol, THF e tolueno) e aquecida a 60° C por 1 h. A mistura foi colocada em banho de ultrassom por 30 min. Todas as amostras foram filtradas em filtro de 0,45 µm. Os filtrados foram analisados em um espectro de RMN^{1}H.

3.1.5. Análises Termogravimétricas (TGA)

As amostras foram analisadas unitizando um TGA Perkin Elmer, Pyris 1. A rampa de aquecimento de 30° C a 800° C a 10° C/min, em fluxo de 50 mL/min de N_2. O tempo total de corrida por amostra foi de 78 minutos. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

3.1.6. Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas unitizando um DSC modelo: DSC1 da METTLER TOLEDO.

Método utilizado para as amostras de resina bisfenol: Rampa de temperatura: de 25 a 250 °C, a 10 °C/min; 250 °C por 3 min; 250 a 25 °C a -10 °C/min; 25 °C por 3 min; 25 a 250, a 10 °C/min, em fluxo de 50 mL/min de N_2.

3.1.7. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas do LRAC da FEQ/Unicamp. Para o recobrimento metálico com ouro das amostras utilizou-se um sistema Sputter Coater POLARON (Marca: VG Microtech - Uckfield, Inglaterra; Modelo: SC7620). As análises procederam-se no microscópio Leica-Zeiss LEO 440i. Tipicamente, as análises foram obtidas com ampliações de 500 e 1.000 vezes, sendo utilizada para a obtenção das micrografias utilizou-se uma aceleração de 15 kV e corrente de 50 pA.

3.1.8. Análise de Distribuição de Tamanho de Partícula

Foram utilizadas duas técnicas diferentes para a análise de distribuição de tamanho de partículas: difração de luz estática e imagem dinâmica digital. A técnica de difração de laser foi realizada em um instrumento da HORIBA LA-950. As análises foram realizadas em triplicada de leitura e de amostragem (totalizando 9 análises para cada amostra), o meio de dispersão utilizado foi o etanol sem o uso de ultrassom e de surfactante. A leitura foi realizada com transmitância entre 90% e 98%. O índice de refração complexo, composto pela parte real e imaginária (1,54 - 0,10 i para a amostra e 1,361 para o etanol) foi utilizado para a deconvolução dos padrões de difração e processamentos de dados, baseado na teoria completa de Mie (software HORIBA- LA-950). O FlowCAM VS.I ("Fluid Imaging Technologies") foi utilizado para as análises por imagem dinâmica. Etanol foi utilizado como meio dispersante, com o uso de lentes de amplificações de 10X e 20X e cela de fluxo de 300 µm. As imagens obtidas pelo método de imagem foram introduzidas nas distribuições obtidas por difração de laser.

3.1.9. Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas usando um espectrômetro FTIR (Thermo Scientific model Nicolet 6700) no modo de Refletâncias Total Atenuada (ATR), com varredura de 600 a 4000 cm^{-1} a $4cm^{-1}$/s. O espectro final foi obtido pela média de 128 leituras.

3.1.10. Análises de Espectroscopia Raman

As amostras foram analisadas utilizando-se um espectrômetro Raman (Horiba Scientific modelo XploRA™ PLUS) com varredura de 200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}, utilizando um laser com comprimento de onda de 532 nm. O espectro final foi obtido pela média de 128 leituras.

3.1.11. Análise de Fluorescência de Raios X

O conteúdo inorgânico foi caracterizado por um espectrômetro de fluorescência de Raios X de energia dispersiva (EDXRP) Brunker S2 Ranger, equipado com um tudo de raios X de ródio com 50 W de potência, detector SDD X-Flash®. Todas as amostras foram analisadas em meio de hélio.

3.1.12. Análises de Área Superficial Brunauer–Emmett–Teller (BET)

A caracterização por adsorção foi realizada utilizando um Quantachrome Autosorb (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL USA) usando N_2 como adsorvente a temperatura de ~ 77 K (refrigerado com N_2 líquido). Previamente a realização das análises as amostras tratadas a 150° C por 3 h. Os cálculos da área superficial foram realizados utilizando o método multiponto Brunauer–Emmett–Teller (BET), que utiliza a isoterma de adsorção de nitrogênio pelo assumindo que a área da molécula de nitrogênio é de 16,2 $Å^2$, bem como usando os dados de adsorção das pressões parciais mudam em uma taxa de $0,05<P/P_0<0,35$. As determinações da área superficial do pó constituinte de aproximadamente 375 mg de partículas secas e desgaseificadas, enquanto os blocos foram considerados tendo um volume de ~270 mm^3.

3.1.13. Determinação de Ti e P por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Para a determinação elementar de traços, a amostra foi precisamente pesada de 180 a 250 mg em um frasco digestor. Para os níveis de determinação percentual, uma quantidade de amostra foi pesada tal que a o preparado final contenha entre 10 e 50 ppm do elemento de

interesse: Ti e P. Em um frasco digestor adicional, foi preparado um ensaio em branco. Um ácido de digestão (ácido nítrico, perclórico e sulfúrico) foi adicionado em cada frasco, que foram submetidos ao aquecimento em um raque digestor até a dissolução completa da amostra.

As leituras foram realizadas em ICP Perkin Elmer ICP Optima 7399DV calibrado com uso de soluções padrões. A quantificação para cada elemento foi calculada da seguinte forma:

$$(E)ppm = \frac{resposta\ (E) \times fator\ de\ diluição \times Std_E ppm}{resposta(Std_E) \times pedo\ da\ amostra\ (g)}$$

Onde *(E) ppm* = ppm do elemento individual na amostra; *Resposta (E)* = emissão óptica individual do elemento na amostra; *fator de diluição* = 5,0 mL mais o volume de ácido de digestão adicionado a cada amostra; Std_E *ppm* = ppm do individual adicionado no preparo da amostra; *Resposta* (Std_E) = emissão óptica individual do elemento do reagente da solução adicionado no preparo da amostra; *Peso da Amostra (g)* = peso da amostra, em gramas utilizado no preparo da digestão.

3.1.14. Determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Para a determinação de CHN, foram pesados aproximadamente 1,5 mg de amostra em uma cápsula usando um Cahn Electrobalance. A cápsula foi selada, e repesada para a determinação do peso final. As amostras foram posicionadas no carrossel de amostragem do analisador Perkin-Elmer Modelo 2400 CHN. As análises foram realizadas em meio de oxigênio de alta pureza oxigênio (99,9%) como gás comburente, a 950° C. O instrumento foi calibrado utilizando-se o Padrão NIST de acetamida 141d.

3.1.15. Experimentos de lixiviação de bisfenol A e dicianodiamida

As extrações foram realizadas com 1 g da amostra em pó em 40mL de solvente (metanol, água ou tampão de adsorção). As misturas foram deixadas sub agitação magnética por 2 ou 15 dias em metanol (a 37 °C), 14 dias em água (a 37 °C) ou 28 ou 56 dias em tampão de adsorção (a 60 °C). Os extratos foram concentrados em rota-evaporador e diluídos em 2 mL de DMSO deuterado para análises de RMN^{1}H. Para determinar a quantidade lixiviada de BPA presente nas amostras, os experimentos realizados em metanol para a determinação de BPA total foram adaptadas do método desenvolvido por Perrin, *et al.* em 2006 [132].

3.1.16. Determinação de BPA por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN ^1H)

Os espectros de RMN^{1}H das amostras concentradas foram adquiridos a 25° C em um espectrômetro Bruker AV600 operando a 600 MHz, usando dimetil-sulfóxido deuterado (DMSO-*d6*) como solvente e naftaleno como padrão interno. A determinação de bisfenol A lixiviada foi calculada com a seguinte fórmula:

$$\%BPA = \left(\frac{M_N}{M_S}\frac{I_a}{I_c}\right) \times 178$$

Onde: M_N é a massa de naftaleno adicionado ao extrato concentrado; M_S é a massa de amostra; I_c é a integral dos prótons do naftaleno (δ = 7,91 ppm); I_a é a integral dos prótons do bisfenol A (δ = 6,98 ppm); e 178 é a razão da massa molecular e do BPA e do naftaleno multiplicado por 100. Os resultados foram expressos em termos de porcentagens (%), partes por milhão (ppm) e porcentual orgânico (%Org), na qual a quantidade de BPA lixiviada está relacionada com a fração orgânica da amostra obtida por TGA.

3.1.17. Lixiviação de Dicianodiamida por RMN ^1H

Os espectros de RMN^{1}H das amostras concentradas foram adquiridos em um Bruker AV600 a 600 MHz e a 25° C, usando DMSO-*d6* como solvente e naftaleno como padrão interno. A concentração da dicianodiamida foi calculada da seguinte forma:

$$\%DCA = \left(\frac{M_N}{M_S}\frac{I_a}{I_c}\right) \times 65.6$$

Onde: M_N é a massa de naftaleno; M_S é a massa de amostra; I_c é a integra dos prótons do naftaleno (δ = 7,91 ppm); I_a é a integral da dicianodiamida (δ = 6,52 ppm); e 65,6 é (peso molecular da dicianodiamida / peso molecular do naftaleno) x 100. Os resultados foram expressos em termos de porcentagens mássica (%), partes por milhão (mg/kg, ppm) e porcentagem orgânica (%Org), cuja quantidade de DCA lixiviada é relacionada com a fração orgânica da amostra obtida por TGA.

3.2. Procedimentos Experimentais Referentes aos Processos de Obtenção e Epoxidação do (R)-limoneno

3.2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados na purificação e epoxidação do limoneno e polimerização dos diepóxidos de limoneno estão listados na Tabela 3. Os reagentes furam utilizados como recebidos.

Tabela 3: Lista dos reagentes (origem e pureza) utilizados neste trabalho.

Substância	Fornecedor	Pureza
(*cis* & *trans*)-Epóxidos de limoneno	Sigma-Aldrich	98%
(*cis*)-Epóxidos de limoneno	Sigma-Aldrich	97%
(*R*)-Limoneno	Sigma-Aldrich	98%
Acetato de etila (para reações em bancada)	Sigma-Aldrich	99%
Acetato de etila (para reações na planta piloto)	Synth	98%
Acetonitrila	Vetec	99%
Ácido acético	Sigma-Aldrich	99,7%
Ácido adípico	Sigma-Aldrich	99,5%
Ácido cítrico	Sigma-Aldrich	99,5%
Ácido oxálico	Sigma-Aldrich	98%
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich	>95%
Butoxi-butano	Aldrich	99,7%
Decanal	Sigma-Aldrich	98%
Diclorometano	Sigma-Aldrich	99,5%
Diepóxido de limoneno	Sigma-Aldrich	97%
Dióxido de manganês (MnO_2)	Sigma-Aldrich	99%
Hexanal	Sigma-Aldrich	98%
Hexano	Sigma-Aldrich	>95%
Limoneno-1,2-diol	Sigma-Aldrich	97%
Linalol	Sigma-Aldrich	97%
Metiltrioxorênio	Sigma-Aldrich	95%
Nitrometano	Acros Organic	96%
Peróxido de hidrogênio (aquoso)	Peróxido do Brasil	70%
Valenceno	Sigma-Aldrich	65%
Vanilina	Sigma-Aldrich	99%
γ-Alumina [A6139 (Type CG-20)]	Sigma-Aldrich	99%

3.2.2. Obtenção do (R)-Limoneno por Evaporação de Passo Curto

O óleo usado neste trabalho é um co-produto obtido pela prensagem a frio durante a produção de suco de laranja industrializado de laranjas da espécie Brasileira *Citrus auratium*

dulcis. O óleo foi fornecido pela FERQUIMA Indústria e Comércio Ltda. (Vargem Grande Paulista - SP).

Foi utilizado um evaporador de passo curto comercial Pope Scientific Inc. (Saukville, WI, USA), modelo Pope 2 Wiped Film Still, com área de superfície do evaporador é 0,033 m^2. A distância entre o evaporador e o condensador interno é 17 milímetros. Ao sistema comercial foi feita uma modificação adicionando-se um condensador externo, entre a saída do topo da coluna e o sistema de trap, como mostrado na Figura 9.

3.2.1. Análise dos Voláteis de Óleo de Laranja e Amostras do Evaporador de Passo Curto por Cromatografia Gasosa (GC)

Todas as amostras produzidas no planejamento experimental para a purificação do (R)-limoneno pelo evaporador de passo curto foram analisadas por GC, utilizando-se um cromatógrafo Agilent–6850, equipado com uma coluna de cianopropilfenil-50%-dimetilpolisiloxano (BP-225 – SGE - 25 m x 320 μm x 0,25 μm), acopladas a detector de ionização de chamas. A quantificação de (R)-limoneno, *cis* e *trans* epóxido interno de (R)-limoneno, linalol, decanal e valenceno foram realizadas através de curvas de calibração, obtidas por soluções de padrões comerciais, com padronização interna, utilizando butoxi-butano como padrão interno para o (R)-limoneno e hexanal para os demais compostos. A identificação dos picos se deu por comparação dos tempos de retenção com amostras autênticas. O Anexo II, descreve as condições analíticas e as respectivas curvas de calibrações utilizadas.

3.2.2. Reações de Epoxidação

As reações foram realizadas em um reator termostatizado a 80° C. Ao reator foi adicionado o (R)-limoneno (obtido por EPC), butoxi-butano (padrão interno para análises de cromatografia gasosa), peróxido de hidrogênio 70%$_{(aq)}$ e 5 mL de acetato de etila como solvente. Posteriormente adicionou-se o catalisador (Al_2O_3) (previamente calcinado por 15 horas a 450° C) dando-se início a reação. Foram coletadas alíquotas em intervalos de tempos regulares para posterior análise cromatográfica. As alíquotas foram diluídas em 1 mL de solvente (o mesmo utilizado no meio reacional), adicionando-se MnO_2 para decompor o H_2O_2 e interromper a reação.

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow[MnO_2]{} H_2O + O_2$$

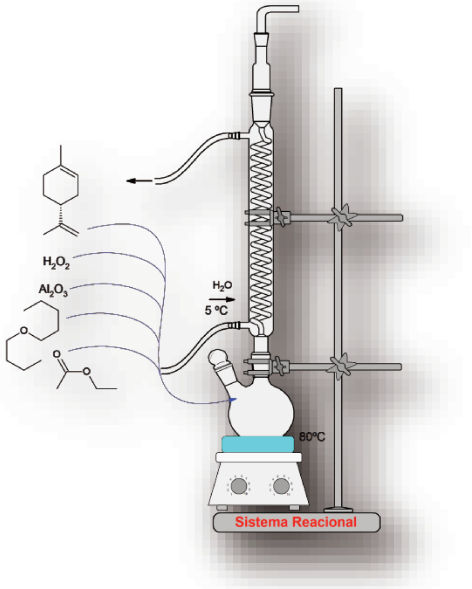


Figura 14**:** Reator termostatizado para as reações de epoxidação.

3.2.3. Análise dos Produtos de Epoxidação

Todas as misturas reacionais foram analisadas por cromatografia gasosa (GC), utilizando-se um cromatógrafo Agilent 6850, equipado com uma coluna de poli-(cianopropilfenil-50%)-dimetilsiloxano (25 m x 320 µm x 0,25 µm), acopladas a detector de ionização de chamas. 10 µL da amostra foram solubilizados em 1,5 mL de acetato de etila e filtrados em membranas descartáveis de PTFE de 0,45 µm em um vial de 2,0 mL. A quantificação dos produtos foi realizada construindo-se uma curva de calibração para cada um dos produtos, utilizando-se padrões de concentrações conhecidas, e butoxi-butano como padrão interno. Para a identificação dos produtos foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado com um espectrômetro de massas Agilent 7890/MS, equipado com uma coluna capilar de polietilenoglicol (30 m x 250 µm x 0,25 µm).

O ANEXO III – Cinéticas, descreve os cálculos envolvidos na obtenção dos resultados e apresenta a cinética completa e todo o acompanhamento reacional efetuado para todas as reações realizadas neste trabalho.

3.2.1. Purificação do Diepóxido de limoneno em Coluna de Cromatografia Aberta

O diepóxido de limoneno sintetizado foi diluído em uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) e foi eluído em uma coluna de vidro foi empacotada sílica. As frações foram coletadas em tubos de ensaio e sua composição checada em placas de TLC de sílica, com fase móvel de mesma composição da cromatografia em coluna. Os eluidos contendo somente diepóxido de limoneno foram transferidos para um balão e rota-evaporado até a completa remoção dos solventes. A composição do concentrado foi realizada por RMN, FTIR, Raman e GC.

3.2.2. Análises Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas unitizando um DSC modelo: DSC1 da METTLER TOLEDO.

Método utilizado para uma amostra de diepóxido de limoneno: Rampa de temperatura: de -140° a 350° C, a 10° C/min, em fluxo de 50 mL/min de N_2.

Método utilizado para as amostras de resina de diepóxido de limoneno: Rampa de temperatura: de 25° a 100° C, a 10° C/min; 100° C por 2 min; 100° a -100° C a -10° C/min; -100° C por 2 min; -100° a 120° C, a 10° C/min, em fluxo de 50 mL/min de N_2.

3.2.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho FTIR–MID

As amostras foram analisadas usando um espectrômetro FTIR (Thermo Scientific model Nicolet 6700) no modo de Refletâncias Total Atenuada (ATR), com varredura de 600 a 4000 cm^{-1} a $4cm^{-1}$/s. O espectro final foi obtido pela média de 128 leituras.

3.2.4. Análises de Espectroscopia Raman

As amostras foram analisadas utilizando-se um espectrômetro Raman (Horiba Scientific model XploRA™ ONE) com varredura de 200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}. O espectro final foi obtido pela média de 128 leituras, utilizando um laser de 638 nm.

3.2.1. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons, Carbono 13 e HSQC (RMN ^{1}H/ RMN ^{13}C/ RMN $^{1}H^{/13}C$)

Os espectros de RMN^{1}H das amostras dissolvidas em solvente deuterado [acetona-*d6* 99.9% (CIL), clorofórmio-*d1* 99.9% (CIL), dimetilsulfóxido (DMSO)-*d6* 99.9% (CIL)] e foram adquiridos a 25° C em um espectrômetro Bruker AV600 (adquirido atrás do suporte da National Institute of Health, USA, Nº OD016343) operando em 600 MHz.

3.2.1. Análises de Espectrometria de Massas por Ionização/Dessorção a Laser Assistida por Matriz (MALDI-TOF)

As amostras foram preparadas utilizando a matriz universal e analisadas utilizas em um espectrômetro de massa Maldi-TOF/TOF UltrafleXtreme (adquirido atrás do suporte da National Institute of Health, USA, Nº CHE-0958457) da Bruker.

CAPÍTULO IV

4. AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE BISFENOL A E DICIANODIAMIDA DE RESINAS EPOXÍDICAS COMERCIAIS PARA USO EM APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

O estudo apresentado neste capitulo se refere ao um trabalho realizado durante o período de doutorado sanduíche nas instalações do Laboratório de Biomateriais e Biomimetismo (*Biomaterials&Biomimetics*) na Faculdade de Odontologia da University of New York, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo G. Coelho; e no Instituto de Design Molecular (*Molecular Design Institute*) no Departamento de Química supervisionado pelo Prof. Dr. Marcus Weck. Ambos pertencentes a Universidade de Nova Iorque (*NYU – New York University*).

Considerando que o uso de próteses com compósitos reforçados por fibras, colocando-os em contato com tecido vivo, pode apresentar riscos devido a sua composição química, este estudo tem por objetivo caracterizar três diferentes materiais epoxídicos com compósito reforçado de fibras (CRF), para o uso em aplicações biomédicas em relação ao conteúdo de bisfenol A e sua taxa de lixiviação, juntamente com dicianodiamida.

Os três materiais distintos (todos rotulados como Trinia™) foram recebidos do fornecedor (Bicon LLC, Boston, MA). Nenhuma informação detalhada foi previamente fornecida em relação à composição do material, com exceção do fato de que dois dos materiais apresentavam a mesma constituição polimérica e com diferentes quantidades de fibra de vidro (material A e B), ao passo que o terceiro material (material C) apresentava uma estrutura polimérica e uma quantidade de fibra de vidro diferente dos materiais A e B. Todos os materiais foram fornecidos em discos de 10,16 cm de diâmetro por 2,54 cm de altura.

4.1. Caracterização Físico-Química dos Materiais A, B e C.

Os espectros de RMN^{1}H mostraram que os materiais A, B e C são insolúveis em todos os solventes testados (acetona, acetonitrila, benzeno, clorofórmio, óxido de deutério, dimetilsulfóxido (DMSO), dioxano, etanol, metanol, tetraidrofurano (THF) e tolueno), como esperado para um material com ligações com alta densidade de ligações cruzadas. As caracterizações elementares para carbono, hidrogênio, nitrogênio e fósforo são mostradas na Tabela 4.

A primeira caraterização elementar para os materiais foi realizada através dos termogramas obtidos das análises termogravimétricas (TGA) (Figura 15). Estas análises foram usadas para avaliar a estabilidade, decomposição e obtenção das frações orgânica e inorgânica (Tabela 5).

As amostras analisadas apresentaram uma alta estabilidade térmica, com temperatura inicial de decomposição a 400° C. A fração orgânica foi calculada considerando a porcentagem de material decomposta a 500° C, onde se pode observar um platô. A derivada do termograma (DTG) mostra somente um evento de perda de massa, sendo este a degradação do material. Essas análises termogravimétricas permitem concluir que os materiais A, B e C são extremamente estáveis na faixa de temperatura de aplicação pretendida, uma vez que em aplicações odontológicas o material permanece a temperatura corpórea (35° a 40° C) durante toda sua vida útil. Razões de fração inorgânica/orgânica diferentes foram encontrados para todas as amostras. O conteúdo de matéria orgânica observado nas amostras está de acordo com o conteúdo as análises elementares.

Tabela 4: Análises elementares das amostras A, B e C.

Amostra	C	H	N	Ti	P
A	33,01	3,06	0,71	0,04	0,01
B	30,11	2,56	0,7	0,03	0,036
C	26,43	2,54	1,09	0,06	0,13

Tabela 5: Análises de TGA, fração orgânica e inorgânica.

Amostra	Inorgânico (%)	Orgânico (%)	SD
A	64	36	3,0
B	65	35	3,5
C	70	30	1,5

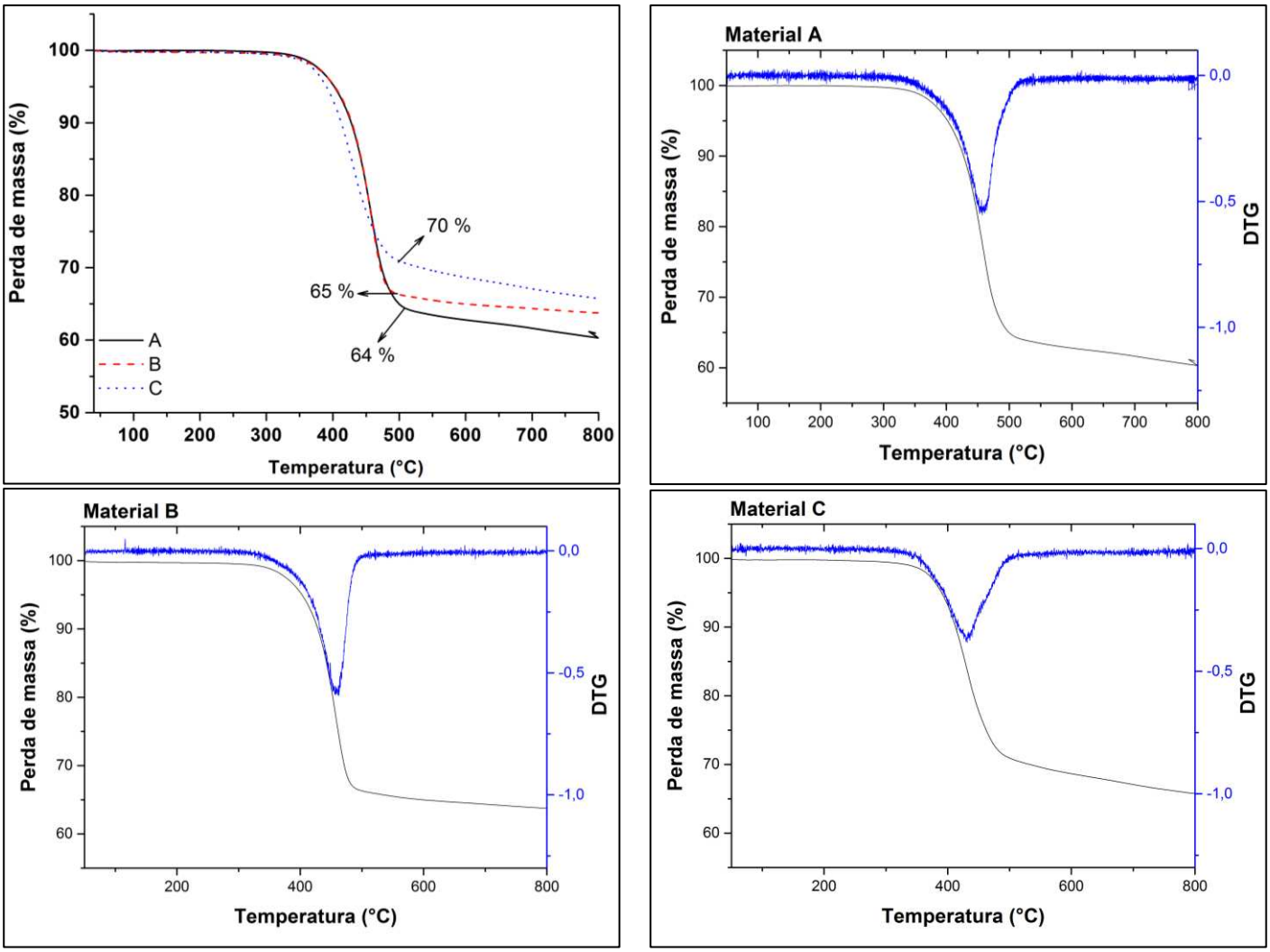


Figura 15: Termogramas das amostras A, B e C,(média das triplicatas).

Para uma melhor caracterização do comportamento térmico dos materiais; também foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Figura 2). Foram realizadas duas etapas de aquecimento. No primeiro aquecimento, as amostras foram aquecidas até 250° C, numa tentativa de fornecer energia ao sistema, de modo que os compostos que não reagiram, reajam ou sejam são eliminados, ou seja, eliminar o histórico térmico dos materiais. Em seguida, depois de o primeiro aquecimento a resfriou-se até 25° C, e um segundo aquecimento da amostra foi realizada até 250° C, numa tentativa para determinar os eventos físico-químicos característicos dos materiais. No primeiro aquecimento, todos os materiais apresentaram um evento em torno de 100° C, correspondente à humidade nas amostras. Dois eventos endotérmicos, a 112° C e 130° C, foram observadas para os materiais A e B. No entanto, durante o segundo aquecimento, não foram observadas tais eventos endotérmicos. A ausência

destes eventos endotérmicos (a 112° C e 130° C), sugere que estes acontecimentos são relacionados a uma reação química, provavelmente devido a agentes de cura remanescentes.

A temperatura de transição vítrea dos materiais A e B foram determinadas como 101° C e 103° C, respectivamente, no segundo processo de aquecimento. Material C mostrou duas *Tg*s, um a 97° C e 182° C, indicando a presença de duas fazes polimérica, com diferentes graus de reticulação. A maior Tg (182° C) pode ser atribuída a fase mais reticulada, devido a maior estabilidade térmica que essas ligações conferem ao material. Observou-se a maior Tg do material C em ambos os processos de aquecimento. As temperaturas de transição vítrea elevada são indicativos de um elevado grau de polimerização e a reticulação.

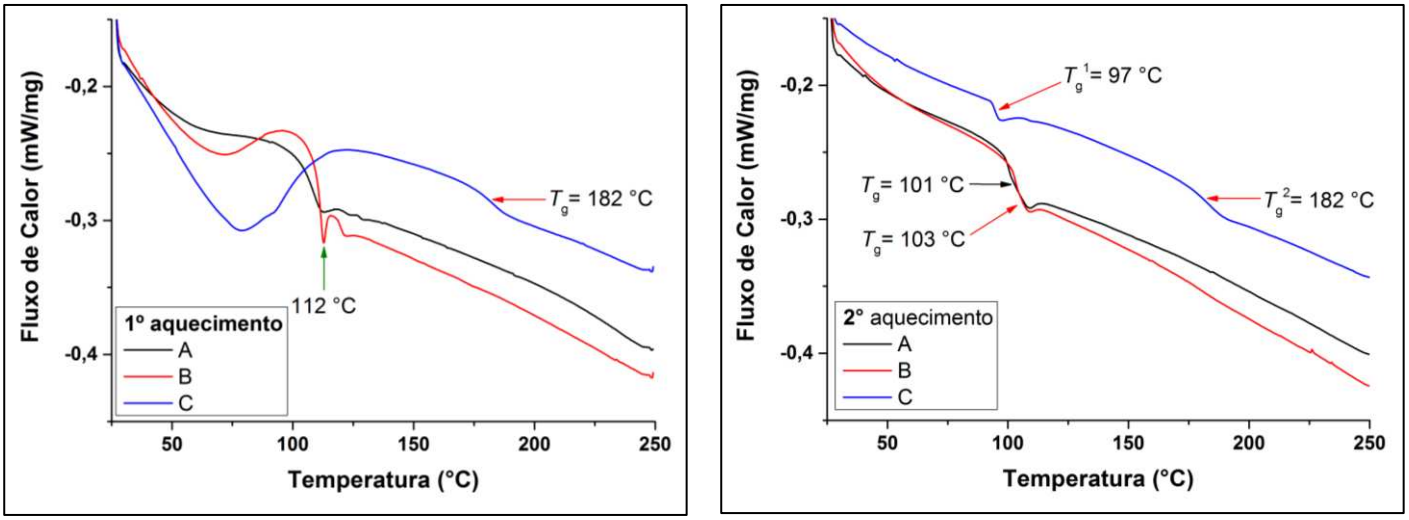


Figura 16: Curvas de DSC para o primeiro e segundo aquecimento dos materiais A, B e C.

Por fluorescência de Raios X foi possível identificar os principais constituintes da fração inorgânica para todas as amostras, cujos principais constituintes são: óxidos de silício, alumínio, cálcio, ferro, estrôncio e titânio (Tabela 6). Informações fornecidas pelo fabricante referiam-se a fibra de vidro e óxido de titânio como cargas adicionadas ao material. Avaliando a proporção dos óxidos $SiO_2/Al_2O_3/CaO/Fe_2O_3/SrO$, a razão 1/0,2/0,6/0,01/0,005 é a mesma para todas as amostras. Estes resultados indicam que a mesma fibra de vidro foi adicionada em todos os materiais. A proporção de $SiO_2/Al_2O_3/CaO$ é similar a composição eutética ternária SiO_2–Al_2O_3–CaO que é descrita na literatura[133]. A proposta deste material é ser uma alternativa ambientalmente amigável de substituição da fibra de vidro de Fluoreto borosilicato classe E (classe destinada a uso em aplicações elétricas). Isto porque em sua síntese, apenas os óxidos de Si, Al e Ca puros estão envolvidos, e nenhum gás tóxico é formado durante seu processo de fabricação. Além disso, a quantidade de energia necessária para seu processamento é menor do

que a maioria dos processos atuais de obtenção do fluoreto-borosilicato. Os traços de SrO são provavelmente impurezas no CaO utilizados na fabricação da fibra de vidro. Embora o ferro seja um impureza comum na alumina[55] a quantidade encontrada nas amostras indica que o mesmo fora adicionado na mistura inicial do vidro. Óxido de titânio também pode ser adicionado ao vidro para adequações de suas propriedades, mas normalmente em quantidades muito pequenas. O teor de 1,5-4,6% de TiO_2 encontrado nas amostras sugerem seu uso como um pigmento, o que não exclui a possibilidade de parte do TiO_2 determinado ser originário de sua presença na fibra de vidro.

Tabela 6: Teor (%) de óxidos obtidos por fluorescência de Raios X para as amostras A, B e C.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SrO	TiO_2
A	31.0	7.6	23.2	0.5	0.2	1.5
B	34.3	7.2	22.0	0.3	0.1	1.1
C	34.5	8.6	21.8	0.4	0.2	4.6

Como os materiais forma processados para que pudessem ser analisados, se julgou necessários avaliar a uniformidade das amostras moídas para uma avaliação da representabilidade do material em pó e a validade do estabelecimento de correlações com o material original.

A distribuição de tamanho de partículas para todas as amostras após a moagem criogênica configura uma distribuição bimodal, resultados que se confirmaram por ambas as técnicas (difração de laser e método de imagem). Os tamanhos medianos para o material A foram de 18,6 µm e 217,1 µm, para o material B, 18,31 µm e 175,55 µm e; 14,31 µm e 93,6 µm para o material C (Figura 17). As imagens mostram que as partículas correspondentes a porção com tamanhos inferiores a 50 µm, são majoritariamente fragmentos de fibra de vidro com polímero aderido. As partículas em torno de 100 µm são principalmente fragmentos de fibra de vidro agregada a matriz polimérica. É observado para o material A e C um aumento da quantidade de partículas pequenas com o incremento da razão fibra/polímero, uma vez que o material A tem 64% de fibra de vidro e o material C tem 70%. Embora o material B contenha apenas 1% mais fibra de vidro do que o material A, ele apresenta uma maior quantidade de partículas pequenas. Este fato pode ser devido a uma diferente interação entre o polímero e a fibra de vidro, o que leva a um aumento da fragilidade do material B em relação ao material A.

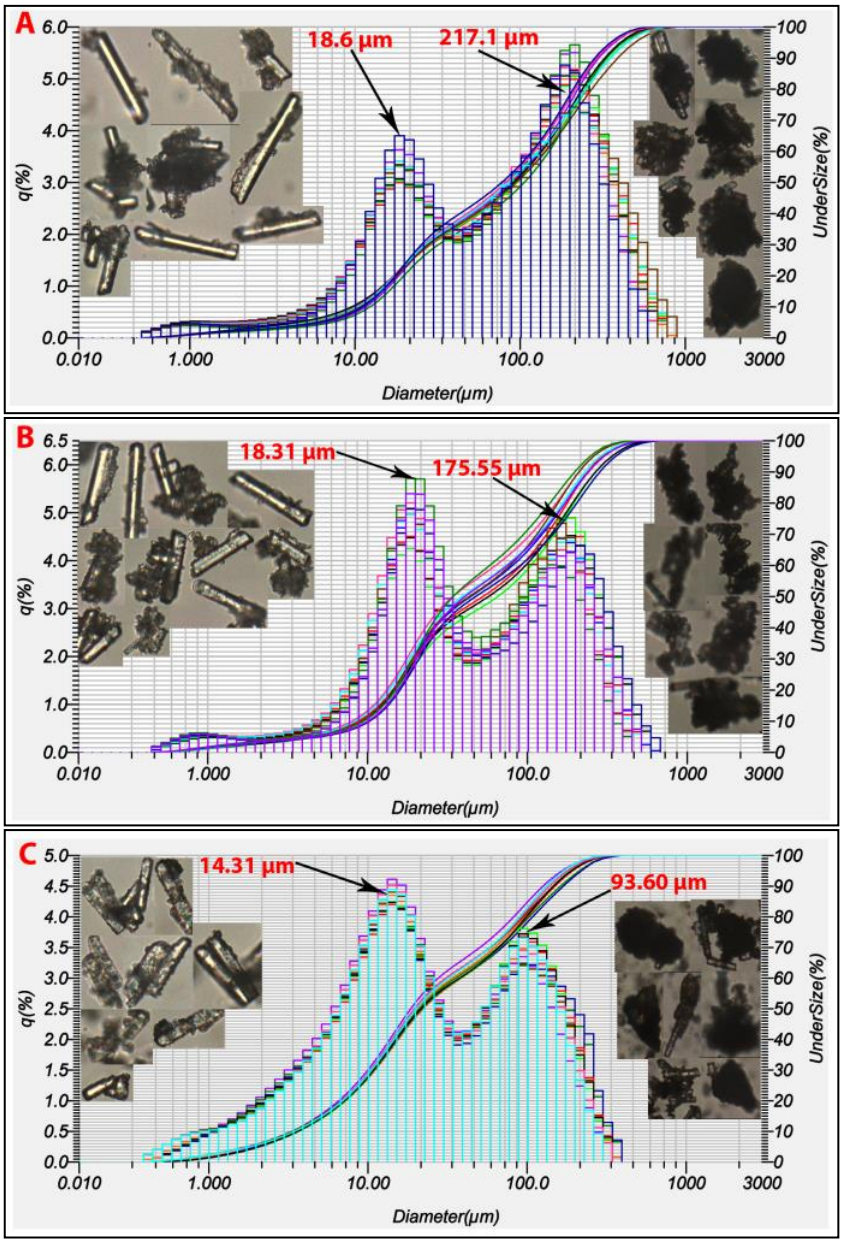


Figura 17: Análise de distribuição de tamanho de partículas para o Material A, B e C. As fotos das partículas com diâmetro volumétrico menos que 50µm foram tiradas com lentes de amplificação de 20X, e as maios que 50 µm com lentes de 10X.

As imagens obtidas por MEV (Figura 18) das amostras em pó mostram que as partículas maiores (>100 µm) são em grande maioria fragmentos de polímeros, quanto às menores são quase que exclusivamente fibra de vidro, como observado pela análise dinâmica de distribuição de partículas.

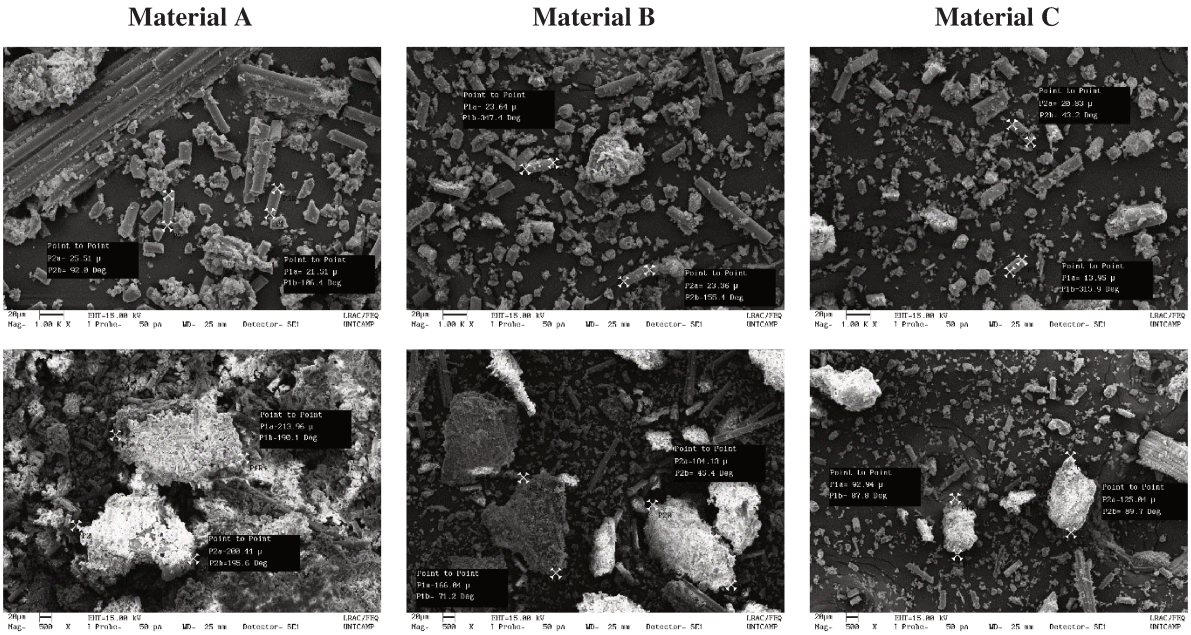


Figura 18: Imagens de microscopia de varredura (MEV) dos materiais A, B e C.

Para confirmar a identidade dos polímeros presentes e a presença da fibra de vidro como carga, as amostras foram caracterizadas por FTIR. Os sinais característicos da resina de BPA e da fibra de vidro foram observados nas três amostras (Figura 19)

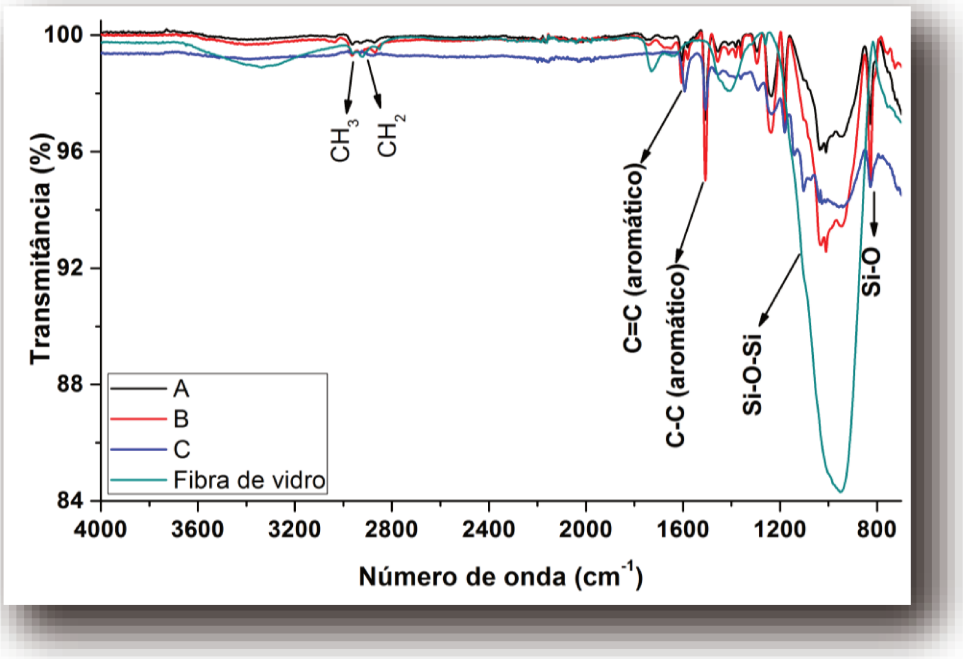


Figura 19: Espectros de FTIR para as amostras A, B, C e fibra de vidro.

Devido a presença de grandes quantidades de fibra de vidro no material, foram realizados análises de espectroscopia Raman a fim de confirmar os grupos orgânicos encontrados pela espectroscopia de infravermelho, como apresentado na Figura 19. A

comparação dos padrões de vibração dos estiramentos das ligações C=C em anéis aromáticos (1600 cm^{-1}) e estiramentos aromáticos C-C (1508 cm^{-1}) observado nos espectros e na literatura indicam a presença do polímero a base de diglicidil éter de bisfenol A. A banda larga em 1000 cm^{-1} é correspondente a ligação Si-O do grupo Si-O-Si, presente na fibra de vidro utilizada como carga, e a banda em 823 cm^{-1} relativo a deformação da ligação de Si-O de grupos Si-OH. Os sinais de carbono são mais fracos do que os sinais silício-oxigênio devido à grande quantidade de carga presente nos materiais A, B e C.

A espectroscopia Raman possui características distintas das do infravermelho. Muitos grupos possuem absorção em ambas as técnicas, entretanto com diferenças de intensidade para as bandas em comum, especialmente relacionadas a absorção não dispersiva para os modos simétricos, como os grupos C-H aromáticos. O estiramento simétrico das bandas C-H aromáticos em 3060 cm^{-1} do deslocamento Raman foram identificados em todos os materiais [134]. Na região de 1000 a 2500 cm^{-1}, é observada uma grande elevação da linha de base, causada pelo espalhamento do feixe de laser causado pela fibra de vidro. Mesmo com esse empecilho, é possível identificar a banda característica em 1600 cm^{-1} referente à banda de estiramento C=C aromático. No contraste do espectro de Raman com o FTIR, é factível a correlação dos principais grupos presentes na amostra para todos os materiais. Para o material C não foram observadas as bandas C-H para os grupos metil e metileno em 2965 cm^{-1} e 2936 cm^{-1}, respectivamente, devido a baixa fração orgânica presente na amostra, como verificada por TGA. Pode-se verificar a presença das bandas de estiramento da ligação C-OH, para um álcool terciário (1180 cm^{-1}), o estiramento assimétrico (1240 cm^{-1}) e simétrico (1110 cm^{-1}) da ligação C-O para um éter aril-alquil para os materiais A e B. Ao passo que o no material C, somente a banda da ligação C-O de um éter dialquil (1140 cm^{-1}) foi encontrado. Isto sugere que o polímero presente no material C possui uma composição química diferente em relação a resina bisfenol utilizada nos materiais A e B.

A Tabela 7 mostra a atribuição das bandas características de infravermelho e Raman encontradas paras os materiais A, B e C.

Tabela 7: Atribuições das bandas de Infravermelho e Raman para os materiais, A, B e C.

Número de Onda (cm^{-1})	Ligação	Evento Infravermelho	Evento Raman
823	Si-O	Si-OH – deformação	Si-OH – deformação
1000	Si-O	Si-O-Si – estiramento	
1110	C-O		Aril-O-alquil – Estiramento simétrico
1140	C-O		Alquil-O-alquil –estiramento
1180	C-O	C-OH – estiramento	C-OH – estiramento
1240	C-O	Aril-O-alquil – Estiramento assimétrico	
1508	C-C	Estiramento aromático	
1600	C=C	Estiramento aromático	Estiramento aromático
2926	C-H	CH_2 – estiramento	CH_2 – estiramento
2965	C-H	CH_3 – estiramento	CH_3 – estiramento
3060	C-H		Estiramento aromático

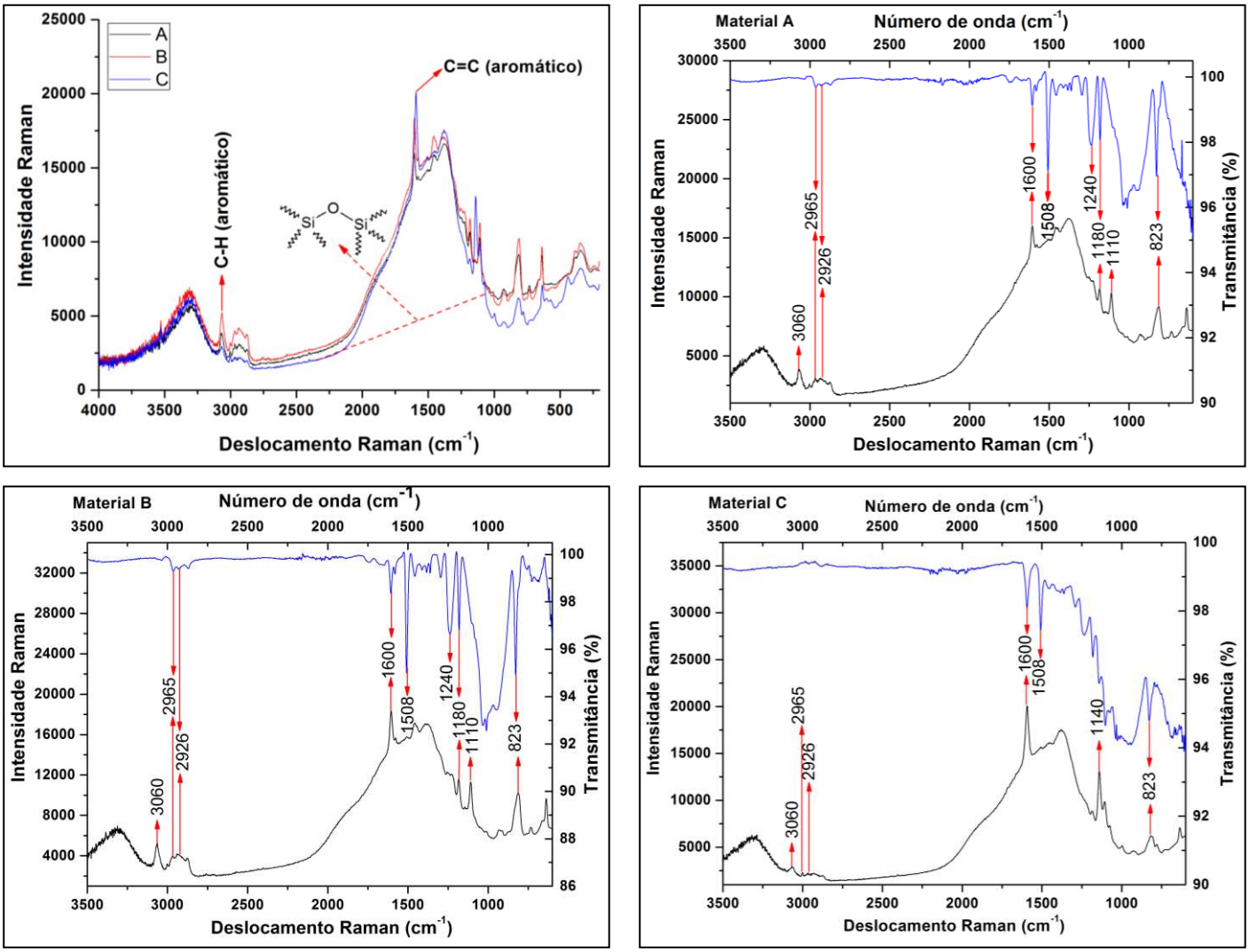


Figura 20: Sobreposição dos espectros de Raman dos materiais A, B e C; e comparação individual dos espectros FTIR e Raman para as amostras A, B e C.

4.2. Avaliação de lixiviação de BPA e DCA dos Materiais A, B e C.

O total de BPA foi determinado utilizando as extrações em metanol seguindo o método proposto em 2006 por Perrin [132]. Um espectro típico de RMN^{1}H dos ensaios de lixiviação de BPA em metanol é mostrado na Figura 21. Os resultados para BPA total são mostrados na Figura 22, não foi detectado nenhum traço de lixiviação de DCA nas extrações em metanol dos materiais A, B e C.

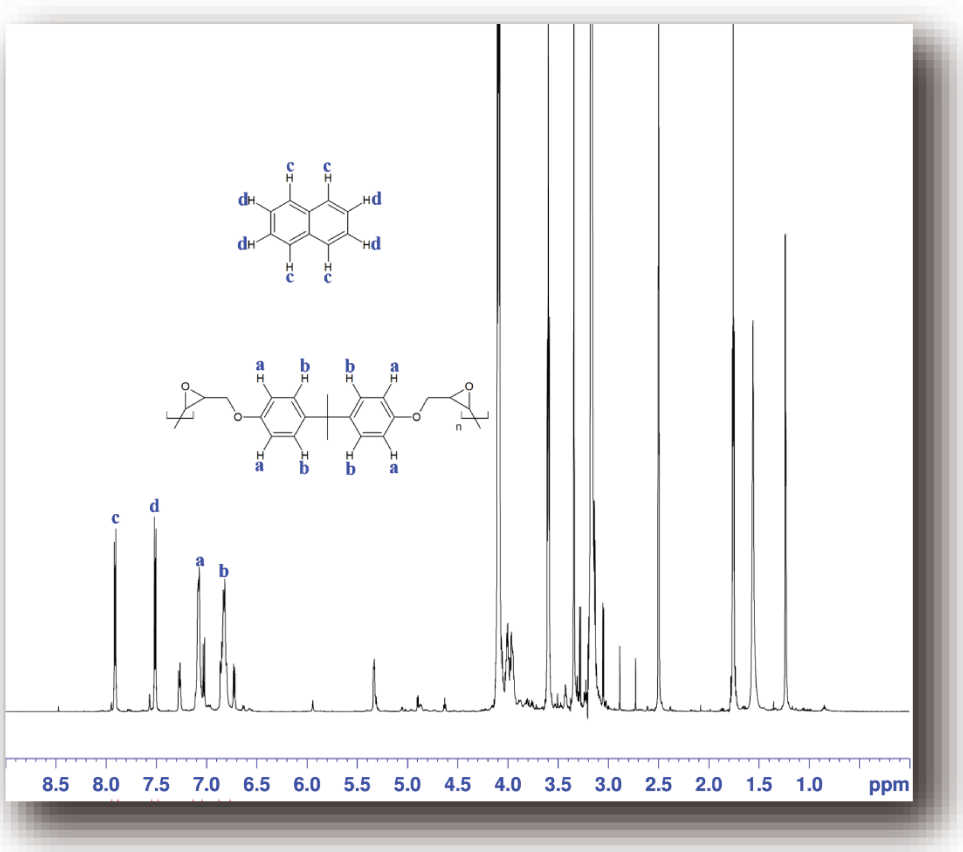


Figura 21: Espectro de RMN ^{1}H típico de um ensaio de lixiviação de BPA em metanol (2 dias de contato), utilizando naftaleno como padrão interno.

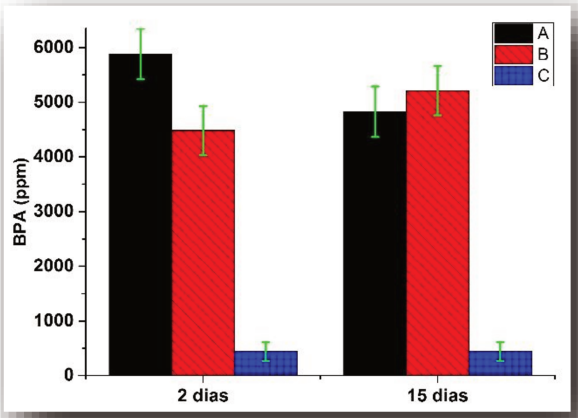


Figura 22: Lixiviação em metanol a 25° C de BPA após dois dias para a amostra A (5800 ppm ±232), B (4482 ppm ±226) e C (439 ppm ±86); e a 15 dias para a amostra A (4825 ppm ±232), B (5212 ppm ±226) e C (441 ppm ±86).

Seguindo o mesmo procedimento, as amostras em pó foram deixadas em contato com água destilada por 14 dias e tampão de adsorção por 28 dias, como experimentos exploratórios. Não foi observada a lixiviação de BPA tanto em água quanto em tampão de adsorção, apenas DCA foi encontrado. Um espectro típico de RMN^{1}H dos ensaios de lixiviação de DCA em metanol é mostrado na Figura 23. As quantidades de DCA encontradas nos experimentos são apresentadas nas Figura 24 e Figura 25.

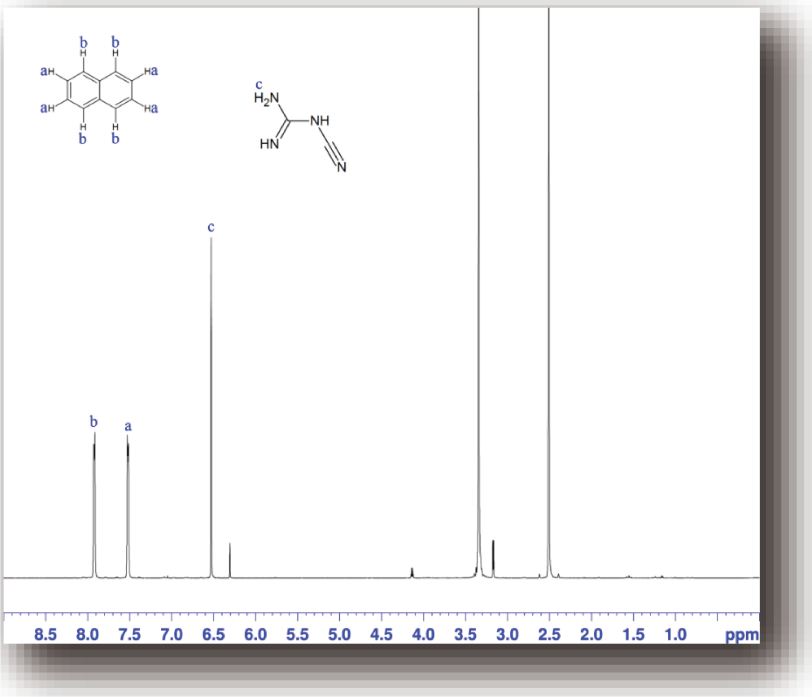


Figura 23: Espectro de RMN^{1}H típico de um ensaio de lixiviação de DCA em água destilada (14 dias de contato), utilizando naftaleno como padrão interno.

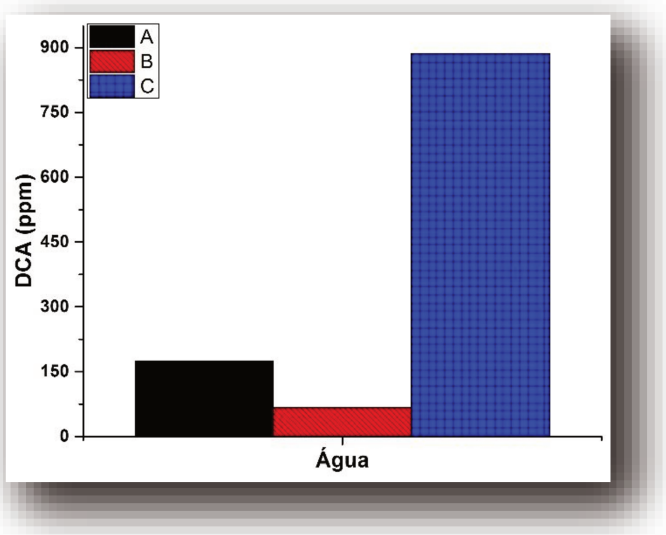


Figura 24: Lixiviação de DCA em água a 25°C em 14 dias para os materiais A (175 ppm), B (66 ppm) e C (885 ppm).

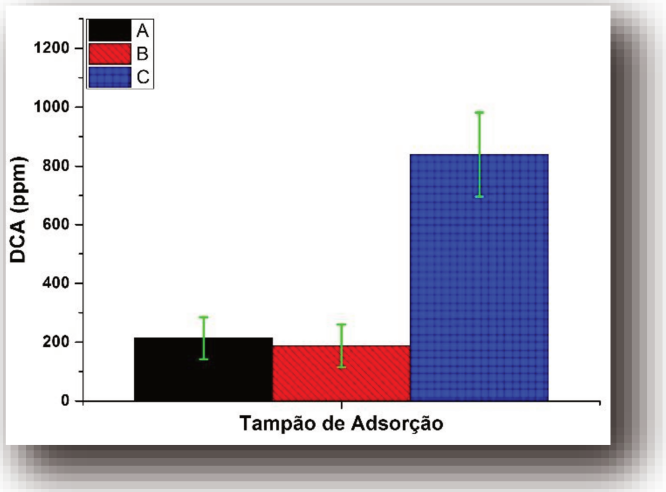


Figura 25: Lixiviação de DCA em tampão de adsorção a 37°C em 28 dias para os materiais A (213 ppm ±35), B (187 ppm ±36) e C (838 ±72).

A fim de se avaliar a lixiviação de BPA e de DCA, foram realizados experimentos de lixiviação simulando o ambiente bucal, considerando uma aplicação odontológica dos materiais. As extrações ocorreram por 56 dias a 60° C, condições que correspondente a exposição por um ano em ambiente bucal humano. Ambos BPA e DCA foram encontrados nos experimentos e os resultados obtidos são mostrados na Figura 26. A Figura 27 mostra um espectro de RMN^{1}H característicos da extração de em tampão de adsorção por 56 dias, onde são identificados tantos o bisfenol quando a dicianodiamida.

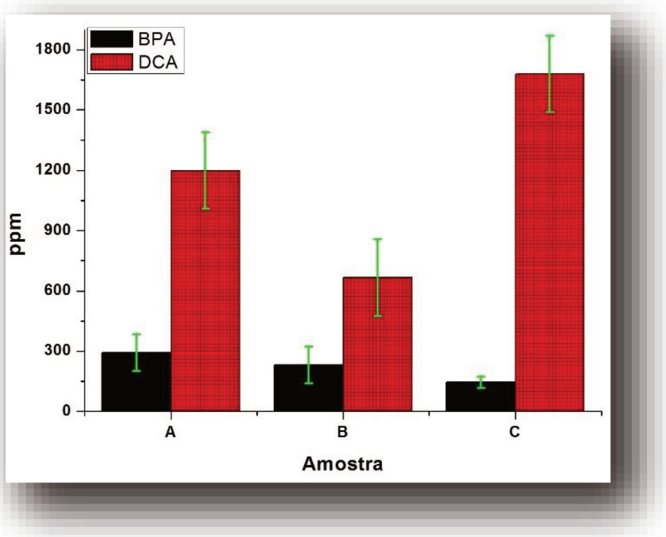


Figura 26: Lixiviação de BPA da amostra A (293 ppm ±46), B (231 ppm ±46) e C (145 ppm ±14); e DCA da amostra A (1199 ppm ±95), B (666 ppm ±95) e C (1680 ppm ±96), no tampão de adsorção a 60º C por 56 dias.

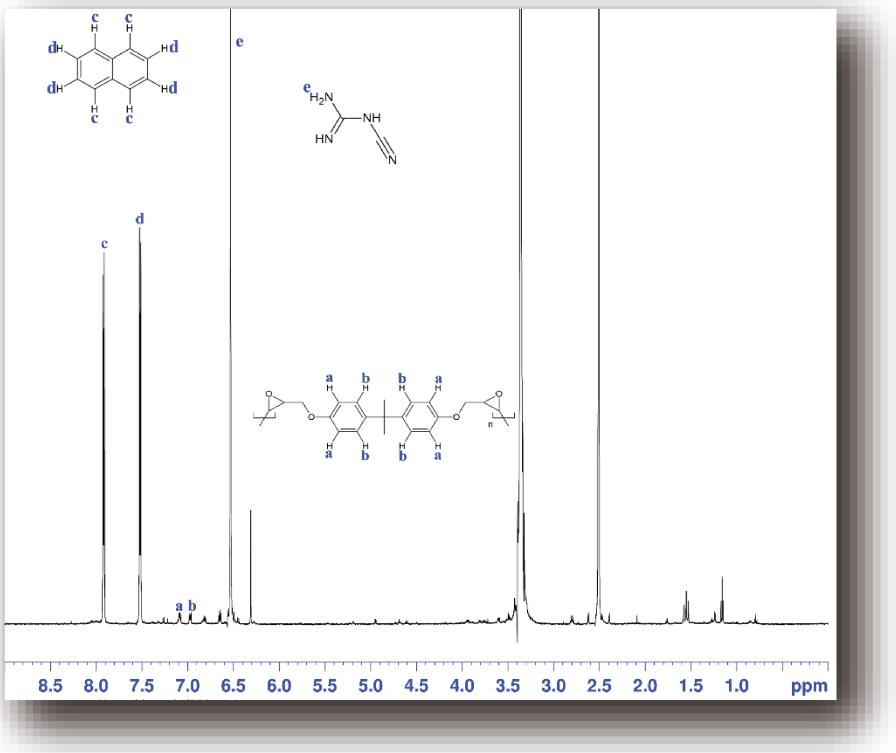


Figura 27: Espectro de RMN^{1}H típico de um ensaio de lixiviação de BPA/DCA em tampão de adsorção, utilizando naftaleno como padrão interno.

As extrações em metanol em 2 e 15 dias não mostraram diferença significativa para a quantidade lixiviada de BPA. O experimento demonstra que o método aplicado para a lixiviação total em 2 dias é suficiente. Nenhum sinal relativo à DCA foi detectado em nenhum dos experimentos com metanol. Também, nenhum sinal relativo ao BPA foi detectado com os

experimentos em água e tampão de adsorção por até 28 dias, devido a sua baixa solubilidade em meio aquoso. Apenas a amostra B mostrou um incremento na lixiviação de DCA no tampão de adsorção (187 ppm) em relação ao observado em água destilada (66 ppm).

Os experimentos com 56 dias demonstraram que com um longo tempo de exposição do material a um meio similar ao encontrado no ambiente bucal humano é possível extrair tanto DCA como BPA em quantidades significativas. O material C apresentou a maior taxa de lixiviação, 32,9% em relação ao total obtido com as extrações em metanol, seguido dos materiais B e C com taxas de 5,2% e 5%, respectivamente. Embora o material C tenha apresentado a maior taxa de lixiviação, o seu conteúdo total de BPA (439 ppm) é consideravelmente inferior aos materiais B (5880 ppm) e C (4482 ppm).

O Material B mostrou a menor quantidade de DCA lixiviada, 666 ppm, seguida pelo material A, com 1199 ppm, e do material C com 1680 ppm. Esses resultados indicam um grande excesso do agente de cura para os grupos passíveis de serem conectados por ligação cruzada na resina epóxi original não curada.

O bisfenol possui uma solubilidade muito alta em metanol, 25 mg/mL, razão pela qual ele foi utilizado como solvente para a determinação de BPA Total. Quando os materiais foram submetidos a um meio mais relevante à odontologia, tampão de adsorção, a maior lixiviação foi encontrado no material de A (293 ppm), o que representa 5% do total BPA lixiviável na amostra. Isto é provavelmente devido a solubilidade do BPA em água (298 mg/L), o que significa que o meio foi saturado e já não podia mais extrair BPA do material. Os experimentos foram realizados em bateladas, enquanto que no ambiente oral, a saliva flui continuamente. Mesmo o fluxo natural de saliva sendo baixo, não ocorreria a saturação do meio, e, eventualmente, todo BPA lixiviável presente no material implantado seria libertado em uma exposição a longo termo. É importante ressaltar que a quantidade de BPA que pode lixiviar e a velocidade de absorção do tecido gengival que vai estar em contato com o implante é muito maior. Devido à polaridade, a composição orgânica do tecido humano pode extrair mais BPA do que a saliva. Deve ainda ser considerado a transferência quase que imediata para a corrente sanguínea do BPA absorvido. Para isso, experimentos adicionais devem ser realizados para avaliar a biocompatibilidade do material e aplicabilidade, como: ensaios de lixiviação em fluxo para a determinação da cinética de liberação de BPA/CDA e a compatibilidade celular do efluente obtido na lixiviação e do material *in natura*.

Deve ainda ser considerado que os compostos de baixo peso molecular, como monômeros residuais e/ou solvente, presentes em um polímero, são normalmente lixiviáveis no meio em que se encontram por meio de contato direto. Sendo assim, o formato e a área

superficial desempenham um papel importante na quantidade de compostos lixiviáveis. Nos ensaios de determinação de BPA total, utilizou-se a amostra em pó. Para a determinação da área superficial dessas amostras utilizou-se a técnica de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Foi considerado uma coroa molar feita do material A, B e C, sendo cada coroa com uma área superficial de 136 mm^2[135], para estimar o total de BPA lixiviável. Os resultados se encontram na Tabela 8.

Tabela 8: Lixiviação de BPA em função da área superficial.

Material	Material em pó					Coroa molar	
	Área superficial	Total de BPA		BPA (tampão de adsorção)		Total BPA	BPA (tampão de adsorção)
	mm^2/g	ppm	$\mu g_{BPA}/mm^2$	ppm	$\mu g_{BPA}/mm^2$	μg_{BPA}	μg_{BPA}
A	$2,95x10^{-5}$	5880	0,020	293	0,0010	2,71±0,3	0,14±0,03
B	$2,06x10^{-5}$	4482	0,022	231	0,0011	2,96±0,3	0,15±0,07
C	$7,73x10^{-5}$	439	0,001	145	0,0002	0,080±0,008	0,030±0,003

Os resultados mostraram uma queda acentuada na uantidade de BPA lixiviável quando em função da área superficial média de uma coroa molar. Os valores de liberação estimados, considerando o tampão de adsorção, mostram que o Material B liberaria 0,15 µg ±0,03, seguido dos materiais A e C com 0,14µg ±0,07 e 0,03µg ±0,003, respectivamente.

4.3. Conclusões parciais

A possibilidade de desenvolvimento de compósitos forçados por fibra são virtualmente ilimitadas, entretanto vários parâmetros indicarão as aplicações do material final no uso biomédico, tal como força (ensaios biomecânicos), estabilidade química considerando ao seu longo tempo de interação o tecido hospedeiro e os biofluidos.

A caracterização físico-química minuciosa revelou que os três materiais apresentam composição química semelhante, sendo os materiais A e B mais muito semelhantes e o material C pertencente a outra classe de resina de BPA.

As variações entre os materiais foram mais justificadas pela diferença na distribuição de fases do que na composição química.

Como esperado para um material altamente reticulado, as amostras investigadas apresentaram alta resistência a solubilidade em diferentes meios, e testes de biocompatibilidade específicos devem ser conduzidos para determinar se as diferenças aqui determinadas podem levar a implicações clínicas.

Ambas as espectroscopia de FTIR e Raman apontam que os materiais A, B e C são a base de resinas de epóxi/bisfenol A.

A taxa de lixiviação para o material C é 6,6 vezes maior que dos materiais B e C. Entretanto, o material C possui aproximadamente 10 vezes menos BPA lixiviável que os materiais A e B. O material C possui em torno de 3 e 1,4 vezes mais DCA extraíveis do que os materiais A e B, respectivamente.

Embora as amostras tenham taxas de liberação de BPA diferentes, seu uso odontológico implica em um uso dos materiais por um longo período, majoritariamente até o tempo de vida do paciente, sobre estresse contínuo e com grande interação com os tecidos e fluidos corpóreos, formando um cenário ideal para liberação de compostos existentes em materiais implantas. O BPA liberado pelas amostras estudadas, uma vez sendo comprovadamente tóxico e causador de diversas doenças, faz com que esses materiais não sejam recomendados para uso biomédico e/ou odontológico.

Os resultados obtidos neste trabalho reforçam a necessidade do desenvolvimento de novos materiais com processos que os isentem de contato com substâncias tóxicas, para obtenção de materiais que ofereçam menos risco de contaminação e desenvolvimento de doenças em seus usuários.

CAPÍTULO V

5. OBTENÇÃO DO (R)-LIMONENO A PARTIR DO ÓLEO DE LARANJA

Tendo em vista que este trabalho tem como objetivo produzir materiais para aplicação na área médica, é imprescindível que todo o histórico de produção e manufatura do produto final e de seus intermediários seja livre de contaminações e/ou processos que possam resultar em presença, mesmo que em traços, de substâncias que possam vir a prejudicar o futuro usuário final.Com este foco, Bonon (2012) [113] adotou a técnica de evaporação de passo curto (EPC) para a purificação do (R)-limoneno, presente no óleo da casca de laranja residual da indústria de sucos, pelo seu grande potencial de separação e recuperação de todas as frações sem a deterioração das mesmas. Em seu estudo quimiométrico (Figura 28), foi encontrado como ponto ótimo a condição de: 25° C no evaporador, 0° C no condensador e 13 mL min^{-1} a uma pressão de 2 mbar, para a obtenção de (R)-limoneno com uma pureza de 99,6 %, sendo coletado na corrente de topo. Nestas condições foram encontrados na corrente de destilado e de resíduo 94,7% e 1,1% de (R)-limoneno, respectivamente.

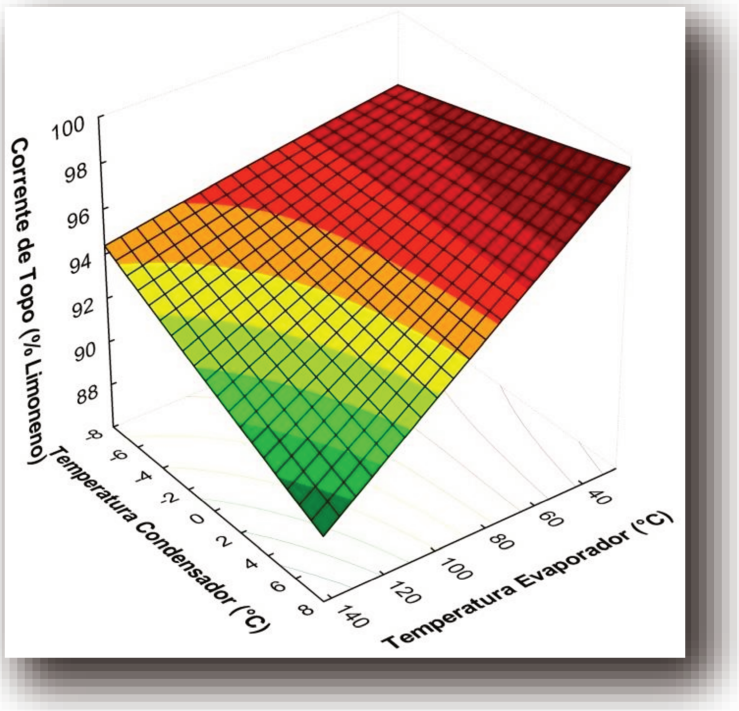


Figura 28: Superfície de resposta de pureza (%) do (R)-limoneno da corrente de topo em função das temperaturas do condensador e evaporador (°C) a 2 mbar.

5.1. Avaliação da Otimização das Condições de Destilação e Produção de (*R*)-Limoneno

Embora na condição ótima seja obtido um resíduo praticamente isento de (R)-limoneno (1,1%), o rendimento do processo em função do (R)-limoneno com pureza >99% é de apenas 38%.

A fim de aumentar o rendimento do processo, a velocidade das palhetas de agitação foi avaliada, variável que não foi incluída no planejamento fatorial anteriormente realizado. A velocidade utilizada anteriormente nos ensaios de otimização foi de 160 rpm e neste estudo foi adotada a velocidade de 300 rpm.

O lote de óleo de laranja adquirido foi caracterizado por GC-MS. Esta técnica revelou que o lote é composto por oito substâncias principais, como apresentado na Figura 29. Utilizou-se butóxi-butano como padrão interno para a quantificação do (R)-limoneno, e hexanal como padrão interno para os demais compostos por meio de curvas de calibração. Esta análise de quantificação por cromatografia gasosa mostrou que o óleo de laranja tem um teor de 90,5 % de (*R*)-limoneno.

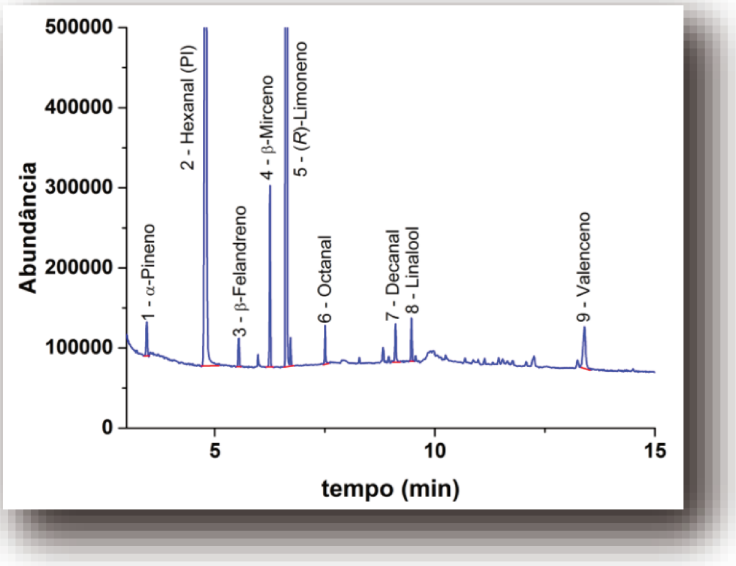


Figura 29: Cromatograma do óleo de laranja com seus principais constituintes identificados.

A alteração da velocidade de agitação das palhetas mostrou-se bastante significativa: houve uma mudança na homogeneização do filme descendente, consequentemente observou-se uma alteração no fracionamento da corrente de alimentação, que passou de 10/38/47 para 52/28/17, para as correntes de destilado/topo/resíduo, respectivamente. Assim, houve uma redistribuição do teor de (R)-limoneno entre as 3 correntes, que está descrita na Tabela 9.

Tabela 9: Análise das correntes obtidas na evaporação de passo curto do óleo de laranja (Condições: $T_{evaporador}$ = 25° C, $T_{condensador}$ = 0° C e $V_{alimentação}$ =13 mL.min^{-1} a 2 mbar).

Velocidade de Agitação	Corrente	Alimentação	Destilado	Topo	Resíduo	Rendimento	Balanço de massa
160 rpm	Peso (g)	40	4,03	15,19	18,6	38%[a]	95%
	% Mássica	100	10	38	47		
	Limoneno (%)	89,7	94,7	99,6	1,1		
	Limoneno (g)	36	4	15	0,2	11% [a]	
300 rpm	Massa (g)	446	232	125	77	80%[b]	97%
	% Mássica	100	52	28	17		
	Limoneno (%)	90,5	99,5	98,7	71,8		
	Limoneno (g)	404	231	123	55	88% [b]	

[a] Rendimento calculado considerando a corrente de topo; [b] Rendimento calculado considerando a soma das correntes de topo e destilado.

Embora o teor de (R)-limoneno tenha aumentado de 1,1% para 71,8% no resíduo, é possível combinar as correntes de destilado e de topo para se obter o (R)-limoneno com pureza >99%. A pureza foi determinada por análise cromatográfica utilizando-se uma curva de calibração interna. Com isso o rendimento do processo foi elevado de 38% para 80% em um primeiro ciclo.

A junção das correntes de topo e destilado na condição com agitação de 160 rpm levaria a um (R)-limoneno com 98,6% de pureza (abaixo dos 99% estabelecidos) e o rendimento do processo seria de 48%, consideravelmente inferior que os 80% obtidos com a utilização da agitação a 300 rpm.

Considerando que o resíduo possui 72% de (R)-limoneno é possível retorná-lo na alimentação do sistema para aumentar a eficiência e a rentabilidade do processo.

Visto que o resíduo nas condições otimizadas com agitação de 300 rpm possui um teor de (R)-limoneno de 72%, é pertinente que seja avaliado o reciclo desta corrente. Para o estudo do reciclo da corrente de resíduo foram utilizadas as mesmas condições estabelecidas para o fracionamento do óleo de laranja. A Tabela 10 reporta os valores obtidos no ensaio de reciclo.

As condições de operação do equipamento mostraramm-se extremamente eficientes para a purificação do (R)-limoneno. Tanto a fração de topo quanto a fração de destilado resultaram em um (R)-limoneno com pureza superior a 99%, com um rendimento de 39% (somando-se as correntes de topo e destilado) e uma recuperação de (R)-limoneno de 91%.

Tabela 10: Análise do reciclo da corrente de resíduo obtida por EPC do óleo de laranja (Condições: $T_{evaporador}$ = 25° C, $T_{condensador}$ = 0° C, $V_{alimentação}$ =13 mL.min^{-1} a 300 rpm e 2 mbar).

Corrente de reciclo	Alimentação	Destilado	Topo	Resíduo	Rendimento[a]	Balanço de massa
Massa (g)	49	16	4	25	39%	91%
% Mássica	100	32	8	51		
Limoneno (%)	72,8	99,5	99,5	46,9		
Limoneno (g)	36	16	4	12	54%	87%

[a] Rendimento calculado considerando a soma das correntes de topo e destilado.

Uma análise global do fracionamento do óleo de laranja, foi realizada considerando um a obtenção de limoneno com dois estágios de separação. No primeiro, partindo-se do óleo de laranja, são coletadas as correntes de topo e destilado. A corrente de resíduo é então alimentada novamente no sistema de evaporação. Da corrente de resíduo reciclada são coletadas novas frações de topo e destilado, que são somadas as correntes de topo e destilado do primeiro ciclo (Tabela 11). A soma das frações obtidas do reciclo do resíduo da primeira etapa leva a um aumento de 7% no rendimento global para a obtenção de (R)-limoneno com pureza superior a 99%. Este sistema trata-se uma planta piloto, e nas condições otimizadas tem a capacidade de produção de 1 kg/h de limoneno.

Tabela 11: Análise global do fracionamento do óleo de laranja na evaporação de passo curto com um reciclo da corrente de resíduo (Condições: $T_{evaporador}$ = 25° C, $T_{condensador}$ = 0° C, $V_{alimentação}$ = 13 mL.min^{-1} a 300 rpm e 2 mbar).

Óleo de Laranja	Destilado	Topo	Reciclo	Resíduo	Rendimento[a]	Balanço de massa
% Mássica	52	28	7	9	87	96%

[a] Rendimento calculado considerando a soma das correntes de topo e destilado da primeira alimentação a do reciclo.

5.2. Caracterização do (R)-limoneno Obtido

A Tabela 12 reúne os ensaios de caracterização físico-química do (R)-limoneno obtidos pela evaporação de passo curto.

Tabela 12: Características físico-químicas do (R)-limoneno obtido por evaporação de passo curto.

Pureza[*]	Densidade		Viscosidade		Viscosidade Cinemática		Teor de água	
%	ρ (g/cm^3)		μ (mPa.s)		γ (mm^2/s)		ppm	
99,5	0,8417	±0,0002	1,0216	±0,0005	1,2137	±0,0003	726	±38

[*]Pureza determinada por cromatografia gasosa utilizando curva de calibração com padronização interna, seguindo método mostrado em Anexo II.

Além das análises de caracterização físico-química, também foi realizada a caracterização espectroscópica do (R)-limoneno obtido.

No espectro de UV-VIS (Figura 30) é possível observar uma única banda de absorção com λ_{max} em 228 nm, referente as duas duplas ligações presente no (R)-limoneno.

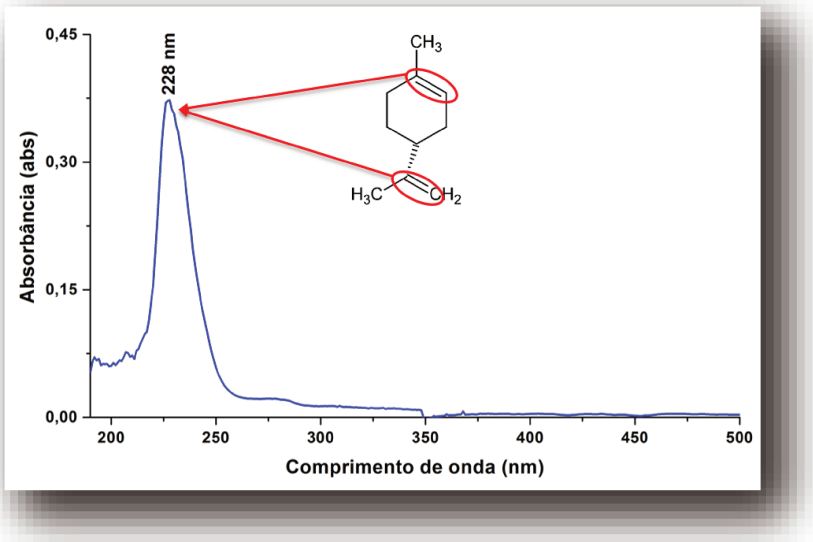


Figura 30: Espectro UV-VIS do (R)-limoneno em metanol.

A caracterização por espectroscopia no infravermelho do (R)-limoneno isolado por evaporação de passo curto mostra claramente as bandas de absorção dos grupos químicos presentes no (R)-limoneno (Figura 31), o que confirma a sua alta pureza. As atribuições das bandas de absorção no infravermelho do (R)-limoneno estão descritas na Tabela 13.

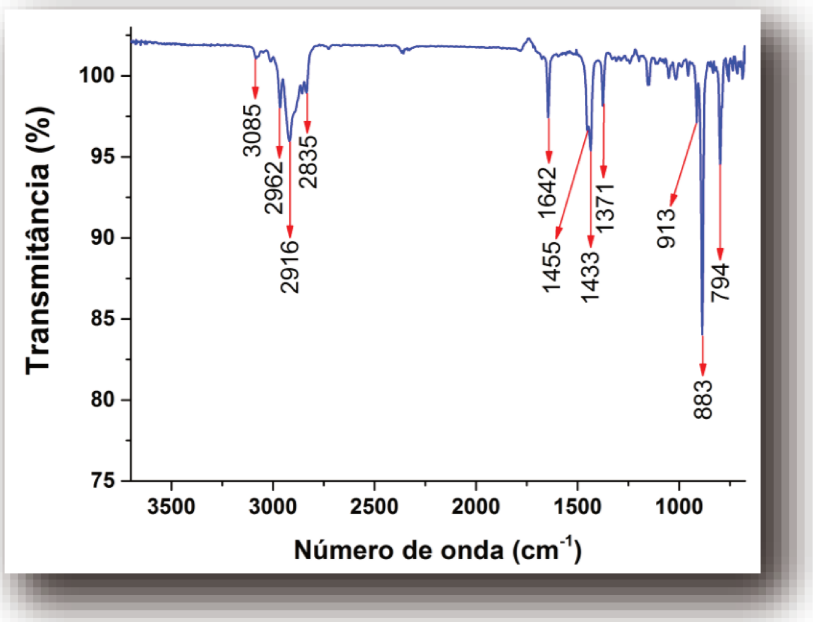
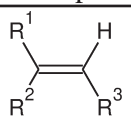
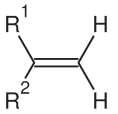


Figura 31: Espectro de infravermelho do (R)-limoneno purificado por EPC.

Tabela 13: Atribuições das bandas de absorção no infravermelho do (R)-limoneno obtido por EPC de acordo com a literatura especializada [136].

Número de onda (cm^{-1})	Ligação	Evento vibracional	Grupo
794	C-H	Deformação fora do plano - C=C-H	
883	C-H	Deformação fora do plano - C=C-H_2	
913	C-H	Deformação fora do plano	H-C=C-H
1371	C-H	Deformação axial simétrico	–CH_3
1433	C-H	Deformação axial assimétrico	–CH_3
1455	C-H	Deformação tesoura	–CH_2
1642	C=C	Estiramento	–C=C
2835	C-H	Estiramento	–CH–
2916	C-H	Estiramento	–CH_2–
2962	C-H	Estiramento	–CH_3
3085	C-H	Estiramento	–C=C–H

Para avaliar a pureza enantiomérica do (R)-limoneno foi realizada uma análise de GC-MS. Seu espectro de massas é mostrado na Figura 32, e as Figura 33 e

Figura 34 mostram a formação do fragmento majoritário, e o caminho de fragmentação para os picos de massas mais intensos, respectivamente.

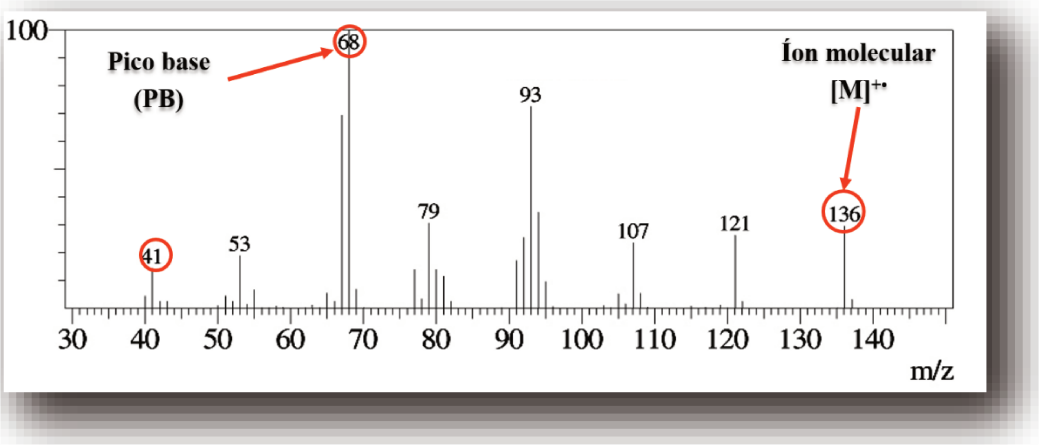


Figura 32: Espectro de massas por impacto de elétrons do (R)-limoneno obtido na evaporação de passo curto.

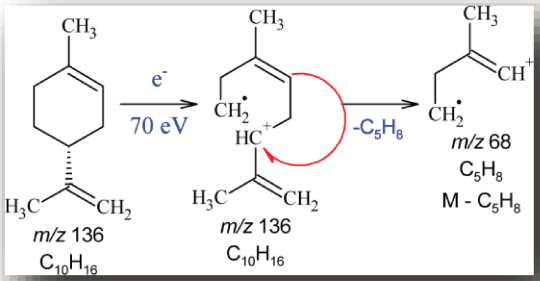


Figura 33: Formação do pico base pela fragmentação e perda de C_5H_8.

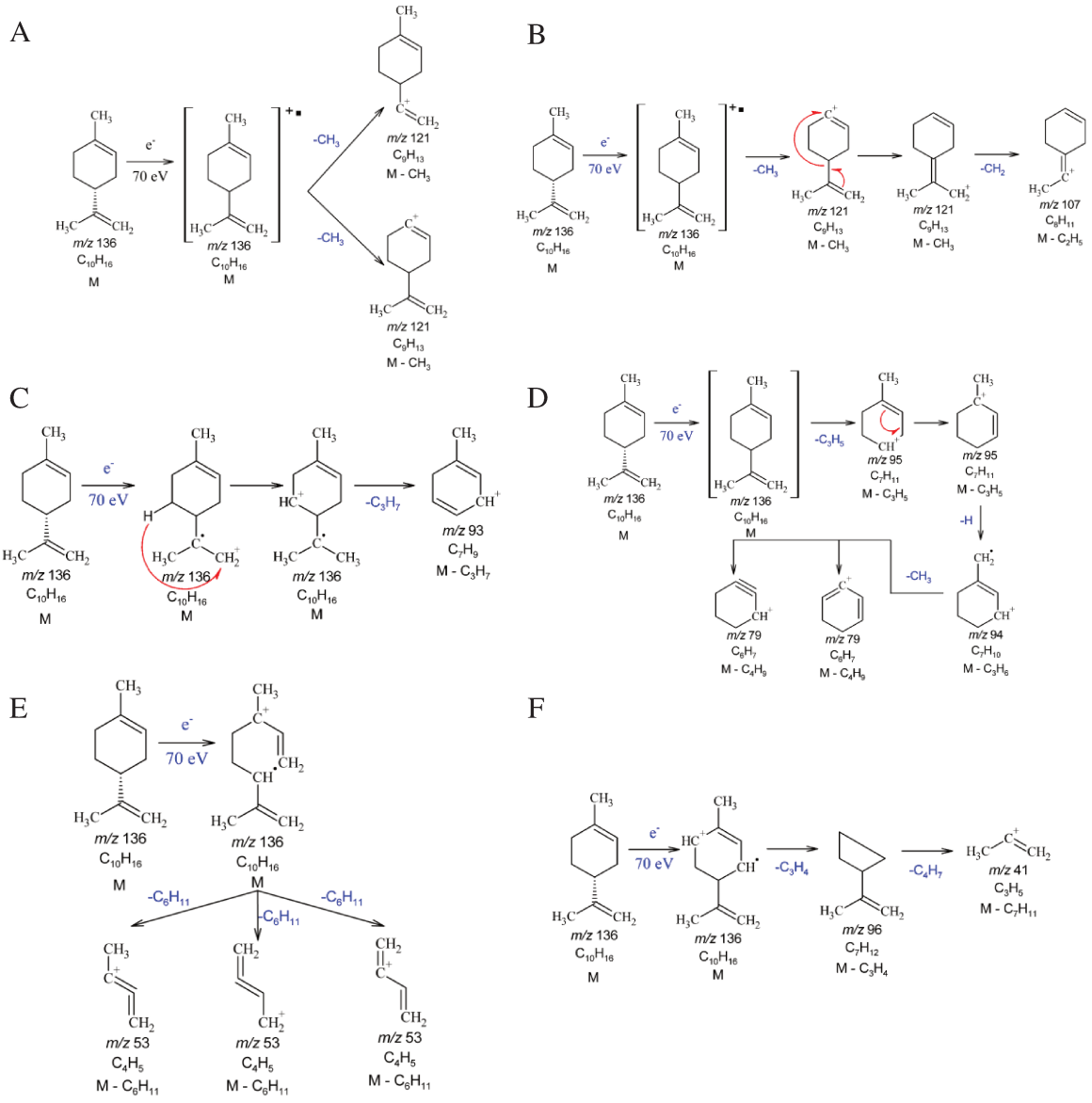


Figura 34: Caminho de fragmentação proposto para os fragmentos de massa 121 m/z (A), 107 m/z (B), 93 m/z (C), 79 m/z (D), 53 m/z (E) e 41 m/z (F).

Também foi realizada uma caracterização do (*R*)-limoneno obtido por ressonância magnética nuclear de ^{1}H (Figura 35), ^{13}C (Figura 36) e HSQC ^{1}H-^{13}C (Figura 37). A

identificação dos carbonos no espectro de ^{13}C e sua a correlação no espectro de HSQC ^{1}H-^{13}C, foi de extrema importante para correta interpretação dos sinais dos prótons do (R)-limoneno. A congruência dos sinais integrados no espectro de ^{1}H, e o baixo ruído na linha base confirmam com a pureza do (R)-limoneno purificado.

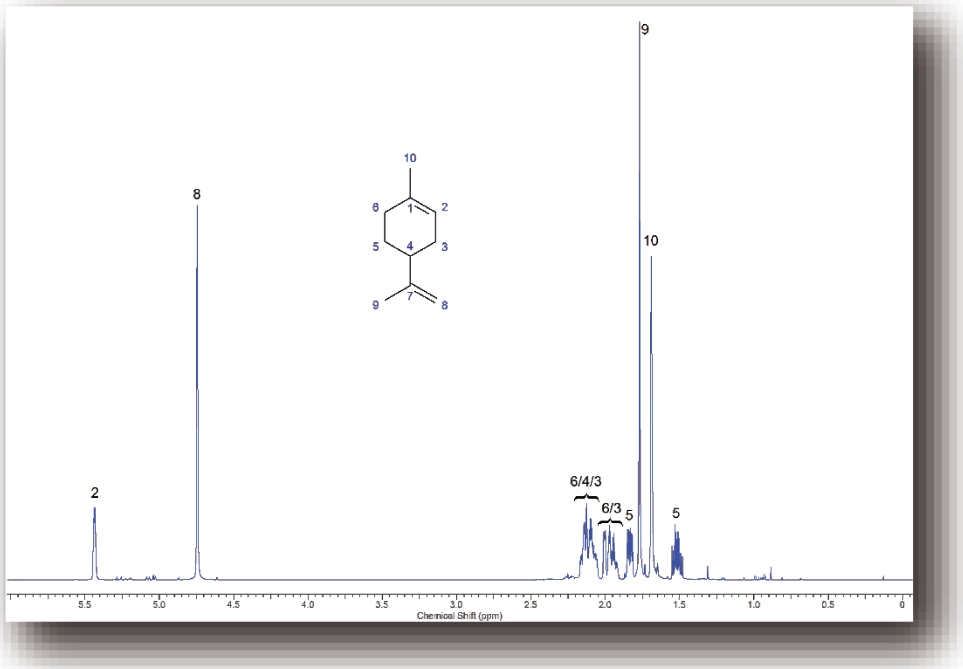


Figura 35: Espectro de RMN ^{1}H do (R)-limoneno obtido por EPC ($CDCl_3$, 600 MHz).

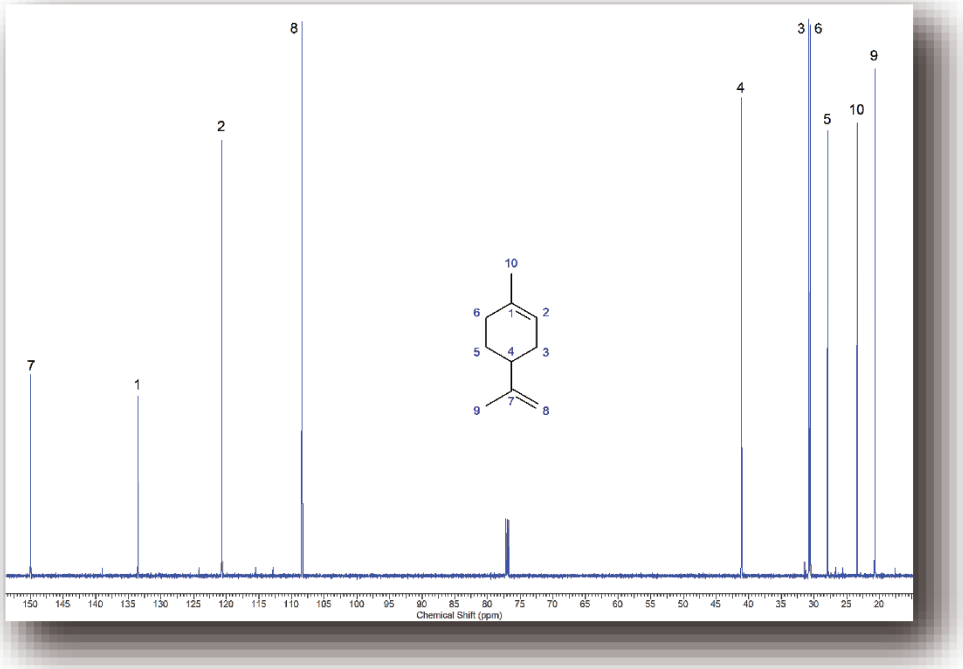


Figura 36: Espectro de RMN ^{13}C do (R)-limoneno obtido por EPC ($CDCl_3$, 600 MHz).

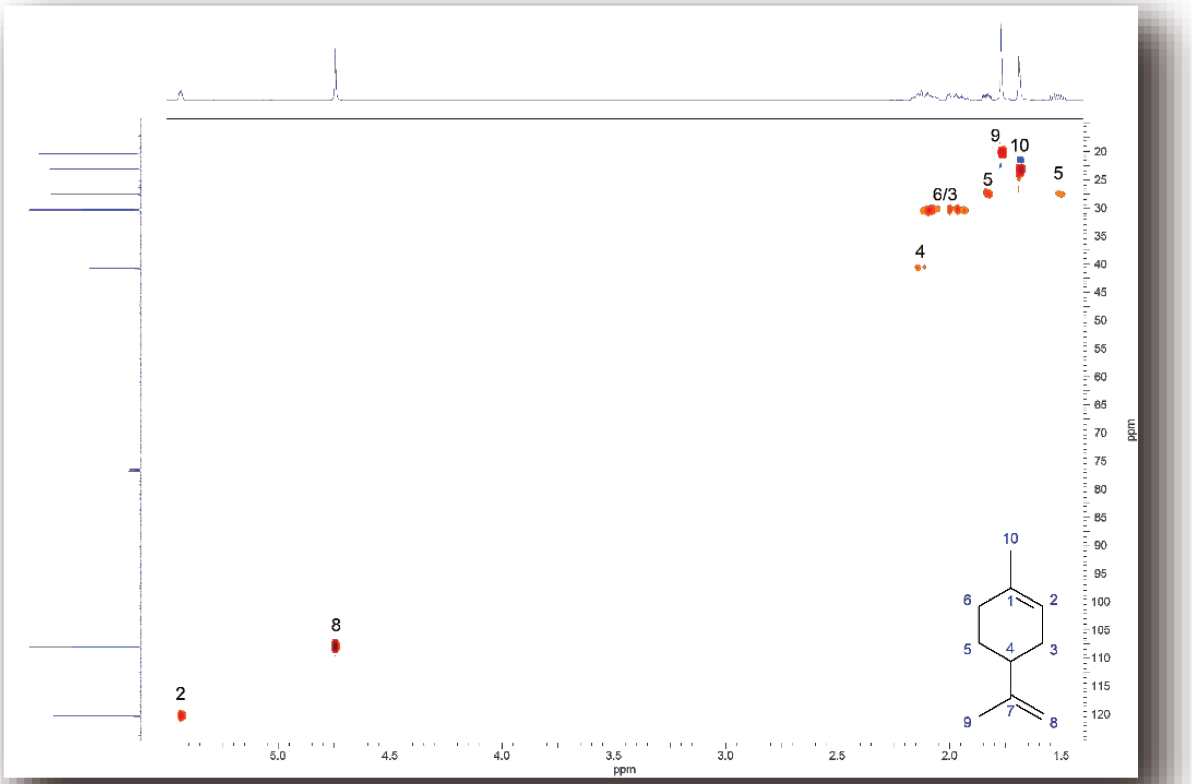


Figura 37: Espectro de HSQC ^{1}H-^{13}C do (R)-limoneno obtido por EPC ($CDCl_3$, 600 MHz).

Tomando como base o custo com a matéria prima (óleo de laranja) e o rendimento do processo foram estimados os custos de obtenção por litro para um (R)-limoneno (>99%). Mesmo sem levar contar o investimento para aquisição e consumo energético do equipamento, o seu valor de R$ 104,94 por kilo é extremamente inferior ao de mercado, R$ 130.280,00. A Tabela 14 mostra uma comparação com diversos (R)-limoneno de alta pureza que são comercializados. Os valores em dólares americanos não são conversões, são preços de mercado atual nos Estados Unidos. Os valores de mercado foram obtidos do fornecedor Sigma-Aldrich no Brasil e Estados Unidos em maio de 2016 [137].

Considerando-se que o resíduo da destilação contém alto teor de (R)-limoneno (71,8%), o mesmo pode ser reprocessado, aumentando ainda mais rentabilidade e viabilidade do processo.

Tabela 14: Comparação do custo de produção estimado do (R)-limoneno obtido por EPC com o valor de mercado.

		Valor de venda
Limoneno EPC (99%)[a]	R$/kg	104,94
Limoneno EPC (99%)[b]	US$/kg	29,56
Limoneno Sigma (97%)	R$/kg	1.002,00
Limoneno Sigma (97%)	US$/kg	134,00
Limoneno Sigma (99%)[c]	R$/kg	130.280,00
Limoneno Sigma (99%) [c]	US$/kg	17.600,00
Limoneno Sigma (99%) [d]	R$/kg	9.280.000,00
Limoneno Sigma (99%)[d]	US$/kg	2.365.000,00

[a] Valor estimado de custo de produção.
[b] Valor em dólar calculado com uma taxa cambial de 3,55.
[c] Padrão analítico para cromatografia.
[d] Padrão primário de referência farmacêutica.

Foram produzidos 5 L de (R)-limoneno para serem utilizados nas reações de epoxidação na mini planta e planta piloto propostas neste trabalho.

Os dados apresentados neste capítulo, foram utilizados para a solicitação de pedido da patente intitulado “Sistema e Processo Integrado de Purificação do (R)-limoneno”, depositado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), registrado com o número BR1020140178422[138].

5.3. Implementação do processo de Evaporação de Passo Curto em Escala Comercial

O evaporador de passo curto utilizado nos estudos se trata de uma planta piloto passível de escalonamento e operação em regime contínuo, o que facilita sua implementação em escala industrial. Atualmente, os processos mais utilizados para a obtenção de (R)- limoneno em escala industrial consistem nos processos de destilação e extração líquido-líquido, com diferentes operações de purificações subsequentes, de acordo com o processo inicial. As plantas de purificação de (R)-limoneno de maior porte estão associadas a plantas de produção de suco de laranja.

O esquema apresentado na Figura 38 mostra o fluxograma de purificação de (R)-limoneno proveniente da laranja *in natura*, a partir de informações extraídas de patentes e artigos disponíveis na literatura especializada [139-141].

O (R)-limoneno purificado final é resultante de duas correntes de processos diferentes. Em uma corrente, o (R)-limoneno é retirado por decantação do suco de laranja obtido através de prensagem a frio (mecânica) das laranjas *in natura* para a extração do suco. A outra corrente de (R)-limoneno é oriunda da segunda prensagem da casca da laranja, o óleo resultante contém uma parte essencial e outra parte fixa. Para a obtenção de um (R)-limoneno com as qualidades desejáveis é imprescindível a remoção das ceras que compõe grande parte da fração fixa do óleo.

Para a remoção das ceras o óleo é solubilizado em uma mistura complexa contendo a mistura azeotrópica iso-propanol/água (91%), α pineno, β pineno e (R)-limoneno. Esta mistura é utilizada na proporção em volume de 1:3 óleo/mistura azeotrópica. Alternativamente pode se utilizar a mistura azeotrópica de etanol/água (95%) utilizando a mesma razão de dissolução 1:3.

O óleo solubilizado é resfriado a -10 °C para a precipitação das ceras. Acrescenta-se à mistura uma porção de terra diatomáceas de 1,5% em relação ao volume total e em seguida a mistura é filtrada. Ainda é possível utilizar metanol absoluto para a precipitação das ceras. No entanto, a razão de dissolução é de 1:6 (óleo/metanol), com a vantagem de a mistura apresentar baixa viscosidade na temperatura de precipitação das ceras.

O filtrado é então encaminhado para a unidade de destilação fracionada a 40 °C sob vácuo. O óleo destilado é encaminhado para uma unidade de lavagem com água para a remoção do álcool residual da destilação; e a mistura azeotrópica álcool/água, α pineno, β pineno é recuperada, com um residual de 6% de (R)-limoneno.

O (R)-limoneno final é obtido por centrifugação e decantação da mistura de lavagem óleo/água.

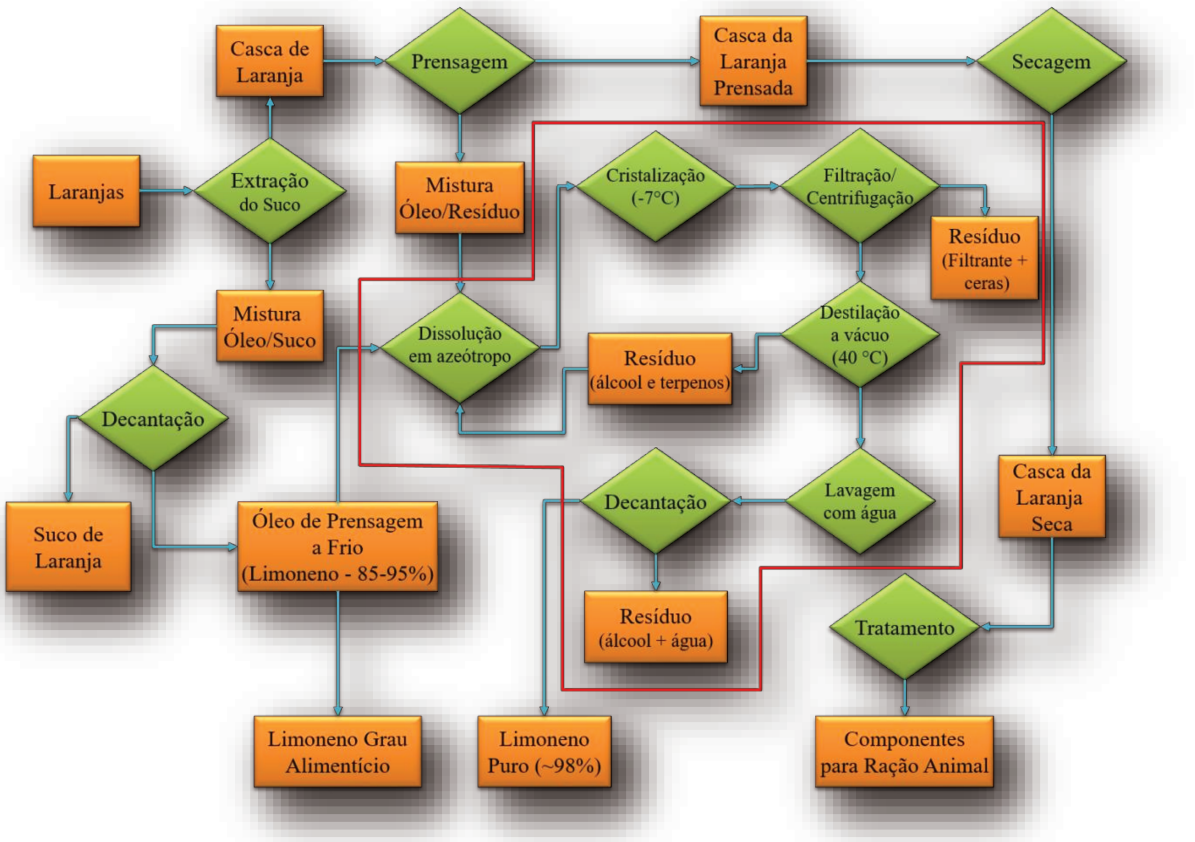


Figura 38: Fluxograma de um processo industrial de produção de suco de laranja e purificação de (R)-limoneno.

A operação de evaporação de passo curto apresenta-se aplicável na substituição de 6 etapas do processo industrial de purificação do (R)-limoneno: dissolução em mistura azeotrópica, cristalização, filtração/centrifugação, destilação fracionada, lavagem/remoção de solvente e decantação. A Figura 39 ilustra um fluxograma industrial de produção de (R)-limoneno utilizando a operação de evaporação de passo curto.

Nesta configuração, o óleo de laranja obtido por decantação do suco é misturado com o óleo de prensagem das cascas e, então, é encaminhado para a unidade de evaporação de passo curto. Esta operação resulta em uma corrente 87% em massa em relação a alimentação, com um (R)-limoneno (>99%) e uma corrente de resíduo de 10%.

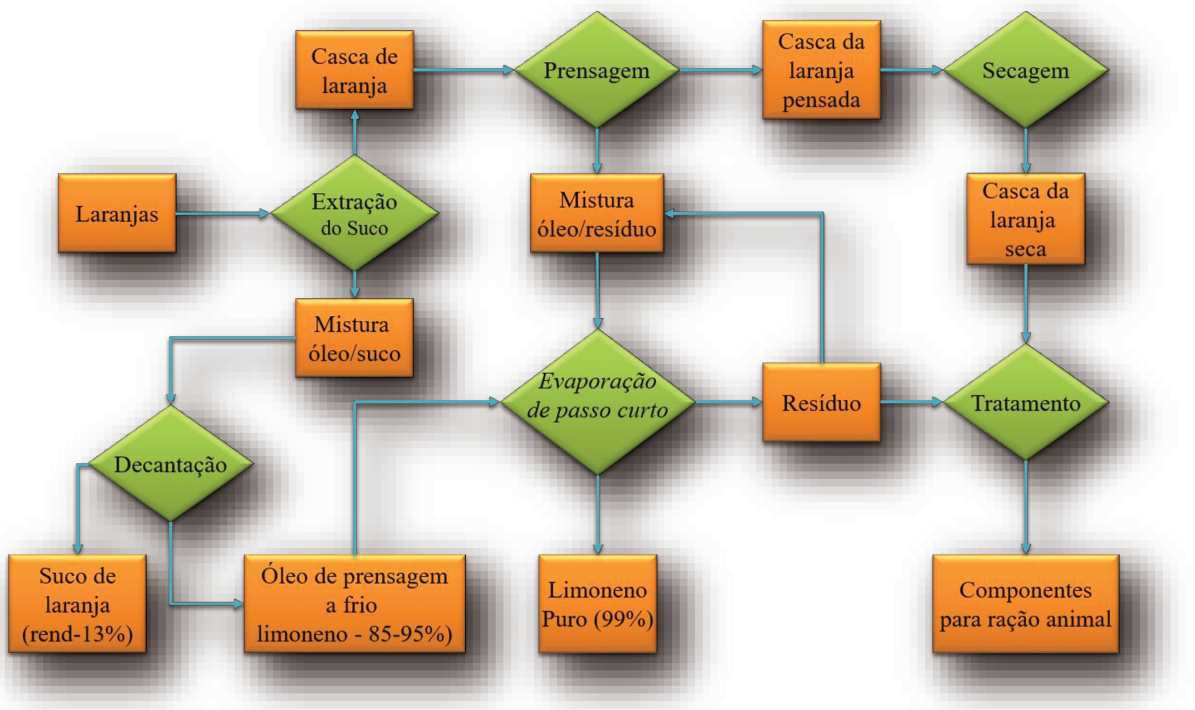


Figura 39: Fluxograma de um processo industrial de purificação de (R)-limoneno utilizando a operação de evaporação de passo curto.

A substituição das 6 operações por apenas uma etapa leva a uma simplificação significativa do processo e a uma significativa redução no custo de operação da planta direta e indiretamente. Além da economia de energia requerida no processo, há a eliminação dos custos com solvente, agente filtrante e suas respectivas etapas de recuperação e tratamento de resíduos. Também há uma redução no número de operadores necessário para a manutenção e monitoramento do processo.

5.4. Conclusões parciais

A velocidade de agitação e homogeneização do filme descendente no evaporador de passo curto exerce uma grande influência entre a distribuição dos componentes nas correntes geradas, além da temperatura e pressão de operação.

As novas condições de operação (25° C no evaporador, 0° C no condensador e 13 mL/min a uma pressão de 2 mbar, e agitação de 300 rpm) leva a obtenção de (R)-limoneno com pureza superior a 99%, e com 87% no rendimento de extração.

Todas as caracterizações espectroscópicas mostram que o (R)-limoneno purificado por EPC apresenta alta pureza química e enantiomérica.

O processo de evaporação de passo curto indica que o processo é altamente viável e vantajoso frente aos processos industrialmente utilizados, com a eliminação de várias etapas de purificação, seus respectivos resíduos e custos operacionais.

CAPÍTULO VI

6. ESTUDO CINÉTICO E MECANÍSTICO DA EPOXIDAÇÃO DE (R)-LIMONENO E *SCALE UP*

Os dados apresentados nesse capítulo são referentes ao processo de epoxidação patenteado por Bonon e colaboradores, intitulado: Processo de Epoxidação Verde de Composto Insaturado, sob o número de registro BR1020140178422 [126]. Parte dos dados deste capítulo for publicada no *Journal of Catalysis* 2014 com o título "*Limonene epoxidation with H_2O_2 promoted by Al_2O_3: Kinetic study, experimental design*".

Faz-se necessário ressaltar que os resultados apresentados na seção o 6.3 foram apresentados na dissertação de mestrado intitulada "Obtenção de Monômeros Naturais Através da Epoxidação de (R)-limoneno" de autoria de Bonon 2012 [113], e são aqui abordados de uma perspectiva diferente e necessária para estabelecer uma correlação com os estudos mecanísticos realizados nesta pesquisa [113].

Os resultados cinéticos e mecanísticos discutidos na seção 6.2 foram realizados em parceira com o Dr. Georgiy Borisovich Shul'pin (Георгия Б. Шульпин) e o Dr. Yuri N. Kozlov (Юрия Н. Козлов) do Instituto e Físico-Química Semenov de Moscou (Институт химической физики Семенова) da Fundação Russa para Pesquisa de Base (Российский Фонд Фундаментальных Исследований, РФФИ).

6.1. Principais características da epoxidação de (R)-limoneno

A epoxidação de (*R*)-limoneno (**Lim**, composto **1**) com H_2O_2 em acetato de etila na presença de óxido de alumínio (alumina) foi estudada em detalhes. A molécula de (R)-limoneno apresenta duas duplas ligações: uma no anel de seis membros (dupla interna) e a segunda dupla na cadeia ramificada ao anel (dupla externa). A oxidação leva a dois pares de isômeros (*cis* e *trans*) para os epóxidos internos (2a e 2b na Figura 40) e externos (3a e 3b na Figura 40). Adicionalmente, quatro isômeros de diepóxidos são formados. A identificação e quantificação dos isômeros epoxídicos se fizeram por GC e GC/MS.

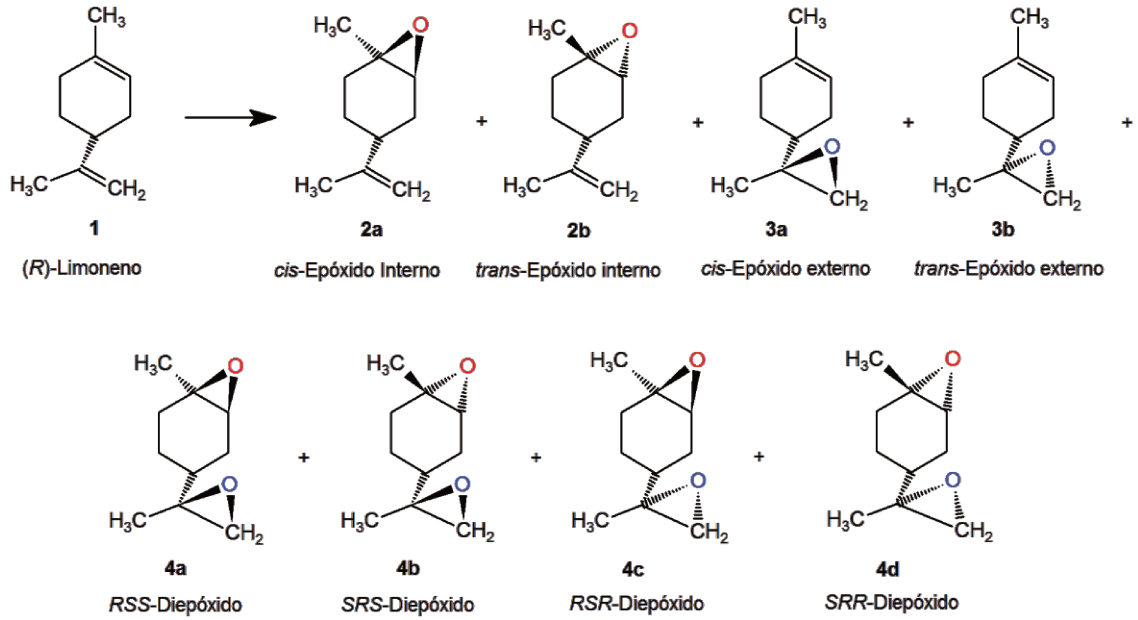


Figura 40: Produtos da epoxidação de (R)-limoneno [(R)-1-metil-4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-eno)] (1): *cis*-epóxido interno [(1R,4R,6S)-1-metil-4-(prop-1-en-2-il)-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano] (2a); *trans*-epóxido interno [(1S,4R,6R)-1-metil-4-(prop-1-en-2-il)-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano] (2b); *cis*-epóxido externo [(S)-2-metil-2-(S)-4-metilciclohex-3-enil)oxirano] (3a); *trans*-epóxido externo [(R)-2-metil-2-(S)-4-methylciclohex-3-enil)oxirano] (3b); RSS-diepóxido [(1R,4S,6S)-1-metil-4-(S)-2-metiloxiran-2-il-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano] (4a); SRS-diepóxido [(1S,4S,6R)-1-metil-4-(S)-2-metiloxiran-2-il)-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano] (4b); RSR-diepóxido [(1R,4S,6S)-1-metil-4-(R)-2-metiloxiran-2-il)-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano] (4c) e SRR-diepóxido [(1S,4S,6R)-1-metil-4-[(R)-2-metiloxiran-2-il)-7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano] (4d).

O consumo e a acumulação dos epóxidos com o tempo nas condições típicas, fora das condições de ótimo, estão listados na Tabela 15. Deve ser mencionado que uma quantidade muito pequena de epóxido foi encontrada no início da reação, t = 0h. Pode se observar um valor muito bom no balanço de massa da reação.

Tabela 15: Epoxidação de (R)-limoneno com H_2O_2 em acetato de etila catalisado por Al_2O_3 [a]

Tempo (h)	Limoneno (mmol)	Epóxido Interno (mmol)	Epóxido Externo (mmol)	Monoepóxidos (mmol)	Diepóxidos (mmol)	Balanço de massa (%)
0	2,459	-	-	-	-	-
0,25	2,123	0,242	0,047	0,29	0,004	98,2
0,5	1,972	0,37	0,061	0,43	0,006	98
0,75	1,815	0,478	0,084	0,56	0,019	97,4
1	1,69	0,574	0,095	0,67	0,024	96,9
2	1,279	0,865	0,124	0,99	0,056	94,5
4	0,826	1,207	0,144	1,35	0,136	94
6	0,574	1,339	0,139	1,48	0,202	91,7

[a] Condições: (R)-limoneno, 2,459 mmol (0,338 g, 0,49 M); H_2O_2, 7,45 mmol (70% aquoso, 0,362 g, 1,49 M); H_2O, 6,033 mmol (de H_2O_2, 1,2 M); Al_2O_3, 0,1744 g; acetato de etila como solvente, volume total 5 mL; 80º C.

Em todos os experimentos, os isômeros *cis* do epóxido interno (**2a**) e do epóxido externo (**3a**) limoneno foram formados com uma seletividade de 55% em relação aos isômeros *trans* correspondente (**2b** e **3b**). A distribuição dos isômeros do diepóxido limoneno foi de 36%, 24%, 21% e 19% para o diastereoisômeros **4a**, **4b**, **4c** e **4d**, respectivamente.

A fim de se comprovar a natureza heterogênea do catalisador, se realizou um ensaio de lixiviação para a comparação com as condições de ótimo. No teste de lixiviação, foi realizada uma reação de epoxidação do (R)-limoneno (0,35 mmol) com peróxido de hidrogênio (2,7 mmol) e alumina (0,10 g) em acetato de etila (5 mL) a 80° C com agitação magnética vigorosa por 30 minutos. A mistura reacional foi então filtrada em uma membrana de 0,45 µm de PTFE em um segundo reator pré-aquecido a 80° C, e deixou-se reagir até que se completasse 10 h na ausência da alumina. A curva 2 na Figura 41A mostra que a reação parou completamente após 30 minutos, quando o catalisador foi removido, atestando que a reação observada na curva 1 (Figura 41A) ocorre heterogeneamente na superfície da alumina e não devido a espécies ativas lixiviadas na solução. No caso de uma lixiviação das espécies ativas formadas, após a filtração a reação prosseguiria. Poderia ser observada uma diminuição na velocidade de conversão, mas a reação não cessaria, como foi observado. Nas mesmas condições se realizou uma reação em branco, observando após 10 h de reação uma conversão de apenas 6% (curva 3 na Figura 41A). Nas condições de ótimo, todo o limoneno e os monoepóxidos formados são convertidos em diepóxido ao final das 10 horas de reação, como pode ser observado na Figura 41B.

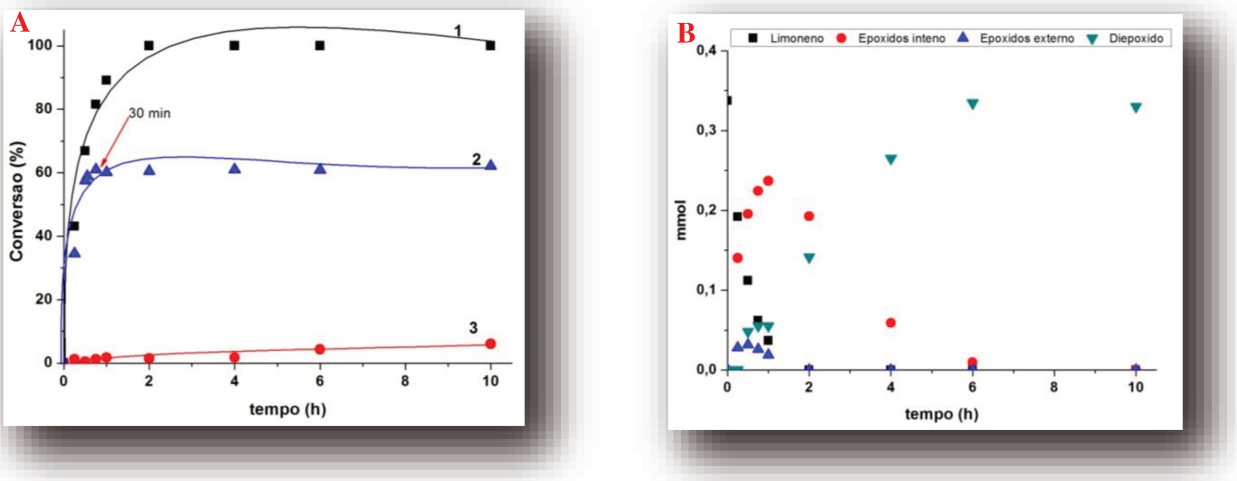


Figura 41: **A**: Curvas da cinética de conversão do (R)-limoneno (0,35 mmol) na presença (curva 1) e ausência (curva 3) de catalisador (Al_2O_3; 0,10 g), e teste de lixiviação (curva *2*) cujo o catalisador foi removido por filtração após 30 min de epoxidação com H_2O_2, (2,7 mmol) em acetato de etila (volume total de 5 mL) à 80º C. **B**: Cinética de consumo do limoneno e formação dos diversos epóxidos para a da reação mostrada na curva 1 da figura .

6.1. Estudos de Reciclo do Catalisador

Nos ensaios de reciclo do catalisador (alumina), após 10 h de reação, a mistura reacional foi filtrada e o catalisador foi removido, lavado com acetato de etila puro e seco em estufa a 120° C por 12 h. Após o processo de lavagem e secagem, a alumina foi calcinada a 450° C por 15 h e, em seguida, utilizada em uma nova reação. Uma porção de alumina nova e calcinada, nas mesmas condições, foi adicionada para atingir a massa de 0,1 g necessária para promover a reação nas mesmas condições. Embora a conversão inicial tenha apresentado uma pequena variação nos ciclos, a conversão final do (R)-limoneno em 10 h de reação se manteve acima de 99% mesmo após o quinto ciclo, como mostra a Figura 42.

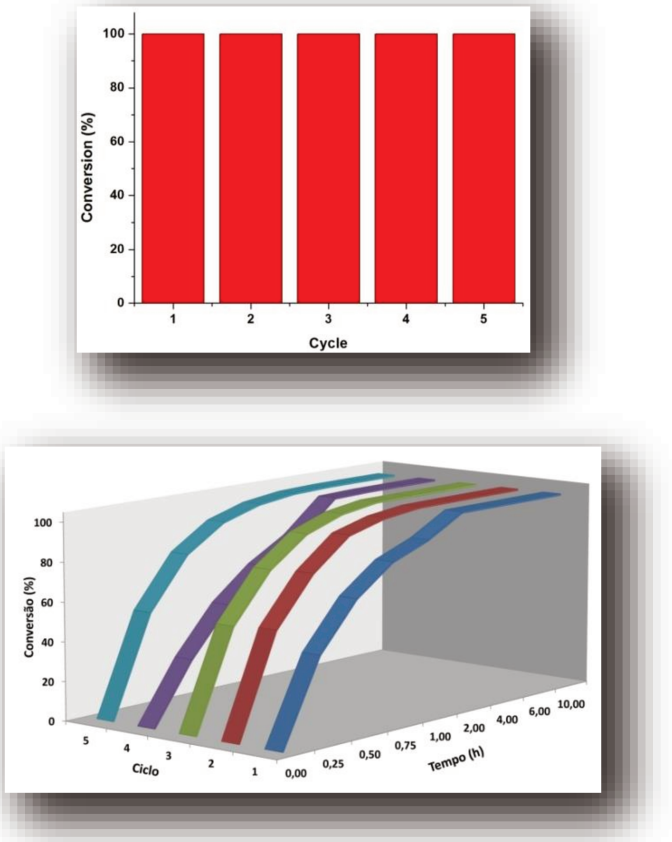


Figura 42: Conversão do (R)-limoneno (0,35 mmol) após 10 h de reação para cada ciclo de reutilização do catalisador [Al_2O_3 (0,10 g)] com H_2O_2 (2,7 mmol) em acetato te etila (volume total 5 mL) a 80º C.

6.2. Estudos Cinéticos - Mecanismo de Epoxidação

Nos estudos cinéticos da epoxidação de (R)-limoneno foram usados os dados apresentados na Tabela 15. As curvas de formação dos isômeros de monoepóxidos e diepóxidos

(ver exemplo Figura 43) indicam que os diepóxidos isoméricos são formados pela epoxidação dos monoepóxidos em uma segunda etapa. Os dados de rendimento (ver Tabela 15) mostram que os epóxidos são os principais produtos da transformação no sistema reacional em investigação. O rendimento total, baseado nos epóxidos e no consumo do (R)-limoneno no início da reação, é próximo a 100%. Em todos os casos, a alumina foi calcinada antes de ser introduzida na mistura reacional. Pode-se concluir, a partir da Figura 44, que não há diferença significativa no comportamento da reação de epoxidação com (R)-limoneno comercial e com o (R)-limoneno obtido por evaporação de passo curto (EPC).

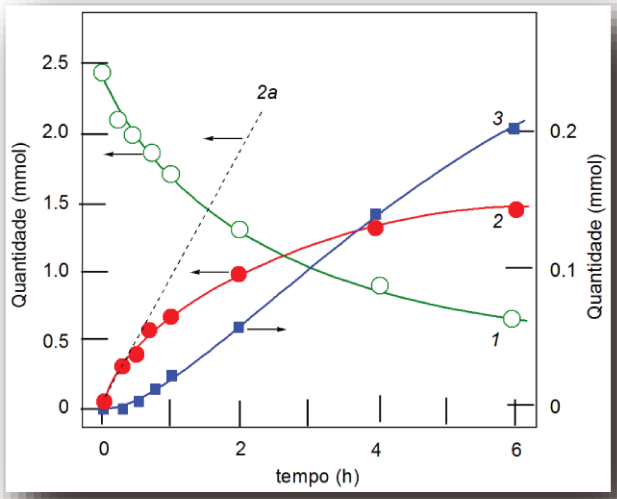


Figura 43: Curva cinética do consumo (curva *1*) de (R)-limoneno (Lim) e do acúmulo dos monoepóxidos (soma, curva *2*) e dos diepóxidos (curve *3*) na epoxidação com H_2O_2, (quantidade inicial: 7,45 mmol) na presença de Al_2O_3 (0,1744 g; calcinada prévio ao uso) e acetato de etila como solvente, volume total 5 mL; 80º C. A taxa máxima de oxidação inicial (W_0) foi determinado a partir da inclinação da tangente indicado pela linha pontilhada *2a* na curva*2* da cinética.

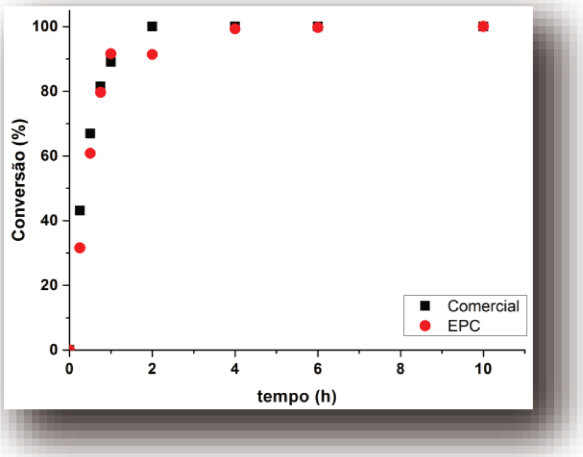


Figura 44: Comparação entre a conversão do (R)-limoneno comercial e do (R)-limoneno *EPC*.

A dependência da taxa inicial de epoxidação (W_0), medida usando as curvas cinéticas de formação da soma dos monoepóxidos (epóxido internos + epóxidos externos de limoneno)

com o tempo determinada pela inclinação da tangente (Figura 43, *curva 2a*), em relação à concentração inicial de alumina, (R)-limoneno e peróxido de hidrogênio respectivamente.

Os resultados experimentais (ver seção 6.1, Figura 43) mostram que a taxa de formação dos epóxidos internos é aproximadamente 6 vezes maior que dos epóxidos externos, independentemente das condições experimentais (ou seja, concentração inicial de (R)-limoneno, peróxido de hidrogênio e alumina). A independência da razão da taxa de formação dos epóxidos nas condições experimentais permite assumir que as reações de geração dos epóxidos ocorrem com diferentes probabilidades no mesmo estágio da transformação do (R)-limoneno. A razão para a probabilidade na formação dos isômeros internos e externo é de 6:1.

A dependência da taxa de formação dos monoepóxidos (W_0) em relação linear com a quantidade de alumina é mostrada na Figura 45. O valor de W_0 é a variação da concentração de epóxido em função do tempo. O modo de dependência linear está associado com o fato de que a taxa da reação catalisada pela alumina é proporcional à quantidade de alumina (m), que é a área superficial do catalisador (S). Adicionalmente, um processo não catalítico ocorre em uma taxa W^*. Se for denotado a área superficial específica do catalisador como σ (m^2/g) obtém-se a fórmula: $m = S/\sigma$. No caso tem-se:

$$W_0 = W^* + am = W^* + bS,$$

Onde: $b = a/\sigma$, sendo a e b coeficientes. As dimensões são $M.s^{-1}.g^{-1}$ para a e $M.s^{-1}.m^{-2}$ para b.

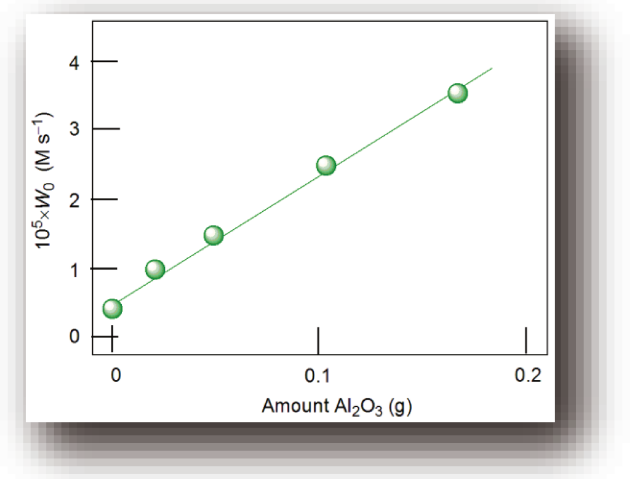


Figura 45: Dependência da velocidade inicial (W_0) de formação dos monoepóxidos (soma) em relação a quantidade de Al_2O_3 na epoxidação de (R)-limoneno (2,68 mmol) com H_2O_2 (7,48 mmol) em acetato de etila (5 mL) a 80° C.

Quando a quantidade de alumina é 0,17 g, o aumento do processo não catalítico na taxa de formação dos monoepóxidos observada é inferior a 13%. Levou-se em conta esta estimativa

ao se interpretar a dependência do W_0 em relação quantidade inicial de (R)-limoneno (Figura 46) e de peróxido de hidrogênio (Figura 47). Para estes casos, a quantidade de alumina é igual a 0,16 e 0,17 g, respectivamente, e assumiu-se que, levando em conta uma precisão experimental de ±10% nas cinéticas, a taxa de W_0 é inteiramente resultante de um processo catalítico, ou seja, o W_0 é proporcional a quantidade de alumina e, correspondentemente, sua superfície:

$$W_0 \approx am = bS$$

O significado físico do coeficiente b é a taxa de transformação catalítica do (R)-limoneno em epóxido (M s^{-1}) em uma unidade da superfície a uma dada concentração de (R)-limoneno e H_2O_2.

A forma como o W_0 depende da concentração de (R)-limoneno, H_2O_2 e da quantidade de alumina indica que um complexo do substrato e do oxidante com a superfície da alumina participa do processo catalítico. Considerando um esquema cinético plausível para o processo de oxidação do (R)-limoneno por H_2O_2 com a participação da superfície, o primeiro esquema é mostrado abaixo:

$$H_2O_2 + s \underset{}{\overset{K_I}{\rightleftharpoons}} (H_2O_2)_s \qquad \text{(I)}$$

$$\mathbf{Lim} + s \overset{K_{II}}{\rightleftharpoons} (\mathbf{Lim})_s \qquad \text{(II)}$$

$$(H_2O_2)_s + \mathbf{Lim} \xrightarrow{k_1'} s + \mathbf{Int} \qquad \text{(1)}$$
$$(H_2O_2)_s + \mathbf{Lim} \xrightarrow{k_1''} s + \mathbf{Ext}$$

$$(\mathbf{Lim})_s + H_2O_2 \xrightarrow{k_2'} s + \mathbf{Int} \qquad \text{(2)}$$
$$(\mathbf{Lim})_s + H_2O_2 \xrightarrow{k_2''} s + \mathbf{Ext}$$

Aqui s é o símbolo de superfície (note que o S é a área superficial do catalisador), $(H_2O_2)_s$ e $(\mathbf{Lim})_s$ são complexos na superfície da alumina de H_2O_2 e **Lim**, respectivamente. As constantes de equilíbrio de formação para estas espécies são K_I e K_{II}, respectivamente. Para este

modelo, foi assumido um quadro onde a interação entre $(H_2O_2)_s$ e **Lim** livre na solução levam a formação de epóxidos internos (**Int**) e externos (**Ext**) com as constantes de taxa k_1' e k_1", respectivamente. Os valores de k_1'e k_1" caracterizam as taxas de formação dos epóxidos correspondentes em uma unidade de superfície, que está ocupada por um H_2O_2 a uma unidade de concentração de **Lim** na solução. Os valores de k_2'e k_2" tem um significado análogo para a interação entre a ligação de superfície com o **Lim** e o peróxido de hidrogênio livre na solução. Como mencionado acima, as razões de k_1'/k_1'' e k_2'/k_2'' são iguais a 6:1. Na equação cinética para uma taxa total de formação dos monoepóxidos tem-se: : $k_1' + k_1'' = k_1$ e $k_2' + k_2'' = k_2$. Usando a lei das superfícies, pode-se escrever a expressão para a taxa inicial de formação dos epóxidos como (Equação 3):

$$W_0 = (k_1\Theta_{H_2O_2}[\mathbf{Lim}]_0 + k_2\Theta_{\mathbf{Lim}}[H_2O_2]_0) \times S/V \qquad (3)$$

Na equação S é a área superficial da alumina (que é proporcional a sua quantidade m) e V é o volume total da mistura reacional, cujo valor no caso é igual a 0,005 L. O termo entre parênteses multiplicado por S corresponde a quantidade de produto que é formado durante a unidade de tempo em todo o volume da mistura reacional. Quando este valor é dividido por V é igual a taxa de formação do produto por unidade de volume. Os termos $\Theta_{H_2O_2}$ e Θ_{Lim} significam a porção da superfície de alumina que está ligada com H_2O_2 e com o **Lim**, respectivamente. Assumindo que as concentrações dos complexos na superfície estão na condição de quasi-equilíbrio e usando o modelo da isoterma de adsorção de Langmuir se obtém as seguintes equações:

$$\Theta_{H_2O_2} = \frac{K_I[H_2O_2]}{1 + K_I[H_2O_2] + K_{II}[\mathbf{Lim}]} \qquad (4a)$$

e

$$\Theta_{\mathbf{Lim}} = \frac{K_{II}[\mathbf{Lim}]}{1 + K_I[H_2O_2] + K_{II}[\mathbf{Lim}]} \qquad (4b)$$

Inserindo as Equações (4a) e (4b) na Equação (3) tem-se a seguinte equação:

$$W_0 = \frac{(k_1K_I + k_2K_{II})[H_2O_2]_0[\mathbf{Lim}]_0}{1 + K_I[H_2O_2]_0 + K_{II}[\mathbf{Lim}]_0} \times S/V \qquad (5)$$

Rearranjando a equação de um modo mais conveniente para a análise dos dados experimentais temos:

$$\frac{[H_2O_2]_0[\mathbf{Lim}]_0}{W_0} = \frac{V}{(k_1K_I + k_2K_{II})S} \times (1 + K_I[H_2O_2]_0 + K_{II}[\mathbf{Lim}]_0) \qquad (6)$$

À primeira vista, as cinéticas apresentadas nas Figura 46 e Figura 47 são representadas satisfatoriamente pela equação (6). De fato, há uma dependência linear do $[H_2O_2]_0[\mathbf{Lim}]_0/W_0$ em relação a $[\mathbf{Lim}]_0$ e $[H_2O_2]_0$ (Figura 46B e Figura 47B). A tangente do ângulo de inclinação e o segmento de corte no eixo Y, determinada utilizando o procedimento dos mínimos quadrados são: $3{,}2.10^4$ s e $3{,}5.10^3$ M s, respectivamente. Os parâmetros análogos para a dependência do $[H_2O_2]_0$ são iguais a $5{,}5.10^3$ s e $1{,}2.10^4$ M s, respectivamente, com um desvio quadrático médio de 4%.

A análise dos resultados, entretanto, provoca uma contradição associada com os valores de constantes de equilíbrio. Estes valores contradizem o senso físico dos valores em discussão. Assim, segue-se, a partir das tangentes obtidas na relação $K_{II}/K_I \approx 6$. A relação dos segmentos de corte no eixo Y, tendo em conta as concentrações de H_2O_2 e **Lim** no qual essas dependências foram obtidas, dá a seguinte equação: $(1 + 1{,}5K_I)/(1 + 0{,}53K_{II}) = 0{,}29$. As derivações conjuntas das duas últimas equações levaram a valores negativos de K_I e K_{II}. Uma vez que ambas as constantes em função de seu sentido devem ser estritamente positivas, se pode concluir que os dados experimentais estão em contradição com os primeiros sistemas cinéticos propostos.

O segundo esquema cinético é baseado na suposição de que uma etapa limitante da velocidade do processo é a interação entre **Lim** e H_2O_2 sobre a superfície da alumina. Neste caso, adiciona-se uma etapa (III) nos estágios de equilíbrio (I) e (II):

$$(H_2O_2)_s + \mathbf{Lim} \underset{}{\overset{K_{III}}{\rightleftharpoons}} (H_2O_2, \mathbf{Lim})_s \qquad (III)$$

Levando-se em consideração a seguinte transformação:

$$(H_2O_2, \mathbf{Lim})_s \xrightarrow{k_7'} s + \mathbf{Int} \qquad (H_2O_2, \mathbf{Lim})_s \xrightarrow{k_7''} s + \mathbf{Ext} \qquad (7)$$

A análise dos esquemas (I),(II),(III),(7) em um cenário com as mesmas suposições anteriores, leva à seguinte expressão para a taxa de reação (Equação 8):

$$\frac{[H_2O_2]_0[\mathbf{Lim}]_0}{W_0} = \frac{V}{k_7 K_I K_{III} S} \times (1 + K_I[H_2O_2]_0 + K_{II}[\mathbf{Lim}]_0 + K_I K_{III}[H_2O_2]_0[\mathbf{Lim}]_0) \quad (8)$$

Usando os dados apresentados nas Figura 46B e Figura 47B pode-se escrever:

$$\frac{V}{k_7 K_I K_{III} S} \times (K_{II} + 1.5 K_I K_{III}) = 3.2 \times 10^4$$

$$\frac{V}{k_7 K_I K_{III} S} \times (1 + 1.5 K_I) = 3.5 \times 10^3$$

e

$$\frac{V}{k_7 K_I K_{III} S} \times (K_I + 0.53 K_I K_{III}) = 5.5 \times 10^3$$

$$\frac{V}{k_7 K_I K_{III} S} \times (1 + 0.53 K_{II}) = 1.2 \times 10^4$$

A solução para este sistema considerando um desvio quadrático médio de 4 % leva a obtenção dos seguintes valores:

$K_I \approx 1\ M^{-1}$,

$K_{II} = 14.7\ M^{-1}$,

$K_{III} = 5.7\ M^{-1}$ e

$k_7 S = 1.2 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$.

Esta solução não contém resultados contraditórios e pode-se concluir que o modelo proposto (I), (II), (III), (7) está de acordo com os dados experimentais. As curvas simuladas praticamente se sobrepõem as curvas experimentais (Figura 46A e Figura 47A). Como pode ser observada, a linearidade na formação de epóxido versus a concentração inicial de limoneno ($[\mathbf{Lim}]_0$) (Figura 46B) e peróxido de hidrogênio ($[\mathbf{H_2O_2}]_0$) (Figura 46B), sendo a reação de primeira ordem para ambos os reagentes.

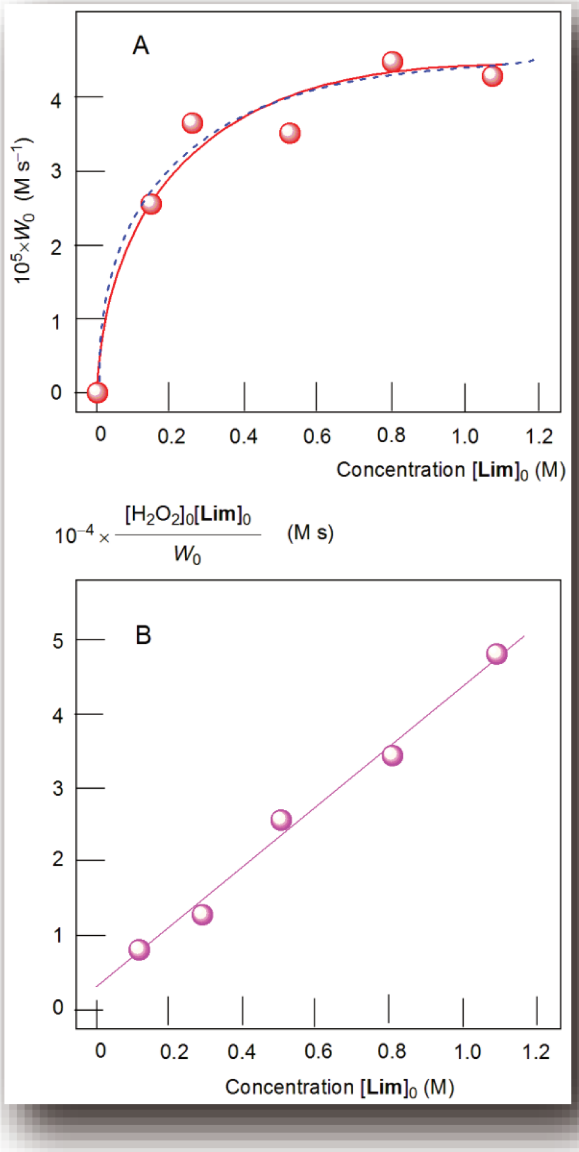


Figura 46: *Gráfico A:* dependência do W_0 dos monoepóxidos (soma) em relação à concentração inicial de (R)-limoneno na epoxidação com H_2O_2 (7,48 mmol). A curva pontilhada apresenta os dados da simulação usando a Equação 8. *Gráfico B:* Dependência da função $[H_2O_2]_0[Lim]_0/W_0$ em relação da concentração inicial de (R)-limoneno na epoxidação com H_2O_2.

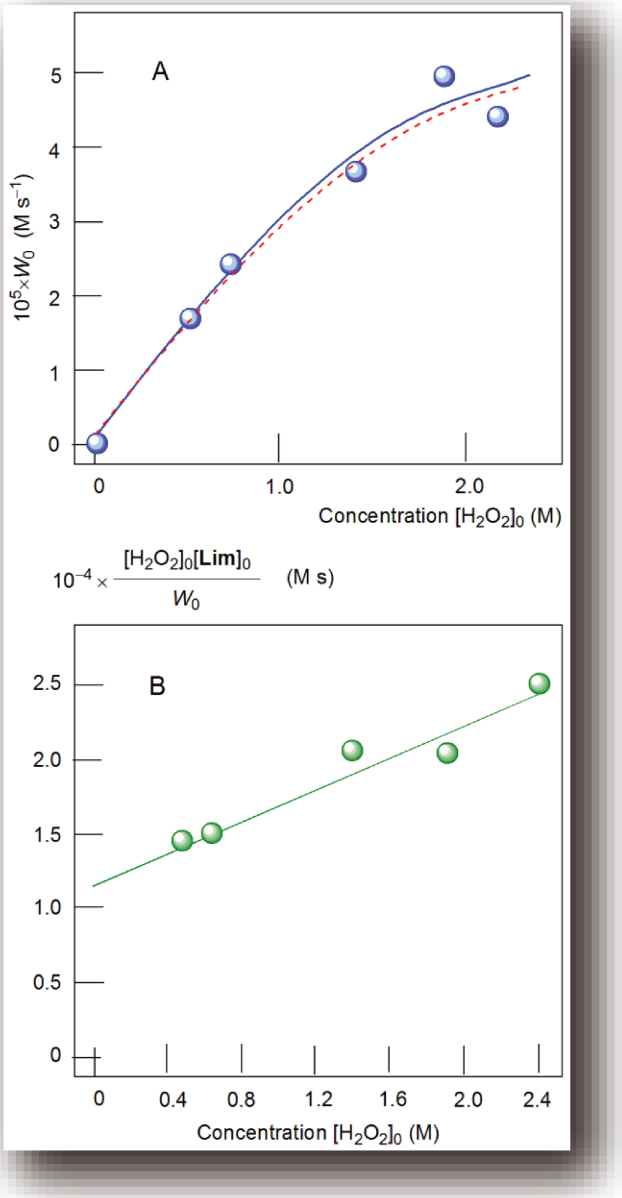


Figura 47: *Gráfico A:* dependência do W_0 dos monoepóxidos (soma) em relação à concentração inicial de H_2O_2 na epoxidação de (R)-limoneno (0,53 M). A curva pontilhada apresenta os dados da simulação usando a Equação 8. *Gráfico B:* Dependência da função $[H_2O_2]_0[Lim]_0/W_0$ em relação da concentração inicial de H_2O_2 na epoxidação de (R)-limoneno

Discutindo um possível mecanismo de epoxidação do (R)-limoneno, podemos levar em conta estudo recente envolvendo a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) de sistemas homogêneos sem metal de transição para epoxidação de olefinas [Al $(H_2O)_6]^{3+}/H_2O_2/CH_3CN/H_2O$ contendo um íons Al^{3+} [84]. Dois tipos principais de mecanismos são considerados para reações catalisadas por metais na epoxidação com peróxido de hidrogênio [84]. Ambos os mecanismos assumem a geração inicial de um derivado de peróxo-metal (Figura 48). Como descrito acima, o modo de dependência do W_0 em relação a concentrações de **Lim**, H_2O_2 e quantidade de alumina indica que os complexos do oxidante (H_2O_2) e do substrato (**Lim**) com a superfície da alumina participam no processo catalítico, de acordo com as equações (I) e (II).

As constantes de equilíbrio para a formação destes complexos são K_I e K_{II}, respectivamente. O mecanismo Mimoun inclui a formação de um complexo π entre o catalisador e a olefina [55, 142], com a subsequente formação de um intermediário de cinco membros. A decomposição deste metalocíclico conduz à formação do epóxido. O mecanismo Mimoun para a transformação da olefina mais simples, etileno, em epóxido na presença de alumina é mostrado na Figura 48. A segunda via, pelo mecanismo de Sharpless [143, 144], é um processo de uma etapa combinada com o estado de transição **B**. Neste caminho, a molécula de olefina ataca diretamente o ligante peróxo. A terceira alternativa (por etapas), inicia-se com a formação de um aduto que se transforma em uma espécie metalocíclica de quatro membros, indicados como **C** para o caso da alumina.

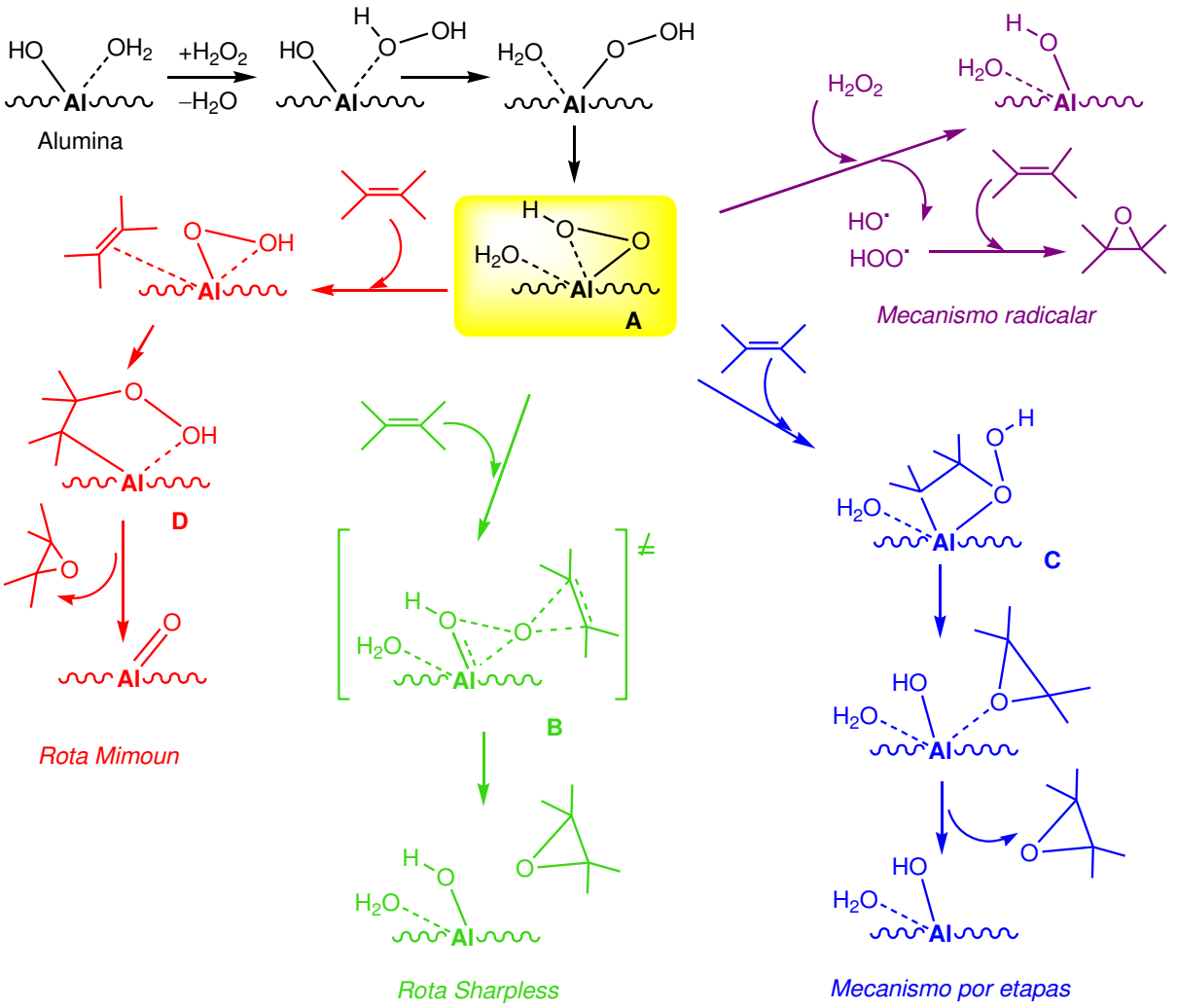


Figura 48: Possível mecanismo de epoxidação de alcenos com H_2O_2 na presença de alumina.

Os cálculos de DFT [84] demonstraram que no caso dos derivados mononucleares solúveis de hidro-alumínio do mecanismo Mimoun não é favorável, devido à barreira de ativação muito elevada (57,0 kcal/mol) para a formação do intermediário, que é análogo ao fragmento **D,** no caso da estrutura polimérica da alumina. Entretanto, a barreira é apenas 28,1 kcal/mol para o mecanismo de Sharpless e na reação homogênea esta via é mais favorável do que o mecanismo por etapas, cuja energia necessária é de 38,9 kcal/mol. É interessante notar que a presença do coligante –OOH, facilmente oxidável, conduz à ativação da molécula de H_2O_2 coordenado com o mesmo íon de alumínio [84]. Devido a este efeito, peróxido de hidrogênio coordenado e coligante -OOH podem facilmente gerar radicais HOO• e HO•. Ambos os radicais podem reagir com a olefina para originar os epóxidos e outros produtos oxigenados. Os quatro mecanismos possíveis para o modelo da epoxidação de etileno sobre alumina são mostrados na Figura 48. É importante ressaltar que os detalhes dos mecanismos

podem ser diferentes para cátion alumínio mononuclear solúvel e alumínios em uma rede polimérica de alumina. Assim, as energias de ativação podem variar.

6.3. Planejamento de Experimentos para Otimização das Condições de Epoxidação

Sabe-se que, em muitos casos, pequenas alterações das condições de reações têm um grande efeito no rendimento de um produto desejado, bem como sobre a seletividade [145]. Na otimização do processo, ou seja, na busca por condições para obter o maior rendimento possível ou a conversão do substrato e/ou seletividade, as aplicações de vários métodos combinatórios são muito proveitosas [146]. Assim, para realizar um *planejamento fatorial* geral [145], um pesquisador seleciona um número fixo de "níveis" para cada um dos números de variáveis (fatores) e, em seguida, executa ensaios com todas as combinações possíveis. O total de experimentos é calculado pela fórmula 2^n, onde *n* é u número de variáveis em estudo. Se cada variável ocorre em apenas dois níveis, lidamos com um planejamento chamado planejamento fatorial de dois níveis, onde são analisadas uma ou mais respostas desejas (por exemplo, o rendimento do produto e/ou seletividade). Numa reação catalítica, parâmetros, tais como a concentração de substratos, oxidantes, catalisadores e temperatura, podem ser escolhidos como fatores. Na notação para a matriz do planejamento, o símbolo +1 (ou +) é utilizado para o nível superior de cada elemento e o símbolo -1 (ou -) representa o nível inferior correspondente. Um terceiro nível chamado *ponto central*, denotado como 0, pode ser introduzido para aumentar a resolução do modelo obtido, e também para medir a reprodutibilidade dos ensaios, uma vez que o ponto central é geralmente realizado em triplicata/quadruplicata. É possível estender o planejamento experimental adicionando pontos axiais, designados por α. Nestes ensaios uma variável é estendida para além dos limites do planejamento (-1 e +1), enquanto que as demais variáveis são fixadas no ponto central. O valor codificado de ± α é calculado pela fórmula, $\alpha = \sqrt[4]{(2^n)}$, onde *n* é o número de variáveis estudadas no planejamento. Assim, para um planejamento com três variáveis ($\pm\alpha = \sqrt[4]{(2^3)}$), os valores codificados de -α e +α são iguais a -1,68 e 1,68, respectivamente.

Além da informação sobre o efeito de cada uma das variáveis nas respostas, o planejamento fornece informações sobre as chamadas interações de efeitos entre duas ou mais variáveis (isto é, sinergismo ou antagonismo), que não pode ser obtida utilizando o método

clássico "univariado". É evidente, contudo, que se muitas variáveis estiverem envolvidas, é necessário realizar um grande número de experimentos, e o método torna-se inviável. Por exemplo, se considerarmos sete variáveis, deve-se realizar 2^7=128 experimentos. No entanto, existem maneiras estatisticamente mais inteligentes para uma seleção prévia de variáveis, criando frações adequadas do conjunto completo. A aplicação do planejamento fracionado [145], em dois níveis permite reduzir o número de ensaios. Por exemplo, com um planejamento fracionado 2^{4-1} = 8 ensaios a partir do conjunto completo consistindo de 2^4=16, é possível obter quase a mesma quantidade de informação e direcionar os experimentos para um estudo mais aprofundado com as variáveis que influenciam no sistema. Com os dados obtidos no planejamento é necessário que eles passem por uma avaliação estatística para uma correta interpretação. Para isso existe uma forma sistemática de avaliação conhecida como análise de variância (ANOVA), que avalia a representabilidade estatística de um modelo matemático através da aplicação de um teste de Fisher (Teste F) para um determinado intervalo de confiança (IC) ou limite de confiança. Tipicamente, o intervalo de confiança utilizado nos dados experimentais, é de 95 ou 90%. O valor IC escolhido corresponde um nível de significância, ou seja, um intervalo de confiança (NC) de 90% reflete um nível de significância de 0,1. O nível de significância é comparado com o valor de p (valor de probabilidade) obtido na tabela coeficientes de regressão. Se o valor p é menor do que o NC, isso significa que o fator tem um impacto estatisticamente significativo na resposta avaliada. Uma vez que as análises de todos os elementos da tabela ANOVA são construídas, as avaliações do teste F assegura a representatividade do modelo. O teste F é um teste de hipótese estatística, utilizado para avaliar variáveis tomando a razão de duas variáveis (neste caso os dados obtidos no laboratório e os dados a partir do modelo matemático proposto) e verificando se esta relação não excede um determinado valor teórico encontrado na tabela de Fisher (ou Tabela F). Se o valor de F calculado (f_{cal}) dos resíduos da regressão [calculada a partir dos graus de liberdade (GL), com a soma dos quadrados (SQ), resultando na raiz quadrada da média (QM)] é superior ao F tabelado (F_{tab}), significa que o modelo matemático descreve satisfatoriamente os dados experimentais.

Existe também uma relação entre o teste F e parâmetro *t* (feita a partir de teste *t* de *Student*): $F=t^2$. Quando os coeficientes de regressão são gerados, é possível obter um R^2, que dá uma ideia da qualidade dos dados, como normalmente é feito com um R^2 em uma curva de calibração em química analítica. O planejamento de experimentos gera grandes quantidades de dados e oferece várias maneiras de analisá-los e exibir os resultados. Uma opção visual para avaliar como cada variável e suas interações impactam uma resposta é o gráfico de Pareto.

Neste gráfico, o valor de p dos termos das variáveis lineares, quadráticos e das suas interações, são apresentados como barras em ordem crescente; uma linha que representa o valor p padrão (NC), é traçada para indicar o limite desejado de significância. As barras com um valor absoluto maior que o NC cruzam a linha, e, portanto, demonstram uma forte influência sobre a resposta estudada. Outra ferramenta muito importante, uma vez que o modelo provou ser representativo pelo teste F, é a superfície de resposta. Esta representação gráfica demonstra o comportamento do sistema para uma resposta, em função das variáveis estudadas, por meio da qual o ponto de ótimo do sistema pode ser determinado [147-149].

Para a otimização da epoxidação de (R)-limoneno foi realizado um planejamento de experimentos (DoE) 2^3 com 17 ensaios (seis pontos axiais e ponto central em triplicata). As quantidades iniciais de (R)-limoneno (substrato), peróxido de hidrogênio (oxidante) e alumina (catalisador) foram tomadas como variáveis. Como respostas foram avaliadas as velocidades iniciais de formação (W_0) dos epóxidos internos, externos e diepóxidos. Os intervalos de concentração inicial das variáveis foram escolhidos de acordo com os resultados obtidos nos estudos cinéticos iniciais dispostos na Tabela 16. Os valores codificados e as respostas obtidas estão relacionados na Tabela 17. As respostas obtidas no ponto central mostram que há uma boa reprodutibilidade do processo.

Tabela 16: Valores estabelecidos para o planejamento de experimentos.

Variáveis	Código	–1,68	–1	0	1	1,68
Limoneno (mmol)	x_1	0,32	1	2	3	3,68
Alumina (g)	x_2	0,016	0,05	0,1	0,15	0,184
H_2O_2 (mmol)	x_3	2,64	4	6	8	9,36

Tabela 17: Matriz do planejamento de experimentos.

Ensaios	Variáveis			Respostas, W_0 (mmol min^{-1})		
	x_1	x_2	x_3	Epox. Int	Epox. Ext	Diepox,
1	–0,90	–0,98	–0,96	$3{,}08.10^{-3}$	$6{,}00.10^{-4}$	$1{,}97.10^{-4}$
2	0,79	–0,98	–0,96	$2{,}96.10^{-3}$	$6{,}81.10^{-4}$	$9{,}79.10^{-5}$
3	–0,90	0,97	–0,96	$5{,}73.10^{-3}$	$7{,}76.10^{-4}$	$8{,}06.10^{-4}$
4	0,79	0,97	–0,96	$8{,}83.10^{-3}$	$1{,}38.10^{-3}$	0
5	–0,90	–0,98	0,91	$3{,}41.10^{-3}$	$5{,}51.10^{-4}$	$2{,}89.10^{-4}$
6	0,79	0,97	0,91	$4{,}14.10^{-3}$	$7{,}32.10^{-4}$	$1{,}92.10^{-4}$
7	–0,90	0,97	0,91	$4{,}30.10^{-3}$	$9{,}02.10^{-4}$	$1{,}96.10^{-3}$
8	0,79	0,97	0,91	$1{,}01.10^{-2}$	$1{,}79.10^{-3}$	$6{,}60.10^{-4}$
9	–1,64	0,04	–0,07	$4{,}54.10^{-3}$	$1{,}47.10^{-3}$	$1{,}31.10^{-3}$
10	1,93	0,04	–0,07	$2{,}96.10^{-3}$	$6{,}81.10^{-4}$	$9{,}79.10^{-5}$
11	0,16	–1,67	–0,07	$1{,}93.10^{-3}$	$4{,}20.10^{-4}$	$8{,}21.10^{-5}$
12	0,16	1,73	–0,07	$8{,}15.10^{-3}$	$1{,}26.10^{-3}$	$6{,}07.10^{-4}$
13	0,16	0,04	–1,63	$3{,}91.10^{-3}$	$6{,}65.10^{-4}$	$1{,}35.10^{-4}$
14	0,16	0,04	1,59	$5{,}59.10^{-3}$	$1{,}00.10^{-3}$	$4{,}87.10^{-4}$
15	0,16	0,04	–0,07	$5{,}38.10^{-3}$	$8{,}17.10^{-4}$	$3{,}47.10^{-4}$
16	0,16	0,04	–0,07	$6{,}12.10^{-3}$	$8{,}96.10^{-4}$	$3{,}73.10^{-4}$
17	0,16	0,04	–0,07	$6{,}00.10^{-3}$	$9{,}37.10^{-4}$	$3{,}55.10^{-4}$

Esta seção discute os resultados obtidos para as respostas de taxa de acúmulo inicial do epóxido interno (Tabela 18) e epóxido externo (Tabela 19). Analisando os *p*-valores, é possível perceber que, no intervalo estudado, em ambos os casos apenas a variável X_2 (alumina) foi estatisticamente significativa para a acumulação de mono epóxidos.

Tabela 18: Coeficientes de regressão para o W_0 do epóxido interno de limoneno (mmol/min).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Média	0,0057	0,0008	7,39	0,0002	0,0042	0,0071
x_1 (L)	0,0004	0,0004	1,06	0,3234	-0,0003	0,0011
x_1 (Q)	-0,0004	0,0004	-1,07	0,3181	-0,0011	0,0003
x_2 (L)	0,0020	0,0004	5,43	0,0010	0,0013	0,0027
x_2 (Q)	0,0000	0,0004	0,04	0,9700	-0,0007	0,0008
x_3 (L)	0,0005	0,0004	1,38	0,2099	-0,0002	0,0013
x_3 (Q)	-0,0001	0,0004	-0,26	0,8020	-0,0009	0,0007
x_1 x_2	0,0006	0,0005	1,27	0,2454	-0,0003	0,0014
x_2 x_3	0,0001	0,0005	0,23	0,8223	-0,0008	0,0010
x_1 x_3	0,0001	0,0005	0,24	0,8154	-0,0009	0,0011

Tabela 19: Coeficientes de regressão para o W_0 do epóxido externo de limoneno (mmol/min).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Média	0,0009	0,0002	4,80	0,0020	0,0005	0,0012
x_1 (L)	0,0000	0,0001	0,13	0,9021	-0,0001	0,0002
x_1 (Q)	0,0001	0,0001	0,81	0,4447	-0,0001	0,0002
x_2 (L)	0,0003	0,0001	2,87	0,0240	0,0001	0,0004
x_2 (Q)	0,0000	0,0001	-0,03	0,9739	-0,0002	0,0002
x_3 (L)	0,0001	0,0001	0,76	0,4699	-0,0001	0,0002
x_3 (Q)	0,0000	0,0001	-0,19	0,8540	-0,0002	0,0002
x_1 x_2	0,0001	0,0001	1,30	0,2334	-0,0001	0,0003
x_2 x_3	0,0001	0,0001	0,64	0,5417	-0,0001	0,0003
x_1 x_3	0,0001	0,0001	0,51	0,6265	-0,0002	0,0003

Com base na regressão dos modelos (Tabela 18 e Tabela 19), foram calculados o R^2 = 0,85 para o epóxido interno, e R^2 = 0,67, para o epóxido externo. Os valores baixos de R^2, são consequência de um erro na determinação dos valores de W_0. Este erro é devido a fato de que à medida que os monoepóxidos são formados, eles são convertidos em diepóxidos. Especialmente para o epóxido externo, porque a sua conversão em diepóxidos é facilitada devido a maior reatividade da dupla interna do limoneno. Embora, a análise ANOVA em relação ao teste F (em que F_{Cal} é consideravelmente mais elevada do que F_{tab} (Tabela 20 e Tabela 21), foi possível propor modelos matemáticos válidos como uma função das variáveis codificadas para a formação de ambos interno (eq . 9) e externa (eq. 10) epóxidos.

Tabela 20: ANOVA para W_0 epóxido interno $R^2 = 0,85092$.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	0,000071	1	$7,12.10^{-5}$	85,62	3,07
Resíduos	0,000012	15	$8,32.10^{-7}$		
Total	0,000084	16			

Tabela 21: ANOVA para W_0 epóxido externo $R^2 = 0,67227$.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	0,000001	1	$1,4310^{-6}$	30,77	3,07
Resíduos	0,000001	15	$4,65.10^{-8}$		
Total	0,000002	16			

$$Y7(W_0 EpInt) = 5,68\times10^{-3} + 3,81\times10^{-4}x_1 - 3,82\times10^{-4}x_1^2 + 2,03\times10^{-3}x_2 + 1,54\times10^{-5}x_2^2 - 5,35\times10^{-4}x_3 - 1,14\times10^{-4}x_3^2 + 5,77\times10^{-4}x_1x_2 + 1,11\times10^{-4}x_1x_3 + 1,25\times10^{-4}x_2x_3 \quad (9)$$

$$Y8(W_0 EpExt) = 8,70\times10^{-4} + 1,08\times10^{-5}x_1 + 6,81\times10^{-5}x_1^2 - 2,54\times10^{-4}x_2 - 3,16\times10^{-6}x_2^2 + 7,00\times10^{-5}x_3 - 1,98\times10^{-6}x_3^2 + 1,40\times10^{-4}x_1x_2 + 7,25\times10^{-5}x_1x_3 + 6,22\times10^{-5}x_2x_3 \quad (10)$$

Os valores de W_0 calculados pela equação (9) e (10) contra os observados apresentam boa correlações dos valores, e ausência de erro sistemático. A incerteza calculada para a estimativa do W_0 do epóxido interno e externo de limoneno foi de ± 14,6% e 18,5%, respectivamente. As superfícies de resposta apresentadas na Figura 49, mostram que a velocidade inicial de reação depende das quantidades de catalisador e de oxidante: com um aumento na quantidade desses componentes, a uma elevação da taxa de formação dos epóxidos. Estes resultados evidenciam o comportamento descrito pelo mecanismo proposto, no qual o efeito principal na formação de espécies catalíticas ativas (Al-OOH) é oriundo da interação do catalisador como peróxido de hidrogênio, sendo esta a etapa limitante da reação. Pode-se observar um padrão muito similar na taxa de formação dos monoepóxidos em suas respectivas superfícies de resposta (Figura 49). Reforçando a observada influência principal da formação das espécies Al-OOH para a conversão das duplas ligações em epóxidos.

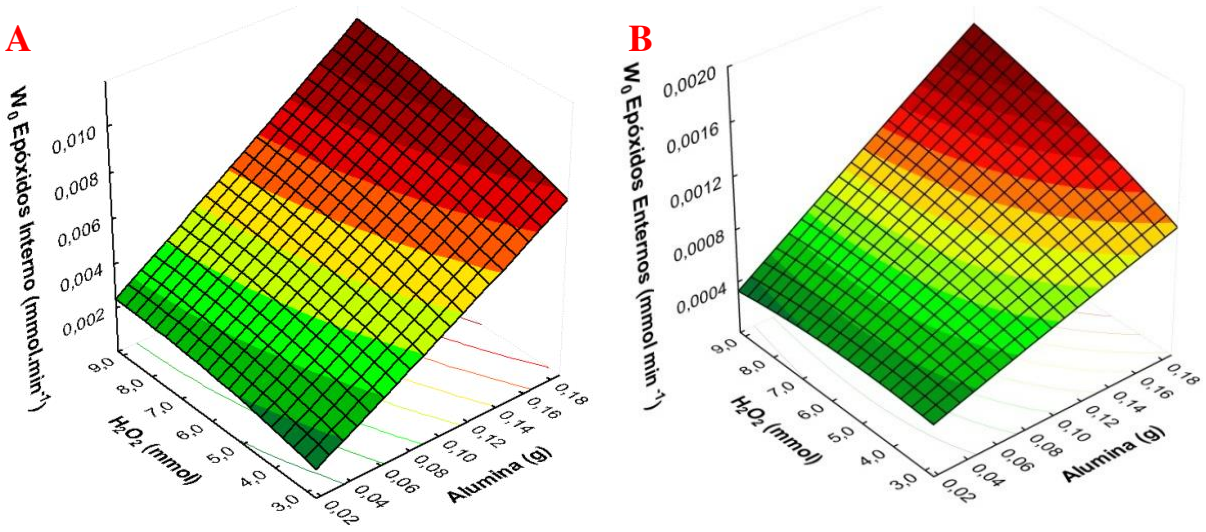


Figura 49: Superfícies de resposta para a taxa inicial de formação W_0 (mmol min^{-1}) dos epóxidos internos (**A**) e externos (**B**) em função das quantidades de H_2O_2 (mmol) e alumina (g).

Os coeficientes de regressão da taxa inicial da formação do diepóxido de limoneno são apresentados na Tabela 22. A análise estatística permitiu-nos concluir que, de acordo com os p-valores medidos no intervalo estudado, apenas os termos quadráticos X_2 (alumina), X_3 (H_2O_2) e a interação de X_1X_3 (limoneno /H_2O_2) não são estatisticamente significativos a 90% do nível de confiança (p <0,10).

Tabela 22: Coeficientes de regressão para o W_0 dos diepóxidos de limoneno (mmol/min).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					Lim, Inf,	Lim, Sup,
Média	0,0004	0,0001	3,89	0,0060	0,0002	0,0006
x_1 (L)	-0,0003	0,0000	-6,91	0,0002	-0,0004	-0,0002
x_1 (Q)	0,0001	0,0000	2,60	0,0352	0,0000	0,0002
x_2 (L)	0,0003	0,0001	5,96	0,0006	0,0002	0,0004
x_2 (Q)	0,0000	0,0001	0,18	0,8624	-0,0001	0,0001
x_3 (L)	0,0002	0,0001	3,70	0,0076	0,0001	0,0003
x_3 (Q)	0,0000	0,0001	0,00	0,9982	-0,0001	0,0001
x_1 x_2	-0,0002	0,0001	-3,60	0,0088	-0,0003	-0,0001
x_2 x_3	-0,0001	0,0001	-0,92	0,3859	-0,0002	0,0001
x_1 x_3	0,0002	0,0001	3,08	0,0177	0,0001	0,0003

É interessante notar que a análise dos coeficientes e regressão para os diepóxidos apresentou uma excelente correlação, R^2 = 0,94 (Tabela 23), sendo superior aos valores para monoepóxidos. Indicando que há um erro muito menor na determinação do W_0 dos diepóxidos, mesmo se tratando de uma reação secundária. A ANOVA apresentou um bom teste F, com uma

F_{cal} muito superior ao F_{tab} (Tabela 23), Estes resultados atestam que o modelo está de acordo com os dados experimentais é possível propor eq. 11, que descreve a taxa de acumulação (W_0) diepóxido utilizando as variáveis codificadas.

Tabela 23: Tabela de ANOVA para a formação dos diepóxidos W_0, $R^2 = 0,94482$.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	0,000004	6	$6,42.10^{-7}$		
Resíduos	0,000000	10	$2,25.10^{-8}$	28,54	2,46
Total	0,000004	16			

$$Y9(W_0 Diep) = 4,01\times10^{-4} - 3,33\times10^{-4}x_1 + 1,24\times10^{-4}x_1^2 + 2,99\times10^{-4}x_2 + 9,52\times10^{-6}x_2^2 + 1,93\times10^{-4}x_3 + 1,36\times10^{-7}x_3^2 - 2,20\times10^{-4}x_1x_2 - 5,94\times10^{-5}x_1x_3 + 2,14\times10^{-4}x_2x_3 \quad (11)$$

Os resultados experimentais do W_0 versus resultados previstos pelo modelo mostram uma boa concordância entre os experimentos e o modelo matemático, com um erro de $\pm 9,64.10^{-5}$.

Os resultados da ANOVA permitiram a construção das superfícies de resposta como uma função das variáveis estatisticamente significativas, mostrado na Figura 50. O fato de que muitos fatores impactarem na taxa de acumulação de diepóxidos é o resultado de duas circunstâncias. O primeiro e mais importante: diepóxidos são formados numa reação secundária, ao contrário do que ocorre com alguns sistemas que epoxidam simultaneamente ambas as ligações duplas, como observado em Bonon *et.al.* [56]. Na epoxidação do limoneno catalisada por Ti-MMM-2. O segundo ponto, é a existência de dois caminhos que levam à formação de diepóxidos, sobre epoxidação do epóxido interno ou epóxido externo. É possível observar um crescimento do W_0 do diepóxidos quando a quantidade de limoneno é menor. Neste caso, a reação competitiva do limoneno e dos monoepóxido, facilitando a formação de diepóxidos.

A fim de se validar experimentalmente os modelos de determinação de W_0, foram escolhidas duas condições de reação distintas das condições que foram realizados os ensaios do planejamento, sendo os parâmetros com condições aleatórios, contudo dentro da faixa de estudo. Ambas as condições foram realizadas em triplicata.

A Tabela 24 mostra a média de variações dos erros das respostas preditas para os ensaios de validação na condição I e II. Mediantes os ensaios de validação, fica demonstrado a eficácia dos modelos estatísticos para a predição dos valores de W_0.para os epóxidos internos, externo e diepóxidos de limoneno.

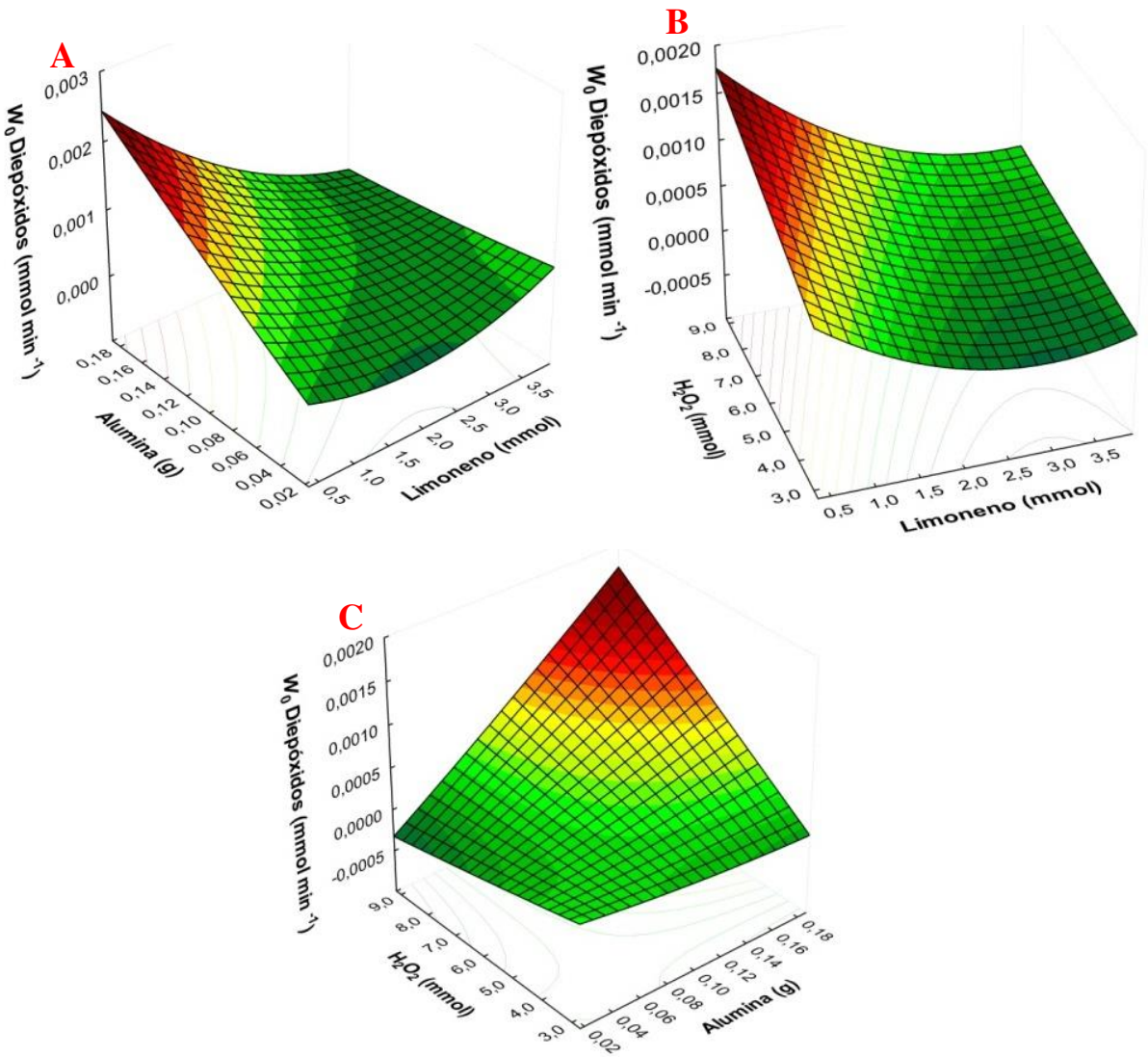


Figura 50: Superfícies de resposta para o W_0 para diepóxido (mmol.min^{-1}) em função das quantidades de Alumina (g) e (R)-limoneno (mmol) (**A**), das quantidades de H_2O_2 (mmol) e (R)-limoneno (mmol) (**B**) e quantidades de Alumina (g) e H_2O_2 (mmol) (**C**).

Tabela 24: Média dos erros obtidos nos ensaios de validação nas condições I e II.

		Média dos erros
W_0 (mmol.min^{-1})	Epóxidos interno de limoneno	$5{,}0.10^{-4}$
	Epóxidos externo de limoneno	$3{,}1.10^{-4}$
	Diepóxidos de limoneno	$3{,}7.10^{-4}$

6.4. Epoxidação do (R)-limoneno em Diferentes Temperaturas

Na busca pelas condições ótimas, foi realizado um estudo detalhado da epoxidação de (R)-limoneno em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos nos experimentos a 50, 60, 70, 80 e 90° C estão resumidos nas Figura 51A. Esses dados permitem calcular a energia de ativação efetiva em função da temperatura para as transformações: (R)-limoneno → epóxido interno (8 ± 1 kcal mol^{-1}) e (R)-limoneno → epóxido externo (13 ± 2 kcal mol^{-1}). A dependência da temperatura do rendimento, conversão de (R)-limoneno (%) e atividade catalítica do catalisador (mmol de produto por 1g de alumina) após 0,5 h de reação estão apresentados na Figura 51B. Na faixa estudada, a temperatura de 80° C apresentou os melhores resultados: maior velocidade de conversão e seletividade. Embora a reação a 90° C apresente uma conversão superior do limoneno, há a formação de subprodutos indesejados que não são formados a 80° C. É possível se observar uma tendência quadrática nos pontos de conversão em função da temperatura da Figura 51B, devido a alteração no regime de adsorção que afetado pela variação de temperatura do meio.

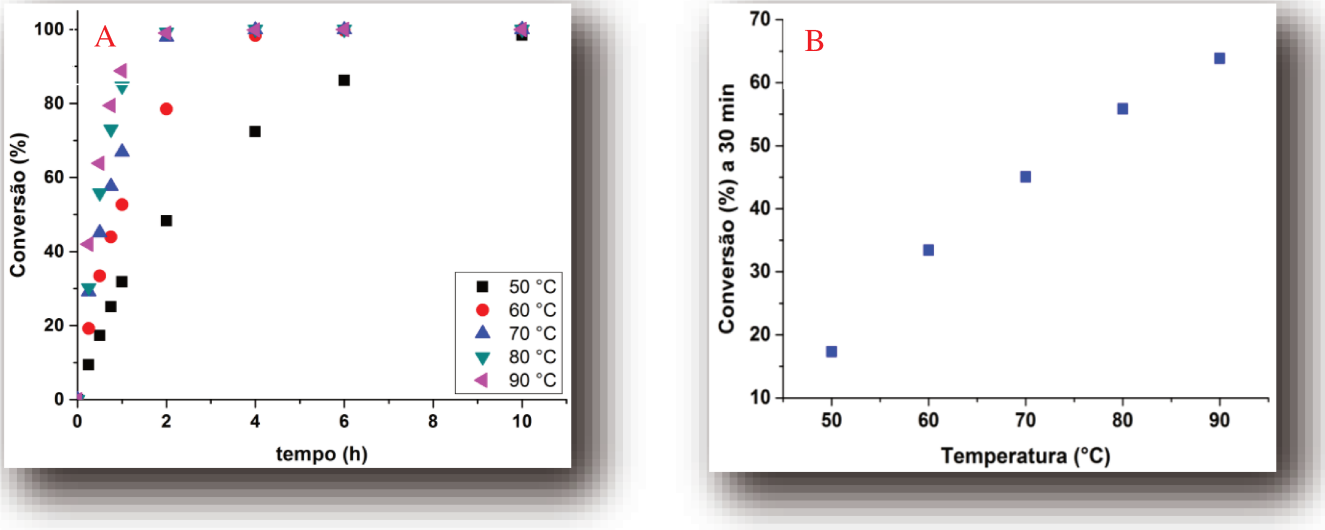


Figura 51: Perfil de conversão do (R)-limoneno em seus epóxidos em diversas temperaturas (**A**); Conversão de (R)-limoneno em 30 minutos de reação versos temperatura (**B**).

6.5. Epoxidação do (R)-limoneno em Diferentes Solventes

A fim de determinar a versatilidade do método proposto, foram realizadas epoxidações em diferentes solventes. Acetonitrila e alcoóis foram utilizados em condições similares ao sistema com acetato de etila. Os resultados estão reunidos na Tabela 25. Pode ser claramente

visto que outros solventes, como acetonitrila, metanol e *terc*-butanol podem ser usados como solventes para epoxidação, embora a atividade catalítica e a seletividade nestes casos sejam inferiores quando comparado com a reação em acetato de etila.

Tabela 25: Epoxidação de (R)-limoneno com H_2O_2 em vários solventes catalisada por Al_2O_3[a].

Solvente	Conversão (%)	Seletividade [d] (%)	Razão **2**:**3**:**4**
Acetonitrila [b]	33	75	76:11:13
Metanol [b]	13	32	63:21:16
terc-Butanol [b]	33	23	47:13:41
Acetato de etila [b]	76	85	81:06:13
Acetato de etila [c]	78	86	80:06:14

[a] Condições: Temperatura 80 °C; tempo 5 h; (R)-limoneno, 10 mmol; H_2O_2, 22 mmol; alumina, 500 mg.
[b] Peróxido de hidrogênio foi preparado por secagem a 70% de peróxido com $MgSO_4$.
[c] Peróxido de hidrogênio foi preparado pelo método de Dean-Stark [35-37, 39, 40, 42, 44, 46].
[d] Parâmetros de seletividade baseado na conversão de (R)-limoneno nos isômeros epoxidícos **2**, **3** e **4**.

Também foram realizadas outras reações de epoxidação em diferentes solventes (acetonitrila, acetato de etila e nitrometano) com as condições otimizadas do sistema em meio de acetato de etila. É observado que o sistema é ativo em ambos os solventes, entretanto menos eficiente para nitrometano e acetonitrila, como mostrado na Figura 52.

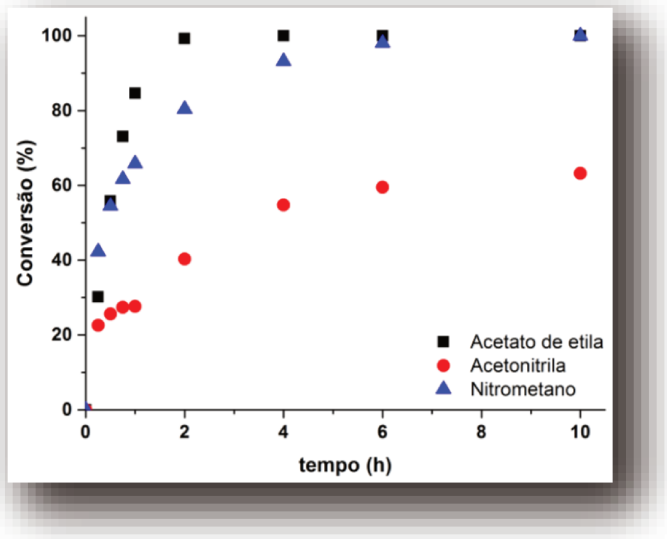


Figura 52: Conversão de (R)-limoneno em diversos solventes com H_2O_2 catalisada por Al_2O_3.

Embora a reação em nitrometano tenha apresentado uma conversão >99% (Figura 53), muito superior aos 62,8% observados quando usado acetonitrila como solvente, o rendimento em função dos epóxidos após 10 horas de reação foi de 0%, em contraste com os 92,7% obtidos em acetonitrila. O (R)-limonenodiol foi o principal subproduto identificado nas reações em

acetonitrila e nitrometano. Após 10 h de reação em nitrometano nenhum epóxido foi encontrado, somente (R)-limonenodiol e produtos mais pesados de sobreoxidação.

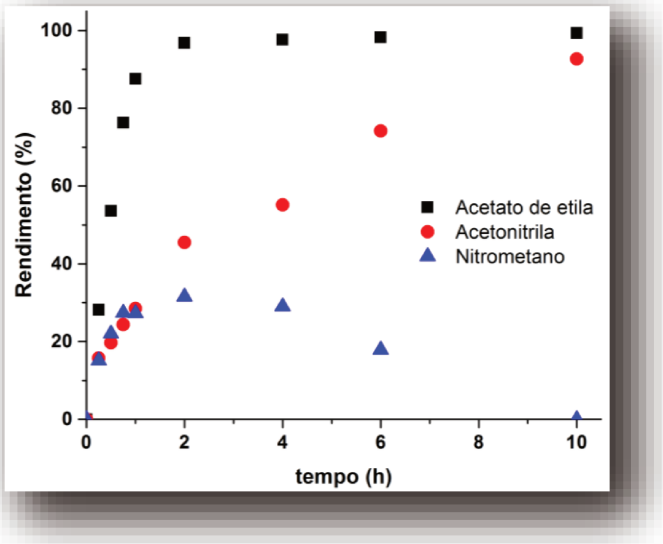


Figura 53: Rendimento baseado em função de epóxidos da epoxidação de (R)-limoneno em vários solventes com H_2O_2 catalisado por Al_2O_3.

É discutido na literatura [55, 150] que a coordenação de grupos M-OOH com as duplas ligações leva a formação de epóxidos. Um fator muito importante a ser considerado em relação ao grupo metal-peroxíla é a sua estabilidade, que depende tanto do metal em que o radical -OOH está ligado quanto a estabilização promovida pelo meio. Meios com grupos nitros e nitrilas acabam por favorecer a cisão homolítica do grupo OOH liberando radicais ·OH que são capazes de quebrar ligações C-H levando a formação de hidroperóxidos e/ou alcoóis, cetonas e aldeídos. Um caminho de como essas reações podem ocorrer é proposto na Figura 54.

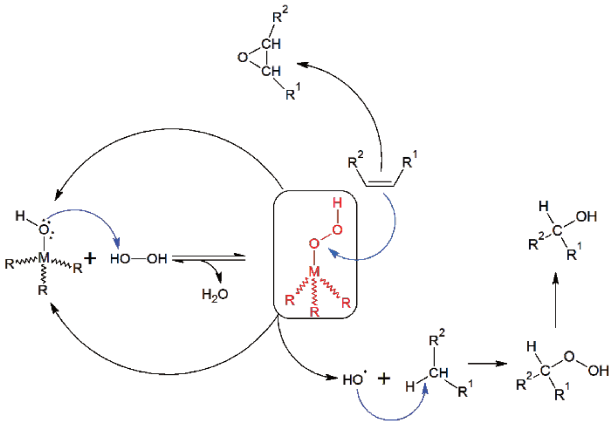


Figura 54: Possíveis rotas de formação de subprodutos da epoxidação.

A Figura 55 compara os cromatogramas das misturas reacionais em diferentes solventes (acetato de etila, acetonitrila e nitrometano) a 10 horas de reação. Como observado nos cromatogramas, a reação conduzida em acetato de etila é nitidamente mais seletiva para a obtenção de epóxidos do que nos demais solventes.

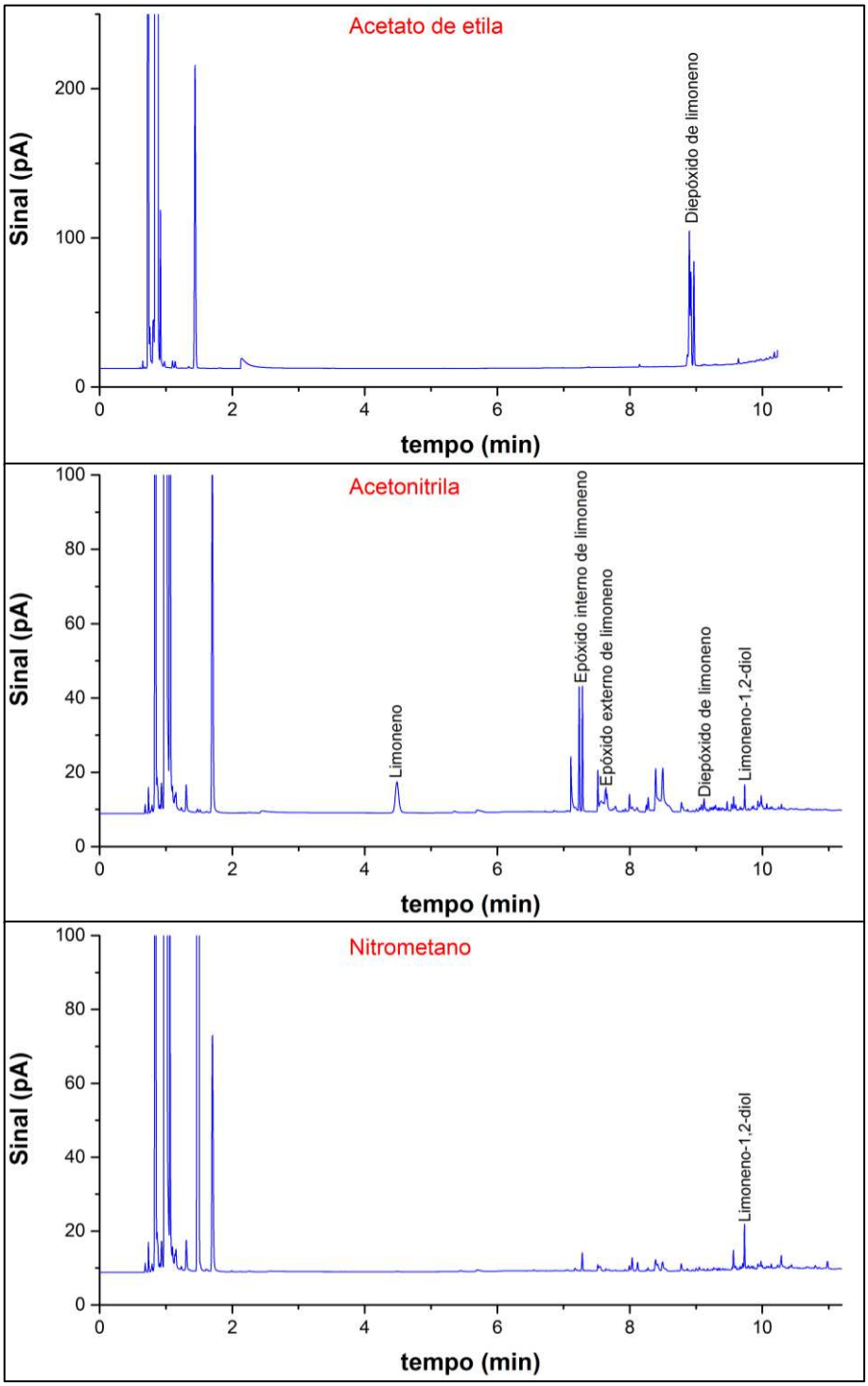


Figura 55: Amostras coletada a 10 h de reação de epoxidação de (R)-limoneno com H_2O_2 catalisada por alumina em acetato de etila, acetonitrila e nitrometano; utilizando butoxi-butano como padrão interno para quantificação.

6.6. Epoxidação do Monoepóxido Interno de (R)-limoneno

A fim de estudar o processo de sobreoxidação e estabilidade dos diepóxidos formados, foram realizados experimentos adicionais submetendo o epóxido interno de limoneno (mistura *cis&trans* comercial) às condições otimizadas para a reação de epoxidação de (R)-limoneno. Os resultados obtidos a 80° C estão resumidos na Tabela 26. Pode ser visto que no período inicial da reação (de 0 até 1h) é convertido seletivamente a mistura dos 4 diastereoisômeros do diepóxido de limoneno com um rendimento de 42,8% a uma conversão de 42,9%. Após 4h, o rendimento para os diepóxidos chega a 97%. Um aquecimento adicional da mistura reacional até 10 h de reação leva à um decréscimo dos diepóxidos a 91,5% devido a um processo de sobreoxidação. No período de 6 a 10 horas foram detectadas a formação de pequenas quantidades de ácido acético, dióis e alguns produtos não identificados. A partir do comportamento da reação de epoxidação dos epóxidos interno de (R)-limoneno em diferentes temperaturas (Figura 56), foi possível calcular a energia de ativação efetiva para a transformação do epóxido interno de (R)-limoneno → diepóxido é de 17 ± 2 kcal mol^{-1}.

Tabela 26: Epoxidação da mistura isomérica *cis*/*trans* dos epóxidos internos de (R)-limoneno[a].

Tempo (h)	Epóxido interno (mmol)	Diepóxidos (mmol)	Conversão (%)
0	0,035	0	0
0,25	0,3	0,04	10,2
0,5	0,27	0,08	19
0,75	0,23	0,13	31,5
1	0,2	0,15	42,9
2	0,08	0,28	76,1
4	0,01	0,34	98,4
6	0	0,33	99,7
10	0	0,32	99,9

[a] Condições: Epóxido interno de (R)-limoneno, 0,35 mmol; H_2O_2, 5,91 mmol; Al_2O_3, 0,097 g; acetato de etila como solvente para um volume reacional de 5 mL a 80° C.

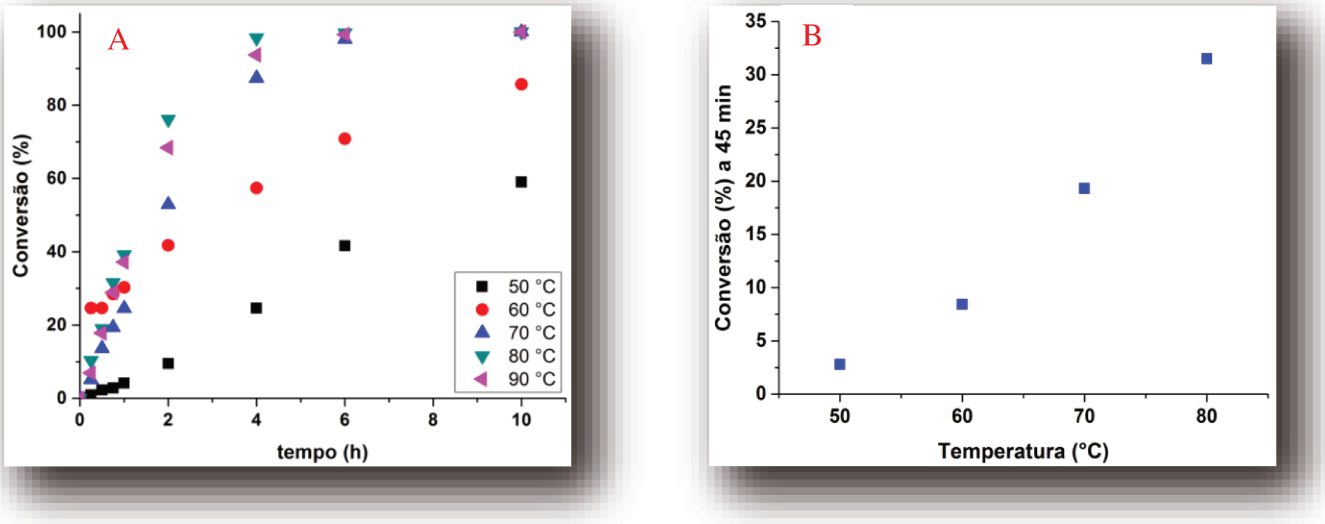


Figura 56: Perfil de conversão do epóxido interno de (R)-limoneno em seus epóxidos em diversas temperaturas (**A**); Conversão de (R)-limoneno em 45 minutos de reação versos temperatura (**B**).

6.7. Estudo de Redução de Solvente

Como última etapa antes de transferir a reação para uma planta piloto, se fez necessário um estudo avaliando da viabilidade de redução da quantidade de solvente utilizada na reação, uma vez que a reação é bastante diluída, para redução de custo de fabricação e de diminuição de resíduo. Para tal, se utilizou a condição de ótimo (limoneno, 0,35 mmol; Al_2O_3, 0,10 g; H_2O_2, 2,7 mmol à 80º C) variando-se o volume de solvente: 1; 2; 2,5; 3;5 e 5 mL de acetato de etila, sendo o tempo reacional fixado em 10 h onde todo o limoneno é convertido em diepóxido de limoneno.

Como mostrado na Figura 57, ocorre uma drástica redução do rendimento da reação com a diminuição do volume de solvente. Entretanto, nas amostras retiradas durante o decorrer da reação, o que se observa é o desaparecimento completo do (R)-limoneno e o aparecimento de vários subprodutos não identificados além dos epóxidos esperados. Isso se explica pelo fato de que, ao diminuir a quantidade de solvente, ocorre a formação de uma segunda fase líquida devido à baixa solubilidade de peróxido de hidrogênio e da água no acetato de etila. Levando a formação de um sistema trifásico (líquido/líquido/sólido), tornando inviável conduzir as reações nessas condições.

O que se observa é a adsorção do (R)-limoneno na alumina, que fica visivelmente amarelada. Não havendo solvente suficiente para que o limoneno seja dessorvido do catalisador

para o meio, justifica-se o porquê o mesmo não foi encontrado nas amostras analisadas por cromatografia gasosa. Nestas condições, a quantidade mínima de solvente possível é de 4 mL, sem que a conversão do sistema seja muito afetada, o que representa uma redução de 20% no volume de solvente.

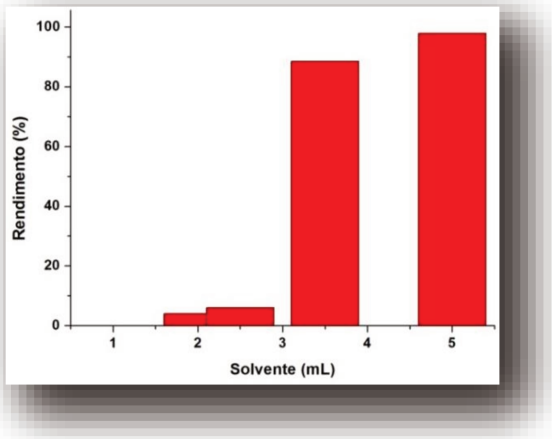


Figura 57: Rendimento de epóxidos na conversão do (R)-limoneno a 10 h de reação em função do volume de solvente.

6.8. *Scale Up* do Sistema de Epoxidação

Para suprir a demanda necessária de diepóxidos para continuidade do projeto e para a consolidação da tecnologia de produção de epóxidos, se faz necessária a transferência do processo de laboratório (5 mL) para uma escala de planta de bancada (5 L) e por fim para uma planta piloto (20 L) (Figura 58).

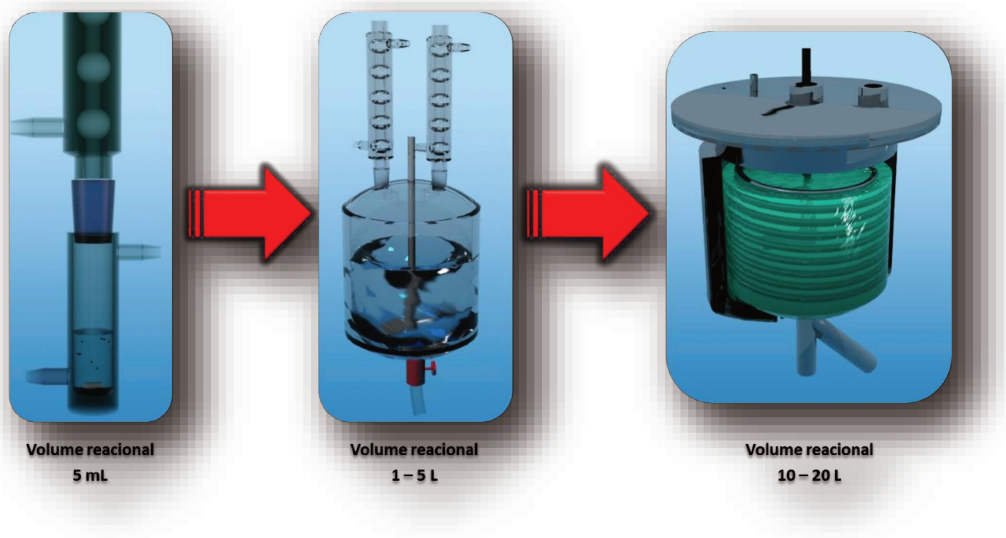


Figura 58: Esquema de *scale up* do sistema reacional de epoxidação.

6.8.1. Otimização das Condições para Racionais para Reator de 5 L

Dois fatores principais diferem a mini planta do sistema reacional em bancada: o sistema de aquecimento, que se faz por um reator encamisado e não mais por um banho em óleo e; o sistema de agitação, que passou a ser mecânico ao invés de agitação magnética. Levando em consideração a planta reacional de 20 L existente nas instalações do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Biofabricação (INCT-Biofabris) unidade FEQ/Unicamp, que será utilizado em etapas posteriores, foi projetada uma haste de agitação para o reator de 5 L mantendo-se as proporções, para facilitar a futura transferência do processo reacional. A haste de agitação contém 4 pás inclinadas (Figura 59) que propicia um fluxo de agitação axial, ideal para agitação de sistema com baixa viscosidade e com sólidos leves em suspensão.

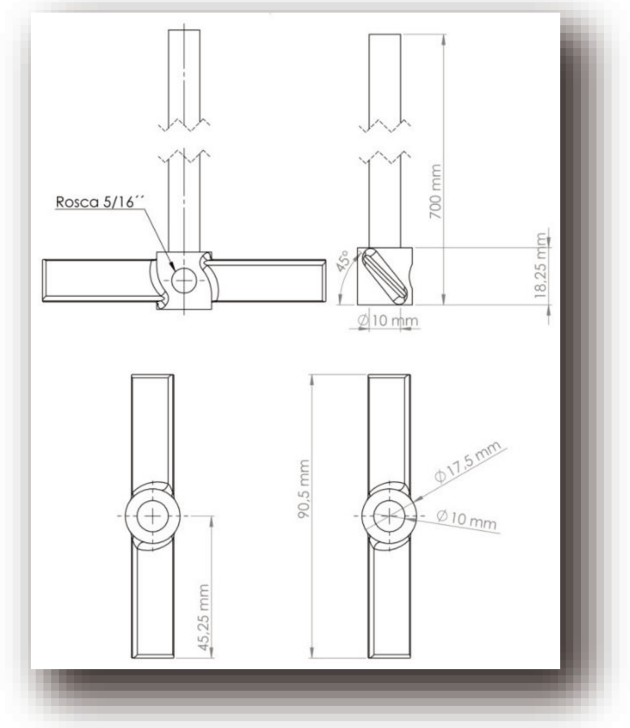


Figura 59: Esquema da haste de agitação com pás de agitação inclinadas.

Para o primeiro ensaio foi realizado uma reação com volume de 1 L, no reator de 5 L, utilizando-se 250 rpm de agitação. Como condições reacionais, foram utilizados os parâmetros otimizados após o estudo da redução de solvente obtido em laboratório: (R)-limoneno (1,57%), alumina (9,91%), H_2O_2 (3,82%) e acetato de etila (84,7%), em porcentagem mássica. Foram recolhidas alíquotas nos mesmos intervalos de tempo que nas reações realizadas em escala laboratorial. O padrão interno, butoxi-butano, para as análises cromatográficas foi adicionado

às alíquotas, externamente a reação. O (R)-limoneno utilizado para as reações em planta piloto é proveniente da evaporação de passo curto explanado no Capítulo V.

Embora o perfil de conversão tenha sido muito semelhante ao obtido em escala laboratorial (> 99%), houve formação de vários subprodutos não identificados, ocasionando a queda no balanço de massa e no rendimento da reação (Figura 60), chegando a 72% após 10 h de reação.

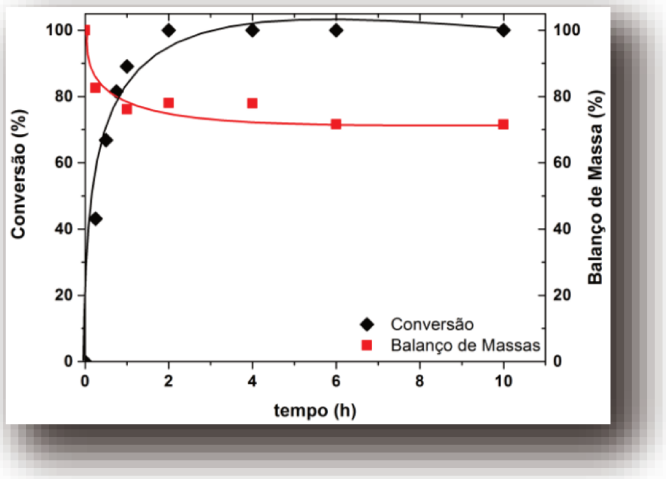


Figura 60: Perfil de conversão e balanço de massa para o ensaio inicial do reator de 5 L.

Os perfis das análises cromatográficas desta reação são bastante similares com as reações do estudo de redução de solvente. No estudo em questão, os resultados indesejados eram causados pela formação de uma segunda fase líquida. Embora isso não tenha acontecido na mini planta de reação, os resultados podem ser explicados pelo mecanismo de reação apresentado na seção 6.2-Estudos Cinéticos - Mecanismo de Epoxidação. Segundo o mecanismo, uma importante etapa de reação envolve a adsorção do substrato na superfície do catalisador. Neste momento ocorre a transferência do átomo oxigênio da espécie cataliticamente ativa (Al-OOH) para a dupla ligação C=C. Uma redução na quantidade de solvente pode dificultar o regime de transferência de massas do sistema, o que explicaria a presença de produtos como (R)-limonenodiol encontrado nas amostras; uma vez que o produto encontre resistência no processo de dessorção, o mesmo fica suscetível a reações de sobreoxidação.

Seguindo esta hipótese, um segundo ensaio foi realizado utilizando-se as condições de ótimo obtidas no planejamento experimental (seção 6.3), desconsiderando a redução de solvente estudada: (R)-limoneno (1,0%), alumina (2,0%), H_2O_2 (6,4 %) e acetato de etila (90,6%) em porcentagem mássica. Neste novo experimento atingiu-se uma conversão de >99%, sem a formação de subprodutos, equiparando a reação em laboratório (Figura 61).

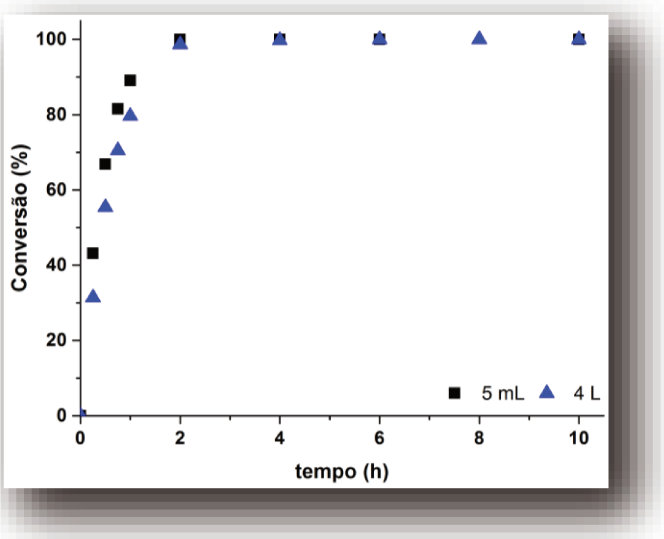


Figura 61: Comparação da conversão do (R)-limoneno em escala laboratorial e piloto.

Quando analisado o rendimento para obtenção dos diepóxidos de limoneno, produto de interesse, a reação piloto apresentou uma redução de 2h no tempo de reação necessária para a conversão completa do (R)-limoneno em relação ao laboratório, como mostrado na Figura 62.

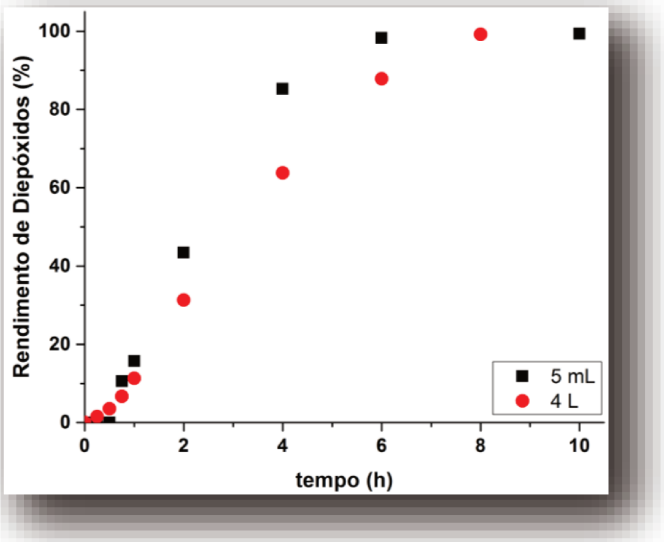


Figura 62: Comparação do rendimento de diepóxidos de limoneno em função do tempo para a reação em laboratório e piloto.

Um fato importante a ser considerado em relação ao sistema de aquecimento é que, por inviabilidades técnicas, as reações foram realizadas a ≈72° C, isto porque o sistema de alimentação da camisa do reator não ultrapassava 98° C, e pela perda de calor não foi possível chegar a 80° C estabelecidos no sistema de bancada. Ainda em relação ao aquecimento do sistema, por ser tratar de um reator encamisado, observa-se um gradiente de temperatura na mistura reacional, típico do que pode ocorrer em sistemas industriais. Embora a conversão e

seletividade da reação tenha sido satisfatória, foi observada a formação de ácido acético no meio reacional, que provem da hidrólise acetato de etila em ácido e álcool. A hidrólise pode ter sido ocasionada pelo contato do solvente com a parede do reator em alta temperatura (≈90 °C). Uma forma de minimizar este efeito seria a utilização de um sistema de aquecimento com serpentina dentro do vaso reacional, diminuindo assim a necessidade de se utilizar um fluído de aquecimento a elevadas temperaturas para garantir o aquecimento necessário e, consequentemente diminuir o gradiente de temperatura na mistura reacional.

6.8.2. Estudo da Influência da Agitação na Conversão do Sistema

Com as condições reacionais otimizadas, estudou-se a influência da agitação na conversão do (R)-limoneno em diepóxidos. Foram realizadas reações em batelada de 4 L sob agitação de 250, 300, 350 e 400 rpm por um período de 8 h. Não foi observado influência da velocidade de agitação do sistema reacional em relação a conversão, como mostrado na Figura 63. O fato de se tratar de um sistema diluído, com baixa viscosidade e ter um catalisador de fácil dispersão, explica o observado em relação a agitação, o que diminui os custos em planta de produção, uma vez que não há necessidade de um motor com grande potência para homogeneização do reator.

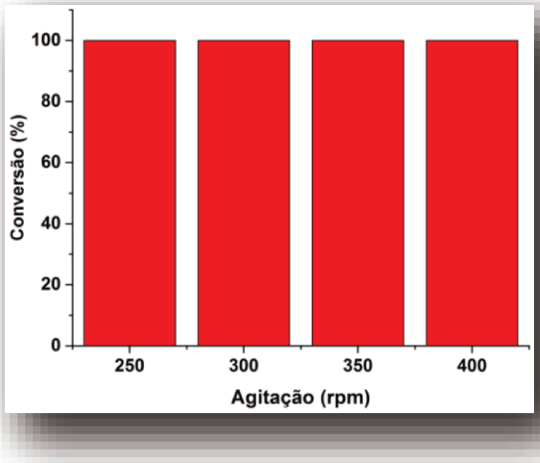


Figura 63: Conversão do (R)-limoneno a 8 h de reação versus velocidade de agitação.

6.9. Síntese e Purificação do Diepóxido de limoneno em Planta de Bancada

O diepóxido de limoneno utilizado nas reações de polimerização foi produzido em escala piloto seguindo os procedimentos do item 6.8.1 (Figura 64). Ao final das 8 horas de reação, o conteúdo do reator foi filtrado para remoção do catalisador (Al_2O_3), e o filtrado retorno ao reator onde foi resfriado (5º C) e em seguida foi adicionado MnO_2 para decompor o peróxido de hidrogênio remanescente e minimizar a formação de radicais que levam a degradação do produto. Após completa decomposição do H_2O_2 filtrou-se novamente a mistura, e o filtrado foi colocado em um rotaevaporador para remoção do solvente (acetato de etila) e da água proveniente da decomposição do peróxido.



Figura 64: Mini planta de produção de diepóxido de limoneno.

A análise cromatográfica do diepóxido de limoneno concentrado por rotaevaporação mostrou traços de ácido acético, além de apresentar uma aparente viscosidade e aspecto semelhante a glicerina, superior à esperada para os diepóxidos. Levando-se em conta os estudos apresentados no item 7.1.2 sobre a reatividade dos epóxidos com ácido acético, é muito provável que durante a rotaevaporação o ácido acético gerado por hidrólise do acetato de etila no meio reacional tenha reagido com o diepóxido, diminuindo a pureza do produto final.

Foram realizadas 10 bateladas de 4 L de epoxidação de (R)-limoneno, totalizando 500 g de diepóxido de limoneno que foram juntados em 4 lotes distintos de acordo com os diferentes graus de impurezas apresentados após a rotaevaporação. É importante ressaltar que ao final de todas as bateladas o diepóxido de limoneno era o único produto no meio reacional. O aparecimento de impurezas se deram as etapas de decomposição do peróxido remanescente, que levaram a formação de produtos de degradação dos diepóxidos.

Inicialmente foi realizada uma separação por cromatografia de camada delgada (TLC) para o desenvolvimento do método cromatográfico e uma avaliação dos 4 lotes de diepóxido de limoneno. A placa de cromatografia de camada delgada (TLC) foi revelada com uma solução etanólica de vanilina (1%) seguida de uma solução de ácido sulfúrico (5%) em etanol, com posterior aquecimento com um soprador de calor. A Figura 65 mostra uma placa de TLC para as condições otimizadas contendo um padrão comercial de (R)-limoneno, epóxido interno de (R)-limoneno, diepóxido de limoneno, e 4 lotes diferentes de diepóxidos produzidos mediante metodologia descrita em 7.1.2.

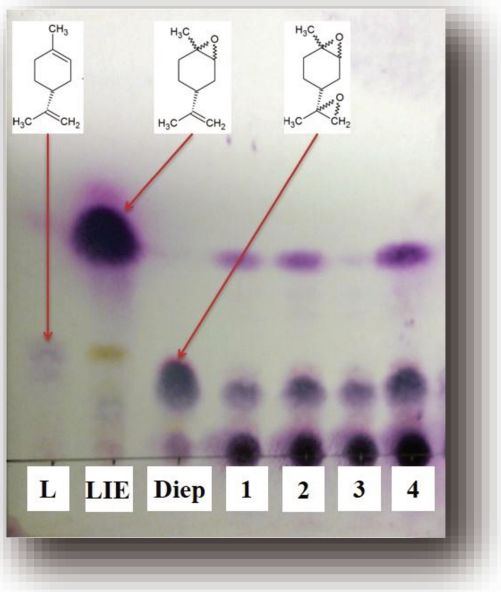


Figura 65: Placa de sílica de TLC para separação de (R)-limoneno (**L**), monoepóxidos de limoneno (**LEI**) e diepóxidos de limoneno (**Diep**). Fase móvel Hexano/Acetato de etila (9:1), revelado com vanilina (1%) e ácido sulfúrico (5%) em etanol.

Para eliminar as impurezas do diepóxido de limoneno, foram feitas purificações em colunas cromatográficas aberta utilizando sílica como fase estacionária, e uma fase móvel isocrática de uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1), seguindo o método desenvolvido em TLC. Trabalhou-se com o lote 3 por apresentar a menor quantidade de subprodutos. O eluído da coluna foi concentrado por rotaevaporação, e o concentrado possuía a mesma aparência oleosa que o padrão comercial. Com a amostra concentrada se realizou uma análise por cromatografia gasosa (Figura 66) mostrou uma pureza de 95% em uma análise por normalização de área.

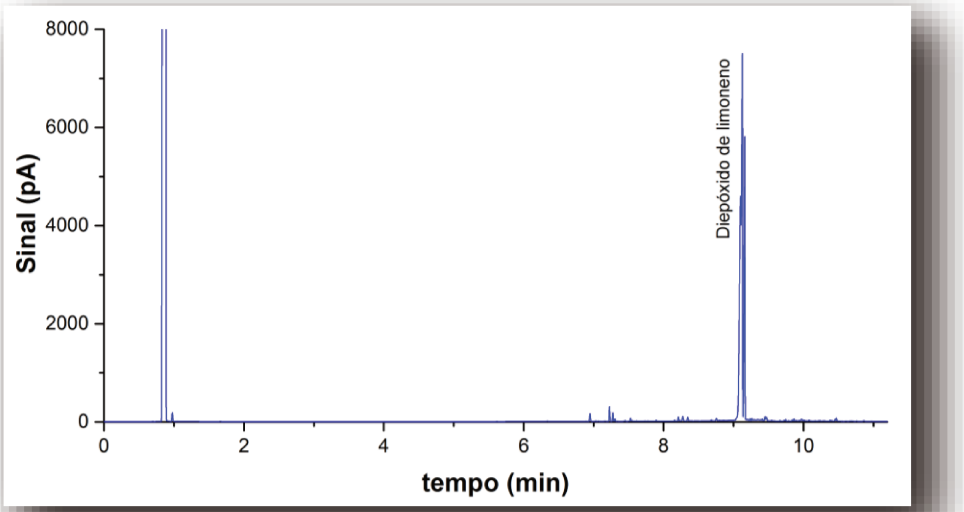


Figura 66: Cromatograma do diepóxido de limoneno purificado.

6.9.1. Caracterização do Diepóxido de Limoneno Purificado

Com o diepóxido de limoneno purificado, realizou-se uma caracterização espectrométrica por análises de FTIR, Raman, RMN ^{1}H (Figura 68), ^{13}C (Figura 69) e HSQC-$^{1}H^{13}C$ (Figura 70) mostram que o diepóxido de limoneno foi purificado com sucesso.

De acordo com Zapata *et al.*[73] E Nikolic *et al.* [151] Os grupos epóxidos possuem uma banda característica de absorção entre 1200-800 cm^{-1}. No espectro de infravermelho e Raman do diepóxido limoneno (Figura 67) as bandas mais expressivas são devido à deformação do grupo oxirano terminal em 900 cm^{-1} [-C-O-C-] e seu estiramento em 797 cm^{-1}. O grupo oxirano mostra um espalhamento em Raman devido ao estiramento do [-C- (C-O-C)-] em 1180 cm^{-1}. Além disso, não se observa o estiramento da [-C=C-] a 1640 cm^{-1}, que é característico do (R)-limoneno [152]. A Tabela 27 resume as bandas observadas e seus correspondentes eventos vibracionais de infravermelho e Raman.

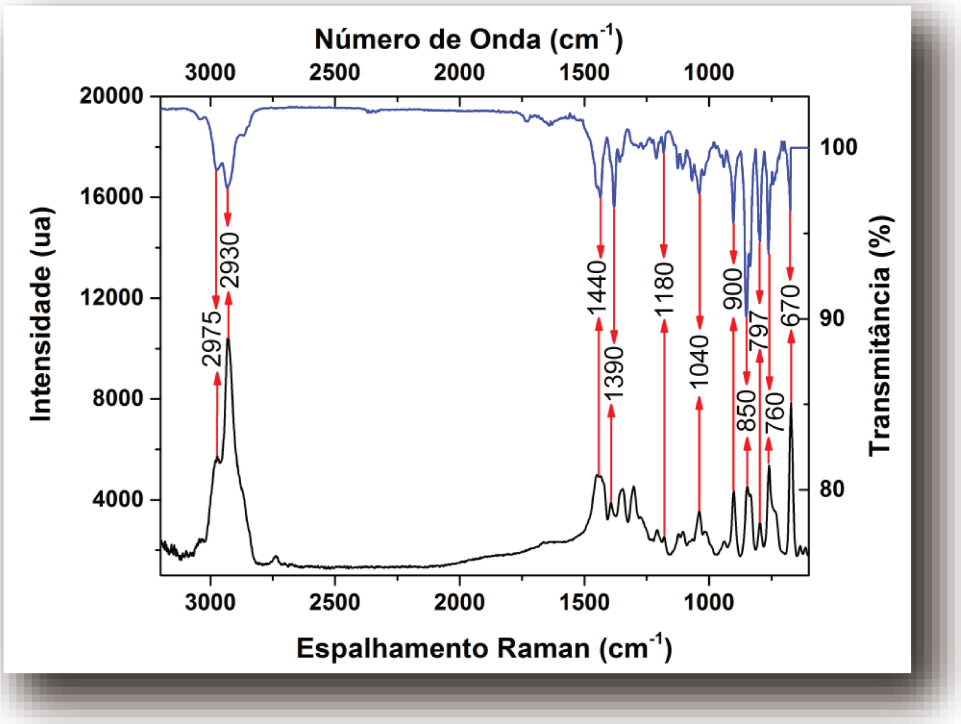


Figura 67: Espectro de FTIR e Raman do diepóxido de limoneno.

Tabela 27: Atribuições das bandas de FTIR e Raman do diepóxido de limoneno.

Número de onda (cm^{-1})	Ligação	Atribuições dos eventos de FTIR/Raman
2975	C-H	$-CH_3-$ – estiramento
2930	C-H	$-CH_2-$ – estiramento
1440	C-H	$-CH_2-$ – deformação
1390	C-H	$-CH_3$ – deformação
1180	C-C	-C-(C-O-C)- – estiramento
1040	C-O	-C-O-C- – estiramento
900	C-O	$-C-O-CH_2-$ – deformação do anel oxirano
850	C-O	-C-O-C- – estiramento do anel oxirano
797	C-O	C-O-C – estiramento do anel oxirano
760	C-C	Vibração do anel cicloexano 1,4-dissubstituído
670	C-H	C-H – deformação for a do plano

Os espectros de RMN ^1H do diepóxido limoneno é mostrado na Figura 68. Pode-se observar as ressonâncias típicas de diepóxido limoneno em δ2,96 ppm, que corresponde ao H ligado com o grupo oxirano interno, e em δ2,52 ppm devido aos dois átomos de hidrogénio do grupo epoxi externo. Os dois prótons situados no C8 mostraram um acoplamento de quarteto AB com a metila C9. Os hidrogênios dos grupos metila em C10 e C9 tem sinais a δ1.18 e δ1.26

ppm, respectivamente. Todos os sinais são quadruplicados devido à mistura dos quatro diastereoisômeros do diepóxido (Figura 40) [153, 154].

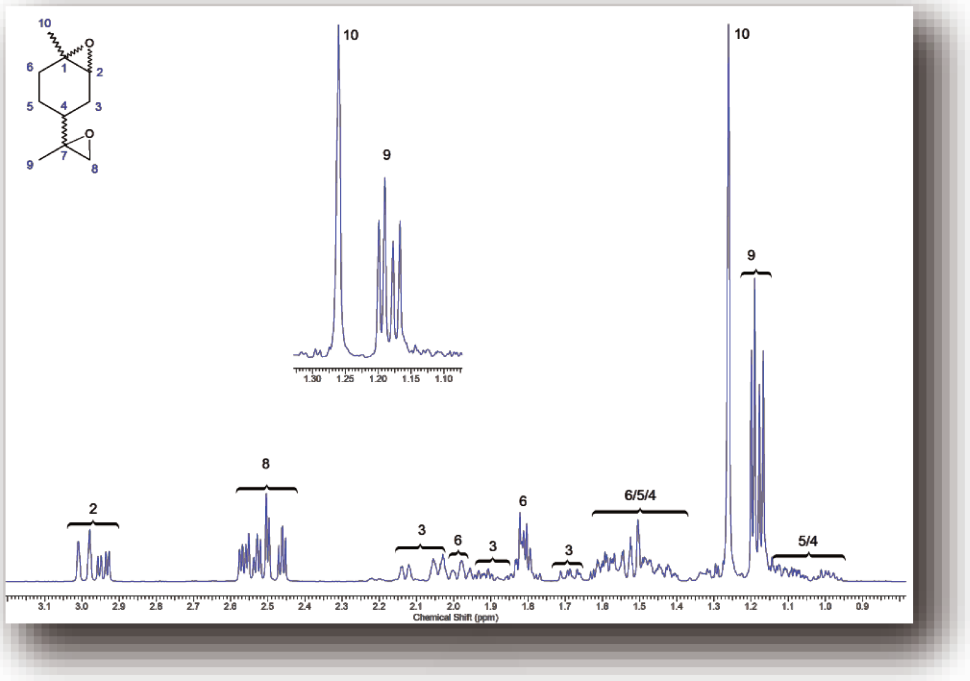


Figura 68: Espectro de RMN ^{1}H do diepóxido de limoneno purificado ($CDCl_3$, 600 MHz).

A Figura 69 mostra o espectro de RMN ^{13}C do diepóxido de limoneno. Como no RMN de prótons, todos os sinais são quadruplicados devido à mistura dos quatro isômeros do diepóxido de limoneno. O deslocamento de cada isómero ^{13}C estão listados na Tabela 28 [154].

Tabela 28: Deslocamentos em ppm dos ^{13}C do RMN dos diastereoisômeros do diepóxido de limoneno ($CDCl_3$, 600 MHz)

Diepóxido de limoneno	**C1**	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**	**C7**	**C8**	**C9**	**C10**
4a	57,77	58,74	26,78	40,07	21,53	30,29	58,83	53,43	17,66	23,13
4b	57,83	58,83	26,63	39,46	21,43	30,40	59,13	53,01	18,28	23,10
4c	57,45	60,15	27,83	35,50	23,50	28,58	58,86	53,23	18,40	24,41
4d	57,39	60,54	27,86	34,94	23,71	28,91	58,84	52,74	18,93	24,49

Os espectros expandidos de RMN ^{1}H e ^{13}C do diepóxido de limoneno encontram-se no Anexo I.

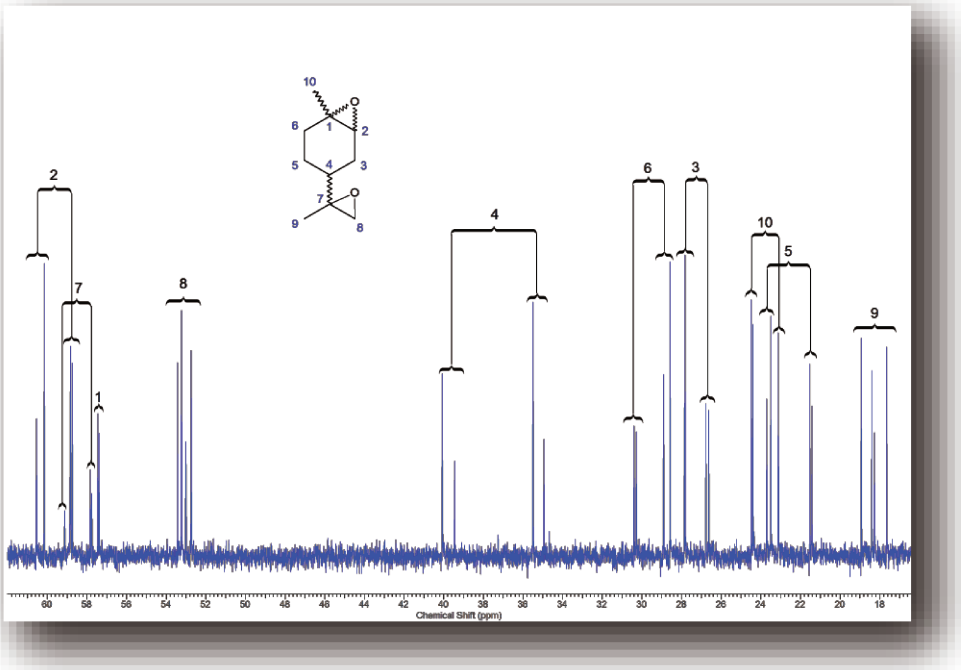


Figura 69: Espectro de RMN ^{13}C do diepóxido de limoneno purificado ($CDCl_3$, 600 MHz).

A correlação heteronuclear único quantum espectroscopia (HSQC) é muito útil para determinar a correlação entre ^{13}C e ^{1}H fornecendo uma informação estrutural mais consistente da molécula de diepóxido de limoneno, e para distinguir os sinais que foram sobrepostos no espectro de RMN de ^{1}H Figura 70.

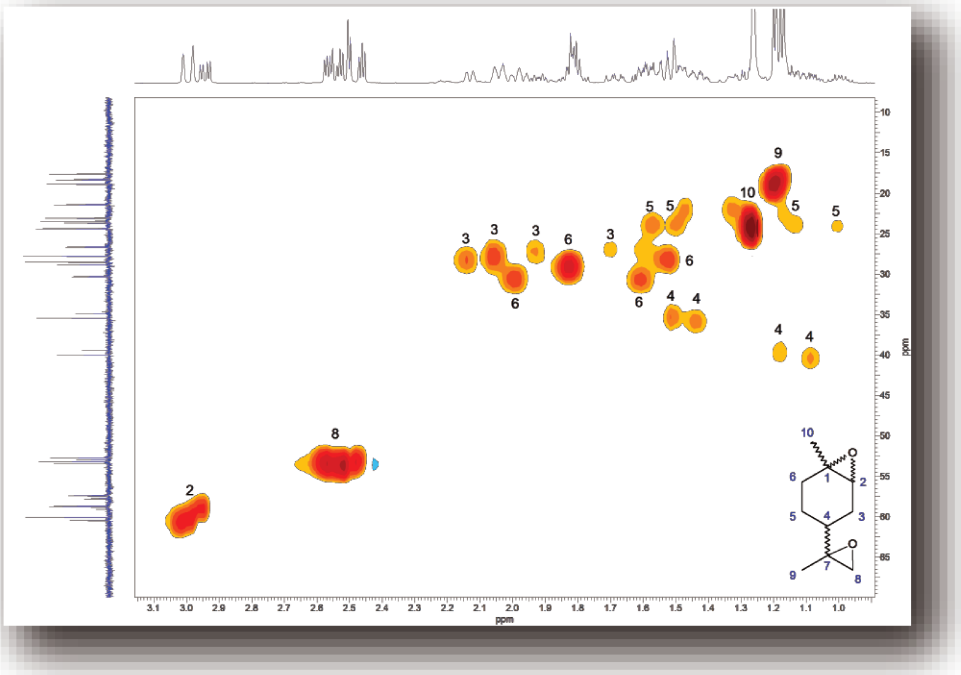


Figura 70: Espectro de HSQC ^{1}H-^{13}C do diepóxido de limoneno purificado ($CDCl_3$, 600 MHz).

Propriedades físico-químicas também são constantemente empregadas para caracterizar composto, além de oferecerem informações importante para o processamento das substâncias. O ponto de ebulição determinado por DSC (Figura 71) do diepóxido de limoneno foi de 246° C, o que está de acordo com o valor reportado na literatura (245º C) como ponto inicial de ebulição do diepóxido, o que corrobora para a confirmação da pureza e da identidade do diepóxido sintetizado e purificado.

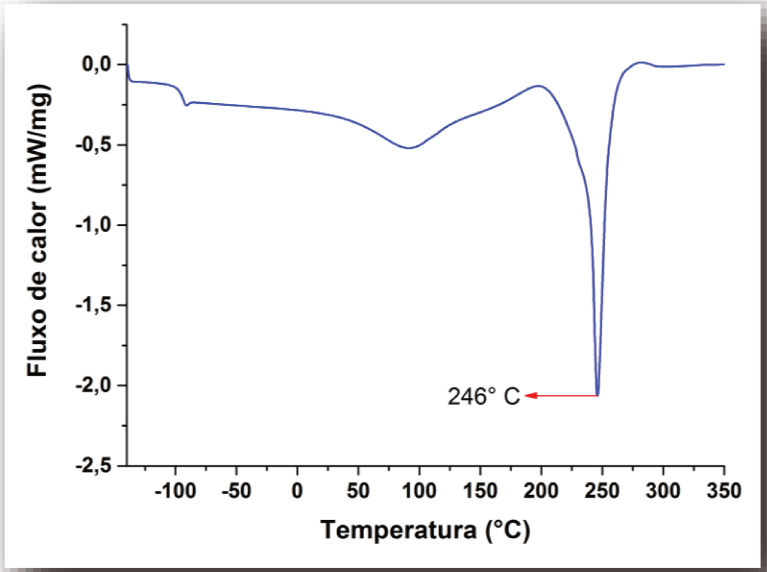


Figura 71: Curva de DSC do diepóxido de limoneno purificado.

Para a implementação do processo de produção de diepóxido de limoneno, se faz imprescindível o desenvolvimento e otimização de uma etapa de decomposição do peróxido residual antes da purificação do epóxido. Campos-Martin *et.al.* avaliaram o estudo de um catalisador de Pt suportado em alumina para a decomposição do H_2O_2 em sistemas de epoxidação que levam a uma baixa formação de subprodutos e decomposição completa do peróxido [155]. A etapa de decomposição do agente oxidante remanescente em processos industriais de epoxidação é uma etapa crítica e necessária, uma vez que o oxidante é utilizado em excesso e sua decomposição pode levar a formação de radicais livres que decompões o epóxido. O que diminui a qualidade do produto e frequentemente requerendo etapas extras de purificação para a retirada dos subprodutos formados nesta etapa.

6.10. Conclusões Parciais

Esta etapa da pesquisa demonstrou claramente que a alumina é capaz de promover eficientemente uma oxidação seletiva de terpenos em epóxidos de grande valor e aplicação com o uso de um oxidante verde como o peróxido de hidrogênio em condições brandas.

A alumina relativamente barata promove, eficiente e seletivamente a oxidação de (R)-limoneno para produção de valiosos e importantes epóxidos, em um sistema verde, utilizando peróxido de hidrogênio sobre condições moderadas. A reação é conduzida a 80° C em acetato de etila e os epóxidos foram obtidos e após 8 horas apresenta um rendimento ≥ 99%; enquanto a o rendimento tipicamente encontrado para o sistema na ausência da alumina é de 5-8%.

A otimização da epoxidação do (R)-limoneno utilizando um planejamento experimental 2^3 com 17 ensaios, permitiu encontrar as condições mais produtivas para a epoxidação.

Com base no estudo cinético, obteve-se um modelo em que a taxa inicial de reação (W_0) depende da concentração de (R)-limoneno, H_2O_2 a quantidade de alumina. Este modelo está de acordo com a suposição de que um complexo do substrato (R)-limoneno e do oxidante H_2O_2 com a superfície da alumina participam do processo catalítico.

Um dos possíveis mecanismos assume que há uma geração inicial pela alumina e o H_2O_2 de um derivado peróxo-metal $(H_2O)\cdots[Al]$-(OOH), o qual transfere um átomo de oxigênio para a dupla ligação coordenada ao alumínio, formando o epóxido e o fragmento cataliticamente ativo $(H_2O)\cdots[Al]$-(OH).

Verificou-se que o solvente acetato de etila exerce uma função importante em relação à seletividade do sistema quando substituídos por nitrilas, alcoóis ou nitro compostos.

Foi demonstrado que a quantidade de solvente exerce um papel importante na transferência do sistema evitando a degradação do produto formado e impedindo a formação de subprodutos.

A transferência da reação da escala laboratorial para mini planta foi realizado com sucesso, mantendo-se a mesma conversão e seletividade, com uma economia de duas horas no tempo total de reação.

Nas dimensões estudadas não foi observado uma influência da velocidade de agitação do reator no intervalo de 250 a 400 rpm, na conversão do sistema.

A decomposição do agente oxidante remanescente ao final da reação mostrou-se uma etapa delicada e de extrema importância para a prevenção da degradação do epóxido sintetizado.

CAPÍTULO VII

7. ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO

Parte dos resultados apresentados neste capítulo se referem ao trabalho realizado durante o período de doutorado sanduíche nas instalações do *Molecular Design Institute* no *Department of Chemistry* da *New York University – NYU* sob a supervisão do Prof. Dr. Marcus Weck e do Prof. Dr. Paulo G. Coelho.

Seguindo o contexto de biofabricação, é imprescindível que, assim como as etapas anteriores, a polimerização seja um processo que não use solventes agressivos à saúde humana e ao meio ambiente e que seja sustentável. Para tanto, foi proposto que o diepóxido de limoneno seja copolimerizado com ácidos carboxílicos que possam ser obtidos de fontes naturais renováveis e/ou limpas. O ácido cítrico oferece grandes vantagens, pois, é de fácil acesso, isento de contaminações tóxicas e de baixo custo, além de possuir três grupos carboxílicos, o que permite a formação de ligações cruzadas. A Figura 72 mostra uma possível rota de copolimerização do diepóxido de limoneno com o ácido cítrico.

Na polimerização o grupo epóxido ataca a carboxila, levando a abertura do anel oxirano. O oxigênio do grupo epóxi abstrai o H da carboxila formando um grupo hidroxila, o íon carboxilato ataca o carbocátion formando uma ligação éster. A continuidade desta reação leva a formação de um poliéster.

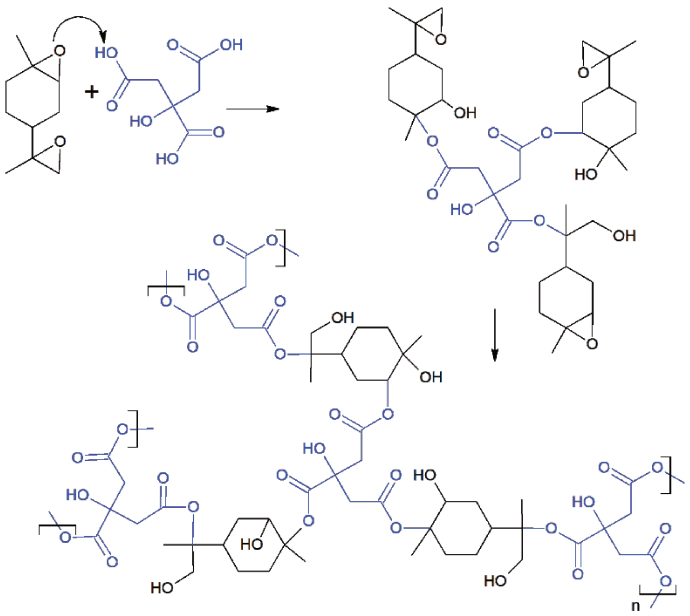


Figura 72: Polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico.

7.1. Estudo Modelo para Reação de Polimerização

A fim de se compreender como ocorre o processo de polimerização do diepóxido de limoneno com o ácido cítrico, foi realizado um estudo modelo utilizando-se o epóxido interno de (R)-limoneno (EIL) e ácido acético puro.

Previamente a cada reação, fez-se a desgaseificação dos reagentes para remoção do ar atmosférico dissolvido, etapa realizada em frasco de Schlenk por *freeze pump thaw* para se prevenir a degradação dos reagentes durante o aquecimento e minimizar a ocorrência de reações paralelas. As reações foram conduzidas com agitação magnética, em banho de óleo de silicone, em atmosfera de argônio (Figura 73) e na ausência de solvente. Alíquotas foram coletadas periodicamente e dissolvidas em $CDCl_3$ para análise de RMN ^1H.

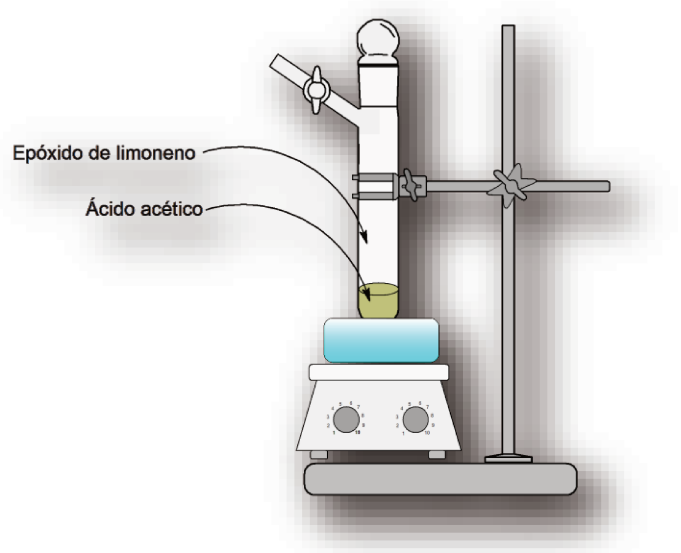


Figura 73: Sistema de polimerização em frasco de Schlenk e atmosfera de argônio.

7.1.1. Testes iniciais de ataque ao anel oxirano

Como ensaio inicial foi feita uma reação equimolar do EIL (mistura comercial dos isômeros *cis*/*trans*) e ácido acético (Figura 74) a 80° C, e por 10 horas, para se identificar e avaliar os produtos obtidos, sendo o 1-hidroxi-2-acetil-limoneno e o 1-acetil-2-hidroxi-limoneno os compostos mais esperados.

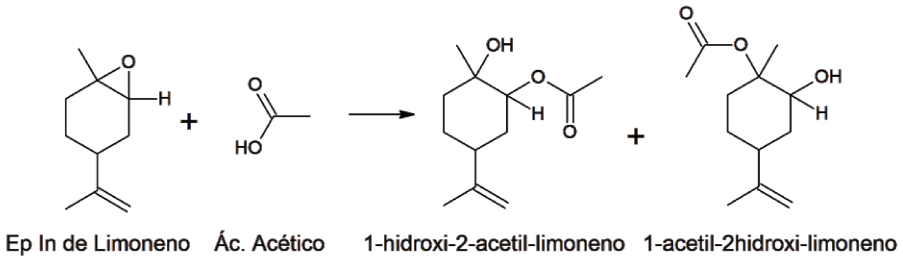


Figura 74: Principais produtos esperados na reação de EIL com ácido acético.

Comparando o espectro de RMN ^{1}H do EIL (75), com o espectro do tempo zero da reação do EIL com ácido acético (Figura 76), o sinal δ4,68 ppm referente aos prótons do carbono 8 sp^2 ($=CH_2$) foi escolhido para normalização dos sinais.

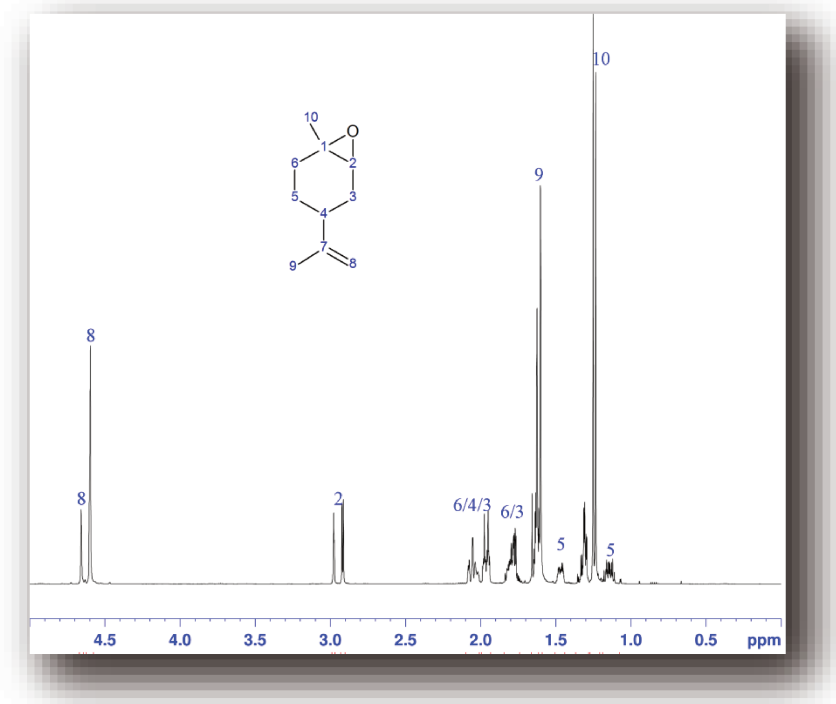


Figura 75: Espectro de RMN^{1}H de uma mistura dos isômeros *cis* e *trans* do epóxido interno de (R)-limoneno ($CDCl_3$, 600 MHz).

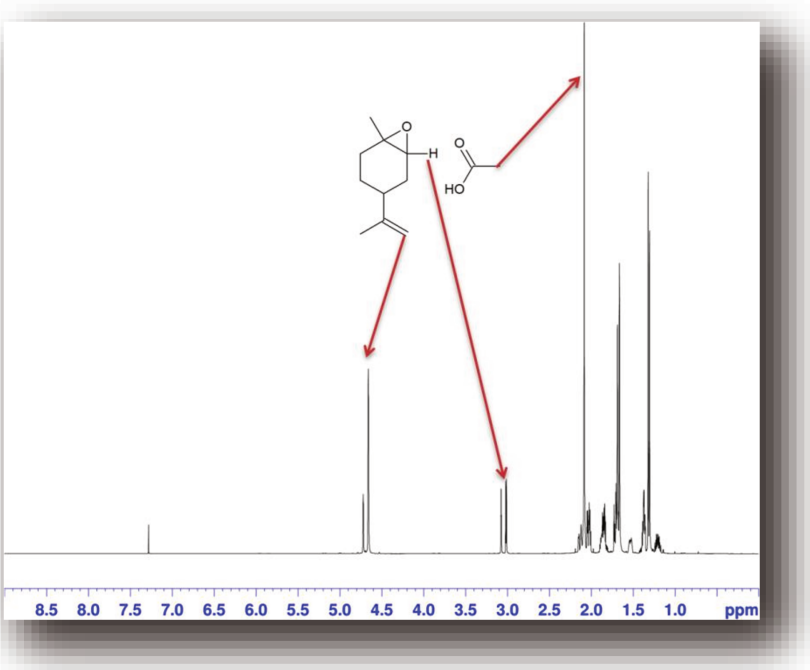


Figura 76: Espectro de RMN ^{1}H do tempo zero da reação do EIL com ácido acético a 80° C ($CDCl_3$, 600 MHz).

Para a amostra de 10 horas de reação foi obtido um espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear ^{1}H-^{13}C (Figura 77), para a confirmação da atribuição dos H identificados dos isômeros do hidroxi-acetil-limoneno obtidos na reação. Foi possível identificar o 1-hidroxi-2-acetil-limoneno pela ressonância do sinal de ^{1}H-α-Ac (δ4,83 ppm) com os de ^{13}C na posição 2; e o 1-acetil-2-hidroxi-limoneno pelo ^{1}H-α-OH (δ4,07 ppm) com o ^{13}C na posição 2.

Mediante a identificação, se estabeleceu que os sinais de monitoramento da reação do EIL com ácido acético são: δ 4,68 referente ao H do carbono 8 para normalização do espectro ($=CH_2$); δ 3,02 referente ao H ligado ao anel oxirano ($^{1}H\alpha COC$) do epóxido interno de (R)-limoneno; δ 4,83 referente ao H vizinho ao grupo acetila ($^{1}H\alpha Ac$) do 1-hidroxi-2-acetil-limoneno e; δ 4,07 referente ao H vizinho ao grupo hidroxila ($^{1}H\alpha OH$) do 1-acetil-2-hidroxi-limoneno, como mostrado no espectro de exemplo da Figura 78 para 10 h de reação, para quantificação dos respectivos compostos.

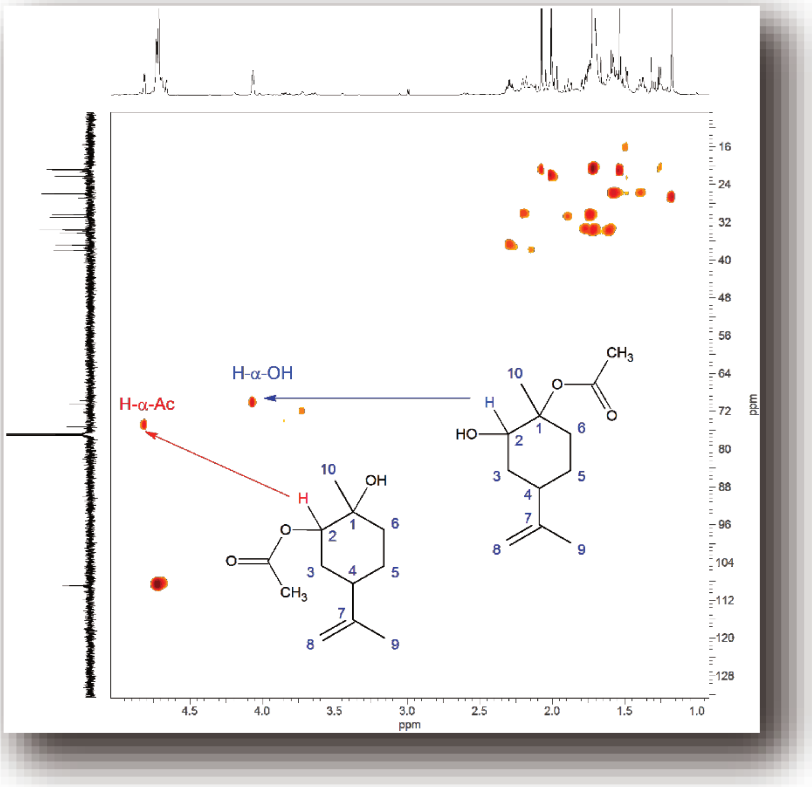


Figura 77: Espectro HSQC da reação do EIL com ácido acético a 80° C após 10 h ($CDCl_3$, 600 MHz).

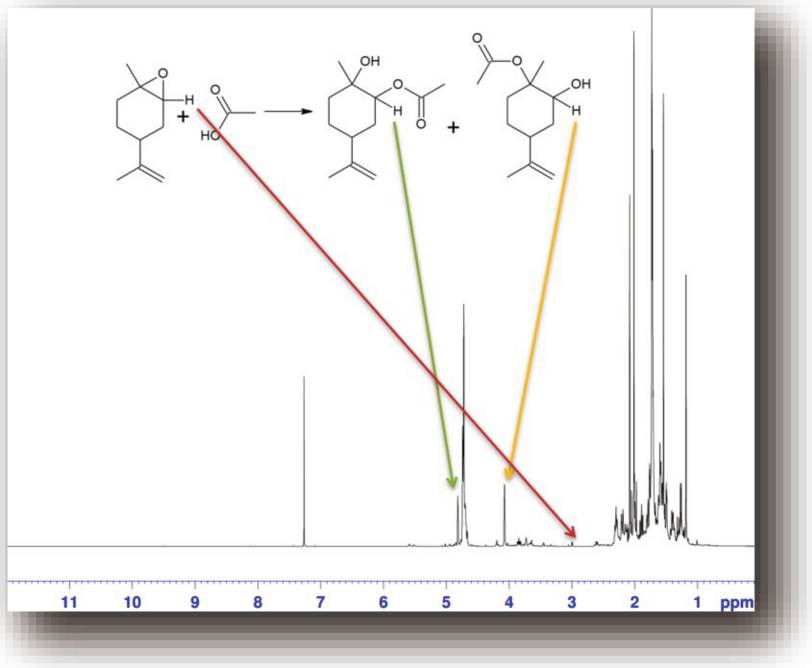


Figura 78: Espectro de RMN ^1H da reação do EIL com ácido acético a 80° C após 10 h ($CDCl_3$, 600 MHz).

Realizou-se uma cinética de reação de 24 h para o ataque do epóxido interno de (R)-limoneno com ácido acético a 80° C em quantidades estequiométricas. Após 10 h de reação o

sistema atingiu uma conversão de 97,7 % (Figura 79). Dando continuidade à reação até alcançar 24 h, observou-se uma queda no balanço de massa da reação devido a formação de subprodutos, não sendo necessário, portanto, prolongar o período reacional por mais de 10 h.

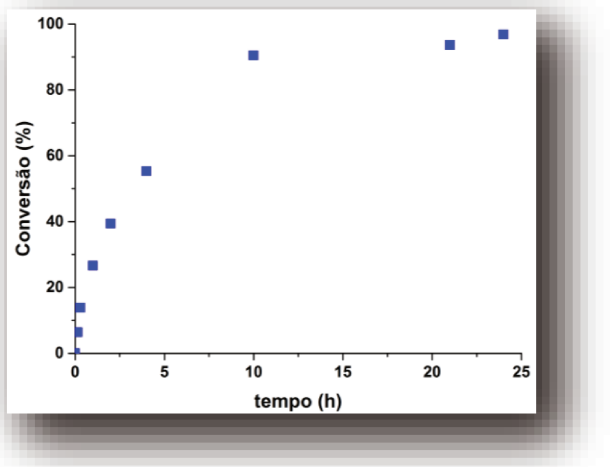


Figura 79: Conversão de EIL com ácido acético a 80°C.

O 1-acetil-2-hidroxi-limoneno foi formado em maior quantidade, com uma razão de 0,75 para 0,25 em relação ao seu isômero 1-hidroxi-2-acetil-limoneno. A conversão da reação em 24 h superior a 99%. O comportamento observado se explica pelo mecanismo de reação, onde o produto originado pelo ataque nucleofílico no carbocátion terciário é favorecido devido a maior estabilidade do intermediário formado em comparação ao carbocátion secundário, como ilustrado na Figura 80.

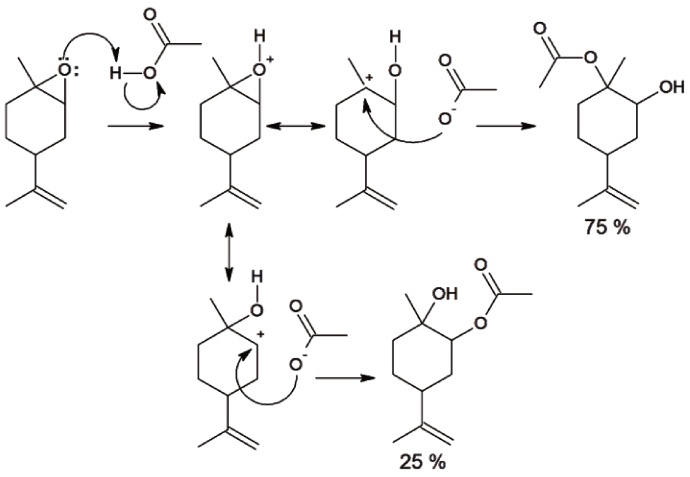


Figura 80: Mecanismo de abertura do anel oxirano levando à formação dos isômeros hidróxi-acetil (R)-limoneno.

Após as análises de RMN ^{1}H, as amostras coletadas para esta reação foram também avaliadas por cromatografia gasosa. A Figura 81 mostra o cromatograma referente a 10 horas de reação, onde se pode observar que os hidróxi-acetil são os principais produtos encontrados

na reação. Também foram identificadas nas amostras pequenas quantidades de (R)-limonenodiol, produto de degradação do anel oxirano por ação da temperatura e/ou presença de ácido. Uma diminuição da temperatura de reação poderia evitar as reações paralelas indesejadas. Embora sejam observados alguns pequenos picos não identificados, provavelmente de reações subsequentes a adição do ácido acético ao EIL, não foi identificado o 1,2-diacetil-limoneno, produto esperado para uma possível esterificação do hidroxi-acetil-limoneno (Figura 82).

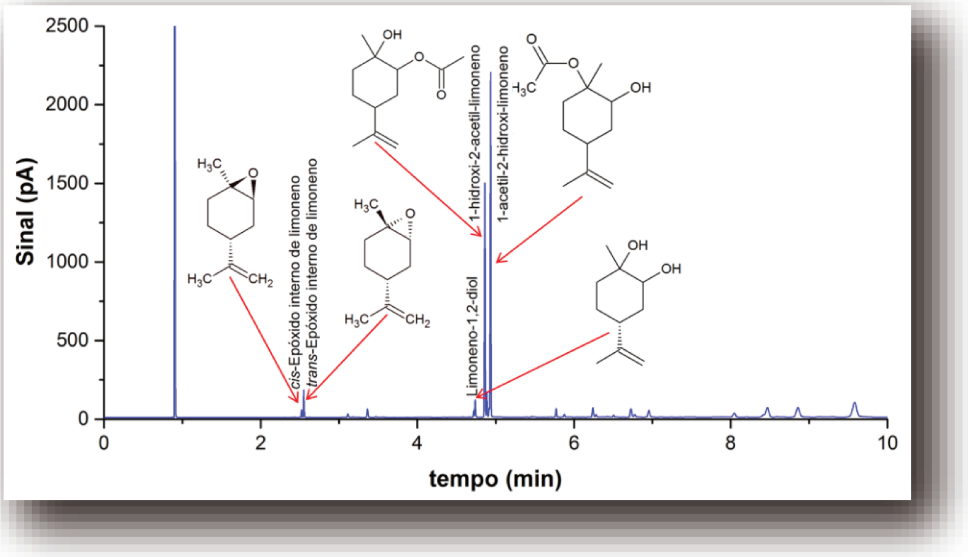


Figura 81: Cromatograma da análise da amostra de 10 h de reação do EIL com ácido acético.

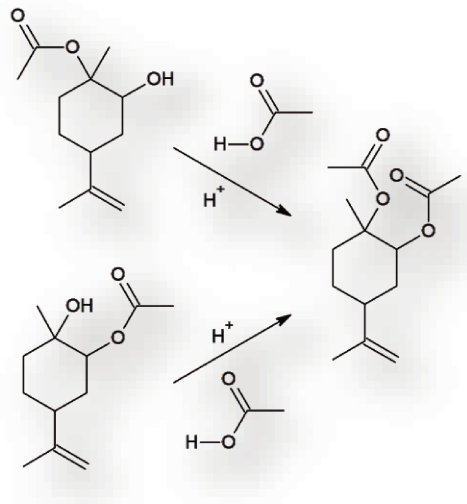


Figura 82: Formação do 1,2-diacetil-limoneno.

Comparando-se as cinéticas construídas a partir das análises de RMN ^{1}H e de cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID) (Figura 83), verifica-se que ambas são equivalentes, mostrando que as quantidades de subprodutos formados são

baixas, sendo predominante a reação de adição do ácido ao epóxido nas condições estudadas. A conversão de >99% foi identificada em ambas as técnicas após 10 h de reação.

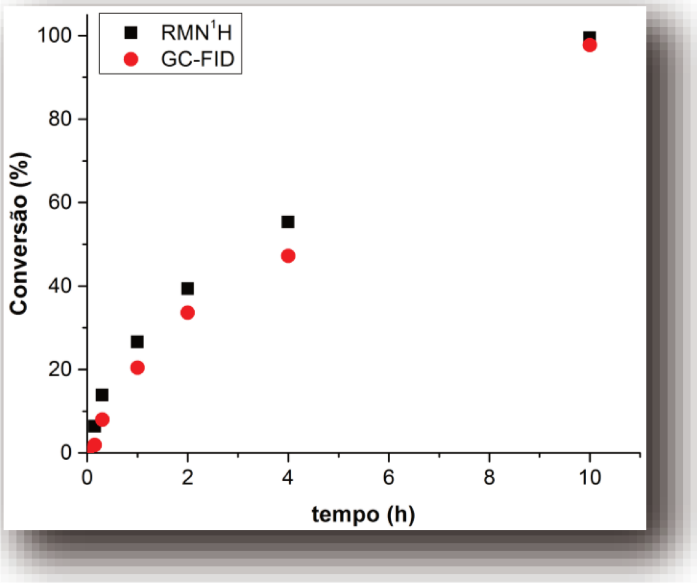


Figura 83: Cinéticas de conversão do EIL em hidroxi-acetil-limoneno determinada por RMN ^{1}H e GC-FID.

Para avaliar a catálise de ácidos e bases inorgânicas, foram realizadas duas reações com quantidades equimolares de EIL e ácido acético: i) contendo 0,5 mol% de NaOH, e ii) contendo 2,4 mol% de HCl. As reações foram realizadas por 5h a 60° C. Apesar da conversão com HCl (57,7%) e com NaOH (47,4%) apresentarem-se superiores a reação sem catalisador (38,9%) (Figura 84), houve a formação de diversos subprodutos, especialmente (R)-limonenodiol na reação com HCl e diversos outros não identificados, não sendo adequada a continuidade dos estudos utilizando-se esses catalisadores.

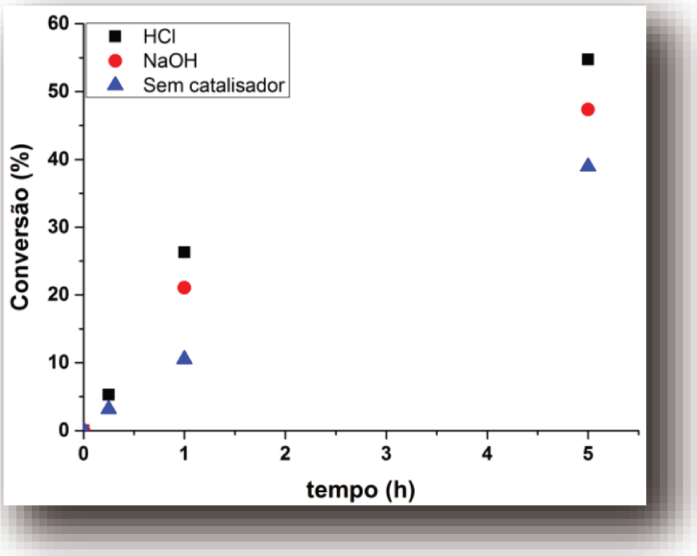


Figura 84: Esterificação do EIL com ácido acético, catalisada por HCl e NaOH, e na ausência de catalisador a 60° C.

O anel oxirano possui uma grande versatilidade quanto a sua reatividade para diferentes grupos funcionais, no entanto, diferentes condições reacionais são requeridas para obtenção dos produtos (Figura 85). Para avaliar a reatividade do epóxido interno de (R)-limoneno em relação a diferentes grupos funcionais, realizaram-se reações com ácido butanóico, butanol-1, butanamina e fenol sem uso de solvente, e em quantidades equimolares, nas mesmas condições reacionais pretendidas para a polimerização. Após 10 horas de reação do epóxido, não foi observada a formação de produtos (hidróxi-éster), com exceção ao ácido butanóico, que apresentou uma conversão de 29,5%. Para o ácido butanóico ao final de 10 horas de reação a proporção de isômeros 1-hidroxi-2-butil-limoneno e 1-butil-2-hidroxi-limoneno encontrado foi de 1:1. Isto indica que nestas condições reacionais, não ocorre eterificação, uma das possíveis reações paralelas quando se reage epóxidos com ácidos carboxílicos (Figura 12, reação 3).

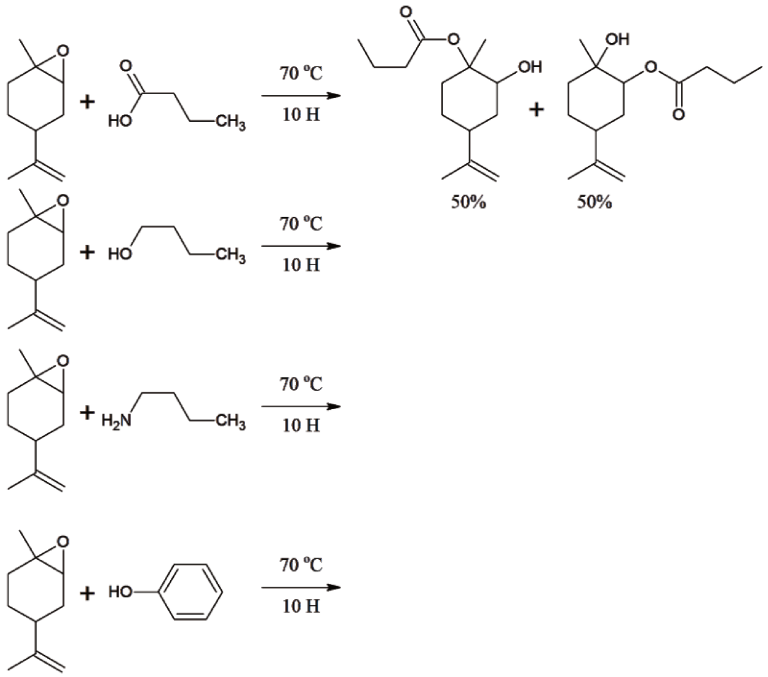


Figura 85: Reatividade do EIL com diferentes grupos funcionais.

7.1.2. Estudo Cinético Modelo do Epóxido Interno de (R)-limoneno com Ácido Acético

Usando o ácido acético e o monoepóxido interno de (R)-limoneno como componente modelo para polimerização, foram realizadas reações de adição com quantidades equimolares em triplicata a 60°, 70°, 80°, 100° e 120° C sem o uso de solvente e com atmosfera de argônio. A Tabela 29 e a Figura 86 resumem os dados obtidos para conversão juntamente com o desvio padrão.

Tabela 29: Conversão da reação de EIL em hidróxi-acetil em função da temperatura e do tempo.

	Conversão (%)				
Tempo (h)	60° C	70° C	80° C	100° C	120° C
0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0
0,25	2,5	5,3	9,5	22,4	38,9
0,50	7,5	9,5	16,8	34,9	55,3
1,00	8,5	16,5	27,7	48,8	66,9
4,00	22,7	41,8	52,5	64,8	80,4
10,00	37,0	60,0	67,7	71,6	85,4
Desvio padrão	9,5	9,2	6,7	3,5	6,3

Mesmo se tratando de uma reação em massa, ou seja, na ausência de solvente, a reação apresentou uma boa reprodutibilidade. Durante a realização dos experimentos, a reação se

mostrou sensível à presença de ar, sendo observada a formação de subprodutos e degradação dos reagentes; o que torna a etapa de *freeze pump thaw* fundamental para que a reação ocorra como planejado.

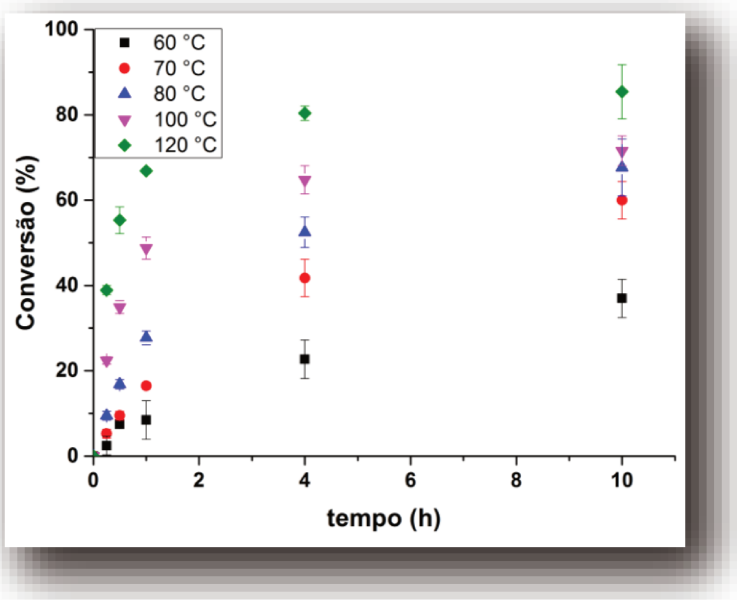


Figura 86: Perfil de conversão do EIL em diferentes temperaturas.

A regressão do inverso da conversão em função do tempo foi utilizada para calcular as constantes de reação (*k*) para cada temperatura, uma vez que as mesmas apresentam comportamento linear, como mostrado na Figura 87.

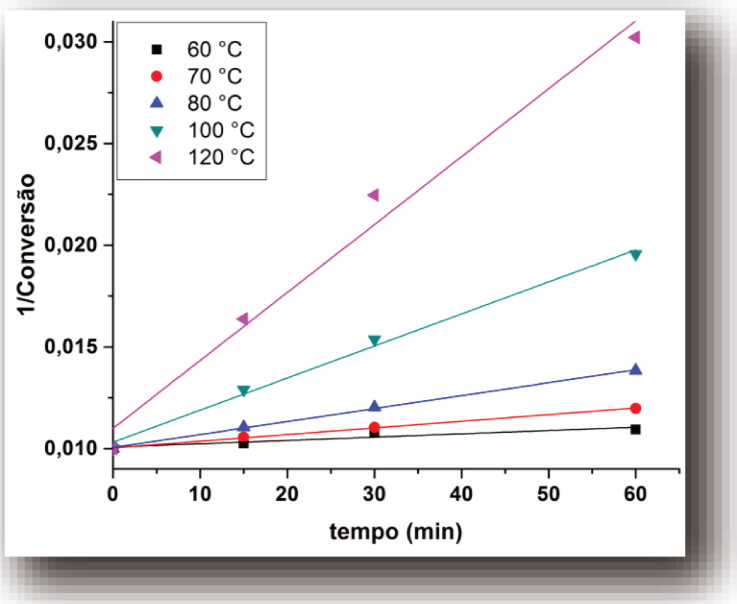


Figura 87: Variação da taxa de conversão com a temperatura.

Utilizando os dados obtidos para cada temperatura e considerando o coeficiente de variação, determinado na triplicata de cada experimento, construiu-se a Tabela 30. Os valores de $\ln_k$ foram apresentados em função do inverso da temperatura em graus Kelvin (Figura 88). A partir do coeficiente angular da regressão linear dos dados, foi calculada a energia de ativação da reação do ácido acético com o EIL como sendo 49 kJ mol^{-1}. Em todas as reações foi observado nos espectros de RMN ^1H, uma velocidade maior no consumo dos isômeros *cis* EIL ao *trans*.

Tabela 30: Dados para o cálculo da energia de ativação

	Energia de ativação				
Temperatura (°C)	60	70	80	100	120
Temperatura (K)	333,15	343,15	353,15	373,15	393,15
1/T	$3{,}00.10^{-3}$	$2.91.10^{-3}$	$2.83.10^{-3}$	$2.68.10^{-3}$	$2{,}54.10^{-3}$
k	$1{,}29.10^{-5}$	$2.65.10^{-5}$	$6.37.10^{-5}$	$1.52.10^{-4}$	$3{,}34.10^{-4}$
$\ln_k$	-11,26	-10.54	-9.66	-8.79	-8,00
Desvio Padrão	0,59	0,44	0,09	0,08	0,03

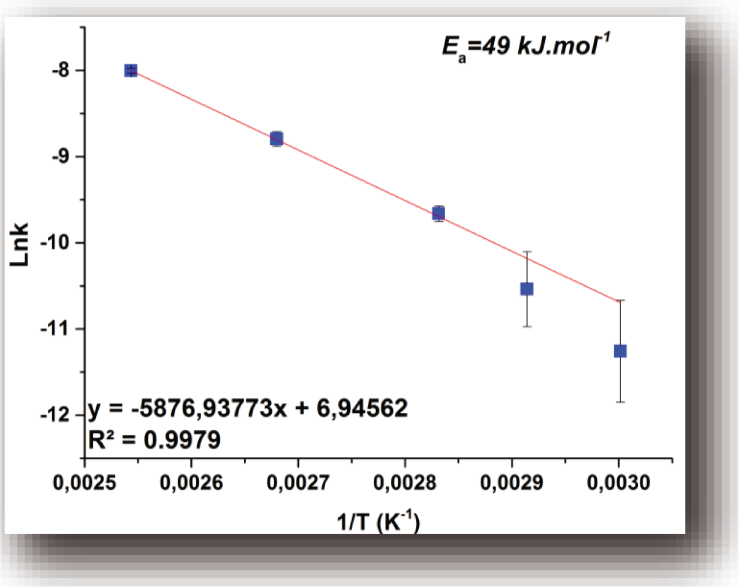


Figura 88: Regressão dos valores de Ln_k versus 1/T utilizados para o cálculo da energia de ativação.

Embora a reação a 120º C ocorra com maior velocidade, observa-se a formação de subprodutos não identificados, bem como a degradação dos reagentes no percurso da reação. Dentre as condições avaliadas, 80º C apresentou o melhor resultado em relação a conversão e a formação de subprodutos.

7.1.3. Ensaios Iniciais de Polimerização do Diepóxido de limoneno com Ácido Cítrico

Com o diepóxido de limoneno purificado realizou-se uma reação de polimerização com ácido cítrico, seguindo os parâmetros utilizados no estudo modelo. Os monômeros foram pesados em quantidades estequiométricas e se procedeu à reação a 60° C em atmosfera de argônio, condição que se observou a menor formação de subprodutos nos ensaios modelo com EIL. Aos 15 min a reação já aparentava um grande aumento na viscosidade. Em 1 hora, a reação foi interrompida, pois o material já se encontrava em estado sólido. O espectro de RMN ^{1}H do material formado, dissolvido em clorofórmio deuterado, mostra que quase todo epóxido interno, oxirano nos carbonos 1-2 (Sinal **C,** δ3,0 ppm**,** na Figura 89) reagiu, mas ainda é possível identificar um dos 4 diastereoisômeros dos diepóxidos de limoneno. O sinal **B** (δ2,5 ppm) da Figura 89 refere ao epóxido externo (oxirano nos carbonos 7-8) que está em maior quantidade, sendo notória a presença de maior concentração de um dos diastereoisômeros. Não é possível identificar os produtos formados devido a sobreposições de sinais.

Os sinais singletos do diepóxido de limoneno referentes aos hidrogênios α-oxirano (δ3,0 ppm e δ2,5 ppm Figura 68) correspondem ao diferentes isômeros dos diepóxidos. É possível observar no espectro da reação com ácido cítrico que a proporção dos singletos referentes aos isômeros não é proporcional, o que indica uma maior velocidade de reação dos isômeros *cis*, e por isso o sinal referente ao isômero *trans* é predominante nos grupos epóxidos residuais (sinal C e B Figura 89).

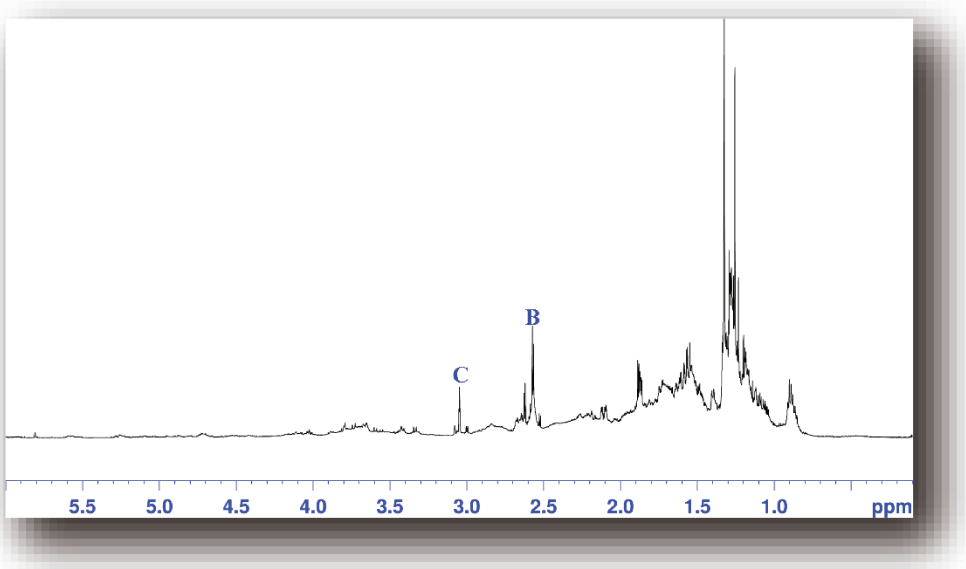


Figura 89: Espectro de RMN ^{1}H da polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico ($CDCl_3$, 600 MHz). Sendo o sinal **C** referente ao H ligado ao epóxido interno (carbonos 1-2), e o sinal **B** referente ao H ligado ao epóxido externo (carbonos 7-8).

A diferença na cinética de reação dos isômeros se deve às suas conformações distintas. O isômero *cis* possui uma maior estabilidade termodinâmica com a conformação tipo cadeira, o que facilita a ocorrência de uma reação tipo S_N1 no carbono terciário do epóxido. Em contraste, a conformação tipo barco do isômero *trans*, é menos favorável para reação, o que leva a uma menor velocidade de reação.

A diferença de reatividade dos isômeros dos epóxidos também foi verificada por outros autores. Na síntese de policarbonato, realizada por Hauenstein *et.al.*, o isômero *trans* reage preferencialmente com o CO_2, enquanto o isômero *cis*, praticamente não é incorporado ao polímero (Figura 90) [156].

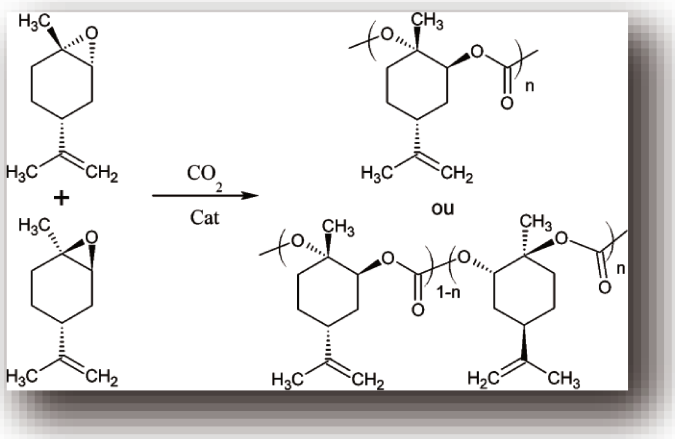


Figura 90: Copolimerização de epóxidos (*cis* e *trans*) internos de (*R*)-limoneno com dióxido de carbono.

Steiner *et.al.* publicaram uma rota química de separação dos isômeros *cis/trans* do epóxido interno de limoneno explorando as diferentes cinéticas de reação dos isômeros [157]. Para isolar o isômero *trans*, a mistura isomérica é submetida a uma hidrólise em presença de pirazol (Figura 91). O grupo epóxi é protonado e atacado pela água, formando diol. Enquanto o isômero trans permanece praticamente inerte a hidrólise devido à sua baixa velocidade de reação.

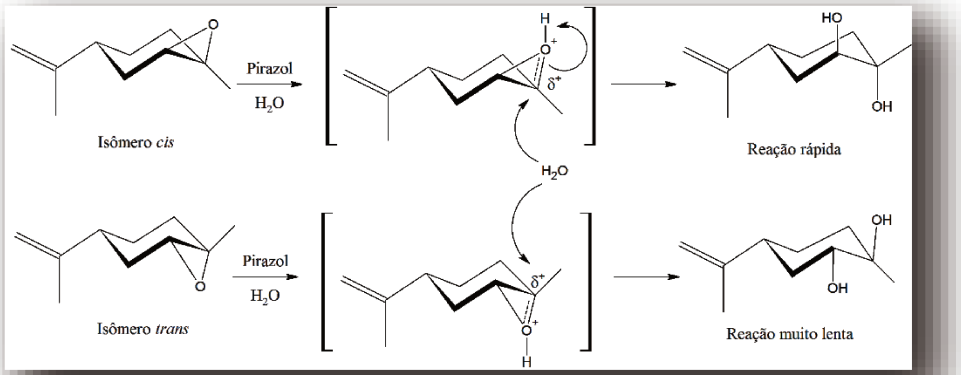


Figura 91: Abertura seletiva do anel oxirano para o *cis*-epóxido interno de limoneno.

Na polimerização do epóxido de limoneno com ácido cítrico, embora tenha sido verificada uma diferença na velocidade de reação dos isômeros, há a incorporação de ambos na resina obtida. Não impossibilitando o uso da mistura isomérica na síntese.

A análise de RMN ^{1}H em acetona deuterada, mostra a presença de ácido cítrico residual (Sinal **A** na Figura 92) que não apareceu no espectro de $CDCl_3$ devido a sua insolubilidade no meio. O espectro em acetona apresentou o sinal referente ao epóxido externo (**B**) muito semelhante ao observado no espectro em $CDCl_3$. Não é observado o sinal referente ao epóxido interno, pois há uma sobreposição com o sinal do grupo CH_2 do ácido cítrico. Embora não seja possível calcular uma conversão da reação, devido à inexistência de sinais no espectro que sirvam de referência para normalização de área, a notória diferença de grandeza dos sinais **A** e **B**, indicam uma alta conversão.

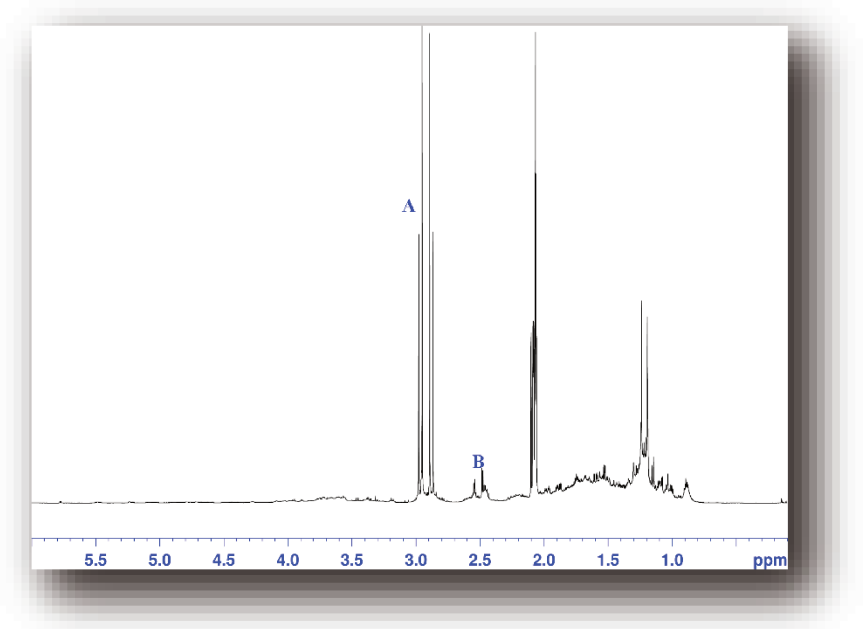


Figura 92: Espectro de RMN ^{1}H da polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico (acetona-d6, 600 MHz).

O produto obtido da polimerização foi caracterizado por espectrometria de massas com ionização por dessorção a laser assistida por matriz, com analisador por tempo de voo (MALDI-TOF). O espectro de massas (Figura 93) mostra que o material obtido se trata de um oligômero, tendo sido formado principalmente por duas repetições da unidade básica do copolímero, com uma unidade adicional de diepóxido de limoneno. Alguns oligômeros com 4 repetições da unidade de copolímero também foram observados. A oligomerização pode ser explicada pela rápida vitrificação da reação, impedindo que ocorresse o crescimento da cadeia polimérica. Isto pode ser explicado devido à saturação do meio por ácido cítrico, que reage rapidamente com os grupos epóxi disponíveis, não restando mais sítios ativos para dar continuidade a reação de polimerização. A eficiência da copolimerização pode ser melhorada pela diminuição da razão carboxila/epóxido e pela inserção de um agente de mistura, para melhorar a miscibilidade entre os comonômeros, como têm relatado alguns trabalhos da literatura [158, 159]. Teoricamente, a proporção estequiométrica seria a ideal para atingir uma rede tridimensional, no entanto, os resultados mostram que as propriedades do material, bem como a quantidade de ligações cruzadas, aumentam com uma razão carboxila/epóxi menor que um [158].

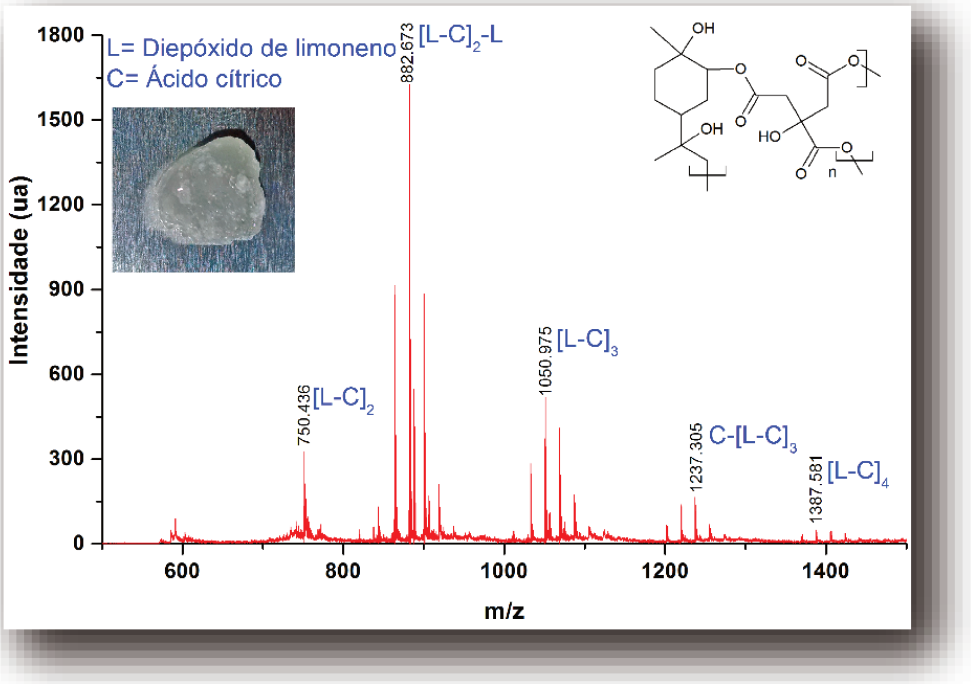


Figura 93: Espectro de massas (MALDI-TOF) da amostra de polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico após 1h de reação. Foto da resina sintetizada inserida no espectro.

7.2. Avaliação da Reação de Polimerização do Diepóxido de limoneno com Ácidos Carboxílicos

Mediante o resultado obtido, foram realizados diversos ensaios de polimerização utilizando-se um agente de dispersão para melhorar a homogeneização entre os comonômeros.

O agente de dispersão deve homogeneizar o epóxido e o ácido carboxílico a ser polimerizado e não acrescentar risco de toxicidade ao produto final, mesmo que presente em quantidades traço no material resultante. Para isso o etanol foi selecionado, e uma solução do ácido carboxílico (cítrico ou oxálico) a ser utilizada foi preparada a 25% (m/v).

O diepóxido de limoneno, por possuir 2 anéis oxiranos, tem um equivalente reacional de 2 e o ácido cítrico de 3, por possuir três grupos carboxílicos. Uma avaliação inicial se procedeu preparando-se 3 reações de diepóxido de limoneno com ácido cítrico em solução etanólica, em diferentes proporções nas razões equivalentes de 0,6, 1,0 e 1,4.

As misturas reacionais foram colocadas em uma forma de silicone em estufa à vácuo (120 mbar) por 2 horas a 80° C, em seguida a polimerização foi conduzida a 100° C por mais 2 horas.

As resinas obtidas (Figura 94) possuem aspecto gelatinoso e com um escurecimento de tonalidade de acordo com o aumento da razão de ácido cítrico. O escurecimento da resina com o aumento razão de ácido pode ser devido ao aumento de reações de descarboxilização e/ou "caramelização" do ácido cítrico.



Figura 94: Resinas obtidas na polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico a 120mbar.

A análise de infravermelho dos materiais (Figura 95) em comparação com o diepóxido de limoneno mostram que todo os grupos oxiranos (banda 850 cm^{-1}) foram consumidos na reação. Também se observa as bandas características do grupo éster de estiramento da carbonila em 1720 cm^{-1} e estiramento da ligação C-O de éster em 1370 cm^{-1}. A Tabela 31 resume a atribuição das principais bandas das resinas e do diepóxido de limoneno.

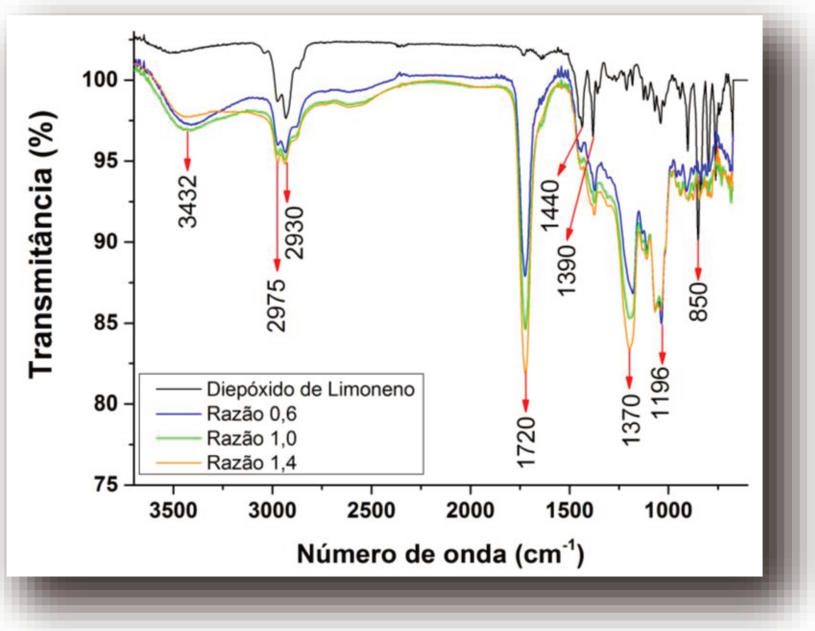


Figura 95: Espectro de FTIR das resinas (PR-12, PR-13 e PR-14) derivadas da reação de diepóxido de limoneno com ácido cítrico a 120 mbar, em comparação com o diepóxido de limoneno puro.

Tabela 31: Atribuições das bandas de FTIR do diepóxido de limoneno e as resinas PR-12, PR-13 e PR-14

Número de onda (cm^{-1})	Ligação	Atribuições dos eventos vibracionais
3432	O-H	-OH- – estiramento
2975	C-H	$-CH_3-$ – estiramento
2930	C-H	$-CH_2-$ – estiramento
1720	C=O	-C=O – estiramento de éster
1440	C-H	$-CH_2-$ – deformação
1390	C-H	$-CH_3$ – deformação
1370	C-O	O=C-O- – estiramento de éster
1196	C-O	-C-OH – estiramento de álcool
850	C-O	-C-O-C- – estiramento do anel oxirano

Na análise de RMN ^1H, é possível verificar que todos os grupos epóxi foram consumidos, pela ausência dos sinais multipletes em δ2,5 ppm (epóxido externo) e δ3,0 ppm (epóxido interno), e a presença do quadripleto em δ2,85 ppm referente ao grupo CH_2 do ácido cítrico (Figura 96). Confirmando o que foi observado nas análises de infravermelho.

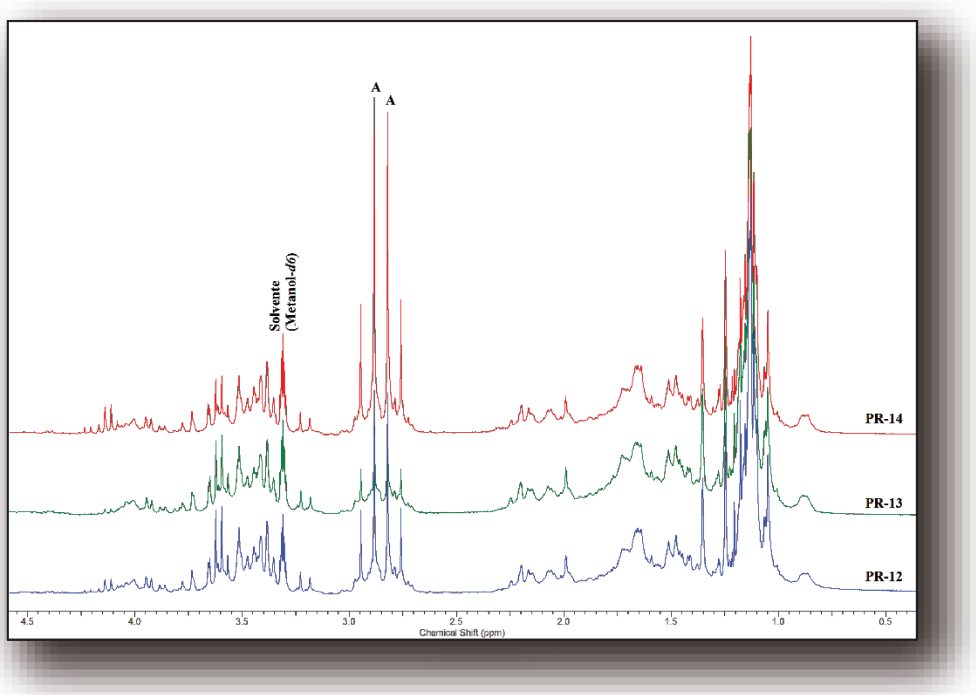


Figura 96: Espectro de RMN ^1H das resinas derivadas da reação de diepóxido de limoneno com ácido cítrico a 120 mbar (PR-12, PR-13 e PR-14; em metanol-*d6*, 250 MHz).

Para avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos, foram realizadas análises termogravimétricas (Figura 97) e verificou-se que todas as amostras apresentam decomposição em torno de 240° C, com início em 100° C.

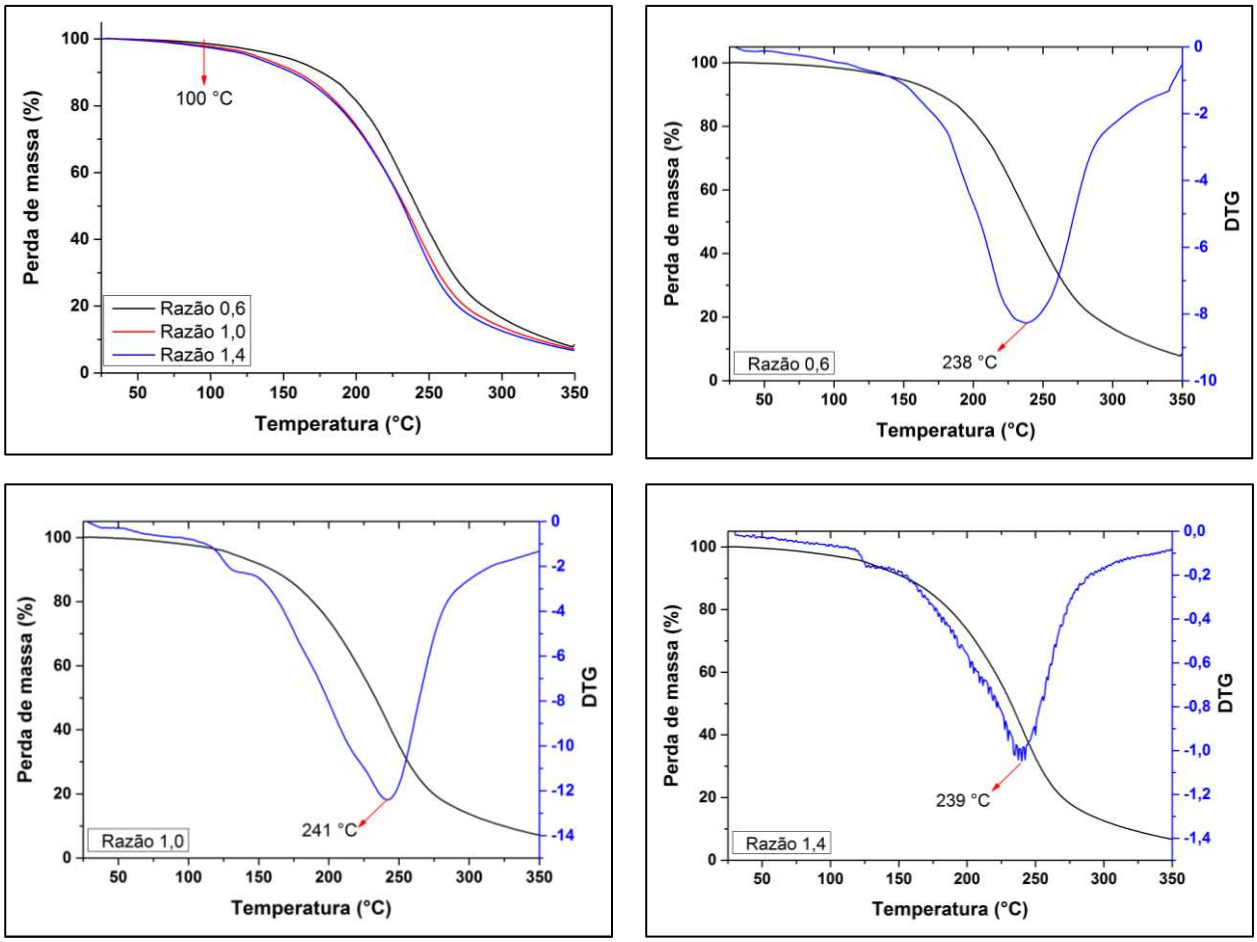


Figura 97: Curvas de TGA e DTG das resinas derivadas da polimerização de diepóxido de limoneno com ácido cítrico a vácuo (razões: 0,6, 1,0 e 1,4).

A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) mostrou baixos valores de temperatura de transição vítrea (T_g): -1,8, -12 e -18 °C para as resinas PR-12, PR-13 e PR-14, respectivamente (Figura 98). As T_gs apresentam uma tendência inversamente proporcional a razão de ácido utilizado para a copolimerização dos diepóxidos.

Os mesmos experimentos, seguindo as razões 0,6, 1,0 e 1,4 de polimerização do diepóxido de limoneno foram realizados utilizando uma solução de ácido adípico 15% (m/v) em etanol. Não houve a formação de resina devido a formação de uma nata na superfície da forma que foi com a pressão formada pela pressão de vapor do etanol aquecido explodiu espalhando grande parte do conteúdo para forma de silicone. As misturas deixadas em estufa por 2 horas a 80° C, e por 2 horas à 100° C à 120 mbar secaram, sobrando somente o ácido adípico nos moldes de silicone.

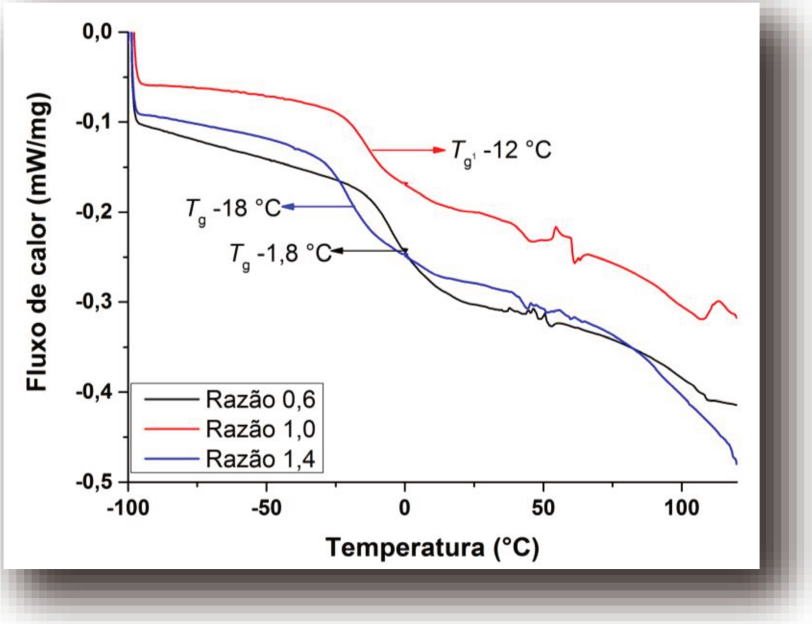


Figura 98: Curvas de DSC do segundo aquecimento das resinas de diepóxido de limoneno com ácido cítrico a vácuo (razões: 0,6, 1,0 e 1,4).

Como os dados de TGA mostraram início de degradação em 100° C, foi realizada uma nova sequência de reações em temperatura menor (60° C). Buscando um melhor controle da reação, as misturas foram colocadas em formas de silicone em estufa à pressão ambiente a fim de se retardar a evaporação do etanol propiciando uma melhor homogeneidade na polimerização.

A Tabela 32 resume as formulações das diversas polimerizações avaliadas. A primeira avaliação se refere as diferentes razões de polimerização com ácido cítrico (0,6/1,0/1,4). Para avaliar o efeito da adição de comonômero em etapas, uma reação seguindo a razão 0,6 foi realizada adicionando 50% da solução de comonômero no início da reação e os 50% restante após 15 horas de reação, deixando-se reagir por mais 4 horas. Os mesmos estudos foram realizados utilizando-se o ácido oxálico como comonômero.

Um outro ciclo de estudo foi realizado utilizando-se misturas dos comonômeros ácido cítrico e oxálico em diferentes proporções.

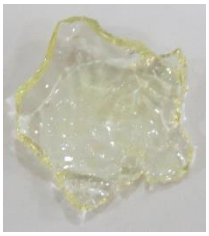
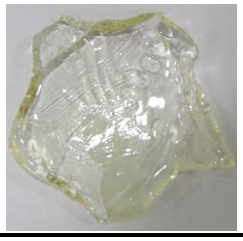
A Tabela 33 mostra as resinas obtidas na polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico e/ou ácido oxálico.

Tabela 32: Reações de polimerização realizadas a 60° C, por 15 horas em pressão ambiente.

	Diepóxido de (R)-limoneno		**Comonômero**						**Razão**	**Equivalente**	
			Ácido Cítrico			Ácido Oxálico			**Equivalente**	Ácido Cítrico	Ácido Oxálico
Reação	Massa (g)	mmol	Solução ($mL_{25\%}$)	(g)	mmol	Solução ($mL_{25\%}$)	(g)	mmol			
PR_30	0,5	2,7	0,82	0,21	1,1				0,6		
PR_31	0,5	2,7	1,37	0,34	1,8				1,0		
PR_32	0,5	2,7	1,92	0,48	2,5				1,4		
PR_33	0,5	2,7				0,58	0,15	1,6	0,6		
PR_34	0,5	2,7				0,96	0,24	2,7	1,0		
PR_35	0,5	2,7				1,35	0,34	3,7	1,4		
PR_36*	0,5	2,7	0,82	0,21	1,1				0,6		
PR_37*	0,5	2,7				0,58	0,15	1,6	0,6		
PR_38	0,5	2,7	0,62	0,15	0,8	0,15	0,04	0,4	0,6	0,4	0,2
PR_39	0,5	2,7	0,41	0,10	0,5	0,29	0,07	0,8	0,6	0,3	0,3
PR_40	0,5	2,7	0,21	0,05	0,3	0,45	0,11	1,2	0,6	0,1	0,5

*a quantidade indicada de comonômero foi adicionada em duas porções, 50% no início da reação e 50% após 15 horas de reação; após a segunda adição, procedeu-se a reação por mais 4 horas, totalizando 19 h de reação.

Tabela 33: Resinas obtidas na polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico e/ou oxálico, a 60° C em pressão ambiente.

PR-30	PR-31	PR-32	PR-36
			
PR-33	PR-34	PR-35	PR-37
			
PR-38	PR-39	PR-40	
			

A reação de polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico, como mostrada na Figura 72, pode seguir dois caminhos na adição no anel oxirano interno, devido a formação de carbocátion 3° e 2°. No entanto, no ataque do anel oxirano externo só ocorre a formação de um carbocátion estável, no carbono terciário, não ocorrendo adição no carbono primário, como mostrado na Figura 99. Sendo assim existem dois caminhos possíveis para a polimerização do anel oxirano interno e apenas um para o anel oxirano externo (Figura 100).

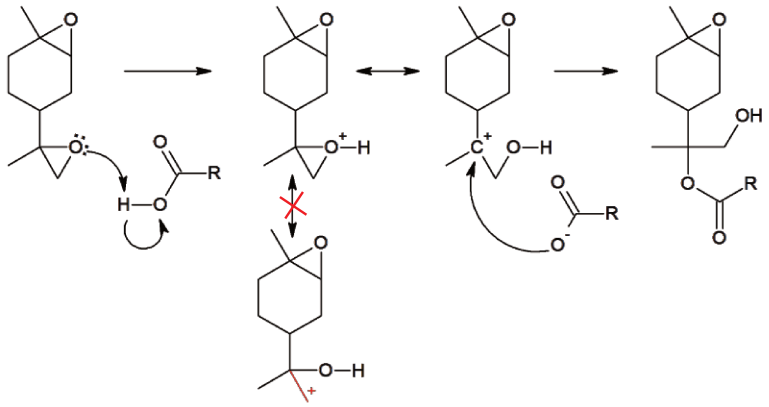


Figura 99: Mecanismo de adição de ácido carboxílico ao anel oxirano externo do diepóxido de limoneno.

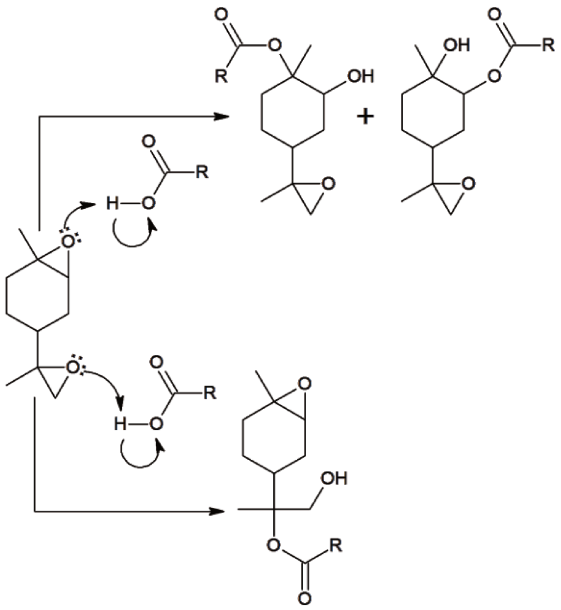


Figura 100: Possíveis caminhos de polimerização do diepóxido de limoneno por adição de ácido carboxílico aos anéis oxiranos.

A existência de diferentes caminhos de polimerização, gerando isômeros, indica que o polímero apresentará alto grau de amorfismo e baixa cristalinidade. Isso era esperado, pois, o diepóxido de limoneno é uma mistura de quatro diastereoisômeros. O ácido cítrico (Figura 101), possui 3 carboxilas, sendo que duas são simétricas. A carboxila assimétrica está ligada a um

carbono terciário, que está ligado a uma hidroxila, o que altera significativamente a sua reatividade frente as outras, e consequentemente os produtos por si gerados em uma polimerização.

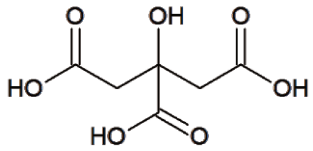


Figura 101: Estrutura molecular do ácido cítrico.

Esses pontos são cruciais para a interpretação dos espectros de RMN ^{1}H. A estrutura molecular mostrada na Figura 102 é proposta para a avaliação de grupos na polimerização de diepóxidos com ácido cítrico, com as respectivas identificações dos grupos a serem identificados por RMN.

Os espectros apresentados na Figura 103 se referem as reações de polimerização com diferentes razões de ácido cítrico (AC), de 0,6, 1,0 e 1,4 (Tabela 32). Os sinais em δ2,85 ppm indicam a incorporação do ácido cítrico, se referindo aos seus dois grupos CH_2 (Grupo A - Figura 102). Em nenhuma das reações foram observados sinais referentes aos Hα-Oxirano interno (δ3,0 ppm) ou externo (δ2,5 ppm), indicando o consumo de todos os grupos epóxi. A reação dos grupos epóxidos também podem ser verificadas pelas mudanças no deslocamento dos prótons do carbono 10 ($^{10}CH_3$) α ao oxirano interno (δ1,26 ppm; grupo 9 - Figura 68) que passou a ser um triplete em δ1,19/1,18/1,17 ppm. Os quatro singletes referente às metilas (uma metila para cada diastereoisômero do diepóxido de limoneno - Figura 40) vizinha ao oxirano interno ($^{10}CH_3$) migraram de δ1,20/1,19/1,18/1,17 ppm (grupo 9 - Figura 68) para um triplete em δ1,25 ppm, quando vizinhos à hidroxila (β-OH; grupo 10b - Figura 102) e um triplete em δ1,35 ppm, quando vizinhos ao grupo éster (β-OO=C-R; grupo 10a - Figura 102). O quarteto em δ3,60 ppm é atribuído ao CH_2 (B - Figura 103) do etanol residual na amostra.

O quarteto em δ4,13 ppm indica que uma reação paralela está ocorrendo, a esterificação do ácido cítrico com o etanol utilizado como solvente. O grupo CH_2 do etanol apresenta um sinal em δ4,13 ppm (grupo B_1 - Figura 102). É esperada uma baixa reatividade da terceira carboxila do ácido cítrico devido à sua baixa constante de ionização. Os p*Ka*s das carboxilas do ácido cítrico são 3,08, 4,66 e 6,40, respectivamente[160].

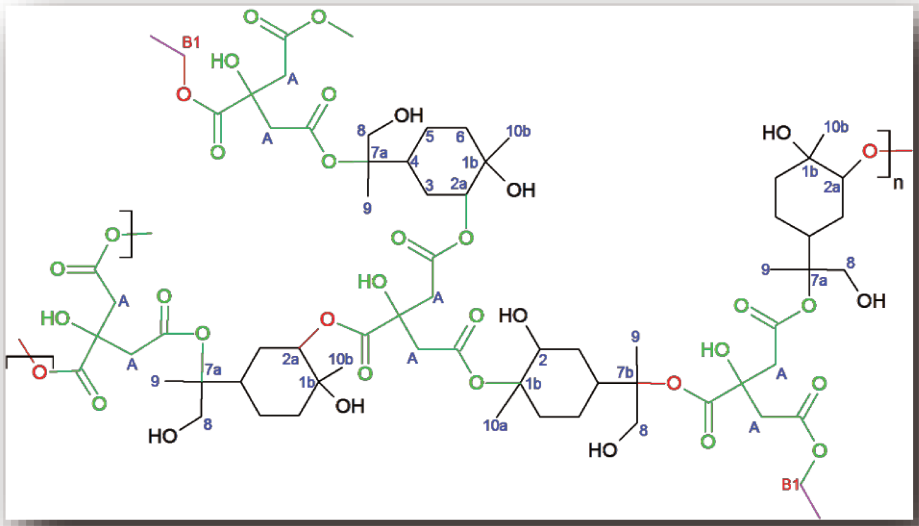


Figura 102: Estrutura molecular modelo proposta para a avaliação de grupos na polimerização de diepóxidos de limoneno com ácido cítrico.

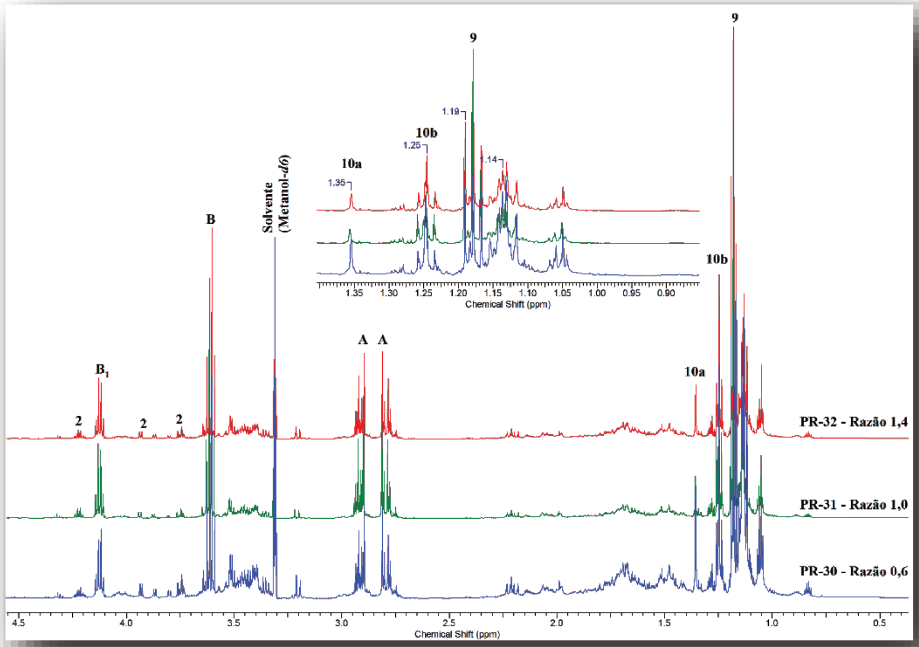


Figura 103: Sobreposição dos espectros de RMN ^{1}H para as resinas PR-30, PR-31 e PR-32.

Os valores de transição vítrea encontrados para as resinas sintetizadas, a pressão ambiente, foram menores do que as sintetizadas a vácuo. A reação de esterificação do etanol com o ácido cítrico implica numa redução do crescimento da cadeia polimérica, o que resulta em uma menor temperatura de transição vítrea. O mesmo perfil de diminuição da T_g com o aumento da razão de ácido utilizado foi observado (Figura 104).

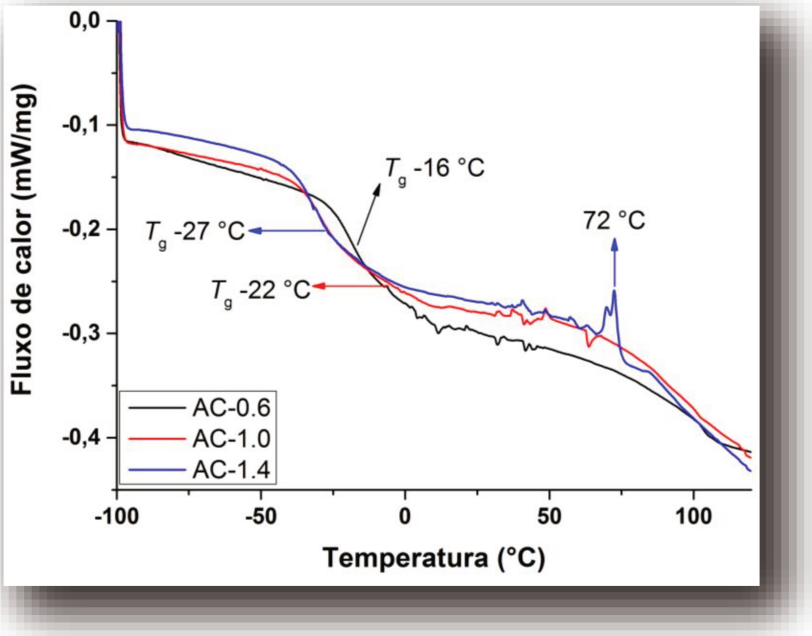


Figura 104: Curvas de DSC do segundo aquecimento das resinas PR-30/PR-31/PR32, a 60º C em pressão ambiente.

Na polimerização do diepóxido de limoneno com ácido oxálico (AO) não há a possibilidade de formação de ligações cruzadas, por se tratar de um diácido, o que, consequentemente leva a um crescimento linear da cadeia polimérica. Os experimentos utilizando ácido oxálico foram realizados seguindo os mesmos procedimentos utilizados para o ácido cítrico. Foram testadas as razões 0,6, 1,0 e 1,4 de equivalente ácido/epóxido. A Figura 105 ilustra a proposição da estrutura molecular mais significativa para a copolimerização do diepóxido de limoneno com ácido oxálico, com as respectivas identificações dos grupos a serem identificados por RMN.

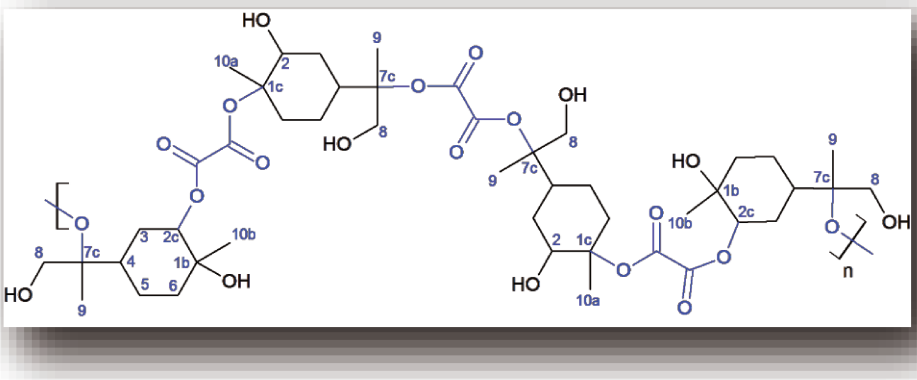


Figura 105: Estrutura molecular modelo proposta para a avaliação de grupos na polimerização dos diepóxidos de limoneno com ácido oxálico.

Assim como na polimerização com ácido cítrico, mesmo na reação com uma razão de 0,6 não foram detectados os sinais de deslocamento em δ2,50 e δ3,00 ppm dos H-α-Oxirano externo e interno, respectivamente (Figura 106), o que indica que os epóxidos foram completamente consumidos na reação. Como o grupo oxalato não possui prótons, sua incorporação na cadeia do diepóxido pode ser verificada apenas pela mudança no deslocamento químico dos prótons da metila ($^{10}CH_3$) α ao oxirano interno de δ1,26 ppm para δ1,18 ppm. Assim como o deslocamento referente a metila vizinha ao oxirano externo ($^{9}CH_3$) de δ1,19 ppm para δ1,25 ppm e δ1,35 ppm.

Como observado com ácido cítrico, também ocorre a reação do ácido oxálico com o etanol (grupo B_2 - Figura 108). A esterificação do oxalato apresentou maior proporção de formação do grupo éster com o etanol, como mostra as estimativas baseada na razão ponderada das integrais entre os sinais referentes do oxalato de limonenila e etila (Tabela 34). O aumento da proporção de formação do oxalato de etila se deve ao aumento da quantidade de ácido oxálico no meio reacional, mas também ao fato que pode ocorrer autocatálise pelos H^+ ionizados do ácido oxálico (pKa_1 = 1,25; pKa_2 = 4,28) [160].

Tabela 34: Integrais dos sinais e correlação para avaliação da razão competitiva entre epóxido e etanol na reação de copolimerização.

Reação	Equivalente Ác. Oxálico	∫ δ4,31 ppm	∫ δ1,35+δ1,25 ppm	Razão Limonenila : Etila
PR-38	0,6	0,3	0,6	1:0,6
PR-39	1,0	0,6	0,5	1:0,7
PR-40	1,5	0,9	0,3	1:0,8

As análises de DSC (Figura 107) mostram uma temperatura de transição vítrea baixa para as resinas obtidas: -20°, -28° e -32° C, para as reações PR-38, PR-39 e PR-40, respectivamente. Esses valores são ainda menores dos que os encontrados para a polimerização com ácido cítrico, e seguem a mesmo comportamento (quão maior a razão de ácido utilizado, menor a temperatura de transição vítrea). Os menores valores de T_g obtidos em contraste com a síntese com ácido cítrico, são reflexo da ausência de ligações cruzadas, uma vez que o ácido oxálico só pode fazer duas ligações e da maior formação de éster com o etanol. Assim como o que ocorre com o ácido cítrico, uma maior concentração de ácido pode fazer com que as primeiras carboxilas reajam rapidamente com os anéis oxiranos, aumentando a velocidade na etapa inicial de polimerização, consequentemente levando a um baixo crescimento da cadeia polimérica, refletindo-se em baixas *Tg*.

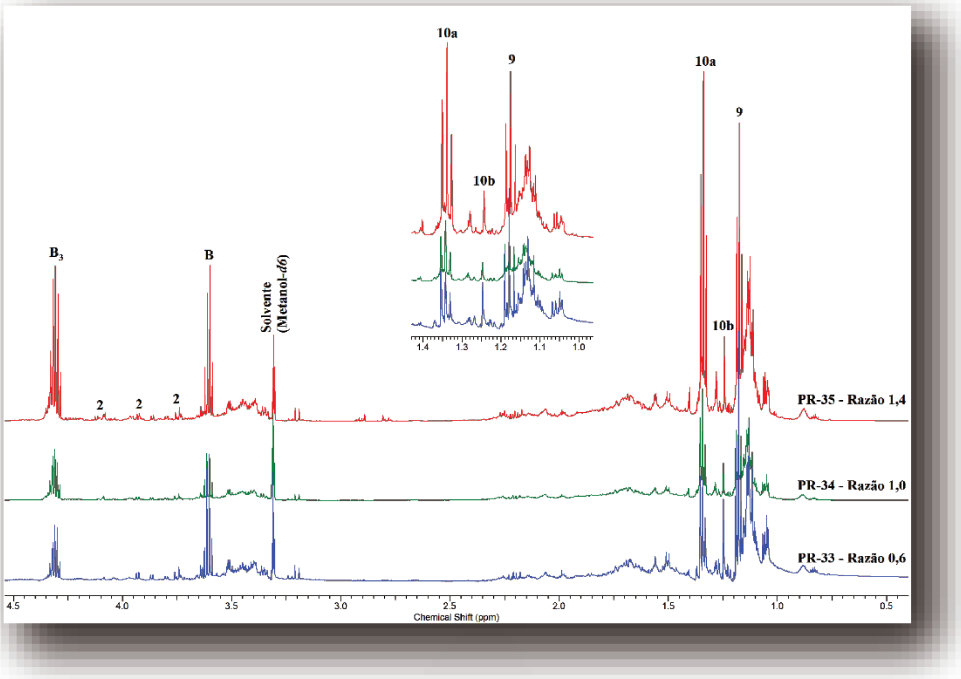


Figura 106: Sobreposição dos espectros de RMN ^{1}H das resinas PR-33, PR-34 e PR-35 (Metanol-*d6*, 600 MHz).

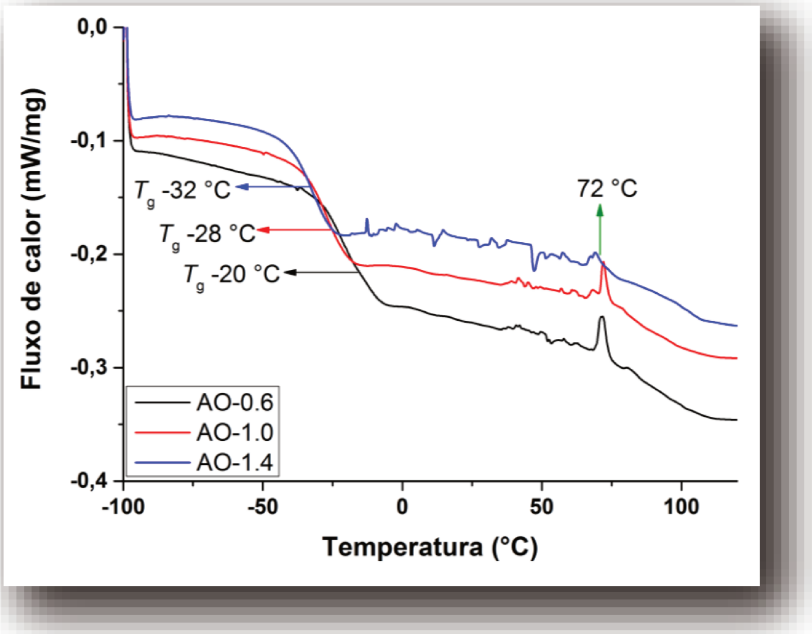


Figura 107: Curvas de DSC do segundo aquecimento das resinas PR-33/PR-34/PR35, em pressão ambiente a 60° C.

Também foi avaliada a polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico e oxálico em diferentes proporções. É esperado que com o uso combinado dos dois comonômeros ocorra a formação de cadeias lineares maiores com pontos de ligações cruzadas (Figura 108).

Foram realizadas 3 polimerizações contendo diferentes razões entre os comonômeros, sendo que o total de ácido equivalente para a polimerização se mantivesse em 0.6. Os espectros de RMN ^{1}H (Figura 109) apresentaram uma boa incorporação de ambos os ácidos.

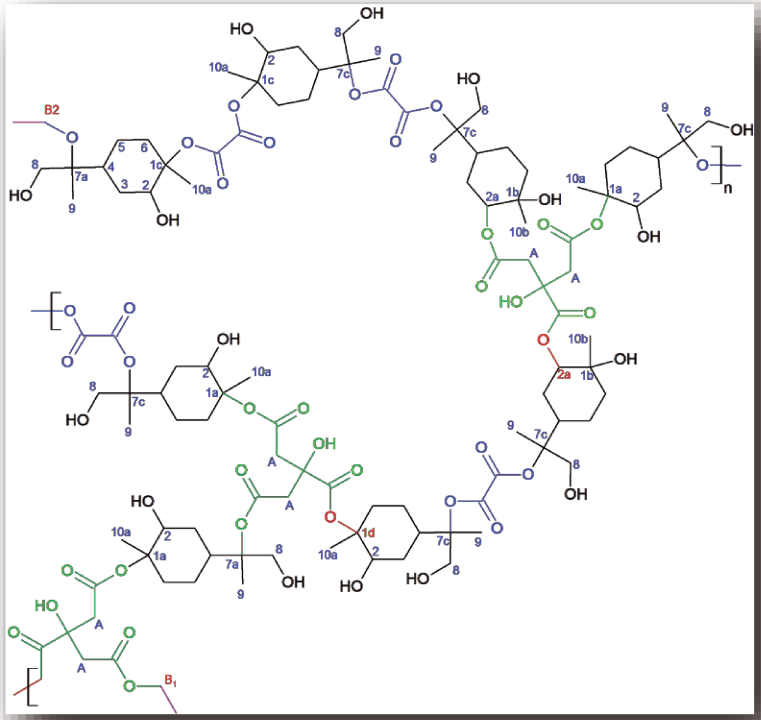


Figura 108: Estrutura molecular modelo proposta para a avaliação de grupos na polimerização de diepóxidos de limoneno com ácido cítrico e oxálico.

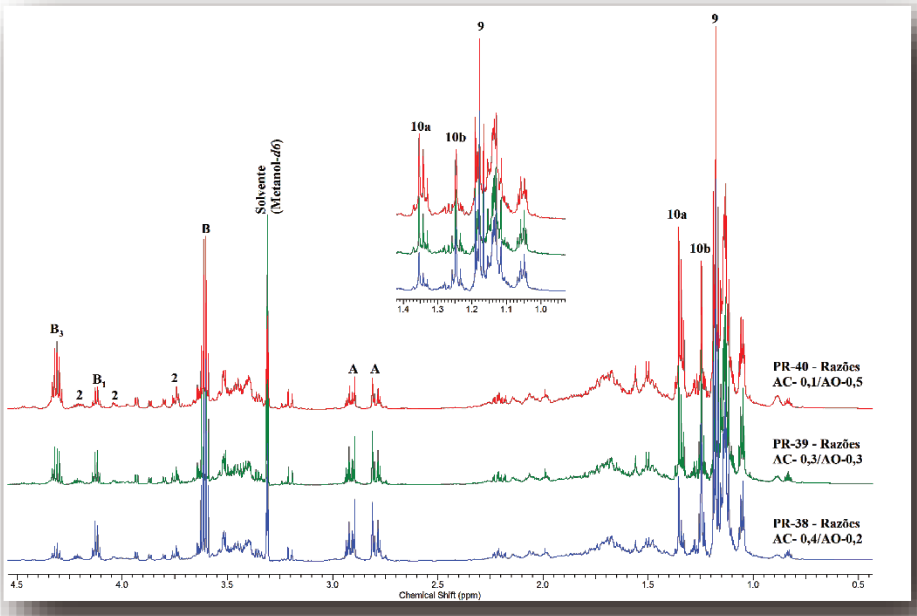


Figura 109: Sobreposição dos espectros de RMN ^{1}H para das resinas PR-38, PR-39 e PR-40 (Metanol-*d6*, 600 MHz).

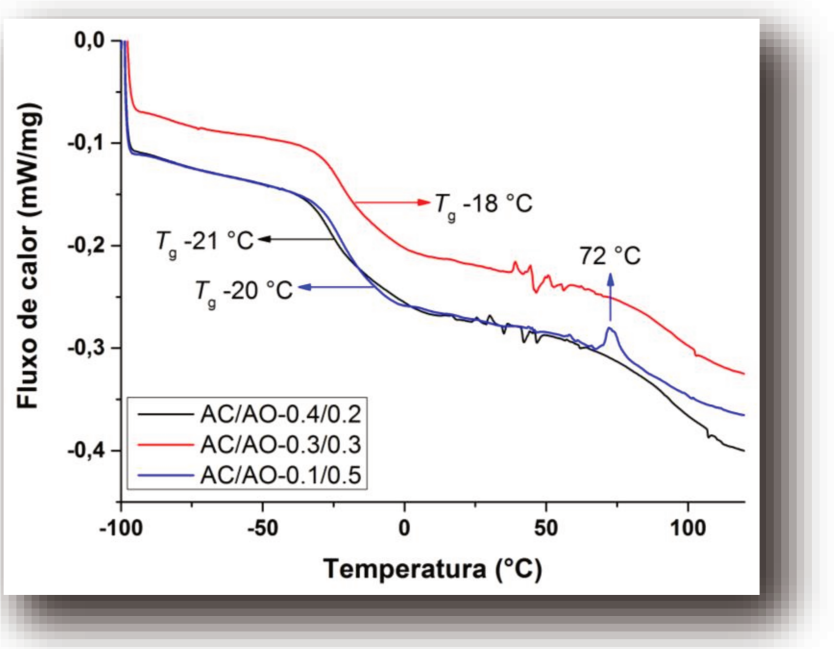


Figura 110: Curvas de DSC do segundo aquecimento das resinas PR-33/PR-34/PR35, a 60º C a pressão ambiente.

Para avaliar a influência da adição dos comonômeros em porções, foram realizadas reações com o ácido cítrico e oxálico, separadamente, na qual metade da quantidade dos comonômeros foram acrescentados no início da reação e após 15 h à 60° C o restante foi adicionado e deixado reagir por mais 4h. A caracterização por RMN ^{1}H (Figura 111) mostrou que as estruturas ficaram muito semelhantes entre as reações que já continham todo o ácido no início, e a que foi adicionado em duas etapas. Na avaliação das resinas por DSC (Figura 110) observou-se que há uma pequena diminuição na T_g com a adição em etapas na resina com ácido cítrico. A T_g passou de -27° C para -22° C. Ao passo que a resina com ácido oxálico passou de -20° C para -19° C. Este fato pode ser explicado pelas diferentes velocidades de reação entre os ácidos. Ambas as reações onde o ácido foi adicionado em etapas apresentaram vários eventos térmicos de baixa intensidade, que podem ser devido à uma pobre dispersão das diferentes cadeias da resina, devido a adição em etapas. A possibilidade de adicionar o ácido em etapas pode ser melhor explorada após uma otimização das condições de polimerização.

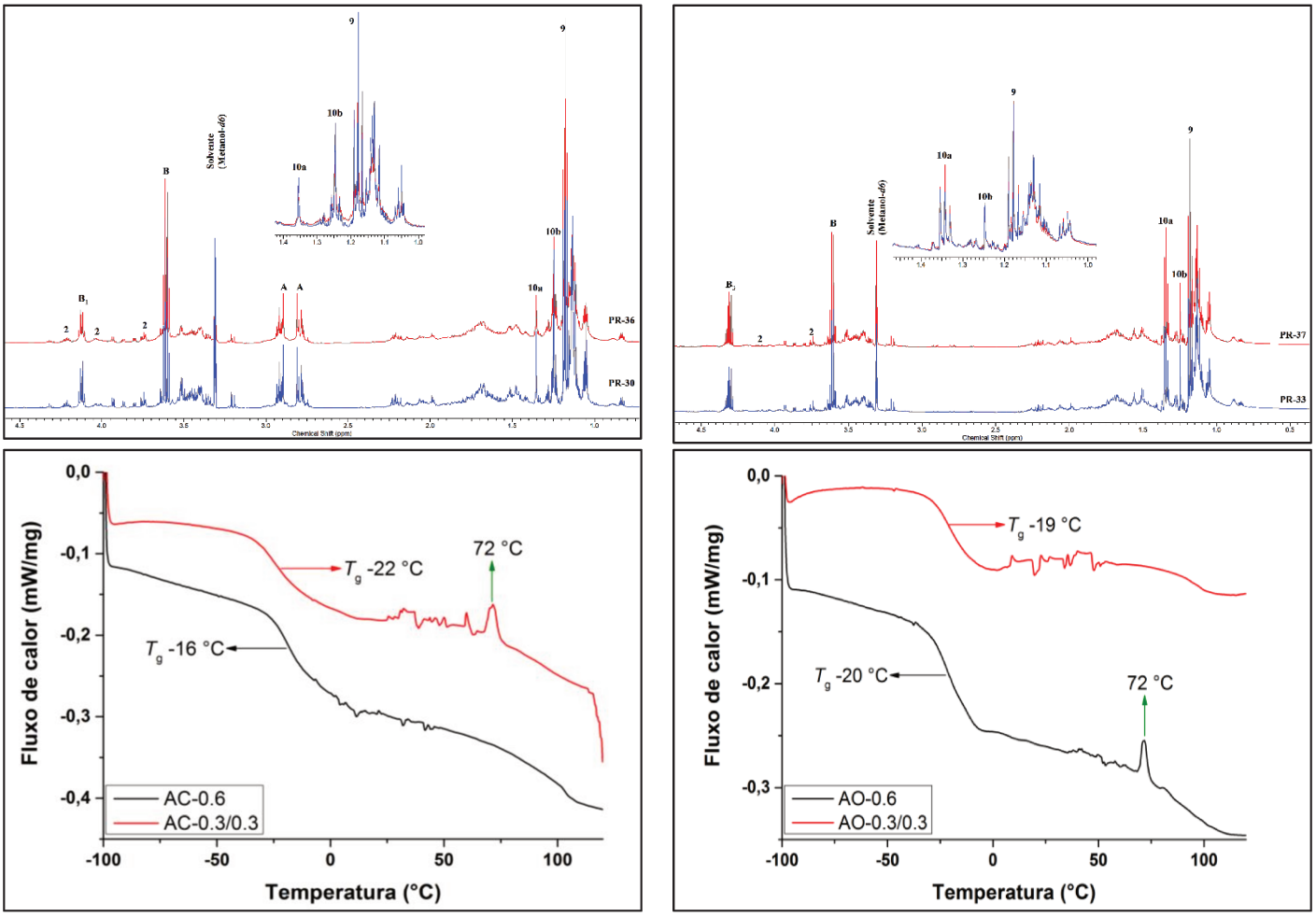


Figura 111: Espectros de RMN ^{1}H (Metanol-*d6*, 600 MHz) e curvas de DSC do segundo aquecimento das resinas PR-30/PR-36 e PR33/PR37.

Nas reações PR-32, PR-33, PR-34, PR-35, PR-36 foi observado um evento exotérmico em 72° C. Por se tratar de um evento observado em um segundo aquecimento, este evento exotérmico não é referente a uma reação química, e sim de uma característica da resina obtida.

7.3. Ensaios de Polimerização Modelos com Ácidos Policarboxílicos

Fez-se necessário a realização de ensaios adicionais de polimerização modelo para a confirmação da correta atribuição dos sinais encontrados nos espectros de ressonância magnética nuclear de prótons, devido a sua alta complexidade e sobreposição de sinais.

Os espectros de RMN ^{1}H obtidos são resultado de uma complexa constituição e arranjo molecular das resinas sintetizadas, devido às inúmeras probabilidades de formação de isômeros na abertura dos anéis oxiranos e crescimento de cadeia.

Foram feitas duas reações em massa, seguindo os procedimentos adotados na seção 7.1.2, utilizando como epóxido modelo o epóxido interno de (R)-limoneno com os ácidos a serem avaliados, ácido oxálico e ácido cítrico.

Na reação do epóxido interno de (R)-limoneno com o ácido oxálico existe a possibilidade de formação de três isômeros do oxalato de limonenila. A possibilidade de formação do grupo éster no carbono 1 ou no carbono 2 após a formação da formação do carbocátion no anel oxirano. A Figura 112 demonstra as três configurações isoméricas obtidas nesta reação.

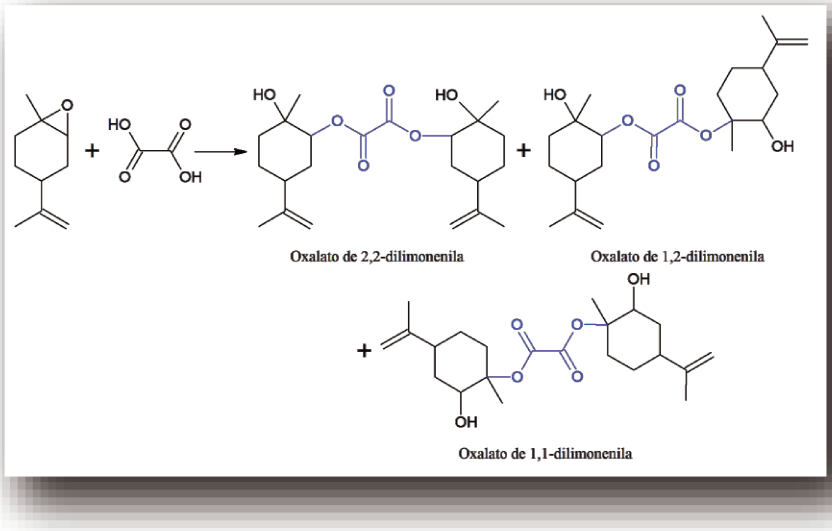


Figura 112: Reação de adição do ácido oxálico ao epóxido interno de (R)-limoneno formando os isômeros de oxalato de limonenila.

A análise de ressonância (Figura 115) mostrou dois sinais característicos: um sinal em δ4,97 ppm referente ao H-α-éster, e três sinais referentes ao H-α-OH (δ4,16, δ3,76 e δ3,70 ppm). As integrais dos sinais mostram que houve a formação de 54% de éster no carbono terciário e 46% no carbono secundário. Embora a formação do éster no carbono 3º seja favorecida por maior estabilização do carbocátion 3°, o aumento da temperatura favorece a formação do éster no carbono 2°.

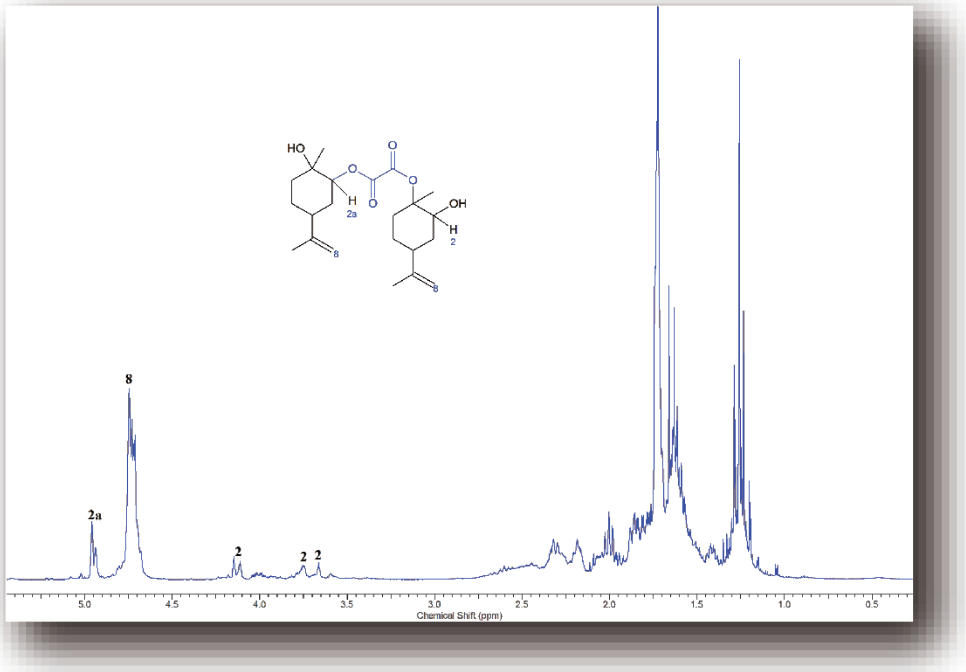


Figura 113: Espectro de RMN ^{1}H do oxalato de limonenila ($CDCl_3$, 600 MHz).

A reação do EIL com o ácido cítrico leva a formação de um grande número de produtos isoméricos (Figura 114). Como a terceira carboxila do ácido cítrico tem um alto ($pKa_3 = 6,4$), é possível que uma parte dos produtos seja proveniente da ionização de duas carboxilas levando a formação do citrato de dilimonenila e outra pelo ataque as 3 carboxilas, resultando no citrato de trilimonenila. Dentre os possíveis isômeros a serem formados, são 6 isômeros para o citrato de dilimonenila, e 5 isômeros para o citrato de trilimonenila.

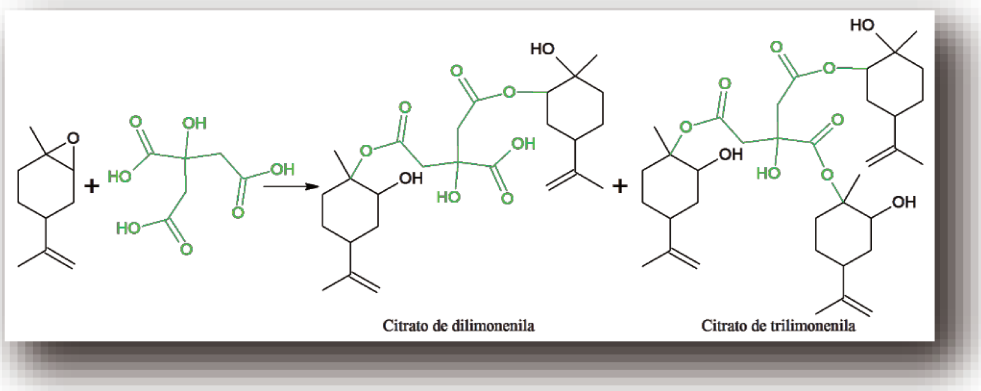


Figura 114: Reação de adição do ácido cítrico ao EIL formando os isômeros citrato de dilimonenila e trilimonenila.

O espectro de RMN ^{1}H do citrato de limonenila (Figura 115) apresentou três sinais característicos ao citrato de limonenila. O duplete de dupletos intrínseco ao ácido cítrico em

δ2,90/ δ2,80 ppm. Os sinais em δ4,16, δ3,76 e δ3,70 ppm são referentes ao H-α-OH, e o δ4,8 ppm referente ao H-α-éster, ambos no carbono secundário, assim como encontrados na reação com ácido oxálico. A comparação das integrais mostra que 64% dos ésteres se formam no carbono terciário, e 36% no carbono secundário, proporção demonstrada pelo mecanismo de reação (Figura 80). O sinal em δ3,00 ppm indica a presença de EIL residual.

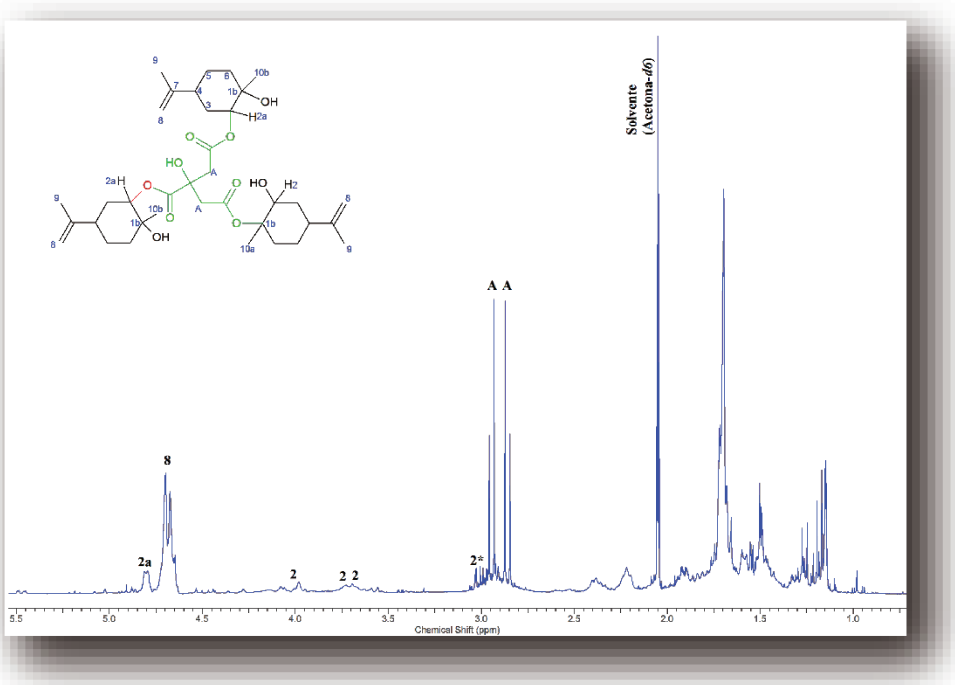


Figura 115: Espectros de RMN ^{1}H do citrato de limonenila (Acetona-*d6*, 600 MHz).

Quando faz-se comparação, os espectros das resinas sintetizadas à vácuo estão mais semelhantes com o espectro do citrato de limonenila, do que as resinas sintetizadas em pressão ambiente. A síntese em pressão ambiente eleva o tempo de evaporação do etanol utilizado como solvente, o que acaba por esterificar o ácido carboxílico utilizado como comonômero, impedindo o crescimento da cadeia.

O conjunto dos resultados corroboram para que o material obtido seja considerado uma resina poliéster, de citro-limoneno (PCL) e oxalo-limoneno (POL) quando obtida pela reação do ácido cítrico ou ácido oxálico, respectivamente, com diepóxido de limoneno.

7.4. Desenvolvimento de Polímeros a Base de Óleo de Mamona Epoxidado e Ácido Carboxílico

Em paralelo a este trabalho, e em colaboração com o grupo de pesquisa do BIOFABRIS, foi desenvolvido um polímero a base de óleo de mamona epoxidado seguindo os principais processos aqui apresentados: epoxidação de olefinas usando sistema catalítico amigável para biomateriais e ao meio ambiente (verde) [126] e polimerização usando ácidos carboxílicos. A pesquisa obteve um polímero de óleo de mamona epoxidado com ácido cítrico, que se mostrou atóxico nos testes de citotoxicidade e compatibilidade celular. Os resultados obtidos são inovadores, mostrando que se é possível obter um polímero reticulado usando-se óleo de mamona epoxidado e ácido cítrico como comonômeros, em um período de tempo considerado relativamente curto (2h). A partir deste estudo, foi depositada a patente intitulada "Processo de obtenção de poliéster reticulado utilizando processo livre de reagentes tóxicos, poliéster reticulado e uso" [161].

Os resultados alcançados pelo grupo de pesquisa é um ponto chave que mostra a viabilidade dos processos aqui apresentados para a obtenção de polímeros para aplicação na área médica.

7.5. Conclusões parciais

Embora não se tenha obtido uma resina de alta massa molar, os estudos desenvolvidos forneceram informações importantes para se compreender o mecanismo e as rotas de polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico e oxálico.

O estudo modelo com epóxido interno de (R)-limoneno com ácido acético se mostrou eficiente e seletivo na abertura do anel oxirano para formação do grupo éster.

Foi observada uma diferença no consumo dos epóxidos favorecendo a conversão do isômero *cis* ao isômero *trans* em éster, para o anel oxirano interno.

A copolimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico se mostrou promissora para formação de uma resina poliéster.

Faz-se necessário o uso de um agente de dispersão para uma melhor homogeneização dos comonômeros e propiciar um crescimento maior de cadeia polimérica. Assim, é importante que o agente de mistura não reaja com os comonômeros, seja de fácil remoção e não apresente toxicidade. Um dos solventes indicados para este estudo é a acetona.

CAPÍTULO VIII

8. AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS INTEGRADOS

Uma das etapas deste trabalho tem como meta o desenvolvimento e a otimização de processos para a obtenção de matérias-primas para a área médica em escala comercial ou industrial. Um parâmetro decisivo para a comercialização de um produto é a avaliação de sua viabilidade econômica. Para tanto, dentre outros quesitos, é necessário a proposição de uma planta de produção com as respetivas operações unitárias e processos unitários envolvidos em toda a cadeia de processos.

O fluxograma de processos integrados para a obtenção da resina poliéster de citro-limoneno é mostrado na Figura 116. A Área 100 se refere ao processo de obtenção do pré-monômero (limoneno), pela purificação do óleo de laranja. Já a Área 200 representa o processo de síntese do monômero (diepóxido de limoneno), pela epoxidação do (R)-limoneno. Por fim, a Área 300, referente à obtenção da resina poliéster, por meio da polimerização do diepóxido de limoneno com ácido cítrico.

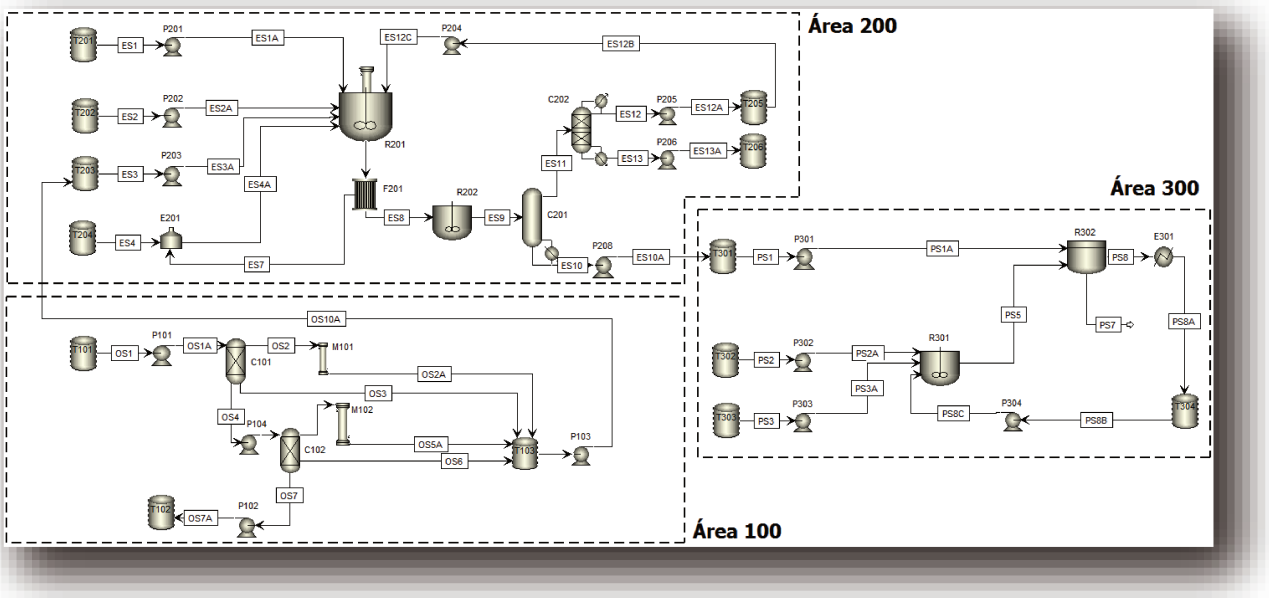


Figura 116: Fluxograma de processos integrados para obtenção de resina epoxídica.

Para a obtenção da resina poliéster, são necessários três processos, obtenção do pré-monômero, síntese do monômero e polimerização. Embora os três processos tenham sido projetados para serem integrados, eles foram desenvolvidos e otimizados para funcionarem independentemente. Ao final de cada processo, é obtido um produto de alto valor agregado. Esses produtos podem ser destinados para a etapa seguinte da cadeia produtiva da resina, ou fornecidos aos respectivos mercados consumidores, tanto como matéria-prima ou como produto acabado. Esta forma de projetar permite flexibilidade comercial que pode ser atrativa para diferentes modelos de negócios

A seguir, é apresentado o fluxograma detalhado dos processos individualmente com seus respectivos balanços de massa.

Todos os balanços de massa são apresentados tendo como base de cálculo a obtenção de 1 kg de resina citro-limoneno (PCL).

8.1. Avaliação do Processo de Obtenção do (R)-Limoneno

No processo de obtenção do (R)-limoneno (Figura 117), o material de partida é o óleo bruto de laranja, sem tratamento. O processo é composto por duas etapas de evaporação, sendo uma delas o reciclo do resíduo gerado no primeiro estágio. O limoneno de alta pureza obtido (>99%), tem por finalidade, servir como substrato para o processo de epoxidação seguinte.

A corrente de entrada OS1 contendo óleo de laranja (T101) é alimentada na coluna de evaporação C101, tendo como produto três correntes resultantes: OS2 (Topo1) OS3 (Destilado1) e OS4 (Resíduo1). A corrente OS4 é alimentada na coluna de evaporação C102, que origina outras três correntes: OS5 (Topo2), OS6 (Destilado2) e OS7 (Residuo2). As correntes OS2, OS3, OS5 e OS6 são combinadas e armazenadas no tanque T103. A corrente de OS7 é armazenada no tanque T102. O conteúdo do T103 é bombeado para T204 de acordo com a demanda produtiva.

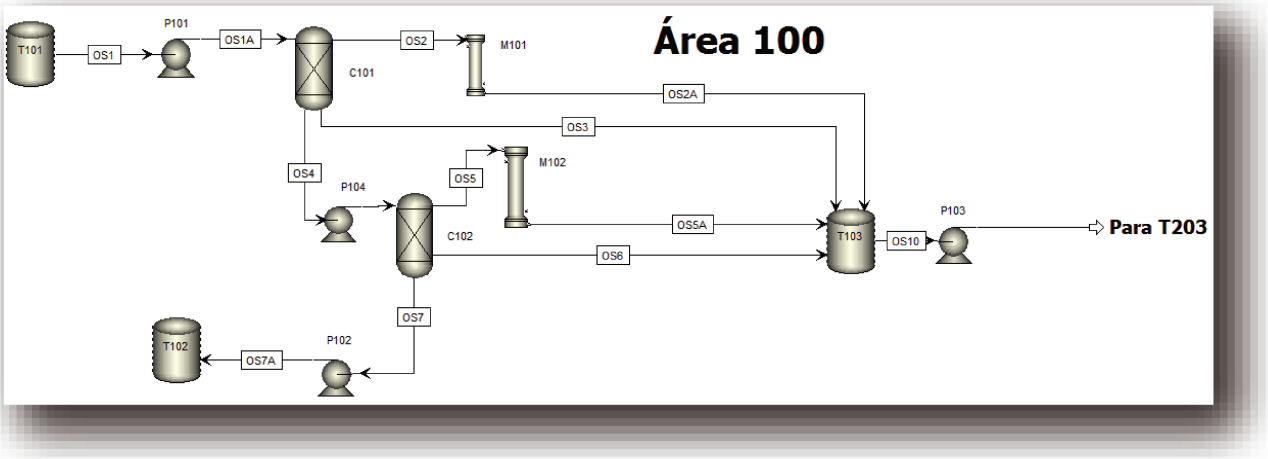


Figura 117: Fluxograma de purificação de (R)-limoneno a partir do óleo de laranja.

As principais condições de operação dos equipamentos de obtenção do (R)-limoneno e suas correntes se encontram na Tabela 35 e Tabela 36, respectivamente.

Tabela 35: Resumo das condições dos equipamentos utilizados para a purificação do (R)-limoneno.

Equipamentos	C101	C102	M101	M102
Temperatura (°C)	25	25	-10	-10
Temperatura do Condensador (°C)	0	0		
Pressão (mbar)	2	2	2	2
Agitação (rpm)	300	300		

Tabela 36: Resumo das variáveis das correntes para purificação do (R)-limoneno.

Correntes	OS1A	OS2	OS3	OS4	OS2A
Fluxo (kg/h)	0,8	0,4	0,2	0,1	0,4
Correntes	OS4	OS5	OS6	OS7	OS5A
Fluxo (kg/h)	0,8	0,3	0,1	0,4	0,4

As Tabela 37, Tabela 38 e Tabela 39 mostram os balanços de massa para as 3 etapas do processo de purificação do (R)-limoneno a partir do óleo de laranja.

Tabela 37: Balanço de massa para a 1ª etapa de obtenção do (R)-limoneno.

	Corrente	T101 (OS1)	Destilado1 (OS2)	Topo1 (OS3)	Resíduo1 (OS4)
Entrada	% Mássica	100			
	Massa (kg)	0,22			
Saída	% Mássica		52	31	17
	Massa (kg)		0,11	0,07	0,04

Tabela 38: Balanço de massa para a 2ª etapa de obtenção do (R)-limoneno

	Corrente	Entrada (OS4)	Destilado2 (OS5)	Topo2 (OS6)	Resíduo2 (OS7)
Entrada	% Mássica	100			
	Massa (kg)	0			
Saída	% Mássica		32	17	51
	Massa (kg)		0,01	0,01	0,02

Tabela 39: Balanço de massa para a 3ª etapa de obtenção do (R)-limoneno

	Corrente	Destilado1 (OS2)	Topo1 (OS3)	Destildo2 (OS5)	Topo2 (OS6)	Resíduo2 (OS7)
Entrada	% Mássica	52	31	5	3	9
	Massa (kg)	0,11	0,07	0,01	0,01	0,02
Saída	Corrente	(OS2+OS3A+OS5+OS6A)				OS7A
	% Mássica	91				9
	Massa (kg)	0,20				0,02

8.2. Avaliação do Processo de Síntese do Diepóxido de limoneno

O processo de epoxidação (Figura 118) é composto por um reator de tanque agitado com refluxo operando em sistema aberto para a síntese do diepóxido de limoneno. O efluente do reator é encaminhado para as etapas de purificação. O epóxido purificado é encaminhado para o processo de polimerização como monômero.

No reator de vaso aberto (R201) tem-se a entrada das correntes de acetato de etila (ES1), do tanque T201, de limoneno (ES3) do tanque T203, e de peróxido de hidrogênio (ES2) do

tanque T202. A alumina (T204) é alimentada (ES4) no forno de calcinação (E201), e posteriormente adicionada ao reator R201 (corrente ES4A).

O efluente reacional é transferido (ES6) para o sistema de filtração F201. A alumina recuperada (ES7) na filtração é reativada em E201 e reutilizada por até cinco ciclos.

O filtrado (ES8) é alimentado em um tanque agitado refrigerado (R202) para a decomposição do peróxido residual catalisada por dióxido de manganês (MnO_2).

A corrente de saída (ES9) é alimentada em uma coluna de destilação a vácuo, gerando a corrente de resíduo ES10 (diepóxido de limoneno) que é bombeada para o tanque de armazenamento T301. A corrente de destilado ES11 é alimentada na coluna C202 para regeneração do acetato de etila. O resíduo da destilação (ES13) é armazenado no tanque T206. O acetato de etila regenerado (ES12) é armazenado no tanque T205 e realimentado em R201 pela corrente de reciclo ES12B.

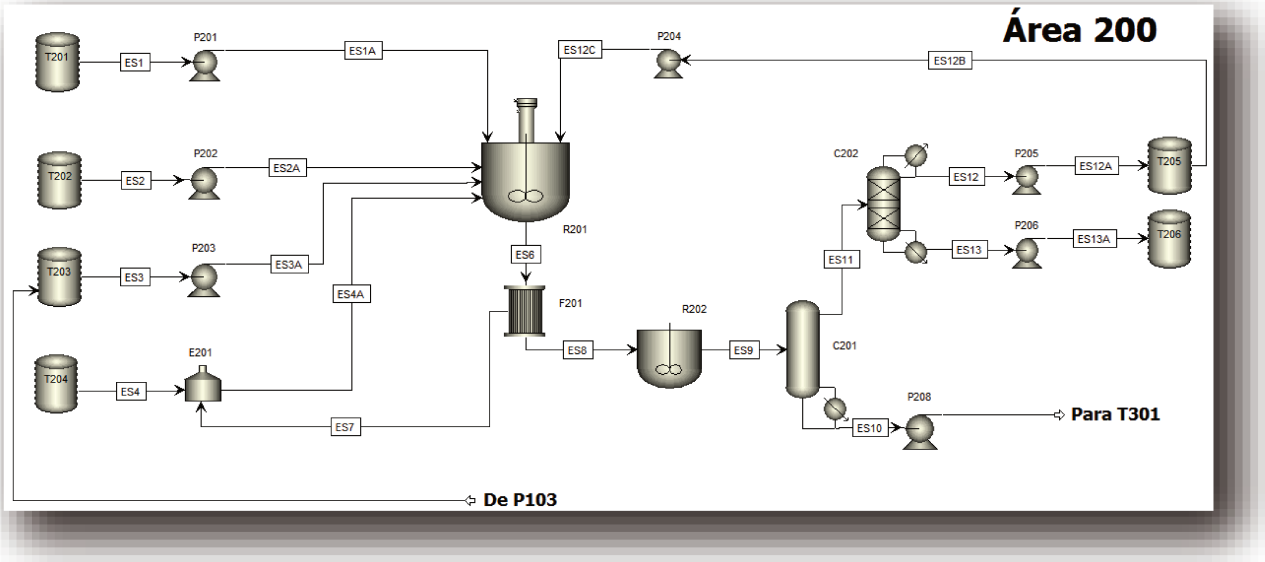


Figura 118: Fluxograma de produção de diepóxido de limoneno.

As principais condições de operação dos equipamentos da síntese e purificação do diepóxido de limoneno e suas correntes se encontram na Tabela 40 e Tabela 41, respectivamente.

Tabela 40: Resumo das condições operacionais dos equipamentos utilizados na síntese do diepóxido de limoneno.

Equipamento	R201	R202	C201	E201	F201
Temperatura (°C)	80	5	25	450	80
Temperatura do Condensador (°C)	5				
Pressão (mbar)	1013	1013	120	1013	1013
Agitação (rpm)	250	200			
Tempo de reação (h)	8	6		10	

Tabela 41: Balanço de massa para a etapa de síntese do diepóxido de limoneno.

Correntes	(ES1+ES2+ES3+ES4)	ES9	ES10	ES11
Fluxo (kg/batelada)	5	5	0,1	4,9

A seguir são apresentados os balanços de massas para as etapas de síntese do epóxido (Tabela 42), filtração do catalisador (Tabela 43), decomposição do peróxido residual (Tabela 44) e purificação do diepóxido de limoneno (Tabela 45).

Tabela 42: Balanço de massa para a etapa de filtração e remoção da alumina.

	Corrente	Limoneno	Diepóxido de limoneno	H_2O_2	H_2O	Acetato de etila	Alumina
		ES3		ES2		ES1	ES4A
Entrada	% Mássica	1	0	4,48	1,9	90,6	2
	Massa (kg)	0,24	0	1,1	0,5	21,7	0,5
	Corrente			ES6			
Saída	% Mássica	0	1,3	1,7	2,3	92,7	2,0
	Massa (kg)	0	0,3	0,4	0,5	21,7	0,5

Tabela 43: Balanço de massa da filtração e remoção da alumina.

	Corrente	Diepóxido de limoneno	H_2O_2	H_2O	Acetato de etila	Alumina
			ES6			
Entrada	% Mássica	1,3	1,7	2,3	92,7	2,0
	Massa (kg)	0,3	0,4	0,5	21,7	0,5
	Corrente		ES8			ES7
Saída	% Mássica	1,3	1,7	2,3	94,6	100
	Massa (kg)	0,3	0,4	0,5	22	0,5

Tabela 44: Balanço de massa para a etapa de decomposição do peróxido de hidrogênio.

	Corrente	Diepóxido de limoneno	H_2O_2	H_2O	Acetato de etila
			ES8		
Entrada	% Mássica	1,3	1,7	2,3	94,6
	Massa (kg)	0,3	0,4	0,5	22
	Corrente		ES9		
Saída	% Mássica	1,3	0	3,3	95,4
	Massa (kg)	0,3	0	0,7	22

Tabela 45: Balanço de massa para a etapa de purificação do diepóxido de limoneno.

	Corrente	Diepóxido de limoneno	H_2O	Acetato de etila
		ES9		
Entrada	% Mássica	1,3	3,3	95,4
	Massa (kg)	0,3	0,7	22
	Corrente		ES11	
Destilado	% Mássica	0	3,3	96,7
	Massa (kg)	0	0,7	22
	Corrente	ES10		
Resíduo	% Mássica	100	0	0
	Massa (kg)	0,3	0	0

8.1. Avaliação do Processo de Síntese da Resina Poliéster Citro-Limoneno

O processo de polimerização (Figura 119) do diepóxido de limoneno com ácido cítrico consiste em uma etapa de dissolução do ácido seguida de sua adição ao diepóxido de limoneno.

No vaso agitado R301 tem-se a entrada da corrente ácido cítrico (PS2) do tanque T302, e da corrente de etanol (PS3) do tanque T303.

Ao reator de polimerização a vácuo R302, adiciona-se a corrente de diepóxido de limoneno (PS1) e a corrente de agente de cura (PS5).

O solvente evaporado é retirado do sistema pela corrente PS8 de R302 para o condensando E301 e transferido para o tanque T304. O solvente recuperado retorna ao reator R301.

O produto final é recolhido em PS7.

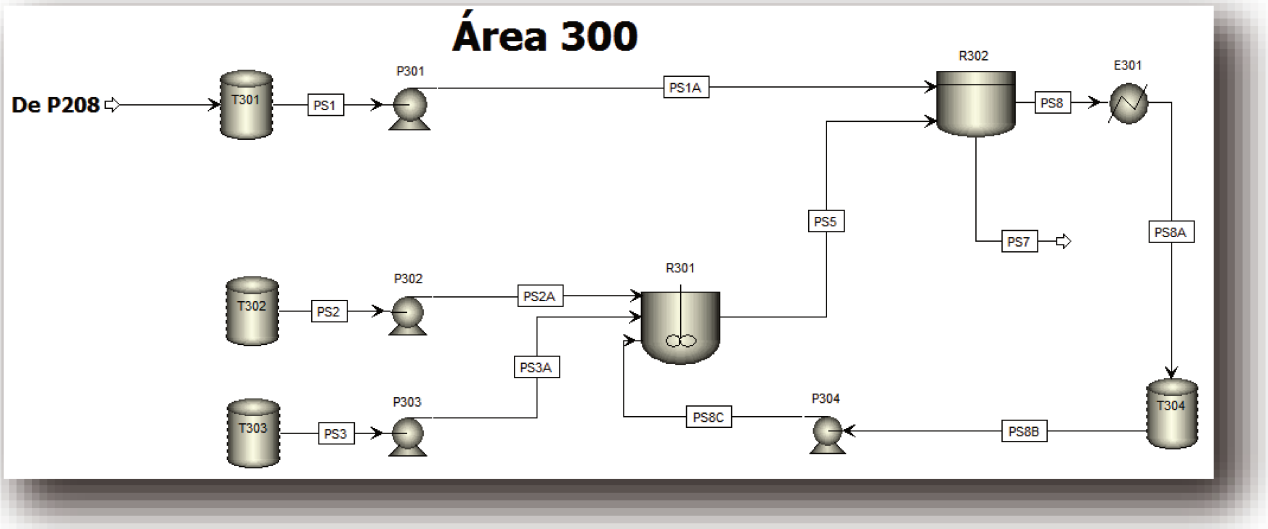


Figura 119: Fluxograma de produção de polimerização.

As principais condições de operação dos equipamentos de síntese da resina PCL e suas correntes se encontram na Tabela 46 e Tabela 47, respectivamente.

Tabela 46: Resumo das condições dos equipamentos utilizados na síntese da resina PCL.

Equipamento	R301	R302	E301
Temperatura (°C)	25	80	5
Pressão (mbar)	1013	120	1013
Agitação (rpm)	200		
Tempo (h)	0,5	6	

Tabela 47: Resumo das correntes para síntese da resina PCL.

Correntes	PS1	PS2	PS3	PS5	PS7	PS8
Fluxo (kg/batelada)	0,7	0,3	0,9	1,2	1	0,9

As Tabela 48 e Tabela 49 mostram os balanços de massas envolvidos na síntese da resina poli citro-limoneno.

Tabela 48: Balanço de massa da etapa de dissolução do ácido cítrico.

	Corrente	Ácido cítrico PS2	Etanol PS3
Entrada	% Mássica	25	75
	Massa (kg)	0,3	0,9
Saída	Corrente	Agente de cura	
	% Mássica	100	
	Massa (kg)	1,2	

Tabela 49: Balanço de massa da etapa de polimerização do diepóxido do limoneno.

	Corrente	Diepóxido de limoneno PS1	Agente de cura PS5
Entrada	% Mássica	37	63
	Massa (kg)	0,71	1,2
Saída	Corrente	Resina PS7	Etanol PS8
	% Mássica	53	47
	Massa (kg)	1,0	0,9

Como balanço global, tem-se que para cada 1kg de resina são necessários: 0,22 kg de óleo de laranja, 1,1 kg de peróxido de hidrogênio, 0,5 kg de alumina, 0,3 kg de ácido cítrico e 0,9 kg de etanol. O consumo de acetato de etila no primeiro ciclo de operação seria de 21,7 kg, e nos ciclos seguintes cairia para 1,4 kg considerando uma recuperação/reciclo de 95%.

Em uma planta industrial operando em modo pseudocontínuo, no entanto, tem-se que o consumo dos solventes acetato de etila e etanol, assim como o do catalisador alumina, seriam inferiores aos valores informados acima. Com a recuperação dos solventes em colunas de destilação e da alumina em forno de calcinação e posterior reciclo, pode-se afirmar que a reposição destes compostos no sistema produtivo seria limitada a eventuais perdas no processo (baixas, porém corriqueiras em qualquer planta industrial).

Os processos de epoxidação e polimerização aqui apresentados são sistemas versáteis, sendo possível a utilização das mesmas instalações para a epoxidação e polimerização a partir de diferentes substratos. As patentes desenvolvidas por Bonon *et.al.* [126, 161] demonstraram com sucesso a epoxidação do óleo de mamona e sua polimerização com ácido cítrico.

É importante ser ressaltado que dentre todos os três processos integrados, o único resíduo a ser tratado seria a corrente de fundo da coluna de destilação do reciclo do acetato de etila, que é constituído de traços de ácido acético e água. Esta característica enquadra a presente

proposta de processo como um processo ambientalmente amigável e de fontes renováveis (processo considerado como sendo de química verde e sustentável).

8.2. Conclusões parciais

A grande versatilidade dos processos desenvolvidos, e a capacidade de atender diversos segmentos de mercado com um conjunto comum de instalações, aumenta a viabilidade de operação das plantas.

Os processos apresentam baixo impacto ambiental e são altamente sustentáveis, partindo-se de matérias de fontes renováveis.

Uma grande vantagem da obtenção de diferentes produtos, finais e intermediários é a flexibilidade frente a flutuações na oferta e demanda de mercado, uma vez que o portfólio de produtos da planta descrita atende diversas indústrias, como a alimentícia, farmacêutica, de aromas, biomédica, de polímeros, de química fina e de base. Portanto, neste cenário, o plano de negócios seria mais robusto, mais protegido, podendo migrar de um nicho para outro, de acordo com as demandas dos mercados consumidores.

CAPÍTULO IX

9. CONCLUSÕES

- Embora as amostras de resina epóxi reforçadas com fibra de vidro tenham taxas de liberação de BPA diferentes, a sua aplicação odontológica implica em um uso por um longo período, majoritariamente até o tempo de vida do paciente, sobre estresse contínuo e com grande interação com os tecidos e fluidos corpóreos, formando um cenário ideal para liberação de compostos residuais presentes em materiais implantados. O BPA liberado pelas amostras estudadas é comprovadamente tóxico e causador de diversas doenças, fazendo com que esses materiais não sejam recomendados para uso biomédico e/ou odontológico.

- A evaporação de passo curto mostrou-se uma técnica apropriada para a purificação do (R)-limoneno a partir do óleo de laranja, com alto rendimento (87%) e alta pureza (99%) em escala industrial.

- O sistema epoxidativo Al_2O_3/H_2O_2/Acetato de etila apresentou conversão >99%, com características apropriadas para produção de monômeros para biofabricação.

- A transferência do processo de epoxidação para planta de bancada apresentou o mesmo rendimento que a escala laboratorial, com a redução de 2 horas no período reacional.

- A copolimerização dos diepóxidos de limoneno com ácido cítrico mostrou-se promissora para a obtenção de uma resina poliéster, no entanto são necessários estudos que otimizem a reação com a finalidade de aumentar a massa molar desta resina.

- A avaliação dos processos integrados indica grande viabilidade, tanto para a produção da resina PCL quantos os demais produtos correlatos a sua síntese.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o tempo de calcinação mínimo necessário para a ativação da alumina.

- Estudar e otimizar a etapa de decomposição do peróxido de hidrogênio residual da síntese de epóxidos.

- Simular e determinar as condições de operação para o reciclo do acetato de etila no sistema de epoxidação.

- Aperfeiçoar o sistema de polimerização, testando diferentes solventes como a acetona e o acetato de etila.

- Estudar a viabilidade da utilização de catalisadores no processo de polimerização para se obter uma resina com elevada massa molar.

- Avaliar as propriedades mecânicas da resina.

- Realizar estudos de citotoxicidade e biocompatibilidade no (R)-limoneno, diepóxido de limoneno e do polímero final.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A. Pandey, C.R. Soccol, P. Nigam, D. Brand, R. Mohan, S. Roussos, Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses, Biochemical Engineering Journal, 6 (2000) 153-162.
[2] H.I. Zeliger, Exposure to lipophilic chemicals as a cause of neurological impairments, neurodevelopmental disorders and neurodegenerative diseases, Interdisciplinary Toxicology, 6 (2013) 103-110.
[3] L.Z. Liñan, A.J. Bonon, N.M.N. Lima, R. Maciel Filho, F. Manenti, Quality control of poly(methyl methacrylate) to medical purpose by multiple headspace extraction, in: Chemical Engineering Transactions, Italian Association Of Chemical Engineering - Aidic, 2013, pp. 1699-1704.
[4] B.H. Devices, Dados do mercado - O setor brasileiro de produtos para saúde, in, 2015.
[5] F. Zygband, O setor de produtos para saúde, in, 2015.
[6] K. Xu, M. Chen, K. Zhang, J. Hu, Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer, Polymer, 45 (2004) 1133-1140.
[7] R. Mustafa, M.B.H. Othman, H. Ismail, Z. Ahmad, Synthesis and characterization of rigid aromatic-based epoxy resi, Malaysian Polymer Journal, 6 (2011) 68-75.
[8] A. Cherdoud-Chihani, M. Mouzali, M.J.M. Abadie, Etude de la reticulation DGEBA-poly(styrène-alt-anhydride maléique) par DSC isotherme, European Polymer Journal, 33 (1997) 1415-1422.
[9] O. Zabihi, A. Khodabandeh, S. Ghasemlou, Investigation of mechanical properties and cure behavior of DGEBA/nano-Fe2O3 with polyamine dendrimer, Polymer Degradation and Stability, 97 (2012) 1730-1736.
[10] S. Zheng, Nanostructured Epoxies by the Use of Block Copolymers, in: Epoxy Polymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 79-108.
[11] J.-P. Pascault, R.J.J. Williams, General Concepts about Epoxy Polymers, in: Epoxy Polymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 1-12.
[12] S. Paz Abuín, Epoxy Adhesives: A View of the Present and the Future, in: Epoxy Polymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 213-234.
[13] A. Gloria, D. Ronca, T. Russo, U. D'Amora, M. Chierchia, R. De Santis, L. Nicolais, L. Ambrosio, Technical features and criteria in designing fiber-reinforced composite materials: from the aerospace and aeronautical field to biomedical applications, Journal of applied biomaterials & biomechanics : JABB, 9 (2011) 151-163.
[14] J. Juloski, G.M. Fadda, F. Monticelli, M. Fajo-Pascual, C. Goracci, M. Ferrari, Four-year Survival of Endodontically Treated Premolars Restored with Fiber Posts, Journal of dental research, 93 (2014) 52S-58S.

[15] M. Ferrari, M.C. Cagidiaco, S. Grandini, M. De Sanctis, C. Goracci, Post placement affects survival of endodontically treated premolars, Journal of dental research, 86 (2007) 729-734.
[16] E. Erkmen, G. Meric, A. Kurt, Y. Tunc, A. Eser, Biomechanical comparison of implant retained fixed partial dentures with fiber reinforced composite versus conventional metal frameworks: a 3D FEA study, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 4 (2011) 107-116.
[17] J.E. Cooper, E.L. Kendig, S.M. Belcher, Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless steel water bottles, Chemosphere, 85 (2011) 943-947.
[18] R. Rezg, S. El-Fazaa, N. Gharbi, B. Mornagui, Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives, Environment International, 64 (2014) 83-90.
[19] T. Geens, D. Aerts, C. Berthot, J.-P. Bourguignon, L. Goeyens, P. Lecomte, G. Maghuin-Rogister, A.-M. Pironnet, L. Pussemier, M.-L. Scippo, J. Van Loco, A. Covaci, A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A, Food and Chemical Toxicology, 50 (2012) 3725-3740.
[20] D. Kloukos, N. Pandis, T. Eliades, In vivo bisphenol-A release from dental pit and fissure sealants: A systematic review, Journal of dentistry, 41 (2013) 659-667.
[21] A. Kingman, J. Hyman, S.A. Masten, B. Jayaram, C. Smith, F. Eichmiller, M.C. Arnold, P.A. Wong, J.M. Schaeffer, S. Solanki, W.J. Dunn, Bisphenol A and other compounds in human saliva and urine associated with the placement of composite restorations, Journal of the American Dental Association (JADA), 143 (2012) 1292-1302.
[22] A.M. Calafat, Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population, Environmental health perspectives, 113 (2005) 391-395.
[23] S. Ehrlich, P.L. Williams, R. Hauser, S.A. Missmer, J. Peretz, A.M. Calafat, J.A. Flaws, Urinary bisphenol A concentrations and cytochrome P450 19 A1 (Cyp19) gene expression in ovarian granulosa cells: An in vivo human study, Reproductive Toxicology, 42 (2013) 18-23.
[24] J.-y. Fang, J. Yang, Y. Guo, Y.-q. Wen, Research progress of relationship between bisphenol A and polycystic ovary syndrome, Shengzhi Yixue Zazhi, 23 (2014) 73.
[25] P. Alonso-Magdalena, A. Nadal, I. Quesada, Endocrine disruptors in the etiology of type 2 diabetes mellitus, Nature Reviews Endocrinology, 7 (2011) 346+.
[26] J.D. Meeker, Exposure to environmental endocrine disrupting compounds and men's health, Maturitas, 66 (2010) 236-241.
[27] E. Diamanti-Kandarakis, Polycystic ovary syndrome (PCOS) and bisphenol A (BPA): experimental and clinical data, in: Endocrine Disruptors 2012,

Conference Proceedings, Smithers Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, UK, 2012, pp. 176.
[28] K.C. Waugh, M. Hague, Chapter 7 - Investigation of the Origins of Selectivity in Ethylene Epoxidation on Promoted and Unpromoted Ag/α-Al2O3 Catalysts: A Detailed Kinetic, Mechanistic and Adsorptive Study, in: S.T. Oyama (Ed.) Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 233-263.
[29] G. Grigoropoulou, J.H. Clark, J.A. Elings, Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant, Green Chemistry, 5 (2003) 1-7.
[30] B.S. Lane, K. Burgess, Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide, Chemical Reviews, 103 (2003) 2457-2474.
[31] C. Bolm, Vanadium-catalyzed asymmetric oxidations, Coordination Chemistry Reviews, 237 (2003) 245-256.
[32] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates, Coordination Chemistry Reviews, 249 (2005) 1944-1956.
[33] J. Muzart, Pd-mediated epoxidation of olefins, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 276 (2007) 62-72.
[34] H.L. Xie, Y.X. Fan, C.H. Zhou, Z.X. Du, E.Z. Min, Z.H. Ge, X.N. Li, A Review on Heterogeneous Solid Catalysts and Related Catalytic Mechanisms for Epoxidation of Olefins with H_2O_2, Chemical & Biochemical Engineering Quarterly, 22 (2008) 15.
[35] MANDELLI, #160, Dalmo, V. VLIET, #160, M.C. A., ARNOLD, #160, Ulrich, SHELDON, #160, R. A., SCHUCHARDT, #160, Ulf, Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by ReO[4]-SiO[2].Al[2]O[3] and ReO[4]-Al[2]O[3], Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS, 2001.
[36] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide, Applied Catalysis A: General, 219 (2001) 209-213.
[37] R.G. Cesquini, J.M. de S. e Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, Alumina-Catalyzed Epoxidation with Hydrogen Peroxide: Recycling Experiments and Activity of Sol-Gel Alumina, Advanced Synthesis & Catalysis, 344 (2002) 911-914.
[38] V.R. Choudhary, N.S. Patil, S.K. Bhargava, Epoxidation of Styrene by Anhydrous H2O2 over TS-1 and γ-Al2O3 Catalysts: Effect of Reaction Water, Poisoning of Acid Sites and Presence of Base in the Reaction Mixture, Catalysis Letters, 89 (2003) 55-62.
[39] R. Rinaldi, U. Schuchardt, Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H2O2, Journal of Catalysis, 227 (2004) 109-116.

[40] R. Rinaldi, U. Schuchardt, On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, Journal of Catalysis, 236 (2005) 335-345.
[41] R. Rinaldi, J. Sepúlveda, U. Schuchardt, Cyclohexene and Cyclooctene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide using Transition Metal-Free Sol-Gel Alumina as Catalyst, Advanced Synthesis & Catalysis, 346 (2004) 281-285.
[42] V.R. Choudhary, N.S. Patil, N.K. Chaudhari, S.K. Bhargava, Epoxidation of styrene by anhydrous hydrogen peroxide over boehmite and alumina catalysts with continuous removal of the reaction water, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 227 (2005) 217-222.
[43] J.M.d.S. e Silva, F.S. Vinhado, D. Mandelli, U. Schuchardt, R. Rinaldi, The chemical reactivity of some terpenes investigated by alumina catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide and by DFT calculations, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252 (2006) 186-193.
[44] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, W. Hölderich, U. Schuchardt, Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide, Journal of Catalysis, 244 (2006) 92-101.
[45] M.A. Uguina, J.A. Delgado, A. Rodríguez, J. Carretero, D. Gómez-Díaz, Alumina as heterogeneous catalyst for the regioselective epoxidation of terpenic diolefins with hydrogen peroxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 256 (2006) 208-215.
[46] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, U. Schuchardt, Chemical and physical changes related to the deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide, Journal of Catalysis, 245 (2007) 456-465.
[47] M.a.A. Uguina, J.A. Delgado, J. Carretero, D. Gómez-Díaz, G. Rodríguez, Regioselective Synthesis of Monoepoxides from Terpenic Diolefins over Alumina at High Temperature and Pressure, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (2009) 4671-4680.
[48] P.P. Pescarmona, P.A. Jacobs, A high-throughput experimentation study of the epoxidation of alkenes with transition-metal-free heterogeneous catalysts, Catalysis Today, 137 (2008) 52-60.
[49] P.P. Pescarmona, K.P.F. Janssen, P.A. Jacobs, Novel Transition-Metal-Free Heterogeneous Epoxidation Catalysts Discovered by Means of High-Throughput Experimentation, Chemistry – A European Journal, 13 (2007) 6562-6572.
[50] P.P. Pescarmona, J. Van Noyen, P.A. Jacobs, Transition-metal-free microporous and mesoporous catalysts for the epoxidation of cyclooctene with hydrogen peroxide, Journal of Catalysis, 251 (2007) 307-314.
[51] G. Stoica, M. Santiago, P.A. Jacobs, J. Pérez-Ramírez, P.P. Pescarmona, Epoxidation catalysts derived from aluminium and gallium dawsonites, Applied Catalysis A: General, 371 (2009) 43-53.
[52] W. Lueangchaichaweng, I. Geukens, A. Peeters, B. Jarry, F. Launay, J.-L. Bonardet, P.A. Jacobs, P.P. Pescarmona, Transition-Metal-Free Catalysts for the

Sustainable Epoxidation of Alkenes: From Discovery to Optimisation by Means of High Throughput Experimentation, Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 15 (2012) 140-151.
[53] W. Lueangchaichaweng, L. Li, Q.-Y. Wang, B.-L. Su, C. Aprile, P.P. Pescarmona, Novel mesoporous composites of gallia nanoparticles and silica as catalysts for the epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide, Catalysis Today, 203 (2013) 66-75.
[54] Q. Gu, D. Han, L. Shi, Q. Sun, Styrene epoxidation with hydrogen peroxide over calcium oxide catalysts prepared from various precursors, Journal of Natural Gas Chemistry, 21 (2012) 452-458.
[55] A.J. Bonon, Y.N. Kozlov, J.O. Bahú, R.M. Filho, D. Mandelli, G.B. Shul'pin, Limonene epoxidation with H2O2 promoted by Al2O3: Kinetic study, experimental design, Journal of Catalysis, 319 (2014) 71-86.
[56] A.J. Bonon, D. Mandelli, O.A. Kholdeeva, M.V. Barmatova, Y.N. Kozlov, G.B. Shul'pin, Oxidation of alkanes and olefins with hydrogen peroxide in acetonitrile solution catalyzed by a mesoporous titanium-silicate Ti-MMM-2, Appl. Catal. A-Gen., 365 (2009) 96-104.
[57] D. Mandelli, A. do Amaral, Y. Kozlov, L. Shul'pina, A. Bonon, W. Carvalho, G. Shul'pin, Hydrogen Peroxide Oxygenation of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons Catalyzed by Montmorillonite or Aluminum Oxide, Catalysis Letters, 132 (2009) 235-243.
[58] V. Ashokkumar, R. Balasaravanan, V. Sadhasivam, S.M. Jenofar, A. Siva, A new class of bifunctional chiral phase transfer catalysts for highly enantioselective asymmetric epoxidation of α,β-unsaturated ketones at ambient temperature, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 409 (2015) 127-136.
[59] X.H. Lu, J. Lei, X.L. Wei, X.T. Ma, T.J. Zhang, W. Hu, D. Zhou, Q.H. Xia, Selectively catalytic epoxidation of α-pinene with dry air over the composite catalysts of Co–MOR(L) with Schiff-base ligands, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 400 (2015) 71-80.
[60] P.A.A. Ignacio-de Leon, C.A. Contreras, N.E. Thornburg, A.B. Thompson, J.M. Notestein, Catalyst structure and substituent effects on epoxidation of styrenics with immobilized Mn(tmtacn) complexes, Applied Catalysis A: General, 511 (2016) 78-86.
[61] H. García-Marín, J.C. van der Toorn, J.A. Mayoral, J.I. García, I.W.C.E. Arends, Epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with hydrogen peroxide catalyzed by bis[3,5-bis(trifluoromethyl)-diphenyl] diselenide: Recyclable catalyst-containing phases through the use of glycerol-derived solvents, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 334 (2011) 83-88.
[62] X.T. Ma, X.H. Lu, C.C. Wei, Z.S. Zhao, H.J. Zhan, D. Zhou, Q.H. Xia, Catalytic epoxidation of cyclic alkenes with air over CoOx/zeolite heterogeneous catalysts, Catalysis Communications, 67 (2015) 98-102.

[63] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Novel vanadium-chromium-bentonite green catalysts for cyclohexene epoxidation, Applied Clay Science, 107 (2015) 14-20.
[64] B. Li, X. Jin, Y. Zhu, L. Chen, Z. Zhang, X. Wang, Epoxidation of styrene using carbon nanotubes-supported cobalt catalysts, Inorganica Chimica Acta, 419 (2014) 66-72.
[65] S. He, X. Liu, H. Zhao, Y. Zhu, F. Zhang, Zirconium phenylphosphonate-anchored methyltrioxorhenium as novel heterogeneous catalyst for epoxidation of cyclohexene, Journal of Colloid and Interface Science, 437 (2015) 58-64.
[66] J. Huang, C. Liu, D. Sun, Y. Hong, M. Du, T. Odoom-Wubah, W. Fang, Q. Li, Biosynthesized gold nanoparticles supported over TS-1 toward efficient catalyst for epoxidation of styrene, Chemical Engineering Journal, 235 (2014) 215-223.
[67] L. Bai, K. Li, Y. Yan, X. Jia, J.-M. Lee, Y. Yang, Catalytic Epoxidation of cis-Cyclooctene over Vanadium-Exchanged Faujasite Zeolite Catalyst with Ionic Liquid as Cosolvent, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4 (2016) 437-444.
[68] M. Masteri-Farahani, M. Modarres, Wells-Dawson heteropoly acid immobilized inside the nanocages of SBA-16 with ship-in-a-bottle method: A new recoverable catalyst for the epoxidation of olefins, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 417 (2016) 81-88.
[69] C. Tiozzo, C. Palumbo, R. Psaro, C. Bisio, F. Carniato, A. Gervasini, P. Carniti, M. Guidotti, The stability of niobium-silica catalysts in repeated liquid-phase epoxidation tests: A comparative evaluation of in-framework and grafted mixed oxides, Inorganica Chimica Acta, 431 (2015) 190-196.
[70] M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, N.M. Samaniego, M.E. Crivello, G.E. Ghione, C.F. Pérez, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, “Clean” limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst, Applied Catalysis A: General, 287 (2005) 227-235.
[71] S.G. Casuscelli, M.E. Crivello, C.F. Perez, G. Ghione, E.R. Herrero, L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, Effect of reaction conditions on limonene epoxidation with H2O2 catalyzed by supported Keggin heteropolycompounds, Applied Catalysis A: General, 274 (2004) 115-122.
[72] A.d.L. Villa de P, F. Taborda A, C. Montes de Correa, Kinetics of limonene epoxidation by hydrogen peroxide on PW-Amberlite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 185 (2002) 269-277.
[73] R. Barrera Zapata, A.L. Villa, C. Montes de Correa, Limonene Epoxidation: Diffusion and Reaction over PW-Amberlite in a Triphasic System, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45 (2006) 4589-4596.
[74] M. Du, J. Huang, D. Sun, Q. Li, Propylene epoxidation over biogenic Au/TS-1 catalysts by Cinnamomum camphora extract in the presence of H2 and O2, Applied Surface Science, 366 (2016) 292-298.

[75] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. Di Serio, Influence of preparation methods and structure of niobium oxide-based catalysts in the epoxidation reaction, Catalysis Today, 254 (2015) 99-103.
[76] J. Adhikary, A. Guha, T. Chattopadhyay, D. Das, Heterogenization of three homogeneous catalysts: A comparative study as epoxidation catalyst, Inorganica Chimica Acta, 406 (2013) 1-9.
[77] Y.K. Ooi, L. Yuliati, D. Hartanto, H. Nur, S.L. Lee, Mesostructured TUD-C supported molybdena doped titania as high selective oxidative catalyst for olefins epoxidation at ambient condition, Microporous and Mesoporous Materials, 225 (2016) 411-420.
[78] C. Tiozzo, C. Bisio, F. Carniato, M. Guidotti, Grafted non-ordered niobium-silica materials: Versatile catalysts for the selective epoxidation of various unsaturated fine chemicals, Catalysis Today, 235 (2014) 49-57.
[79] J. Huang, L. Yuan, J. Cai, Z. Liu, MoO2(acac)2 anchored on organic copolymer-inorganic hybrid zirconium phosphonate-phosphate functionalized by pyridines as highly efficient, reusable catalysts for alkene epoxidation, Microporous and Mesoporous Materials, 214 (2015) 121-126.
[80] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, U. Schuchardt, Hexaaquoaluminum(III) as an environmental friendly activator of hydrogen peroxide for the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene, Catalysis Communications, 5 (2004) 333-337.
[81] R. Rinaldi, H.F.N. de Oliveira, H. Schumann, U. Schuchardt, Homogeneously catalyzed epoxidation of α,β-unsaturated ketones using simple aluminum salts and aqueous H2O2—Is it possible?, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 307 (2009) 1-8.
[82] W. Jiang, J.D. Gorden, C.R. Goldsmith, A Homogeneous Gallium(III) Compound Selectively Catalyzes the Epoxidation of Alkenes, Inorganic Chemistry, 51 (2012) 2725-2727.
[83] D. Mandelli, K.C. Chiacchio, Y.N. Kozlov, G.B. Shul'pin, Hydroperoxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalyzed by aluminium nitrate in acetonitrile, Tetrahedron Letters, 49 (2008) 6693-6697.
[84] M.L. Kuznetsov, Y.N. Kozlov, D. Mandelli, A.J.L. Pombeiro, G.B. Shul'pin, Mechanism of Al3+-Catalyzed Oxidations of Hydrocarbons: Dramatic Activation of H2O2 toward O−O Homolysis in Complex [Al(H2O)4(OOH)(H2O2)]2+ Explains the Formation of HO• Radicals, Inorganic Chemistry, 50 (2011) 3996-4005.
[85] M.L. Kuznetsov, F.A. Teixeira, N.A. Bokach, A.J.L. Pombeiro, G.B. Shul'pin, Radical decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by aqua complexes [M(H2O)n]2+ (M = Be, Zn, Cd), Journal of Catalysis, 313 (2014) 135-148.
[86] J.L. Bicas, A.P. Dionísio, G.u.M. Pastore, Bio-oxidation of Terpenes: An Approach for the Flavor Industry, Chemical Reviews, 109 (2009) 4518-4531.

[87] C. Pereira, J.F. Silva, A.M. Pereira, J.P. Araujo, G. Blanco, J.M. Pintado, C. Freire, [VO(acac)2] hybrid catalyst: from complex immobilization onto silica nanoparticles to catalytic application in the epoxidation of geraniol, Catalysis Science & Technology, 1 (2011) 784-793.
[88] P. Gallezot, Catalytic routes from renewables to fine chemicals, Catalysis Today, 121 (2007) 76-91.
[89] C. Sell, Perfumery materials of natural origin, in: C.S. Sell (Ed.) The Chemistry of Fragrances: From Perfumer to Consumer (2), The Royal Society of Chemistry, 2006, pp. 24-51.
[90] M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, Highly Efficient Catalysts in Directed Oxygen-Transfer Processes: Synthesis, Structures of Novel Manganese-Containing Heteropolyanions, and Applications in Regioselective Epoxidation of Dienes with Hydrogen Peroxide, Journal of the American Chemical Society, 120 (1998) 7252-7259.
[91] C.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 11404-11405.
[92] D. Mandelli, K.B. Voitiski, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin, Hydrogen-Peroxide Epoxidation of Natural Olefins Catalyzed by a Dinuclear Manganese Complex, Chemistry of Natural Compounds, 38 (2002) 243-245.
[93] C.B. Woitiski, Y.N. Kozlov, D. Mandelli, G.V. Nizova, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin, Oxidations by the system "hydrogen peroxide–dinuclear manganese(IV) complex–carboxylic acid": Part 5. Epoxidation of olefins including natural terpenes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 222 (2004) 103-119.
[94] D. Naróg, A. Szczepanik, A. Sobkowiak, Iron(II, III)-Catalyzed Oxidation of Limonene by Dioxygen, Catalysis Letters, 120 (2008) 320-325.
[95] D. Mandelli, Y. Kozlov, C. Golfeto, G. Shul'pin, Peroxyacetic Acid Oxidation of Olefins and Alkanes Catalyzed by a Dinuclear Manganese(IV) Complex with 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, Catalysis Letters, 118 (2007) 22-29.
[96] B. Arizaga, A. de Leon, N. Burgueño, A. López, D. Paz, N. Martínez, D. Lorenzo, E. Dellacassa, J. Bussi, A clean process for the production of oxygenated limonene derivatives starting from orange oil, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 82 (2007) 532-538.
[97] D. Marino, N.G. Gallegos, J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, S.G. Casuscelli, E.R. Herrero, S.G. Marchetti, Ti-MCM-41 catalysts prepared by post-synthesis methods: Limonene epoxidation with H2O2, Catalysis Today, 133–135 (2008) 632-638.
[98] A. Stamatis, P. Doutsi, C. Vartzouma, K.C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, Epoxidation of olefins with H2O2 catalyzed by new symmetrical acetylacetone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 297 (2009) 44-53.

[99] R. Saladino, R. Bernini, V. Neri, C. Crestini, A novel and efficient catalytic epoxidation of monoterpenes by homogeneous and heterogeneous methyltrioxorhenium in ionic liquids, Applied Catalysis A: General, 360 (2009) 171-176.
[100] A. Stamatis, D. Giasafaki, K.C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, The catalytic function of SiO2-immobilized Mn(II)-complexes for alkene epoxidation with H2O2, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 319 (2010) 58-65.
[101] S. Yamazaki, An effective procedure for the synthesis of acid-sensitive epoxides: Use of 1-methylimidazole as the additive on methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide, Organic & Biomolecular Chemistry, 8 (2010) 2377-2385.
[102] K. Hasan, N. Brown, C.M. Kozak, Iron-catalyzed epoxidation of olefins using hydrogen peroxide, Green Chemistry, 13 (2011) 1230-1237.
[103] M.G. Egusquiza, C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, S. Casuscelli, E. Herrero, D. Gazzoli, Advance in the study of limonene epoxidation with H2O2 catalyzed by Cu(II) complex heteropolytungstates, Catalysis Communications, 26 (2012) 117-121.
[104] C. Pirovano, M. Guidotti, V. Dal Santo, R. Psaro, O.A. Kholdeeva, I.D. Ivanchikova, Use of titanium-containing silica catalysts prepared by rapid and straightforward method in selective oxidations, Catalysis Today, 197 (2012) 170-177.
[105] T. Michel, M. Cokoja, F.E. Kühn, Catalytic epoxidation of camphene using methyltrioxorhenium(VII) as catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 368–369 (2013) 145-151.
[106] S. Muratsugu, M. Tada, Molecularly Imprinted Ru Complex Catalysts Integrated on Oxide Surfaces, Accounts of Chemical Research, 46 (2012) 300-311.
[107] Z. Strassberger, E.V. Ramos-Fernandez, A. Boonstra, R. Jorna, S. Tanase, G. Rothenberg, Synthesis, characterization and testing of a new V2O5/Al2O3-MgO catalyst for butane dehydrogenation and limonene oxidation, Dalton Transactions, 42 (2013) 5546-5553.
[108] I. Netto, Press Release CitrusBR Feb 2015 estoques final, in, Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos, 2015, pp. 2.
[109] C.N.d.A.-. CONAB, LARANJA - última estimativa safra 2011/2012 SP, in, 12/2011, 2011.
[110] A.Z.M. Badee, S.A. Helmy, N.F.S. Morsy, Utilisation of orange peel in the production of alpha-terpineol by Penicillium digitatum (NRRL 1202), Food Chemistry, 126 (2011) 849-854.
[111] A.-L. Groussin, S. Antoniotti, Valuable chemicals by the enzymatic modification of molecules of natural origin: Terpenoids, steroids, phenolics and related compounds, Bioresource Technology.

[112] A.-L. Groussin, S. Antoniotti, Valuable chemicals by the enzymatic modification of molecules of natural origin: Terpenoids, steroids, phenolics and related compounds, Bioresource Technology, 115 (2012) 237-243.
[113] A.d.J. Bonon, Limonene Epoxidation Studies in Order to Obtain Natural Monomers, in, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 2012, pp. 231.
[114] N.M.N. Lima, L.Z. Liñan, F. Manenti, R.M. Filho, M.R.W. Maciel, M. Embiruçu, L.C. Medina, Fuzzy cognitive approach of a molecular distillation process, Chemical Engineering Research and Design, 89 (2011) 471-479.
[115] L.Z. Liñan, N.M.N. Lima, M.R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, L.C. Medina, M. Embiruçu, Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process, Journal of Petroleum Science and Engineering, 78 (2011) 78-85.
[116] H. Hu, J. Huang, S. Wu, P. Yu, Simulation of vapor flows in short path distillation, Computers & Chemical Engineering, 49 (2013) 127-135.
[117] L.P. Tovar, G.M.F. Pinto, M.R. Wolf-Maciel, C.B. Batistella, R. Maciel-Filho, Short-Path-Distillation Process of Lemongrass Essential Oil: Physicochemical Characterization and Assessment Quality of the Distillate and the Residue Products, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 8185-8194.
[118] M. Sales-Cruz, R. Gani, Short-path evaporation for chemical product modelling, analysis and design, in: P. Luis, E. Antonio (Eds.) Computer Aided Chemical Engineering, Elsevier, 2005, pp. 841-846.
[119] L.P. Tovar, M.R. Wolf Maciel, G.M.F. Pinto, R. Maciel Filho, D.R. Gomes, Factorial design applied to concentrate bioactive component of Cymbopogon citratus essential oil using short path distillation, Chemical Engineering Research and Design, 88 (2010) 239-244.
[120] C.S. Galúcio, R.A. Souza, M.A. Stahl, P. Sbaite, C.I. Benites, M.R.W. Maciel, Physicochemical characterization of monoacylglycerols from sunflower oil, Procedia Food Science, 1 (2011) 1459-1464.
[121] L.P. Tovar, M.R.W. Maciel, A. Winter, C.B. Batistella, R.M. Filho, L.C. Medina, Reliability–Based Optimization using Surface Response Methodology to Split Heavy Petroleum Fractions by Centrifugal Molecular Distillation Process, Separation Science and Technology, 47 (2012) 1213-1233.
[122] L.P. Tovar, M.R. Wolf-Maciel, A. Winter, R. Maciel-Filho, C.B. Batistella, L.C. Medina, Centrifugal Reactive-Molecular Distillation from High-Boiling-Point Petroleum Fractions. 1. Mathematical Modeling, Screening Variables, and Experimental Validation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 7956-7974.
[123] P.F. Martins, C. Carmona, E.L. Martinez, P. Sbaite, R. Maciel Filho, M.R. Wolf Maciel, Short path evaporation for methyl chavicol enrichment from basil essential oil, Separation and Purification Technology, 87 (2012) 71-78.

[124] Y. Wang, M. Zhao, K. Song, L. Wang, X. Han, S. Tang, Y. Wang, Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation, Separation and Purification Technology, 75 (2010) 114-120.
[125] F.d.D.d.C. Fundeciturs, Reestimativa da Safra de Laranja 2015/16 do Cinturão Citrícola de São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro, in, 2016.
[126] A.J. Bonon, R. Maciel Filho, M.I.R. Barbosa, N.L.P. Hernández, D. Mandelli, Processo de Epoxidação Verde de Composto Insaturado, in: I.-I.N.d.P. Industrial (Ed.), Brazil, 2014, pp. 24.
[127] J.-C. Soutif, J.-C. Brosse, Chemical modification of polymers: III. Kinetic aspects, Reactive Polymers, 13 (1990) 1-26.
[128] W. Blank, Z.A. He, M. Picci, Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction, Journal of Coatings Technology, 74 (2002) 33-41.
[129] N. Ghosh, G. Palmese, Electron-beam curing of epoxy resins: Effect of alcohols on cationic polymerization, Bulletin of Materials Science, 28 (2005) 603-607.
[130] S. Duarte, S. Gregoire, A.P. Singh, N. Vorsa, K. Schaich, W.H. Bowen, H. Koo, Inhibitory effects of cranberry polyphenols on formation and acidogenicity of Streptococcus mutans biofilms, FEMS Microbiology Letters, 257 (2006) 50-56.
[131] S. Duarte, H. Koo, W.H. Bowen, M.F. Hayacibara, J.A. Cury, M. Ikegaki, P.L. Rosalen, Effect of a Novel Type of Propolis and Its Chemical Fractions on Glucosyltransferases and on Growth and Adherence of Mutans Streptococci, Biological and Pharmaceutical Bulletin, 26 (2003) 527-531.
[132] F.X. Perrin, T. Minh Hanh Nguyen, T. My Linh Tran, J.L. Vernet, Determination of bisphenol A (BPA) by gas chromatography–mass spectrometry and 1H NMR spectroscopy during curing of epoxy–amine resins, Polymer Testing, 25 (2006) 912-922.
[133] F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, A.T. Bierhals, Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic SiO2–Al2O3–CaO compositions, structures and properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 349 (2004) 377-387.
[134] N. Sheppard, C. De La Cruz, Vibrational Spectra of Hydrocarbons Adsorbed on Metals: Part II. Adsorbed Acyclic Alkynes and Alkanes, Cyclic Hydrocarbons Including Aromatics, and Surface Hydrocarbon Groups Derived from the Decomposition of Alkyl Halides, etc, in: W.O.H.B.G. D.D. Eley, K. Helmut (Eds.) Advances in Catalysis, Academic Press, 1998, pp. 181-313.
[135] D.C.N. Chan, B.H.W. Chan, A.K.H. Chung, Mathematical modeling of molar tooth preparations for complete crowns, Journal of dentistry, 35 (2007) 875-877.
[136] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7ª edição ed., LTC, 2006.
[137] Sigma-Aldrich, Limonene, in, 2016, pp. Limonene price.

[138] A.J. Bonon, R. Maciel Filho, Sistema e Processo Integrado de Purificação do Limoneno, in: I.-I.N.d.P. Industrial (Ed.), Brazil, 2015, pp. 39.
[139] W.C. Platt, A.L. Poston, R.L. Mills, Purifying and dewaxing citrus oils, in: U.S.P. Office (Ed.), Google Patents, USA, 1960, pp. 2.
[140] J.E. Jefferson, D.M. Waite, Method for accelerated purification of citrus oils, in: U.S.P. Office (Ed.), Google Patents, USA, 1975, pp. 4.
[141] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cara, J.A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy, Chemical Communications, 50 (2014) 15288-15296.
[142] T. Mlodnicka, Metalloporphyrins as catalysts in autoxidation processes: a review, Journal of Molecular Catalysis, 36 (1986) 205-242.
[143] M.M. Heravi, T.B. Lashaki, N. Poorahmad, Applications of Sharpless asymmetric epoxidation in total synthesis, Tetrahedron: Asymmetry, 26 (2015) 405-495.
[144] N. Viswanadh, P. Mujumdar, M. Sasikumar, S.S. Kunte, M. Muthukrishnan, An alternate synthesis of appetite suppressant (R)-2-benzylmorpholine employing Sharpless asymmetric epoxidation strategy, Tetrahedron Letters, 57 (2016) 861-863.
[145] G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, 2nd Edition, 2005.
[146] P.G. Schultz, Commentary on combinatorial chemistry, Applied Catalysis A: General, 254 (2003) 3-4.
[147] M.I. Rodrigues, A.F. Iemma, Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos, 2 ed., Campinas - São Paulo - Brazil, 2009.
[148] K.R. Beebe, R.J. Pell, M.B. Seasholtz, Chemometrics: A Practical Guide, Wiley, 1998.
[149] M. Otto, Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, 2nd ed., Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 2007.
[150] A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, Activation of C−H Bonds by Metal Complexes, Chemical Reviews, 97 (1997) 2879-2932.
[151] G. Nikolic, S. Zlatkovic, M. Cakic, S. Cakic, C. Lacnjevac, Z. Rajic, Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts, Sensors, 10 (2010) 684.
[152] M. Kfoury, L. Auezova, S. Fourmentin, H. Greige-Gerges, Investigation of monoterpenes complexation with hydroxypropyl-β-cyclodextrin, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 80 (2014) 51-60.
[153] O.V. Salomatina, O.I. Yarovaya, D.V. Korchagina, M.P. Polovinka, V.A. Barkhash, Solid acid-catalysed isomerization of R(+)-limonene diepoxides, Mendeleev Communications, 15 (2005) 59-61.
[154] R. Carman, K. Klika, The 4 Diepoxides of (R)-(+)-Limonene, Australian Journal of Chemistry, 44 (1991) 1803-1808.

[155] G. Blanco-Brieva, M.P. de Frutos-Escrig, H. Martín, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Selective decomposition of hydrogen peroxide in the epoxidation effluent of the HPPO process, Catalysis Today, 187 (2012) 168-172.
[156] O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger, A. Greiner, Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO2 with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency, Green Chemistry, 18 (2016) 760-770.
[157] D. Steiner, L. Ivison, C.T. Goralski, R.B. Appell, J.R. Gojkovic, B. Singaram, A facile and efficient method for the kinetic separation of commercially available cis- and trans-limonene epoxide, Tetrahedron: Asymmetry, 13 (2002) 2359-2363.
[158] N.L.P. Hernández, Síntese de Biopolímeros a partir de Óleo de Mamona para Aplicações Médicas, in: School of Chemical Engineering, Universidade Estadual de Campinas, 2015, pp. 130.
[159] F.I. Altuna, V. Pettarin, R.J.J. Williams, Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution, Green Chemistry, 15 (2013) 3360-3366.
[160] N. Baccan, J.C.d. Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone, Química Analítica Quantitativa Eletentar, 3ª edição ed., Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.
[161] N.L.P. Hernández, R. Maciel Filho, M.I.R. Barbosa, A.J. Bonon, A.L. Jardini, M.R.W. Maciel, Processo de obtenção de poliéster reticulado utilizando processo livre de reagentes tóxicos, poliéster reticulado e uso, in: I.-I.N.d.P. Industrial (Ed.), Brazil, 2015, pp. 26.

12. ANEXO I – ESPECTRO DE RMN DE ^{1}H E ^{13}C DO DIEPÓXIDO DE LIMONENO

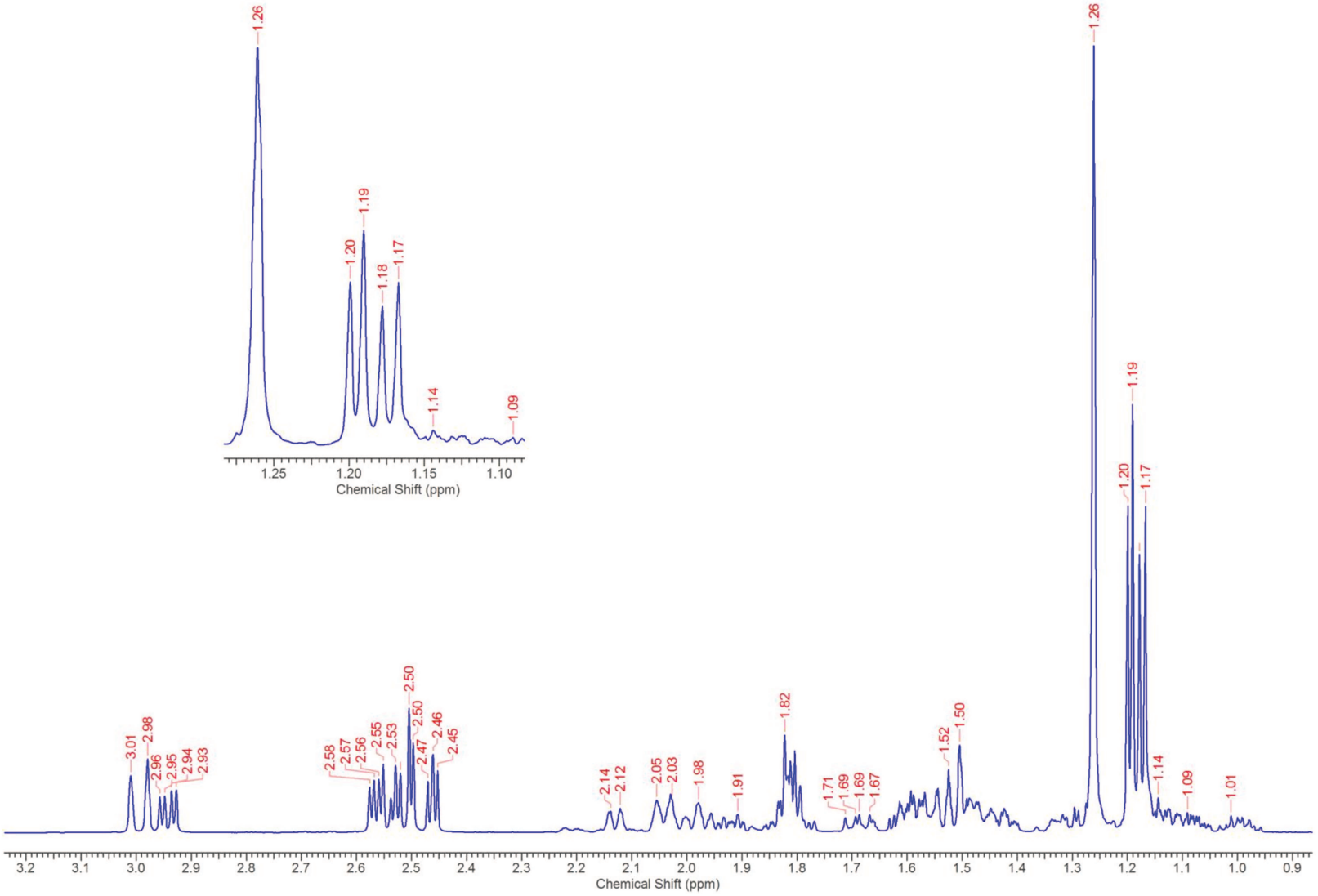


Figura 120: Espectro de RMN ^{1}H expandido do diepóxido de limoneno purificado ($CDCl_3$, 600 MHz)

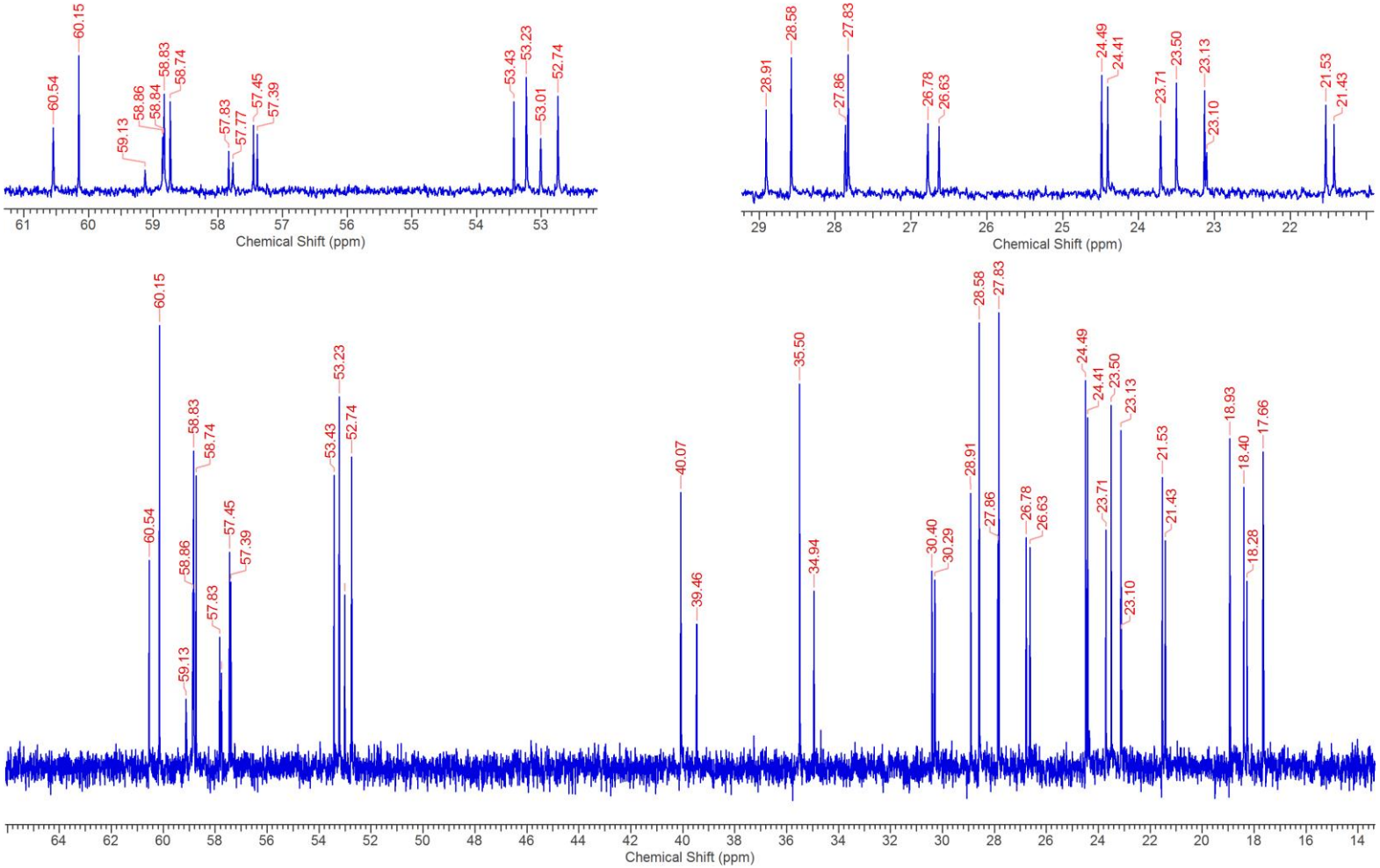


Figura 121: Espectro de RMN ^{13}C expandido do diepóxido de limoneno purificado ($CDCl_3$, 600 MHz)

,

13. ANEXO II - MÉTODOS ANALÍTICOS

1. Análise dos produtos de epoxidação do (R)-limoneno

Nas reações de epoxidação de (R)-limoneno os principais produtos encontrados são demonstrados na Figura 29. Neste método foram construídas curvas de calibração com padronização interna com padrões comerciais de (R)-limoneno, epóxido interno de (R)-limoneno (mistura *cis*/*trans*), diepóxido de limoneno e limoneno-1,2-diol, utilizando butoxi-butano (dibutil-éter) como padrão interno e acetato de etila como solvente. O epóxido externos de (R)-limoneno foram quantificados utilizando o mesmo fator de resposta dos epóxido internos. As amostras foram analisadas pela injeção de 1 µL em um cromatógrafo Agilent–6850, equipado com uma coluna de 50%-cianopropilfenil-50%-dimetilpolisiloxano (BP-225 – SGE: 25 m x 320 µm x 0,25 µm), acopladas a detector de ionização de chamas.

Condições do método:

Injetor:	Detector:
Temperatura – 250º C	Temperatura – 300º C
Pressão – 7,6 psi	Fluxo de H_2 – 30 mL.min^{-1}
Split – 30:1	Fluxo de Ar sintético – 350 mL.min^{-1}
Gás de arraste: 4 mL/min (H_2)	Fluxo de N_2 (*make up* + fluxo da coluna) ≈ 30 mL.min^{-1}

Forno:

Programação de Temperatura – 50º C por 5 min; 138º C à 34º C.min^{-1}, por 1,0 min; 220º C à 50 ºC.min^{-1}, por 1,0 min.

Post Run: 250º C, por 2,0 min; com fluxo de 6 mL/min.

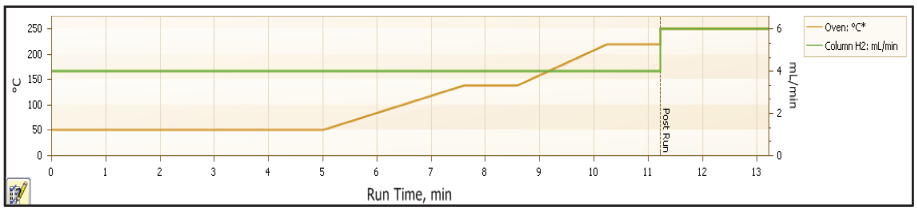


Figura 122: gráfico relativo à rampa de aquecimento pelo tempo de corrida para o *(S)* (R)-limoneno.

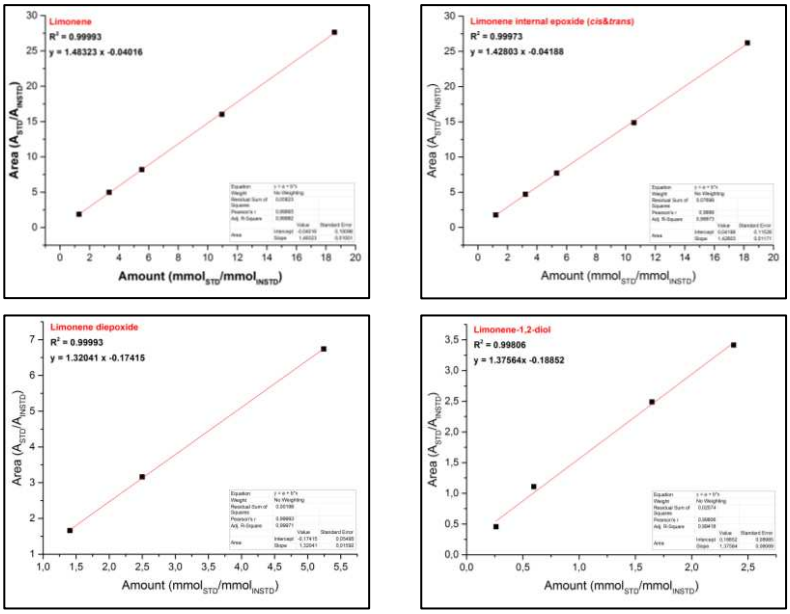


Figura 123: Curvas de calibração do (R)-limoneno, e epóxidos interno de (R)-limoneno, diepóxido de limoneno, limoneno-1,2-diol para o sistema reacional.

A concentração da amostra se obtém a seguinte equação:

$$C_a = \left[\left(\frac{A_a}{A_{pi}} \right) \cdot \left(\frac{1}{a} \right) \cdot C_{pi} \right]$$, onde:

C_a = concentração da amostra;

A_a = área da amostra, obtida no cromatograma;

A_{pi} = área do *pi*, obtida no cromatograma;

a = coeficiente de correlação, obtido na curva de calibração;

C_{pi} = concentração de *pi*, quantidade exata adicionada na amostra/reação.

A Figura 124 mostra um cromatograma típico onde estão identificados todos os componentes quantificados na epoxidação de limoneno com seu respectivo tempo de retenção: butoxi-butano (1,44 min), limoneno (3,76 min), *cis*-epóxido interno de limoneno (7,06 min), -*trans*-epóxido interno de limoneno (7,12 min), *cis*-epóxido externo de limoneno (7,48 min), *trans*- epóxido externo de limoneno (7,51 min), -diepóxido de limoneno (8,87 min), -diepóxido de limoneno (8,92 min) e -diepóxido de limoneno (8,97 min).

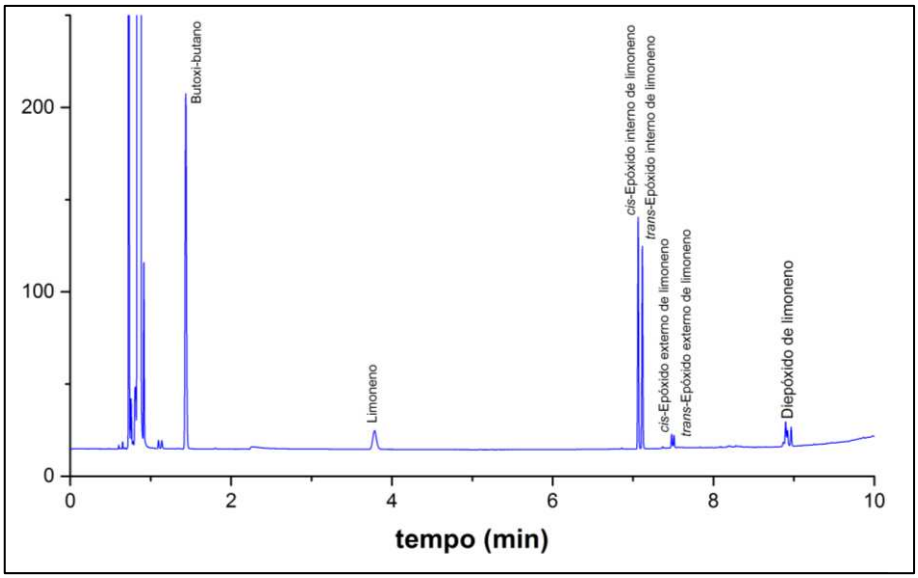


Figura 124: Cromatograma de exemplo de uma amostra com 1 h de reação.

2. Análise de Voláteis em Óleo de Laranja

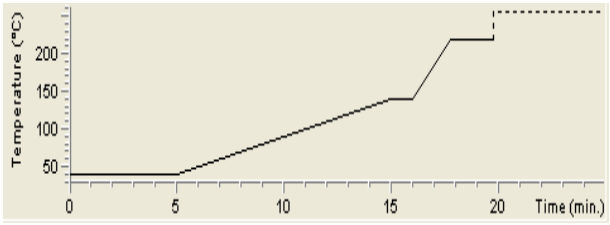
Em um frasco âmbar foram pesadas, três gotas da amostra, 100 µL de butoxi-butano, 6 µL *n*-hexanal e adicionado 5 mL de acetato de etila. As amostras foram analisadas por GC, utilizando-se um cromatógrafo Agilent–6850, equipado com uma coluna de 50%-cianopropilfenil-50%-dimetilpolisiloxano (BP-225 – SGE: 25 m x 320 µm x 0,25 µm), acopladas a detector de ionização de chamas. A quantificação de (R)-limoneno, *cis* e *trans* epóxido interno de (R)-limoneno, linalol, decanal e valenceno foram realizadas através de curvas de calibração com padronização interna, se butoxi-butano utilizado como padrão interno para o (R)-limoneno e hexanal para os demais compostos.

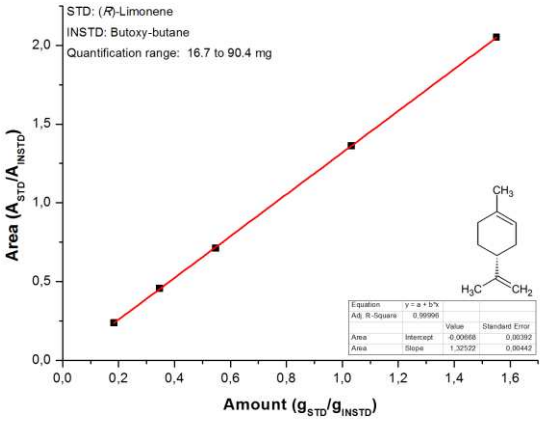
Condições do método:

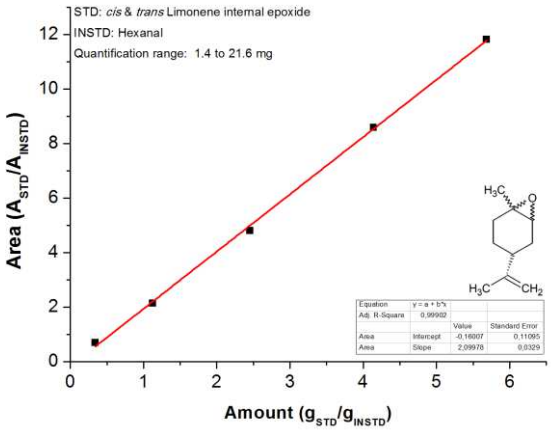
Injetor:	Detector:
Temperatura – 250 ºC	Temperatura – 300 ºC
Pressão – 4,01 psi	Fluxo de H_2 – 40 mL.min^{-1}
Split – 20:1	Fluxo de Ar sintético – 400 mL.min^{-1}
Gás de arraste: H_2	Fluxo de N_2 (*make up* + fluxo da coluna) ≈ 30 mL.min^{-1}

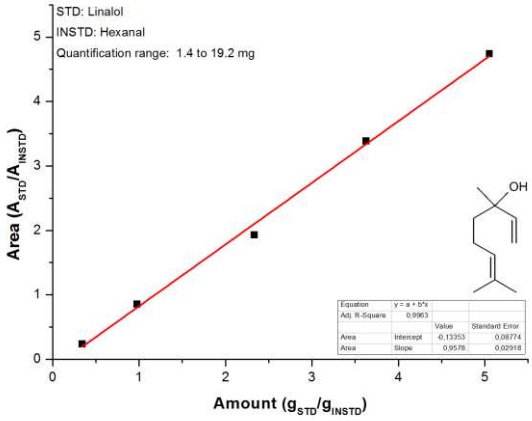
Fluxo: Programação de fluxo de gás de arraste (H_2)– 1,0 ml.min^{-1} por 16,0 min; 3,0 ml.min^{-1} à 10 ml.min^{-2}.

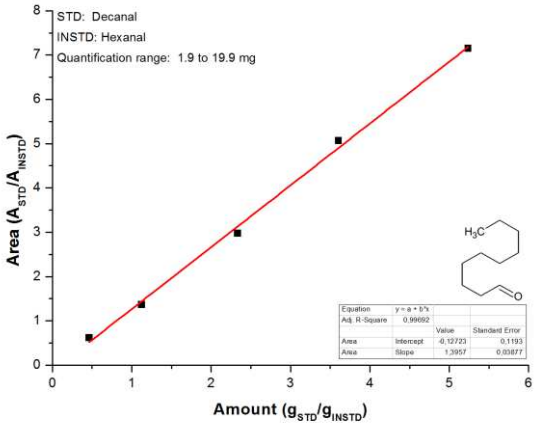
Forno: Programação de Temperatura – 40 ºC por 5 min; 140 ºC à 10 ºC.min^{-1}; 220 °C por 2 min; à 45 ºC.min^{-1}. *Post Run*: 255 ºC por 5 min.











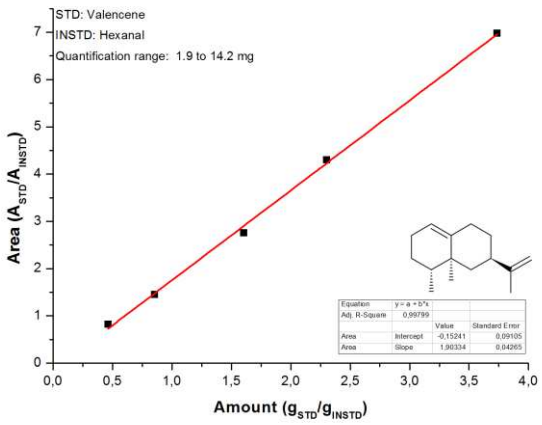


Figura 125: Rampa de aquecimento para análise dos voláteis em óleo de laranja (A); curva de calibração para: (R)-limoneno (B), Epóxidos interno de (R)-limoneno (C), Linalol (D), Decanal (E) e Valenceno (F).

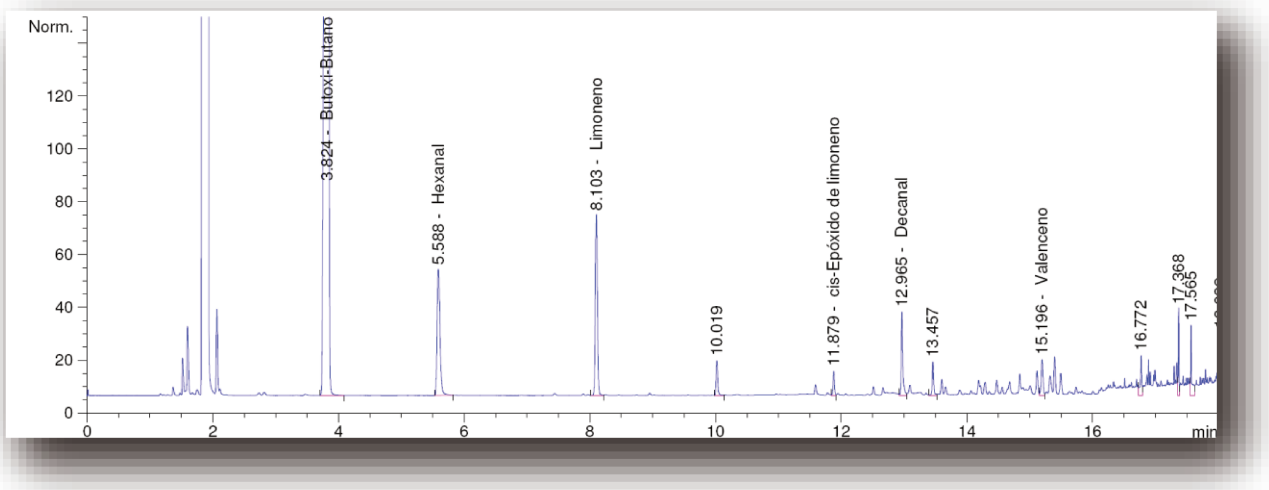


Figura 126: Cromatograma de exemplo; amostra de resíduo do ensaio 3 do planejamento a 2 mbar do item 2.2

14. ANEXO III – CINÉTICAS DE EPOXIDAÇÃO

Embora a maioria dos dados discutidos no decorrer desta tese envolva a comparação dos pontos reacionais finais, houve um acompanhamento detalhado das principais reações realizadas. Tanto para avaliar o perfil do sistema como para a determinação do W_0 que requer amostragens em intervalos curtos no início da reação.

A seguir são apresentadas as planilhas eletrônicas utilizadas para o acompanhamento reacional, onde consta a quantidade de todos os reagentes utilizados, em massa e volume, e suas respectivas concentrações. Também podem ser encontradas todas as áreas obtidas nos cromatogramas, e os valores em mmol do (R)-limoneno e dos produtos formados ao longo da reação. Bem como o total de produtos (calculados como no item 0), rendimento, conversão, balanço de massa, atividade catalítica, W_0 e seletividades. Vários gráficos também estão disponíveis para cada reação, podendo ter variações dependendo da necessidade de cada estudo.

A seguir se expressam as fórmulas utilizadas nos cálculos envolvidos em cada reação.

$$Rendimento = \left(\frac{Total\ de\ produtos}{Lim_i^{*}}\right) * 100^{\dagger} \qquad Balanço\ de\ massa = \left(\frac{Total\ de\ produtos}{Lim_i}\right) * 100^{\dagger}$$

$$Conversão = \left[\frac{(Lim_i - Lim_a)}{Lim_i}\right] * 100^{\ddagger} \qquad NT/Atividade\ catalítica = \frac{Total\ de\ Produtos}{Cat_u^{\S}}$$

---

* Lim_i é a quantidade inicial de (R)-limoneno em mmol.

† no tempo zero a quantidade inicial de (R)-limoneno refere-se à quantidade pesada no reator, e nos demais pontos reacionais a quantidade de (R)-limoneno *inicial* (lim_i) refere-se a quantidade de (R)-limoneno determinada no tempo zero, para minimizar a influência da variação analítica no balanço de massa reacional.

‡ Lim_a é a quantidade de (R)-limoneno determinada da amostra (ou seja, tempo reacional) em questão.

§ Cat_u representa a quantidade de catalisador utilizada na reação, *gramas* para Alumina.

| | | |

Reaction Number 231	Volumes (mL)
Limonene (g)= 0,0491	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0444	0,060
Alumina (g)= 0,1094	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2959	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,3810	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,34	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,8798	GC-FID
Realized in January 18, 2013	

Limonene(mmol)= 0,353	Limonene (mmol/L)= 0,066	Limonene (%)= 1,02
Butoxy-butane (mmol)= 0,338	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,063	Alumina (%)= 2,26
H_2O_2 (mmol)= 6,089	H_2O_2 (mmol/L)= 1,140	H_2O_2 -(%)= 6,12
H_2O (mmol)= 4,932	H_2O (mmol/L)= 0,924	Ethyl Acetate (%)= 90,60

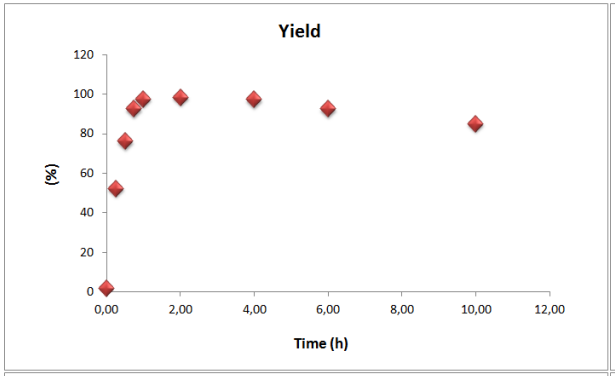
Recycle essays = Cycle 2

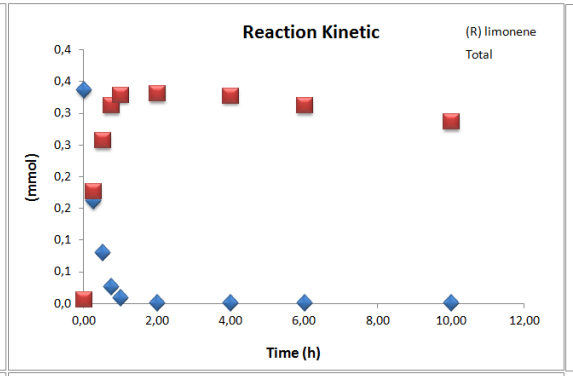
Areas

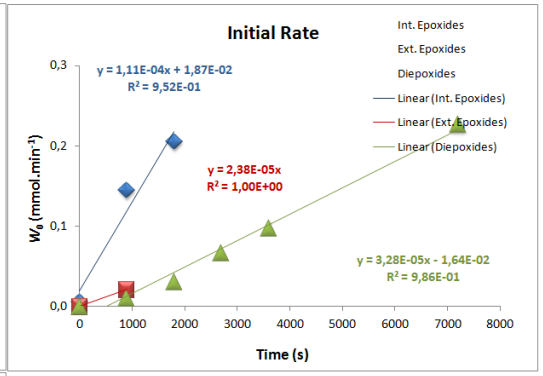
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	3,13E+02	2,13E+02	3,03E+00	1,79E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	2,02E+02	2,87E+02	8,77E+01	7,54E+01	1,33E+01	1,08E+01	3,73E+00	3,03E+00	0,00E+00	2,60E+00	0,00E+00
0,50	6,28E+01	1,81E+02	7,86E+01	6,76E+01	7,71E+00	7,04E+00	6,89E+00	5,42E+00	0,00E+00	5,31E+00	0,00E+00
0,75	3,32E+01	2,85E+02	1,38E+02	1,18E+02	8,01E+00	1,05E+01	2,25E+01	1,92E+01	0,00E+00	1,79E+01	0,00E+00
1,00	1,46E+01	3,87E+02	1,83E+02	1,56E+02	7,43E+00	5,95E+00	4,51E+01	4,04E+01	0,00E+00	3,26E+01	0,00E+00
2,00	6,15E-01	1,96E+02	4,32E+01	3,44E+01	1,74E+00	9,79E-01	5,31E+01	4,73E+01	0,00E+00	3,89E+01	0,00E+00
4,00	2,74E-01	2,58E+02	5,81E+00	3,72E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,79E+01	8,49E+01	0,00E+00	7,37E+01	0,00E+00
6,00	0,00E+00	4,26E+02	4,70E-01	3,15E-01	0,00E+00	0,00E+00	1,65E+02	1,29E+02	0,00E+00	1,21E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	3,84E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,42E+02	1,02E+02	0,00E+00	1,01E+02	0,00E+00

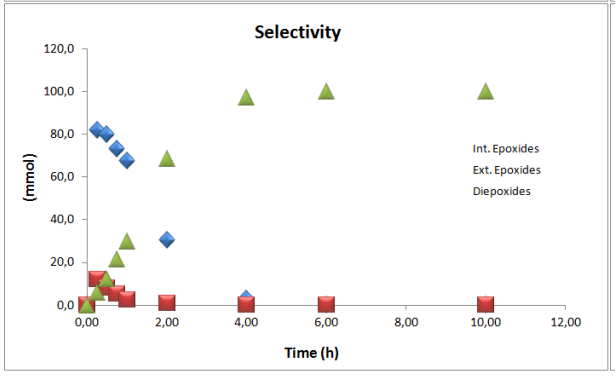
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,337	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,161	0,078	0,067	0,012	0,010	0,004	0,003	0,000	0,003	900
0,50	0,080	0,110	0,095	0,011	0,010	0,012	0,010	0,000	0,009	1800
0,75	0,027	0,123	0,106	0,007	0,009	0,025	0,022	0,000	0,020	2700
1,00	0,009	0,120	0,102	0,005	0,004	0,037	0,033	0,000	0,027	3600
2,00	0,001	0,056	0,045	0,002	0,001	0,087	0,077	0,000	0,064	7200
4,00	0,000	0,006	0,004	0,000	0,000	0,121	0,105	0,000	0,091	14400
6,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,124	0,097	0,000	0,091	21600
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,118	0,085	0,000	0,084	36000

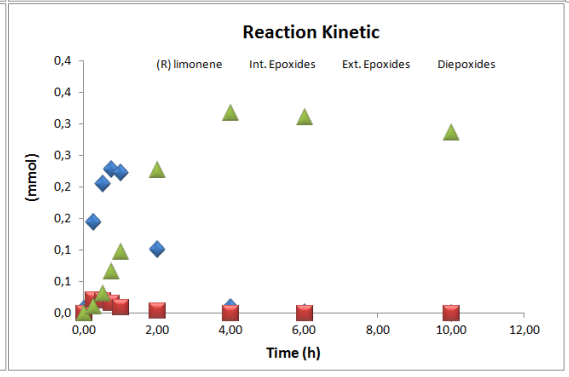
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides = 1,11E-04
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides = 2,38E-05
0,00	0,006	0,000	0,000	0,006	1,632	0,000	97,140	0,053	0,00	0,00	0,00	Diepoxides = 3,25E-05
0,25	0,144	0,021	0,010	0,176	52,364	52,042	100,322	1,707	81,95	12,14	5,91	
0,50	0,205	0,021	0,031	0,257	76,348	76,335	100,012	2,634	79,85	8,06	12,09	
0,75	0,228	0,017	0,067	0,312	92,650	92,054	100,596	3,463	73,23	5,31	21,46	
1,00	0,223	0,009	0,098	0,329	97,725	97,428	100,297	3,900	67,66	2,67	29,66	
2,00	0,101	0,004	0,227	0,331	98,389	99,786	98,603	5,104	30,36	1,07	68,57	
4,00	0,009	0,000	0,318	0,328	97,325	99,927	97,397	5,905	2,87	0,00	97,13	
6,00	0,000	0,000	0,312	0,312	92,754	100,000	92,754	5,705	0,15	0,00	99,85	
10,00	0,000	0,000	0,287	0,287	85,215	100,000	85,215	5,245	0,00	0,00	100,00	











	Volumes (mL)
Reaction Number 232	
Limonene (g)= 0,0496	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0442	0,060
Alumina (g)= 0,1025	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2892	0,220
Ethyl Acetate (g)= 0,9530	1,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
1,34	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
1,4385	GC-FID
Realized in January 18, 2013	

Limonene(mmol)= 0,356	Limonene (mmol/L)= 0,266	Limonene (%)= 3,56
Butoxy-butane (mmol)= 0,336	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,251	Alumina (%)= 7,35
H_2O_2 (mmol)= 5,952	H_2O_2 (mmol/L)= 4,441	H_2O_2 (%)= 20,74
H_2O (mmol)= 4,820	H_2O (mmol/L)= 3,597	Ethyl Acetate (%)= 68,35

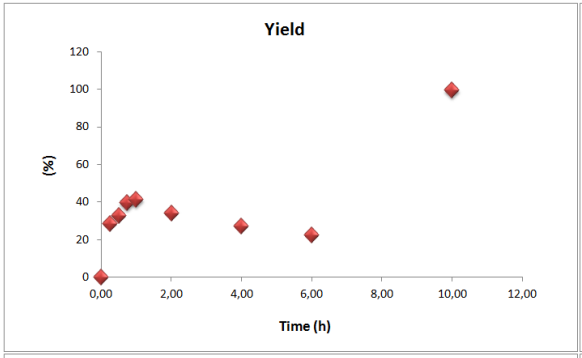
Solvent redution essays 03

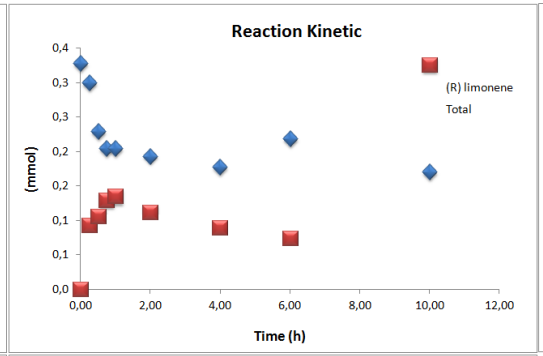
Areas

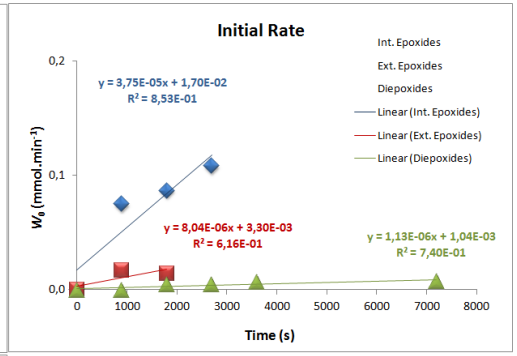
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	7,70E+02	5,39E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	3,18E+01	2,44E+01	3,71E+00	3,51E+00	8,12E-01	8,35E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,50	1,47E+03	1,47E+03	2,58E+02	2,48E+02	4,14E+01	4,28E+01	7,15E+00	9,96E+00	0,00E+00	5,85E+00	0,00E+00
0,75	1,43E+03	1,61E+03	3,41E+02	3,48E+02	5,22E+01	4,91E+01	9,63E+00	1,35E+01	0,00E+00	2,30E+00	0,00E+00
1,00	9,59E+01	1,08E+02	2,10E+01	2,53E+01	3,84E+00	4,29E+00	6,93E-01	1,13E+00	0,00E+00	4,52E-01	0,00E+00
2,00	1,97E+01	2,34E+01	1,98E+00	5,58E+00	1,00E+00	1,03E+00	2,39E-01	2,15E-01	0,00E+00	1,16E-01	0,00E+00
4,00	2,20E+01	2,85E+01	4,25E-01	6,65E+00	1,02E+00	1,18E+00	0,00E+00	4,52E-01	0,00E+00	1,29E-01	0,00E+00
6,00	9,87E+00	1,04E+01	0,00E+00	6,82E-01	0,00E+00	6,42E-01	3,56E-01	6,69E-01	0,00E+00	3,23E-01	0,00E+00
10,00	1,58E+00	2,12E+00	3,08E-01	3,81E-01	0,00E+00	1,01E+00	4,22E-01	2,85E-01	0,00E+00	1,13E-01	0,00E+00

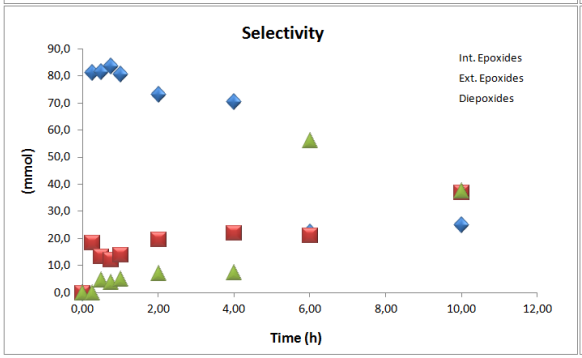
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,327	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,299	0,039	0,037	0,008	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	900
0,50	0,228	0,044	0,043	0,007	0,007	0,002	0,002	0,000	0,001	1800
0,75	0,203	0,054	0,055	0,008	0,008	0,002	0,003	0,000	0,000	2700
1,00	0,204	0,049	0,059	0,009	0,010	0,002	0,003	0,000	0,001	3600
2,00	0,193	0,021	0,060	0,011	0,011	0,003	0,003	0,000	0,002	7200
4,00	0,177	0,004	0,059	0,009	0,011	0,000	0,005	0,000	0,001	14400
6,00	0,217	0,000	0,017	0,000	0,016	0,011	0,020	0,000	0,010	21600
10,00	0,170	0,037	0,045	0,000	0,121	0,063	0,043	0,000	0,017	36000

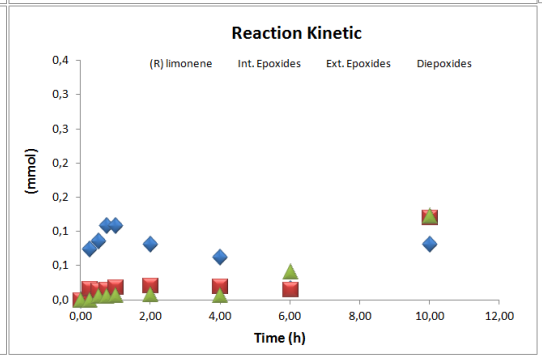
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides =
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides =
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	91,914	0,000	0,00	0,00	0,00	Diepoxides =
0,25	0,075	0,017	0,000	0,092	28,178	8,787	119,391	0,900	81,43	18,57	0,00	
0,50	0,087	0,014	0,005	0,106	32,478	30,279	102,200	1,086	81,72	13,62	4,66	
0,75	0,109	0,016	0,005	0,130	39,594	37,875	101,718	1,314	83,81	12,30	3,89	
1,00	0,109	0,019	0,007	0,135	41,170	37,737	103,433	1,380	80,81	14,19	5,00	
2,00	0,082	0,022	0,008	0,112	34,115	41,160	92,955	1,165	73,40	19,65	6,95	
4,00	0,063	0,020	0,007	0,089	27,222	45,978	81,244	0,933	70,65	22,05	7,30	
6,00	0,017	0,016	0,041	0,074	22,467	33,560	88,907	1,120	22,61	21,26	56,13	
10,00	0,082	0,121	0,123	0,326	99,502	48,035	151,467	4,375	25,21	37,13	37,67	











Reaction Number 234	Volumes (mL)
Limonene (g)= 0,0494	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0439	0,060
Alumina (g)= 0,1058	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2886	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,3706	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,34	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,8583	GC-FID
Realized in January 22, 2013	

Limonene(mmol)= 0,355	Limonene (mmol/L)= 0,066	Limoene (%)= 1,03
Butoxy-butane (mmol)= 0,334	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,062	Alumina (%)= 2,20
H_2O_2 (mmol)= 5,939	H_2O_2 (mmol/L)= 1,112	H_2O_2 -(%)= 5,99
H_2O (mmol)= 4,810	H_2O (mmol/L)= 0,901	Ethyl Acetate (%)= 90,78

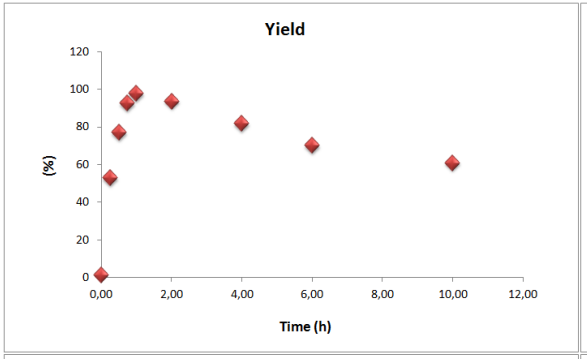
Recycle essays = Cycle 3

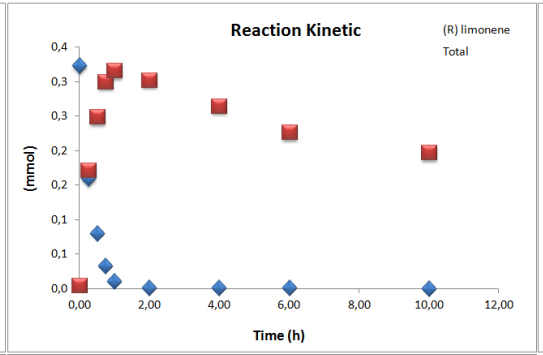
Areas

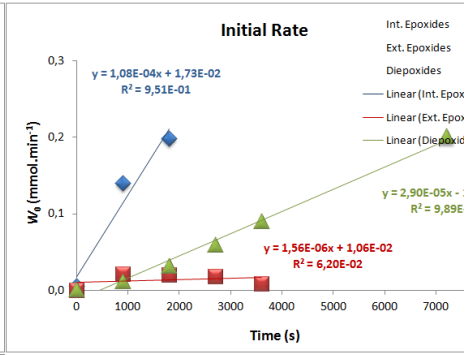
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR* - Diepoxide (4a)	*SRS* - Diepoxide (4b)	*RSR* - Diepoxide (4c)	*RSS* - Diepoxide (4d)	Limonenediol	t (min)
0,00	3,54E+02	2,49E+02	2,97E+00	1,65E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0
0,25	2,31E+02	3,30E+02	9,85E+01	8,46E+01	1,45E+01	1,32E+01	4,32E+00	3,85E+00	0,00E+00	3,35E+00	0,00E+00	15
0,50	1,41E+02	4,02E+02	1,70E+02	1,47E+02	1,66E+01	1,50E+01	1,46E+01	1,28E+01	0,00E+00	1,19E+01	0,00E+00	30
0,75	6,15E+01	4,27E+02	2,03E+02	1,76E+02	1,46E+01	1,51E+01	2,98E+01	2,77E+01	0,00E+00	2,21E+01	0,00E+00	45
1,00	1,06E+01	2,39E+02	1,11E+02	9,55E+01	4,23E+00	4,15E+00	2,57E+01	2,31E+01	0,00E+00	1,95E+01	0,00E+00	60
2,00	5,59E-01	3,75E+02	8,13E+01	6,68E+01	1,19E+00	1,62E+00	9,17E+01	8,02E+01	0,00E+00	6,68E+01	0,00E+00	120
4,00	4,89E-01	6,59E+02	1,31E+01	8,71E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,15E+02	1,68E+02	0,00E+00	1,50E+02	0,00E+00	240
6,00	3,06E-01	3,32E+02	5,38E-01	3,50E-01	0,00E+00	0,00E+00	1,03E+02	6,66E+01	0,00E+00	6,77E+01	0,00E+00	360
10,00	0,00E+00	5,10E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,50E+02	7,89E+01	0,00E+00	8,87E+01	0,00E+00	600

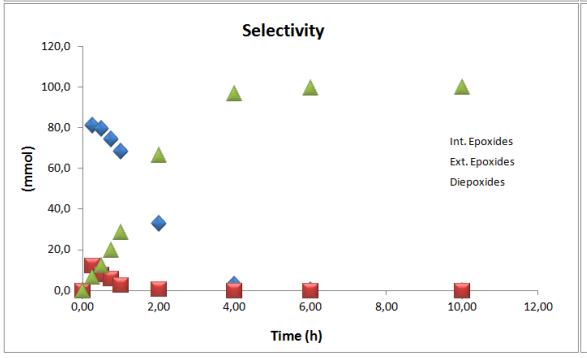
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time	W_0 (mmol.s^{-1})
Hours	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR* - Diepoxide (4a)	*SRS* - Diepoxide (4b)	*RSR* - Diepoxide (4c)	*RSS* - Diepoxide (4d)	s	Int. Epoxides =
	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		Ext. Epoxides =
0,00	0,323	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	Diepoxides =
0,25	0,159	0,075	0,064	0,011	0,010	0,004	0,004	0,000	0,003	900	
0,50	0,080	0,106	0,092	0,010	0,009	0,011	0,010	0,000	0,009	1800	
0,75	0,033	0,120	0,104	0,009	0,009	0,022	0,020	0,000	0,016	2700	
1,00	0,010	0,117	0,100	0,004	0,004	0,034	0,030	0,000	0,026	3600	
2,00	0,000	0,055	0,045	0,001	0,001	0,077	0,068	0,000	0,056	7200	
4,00	0,000	0,005	0,003	0,000	0,000	0,103	0,081	0,000	0,072	14400	
6,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,098	0,063	0,000	0,065	21600	
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,093	0,049	0,000	0,055	36000	

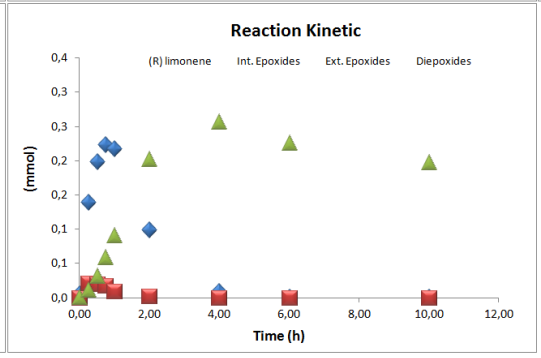
Time	Epoxides Total			Datas					Selectivity		
Hours	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides
	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)			
0,00	0,005	0,000	0,000	0,005	1,313	0,000	92,382	0,044	0,00	0,00	0,00
0,25	0,139	0,021	0,011	0,171	53,074	50,717	102,356	1,725	81,25	12,32	6,43
0,50	0,198	0,020	0,031	0,249	77,018	75,263	101,755	2,643	79,68	7,93	12,39
0,75	0,223	0,018	0,059	0,300	92,759	89,865	102,894	3,389	74,49	5,85	19,66
1,00	0,217	0,009	0,090	0,316	97,829	96,878	100,951	3,839	68,68	2,79	28,53
2,00	0,099	0,002	0,201	0,302	93,636	99,895	93,741	4,761	32,85	0,62	66,53
4,00	0,008	0,000	0,256	0,265	81,901	99,948	81,954	4,922	3,14	0,00	96,86
6,00	0,001	0,000	0,226	0,227	70,157	99,935	70,222	4,278	0,30	0,00	99,70
10,00	0,000	0,000	0,197	0,197	60,911	100,000	60,911	3,719	0,00	0,00	100,00











	Volumes (mL)
Reaction Number 237	
Limonene (g)= 0,0472	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0440	0,060
Alumina (g)= 0,0000	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2913	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,3360	5,00

Blank

Reaction stoped with MnO_2

Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,34	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,7185	GC-FID

Realized in January 23, 2013

Limonene(mmol)= 0,339 | Butoxy-butane (mmol)= 0,334 | H_2O_2 (mmol)= 5,995 | H_2O (mmol)= 4,855

Limonene (mmol/L)= 0,063 | Butoxy-butane (mmol/L)= 0,063 | H_2O_2 (mmol/L)= 1,123 | H_2O (mmol/L)= 0,909

Limonene (%)= 1,01 | Alumina (%)= 0,00 | H_2O_2 (%)= 6,23 | Ethyl Acetate (%)= 92,76

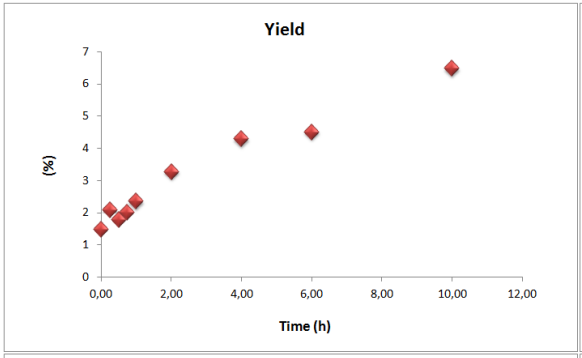
Blank Reaction

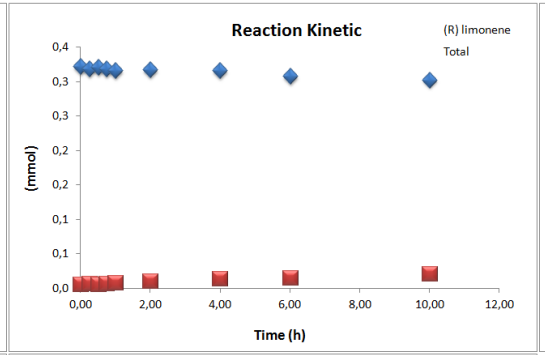
Areas

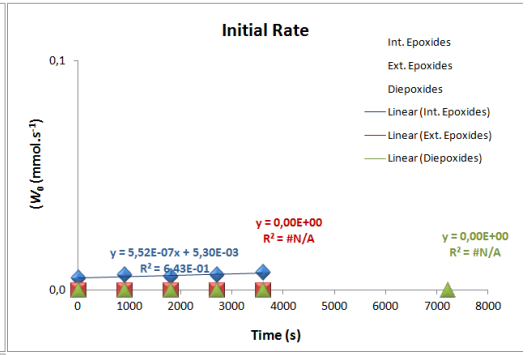
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	3,63E+02	2,58E+02	3,27E+00	1,83E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	4,07E+02	2,92E+02	4,82E+00	2,92E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,50	3,86E+02	2,75E+02	3,90E+00	2,37E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,75	3,26E+02	2,34E+02	3,65E+00	2,36E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
1,00	5,29E+02	3,81E+02	6,87E+00	4,59E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
2,00	4,43E+02	3,19E+02	5,62E+00	3,59E+00	2,48E+00	1,65E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
4,00	4,76E+02	3,43E+02	8,23E+00	5,62E+00	3,12E+00	1,80E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6,00	3,51E+02	2,60E+02	6,28E+00	3,97E+00	2,69E+00	2,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
10,00	1,10E+03	8,31E+02	3,15E+01	2,17E+01	9,58E+00	5,99E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

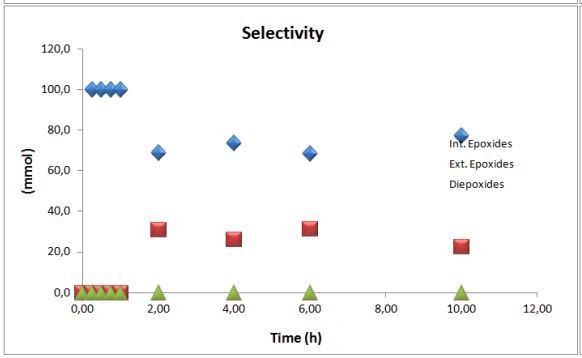
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,321	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,317	0,004	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	900
0,50	0,320	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1800
0,75	0,318	0,004	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2700
1,00	0,316	0,005	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3600
2,00	0,317	0,004	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	7200
4,00	0,316	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	14400
6,00	0,308	0,006	0,004	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	21600
10,00	0,302	0,010	0,007	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	36000

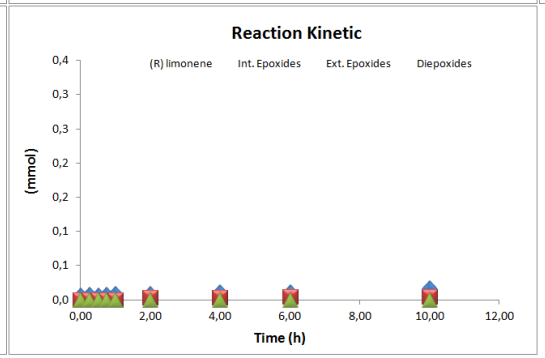
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides =
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides =
0,00	0,005	0,000	0,000	0,005	1,471	0,000	96,325	#DIV/0!	0,00	0,00	0,00	Diepoxides =
0,25	0,007	0,000	0,000	0,007	2,078	1,236	100,842	#DIV/0!	100,00	0,00	0,00	
0,50	0,006	0,000	0,000	0,006	1,786	0,502	101,284	#DIV/0!	100,00	0,00	0,00	
0,75	0,006	0,000	0,000	0,006	2,013	1,172	100,841	#DIV/0!	100,00	0,00	0,00	
1,00	0,008	0,000	0,000	0,008	2,356	1,746	100,611	#DIV/0!	100,00	0,00	0,00	
2,00	0,007	0,003	0,000	0,011	3,280	1,431	101,849	#DIV/0!	69,03	30,97	0,00	
4,00	0,010	0,004	0,000	0,014	4,289	1,750	102,539	#DIV/0!	73,77	26,23	0,00	
6,00	0,010	0,005	0,000	0,014	4,506	4,320	100,186	#DIV/0!	68,61	31,39	0,00	
10,00	0,016	0,005	0,000	0,021	6,488	6,037	100,451	#DIV/0!	77,36	22,64	0,00	











Reaction Number 239	Volumes (mL)
Limonene (g)= 0,0489	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0454	0,060
Alumina (g)= 0,0970	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2865	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,5749	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,34	50,0
Total weight (g)	Analyzed in
5,0527	GC-FID
Realized in January 23, 2013	

Limonene(mmol)= 0,351
Butoxy-butane (mmol)= 0,345
H_2O_2 (mmol)= 5,896
H_2O (mmol)= 4,775

Limonene (mmol/L)= 0,066
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,065
H_2O_2 (mmol/L)= 1,104
H_2O (mmol/L)= 0,894

Limonene (%)= 0,98
Alumina (%)= 1,94
H_2O_2 -(%)= 5,72
Ethyl Acetate (%)= 91,36

Limonene Activation Energy_ essay 04

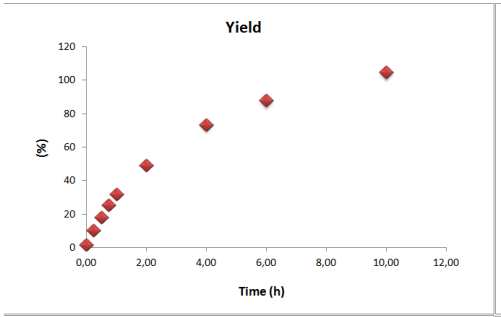
Areas

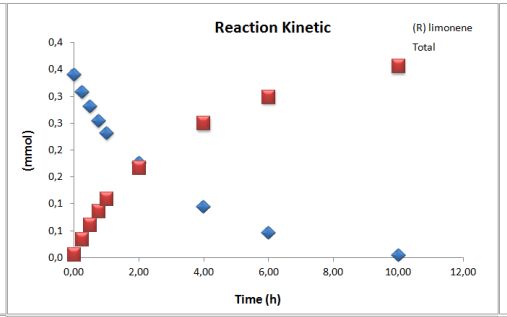
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR* - Diepoxide (4a)	*SRS* - Diepoxide (4b)	*RSR* - Diepoxide (4c)	*RSS* - Diepoxide (4d)	Limonenediol	t (min)
0,00	3,01E+02	2,08E+02	2,58E+00	1,42E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0
0,25	2,97E+02	2,26E+02	1,39E+01	1,11E+01	2,78E+00	2,05E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	15
0,50	2,77E+02	2,31E+02	2,53E+01	2,14E+01	4,31E+00	3,53E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	30
0,75	2,49E+02	2,29E+02	3,55E+01	3,04E+01	5,40E+00	4,77E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	45
1,00	4,82E+02	4,87E+02	9,27E+01	7,97E+01	1,21E+01	1,08E+01	2,01E+00	2,13E+00	0,00E+00	2,17E+00	0,00E+00	60
2,00	1,90E+02	2,53E+02	7,27E+01	6,31E+01	8,61E+00	7,95E+00	2,66E+00	2,95E+00	0,00E+00	2,12E+00	0,00E+00	120
4,00	1,12E+02	2,80E+02	1,18E+02	1,02E+02	1,00E+01	9,42E+00	8,06E+00	8,71E+00	0,00E+00	6,59E+00	0,00E+00	240
6,00	5,69E+01	2,85E+02	1,38E+02	1,20E+02	8,84E+00	7,93E+00	1,50E+01	1,65E+01	0,00E+00	1,13E+01	0,00E+00	360
10,00	9,88E+00	4,35E+02	2,09E+02	1,79E+02	1,01E+01	7,05E+00	5,18E+01	6,10E+01	0,00E+00	3,99E+01	0,00E+00	600

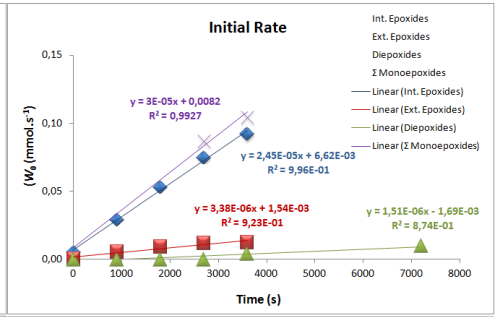
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time	W_0 (mmol.s^{-1})
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR* - Diepoxide (4a)	*SRS* - Diepoxide (4b)	*RSR* - Diepoxide (4c)	*RSS* - Diepoxide (4d)		Int. Epoxides = 2,54E-05
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s	Ext. Epoxides = 3,38E-06
0,00	0,341	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	Σ Monoepoxides = 3,00E-05
0,25	0,309	0,016	0,013	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	900	Diepoxides = 1,51E-06
0,50	0,282	0,028	0,024	0,005	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	1800	W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
0,75	0,255	0,040	0,034	0,006	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	2700	Int. Epoxides = 5,08E-06
1,00	0,233	0,050	0,043	0,006	0,006	0,001	0,001	0,000	0,001	3600	Ext. Epoxides = 6,76E-07
2,00	0,176	0,075	0,065	0,009	0,008	0,003	0,004	0,000	0,003	7200	Σ Monoepoxides = 6,00E-06
4,00	0,094	0,110	0,095	0,009	0,009	0,009	0,010	0,000	0,008	14400	Diepoxides = 3,02E-07
6,00	0,047	0,126	0,109	0,008	0,007	0,017	0,019	0,000	0,013	21600	
10,00	0,005	0,125	0,107	0,006	0,004	0,039	0,046	0,000	0,030	36000	

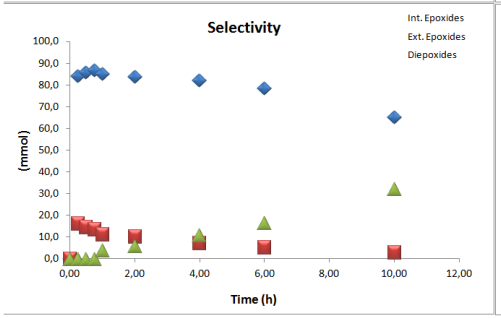
Temperatura (K)	*k*	k_{in}	k_{ex}
323,15	1,29E-06		

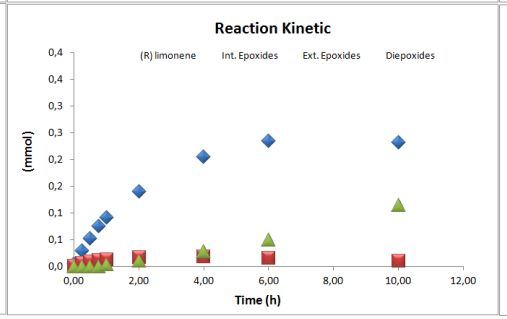
Time	Epoxides Total				Datas					Selectivity			Kinetics		
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Σ Monoepoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	1/(100-Conversion)		
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Σ Monoepoxides	Int. Epoxides	Ext. Epoxides
0,00	0,005	0,000	0,005	0,000	0,005	1,428	0,000	98,554	0,052	0,00	0,00	0,00	1,000E-02		
0,25	0,029	0,006	0,034	0,000	0,034	10,082	9,379	100,702	0,354	83,83	16,17	0,00	1,104E-02	9,25E-03	1,78E-03
0,50	0,053	0,009	0,061	0,000	0,061	17,991	17,311	100,680	0,632	85,63	14,37	0,00	1,209E-02	1,04E-02	1,74E-03
0,75	0,075	0,012	0,086	0,000	0,086	25,324	25,095	100,229	0,890	86,62	13,38	0,00	1,335E-02	1,16E-02	1,79E-03
1,00	0,092	0,012	0,104	0,004	0,109	31,834	31,785	100,049	1,163	84,85	11,25	3,90	1,466E-02	1,24E-02	1,65E-03
2,00	0,140	0,017	0,157	0,010	0,167	48,922	48,254	100,668	1,823	83,79	10,21	5,99	1,933E-02	1,62E-02	1,97E-03
4,00	0,205	0,018	0,223	0,027	0,250	73,299	72,350	100,949	2,858	81,84	7,24	10,92	3,617E-02	2,96E-02	2,62E-03
6,00	0,235	0,015	0,250	0,049	0,299	87,796	86,215	101,580	3,593	78,48	5,11	16,41	7,254E-02	5,69E-02	3,71E-03
10,00	0,232	0,010	0,242	0,115	0,357	104,604	98,436	106,168	4,859	65,01	2,87	32,13	6,394E-01	4,16E-01	1,83E-02

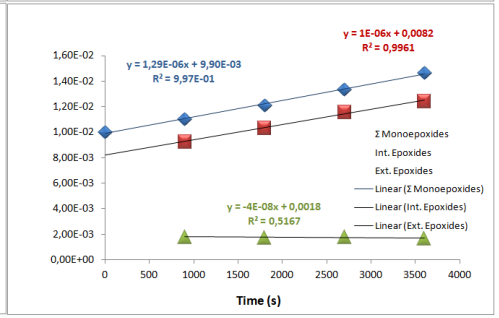












	Volumes (mL)
Reaction Number 240	
Limonene (g)= 0,0499	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0415	0,060
Alumina (g)= 0,1058	0,100
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2885	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,3160	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,44	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,8017	GC-FID
Realized in January 24, 2013	

Limonene(mmol)= 0,358
Butoxy-butane (mmol)= 0,315
H_2O_2 (mmol)= 5,937
H_2O (mmol)= 4,808

Limonene (mmol/L)= 0,066
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,058
H_2O_2 (mmol/L)= 1,091
H_2O (mmol/L)= 0,884

Limonene (%)= 1,05
Alumina (%)= 2,22
H_2O_2 (%)= 6,06
Ethyl Acetate (%)= 90,67

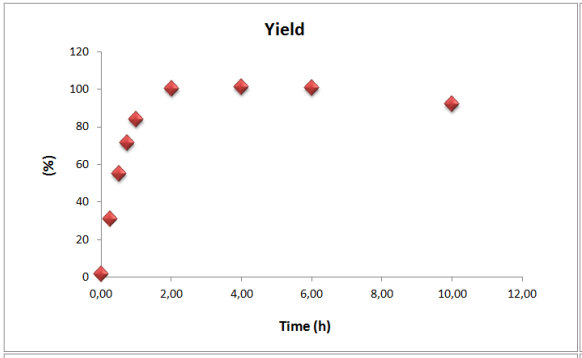
Recycle essays = Cycle 4

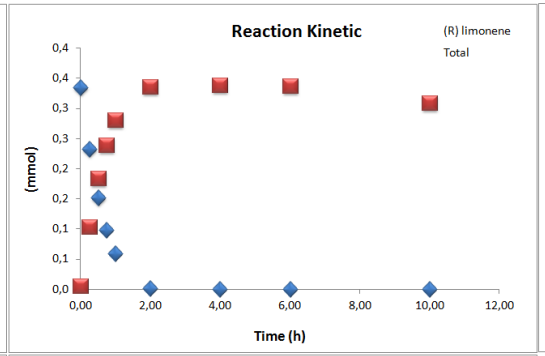
Areas

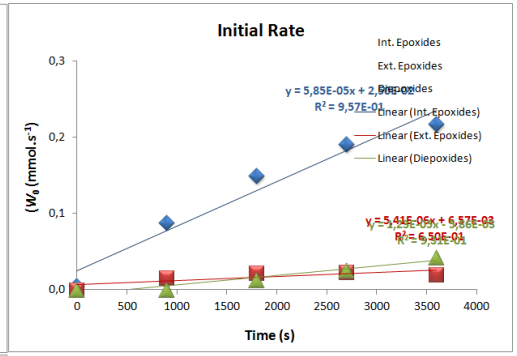
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	3,66E+02	2,35E+02	3,39E+00	2,03E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	4,80E+02	4,44E+02	8,90E+01	7,60E+01	1,50E+01	1,44E+01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,50	1,51E+02	2,13E+02	7,21E+01	6,20E+01	1,06E+01	9,09E+00	3,40E+00	3,13E+00	0,00E+00	2,80E+00	0,00E+00
0,75	1,11E+02	2,43E+02	1,05E+02	9,01E+01	1,20E+01	1,18E+01	7,75E+00	6,99E+00	0,00E+00	6,09E+00	0,00E+00
1,00	6,78E+01	2,47E+02	1,22E+02	1,05E+02	1,14E+01	1,00E+01	1,29E+01	1,20E+01	0,00E+00	1,01E+01	0,00E+00
2,00	3,31E+00	3,36E+02	1,48E+02	1,25E+02	3,55E+00	2,21E+00	5,69E+01	5,65E+01	0,00E+00	4,21E+01	0,00E+00
4,00	1,12E+00	8,50E+02	1,02E+02	7,61E+01	0,00E+00	0,00E+00	2,94E+02	3,07E+02	0,00E+00	2,22E+02	0,00E+00
6,00	0,00E+00	3,91E+02	1,08E+01	6,71E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,66E+02	1,46E+02	0,00E+00	1,15E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	4,11E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,63E+02	1,42E+02	0,00E+00	1,19E+02	0,00E+00

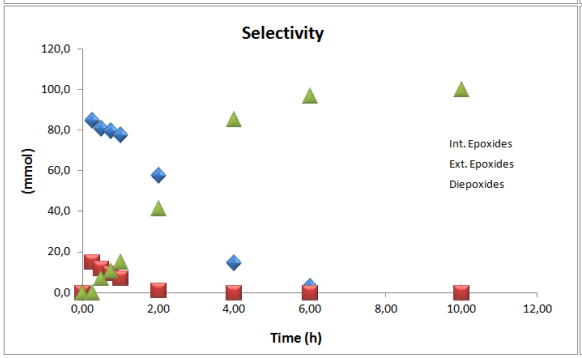
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,335	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,232	0,048	0,041	0,008	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	900
0,50	0,153	0,080	0,069	0,012	0,010	0,005	0,004	0,000	0,004	1800
0,75	0,098	0,103	0,088	0,012	0,012	0,010	0,009	0,000	0,007	2700
1,00	0,059	0,117	0,101	0,011	0,010	0,016	0,015	0,000	0,012	3600
2,00	0,002	0,105	0,088	0,003	0,002	0,051	0,050	0,000	0,037	7200
4,00	0,000	0,029	0,021	0,000	0,000	0,103	0,108	0,000	0,078	14400
6,00	0,000	0,007	0,004	0,000	0,000	0,127	0,112	0,000	0,088	21600
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,119	0,104	0,000	0,087	36000

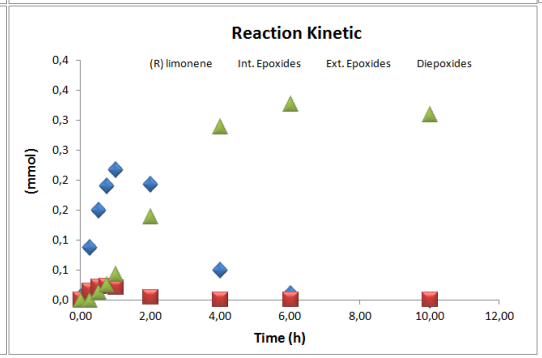
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides =
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides =
0,00	0,005	0,000	0,000	0,005	1,529	0,000	95,008	0,052	0,00	0,00	0,00	Diepoxides =
0,25	0,088	0,016	0,000	0,104	31,080	30,652	100,428	0,984	84,86	15,14	0,00	
0,50	0,150	0,022	0,013	0,185	55,097	54,431	100,666	1,868	81,04	11,88	7,09	
0,75	0,191	0,023	0,026	0,240	71,556	70,770	100,786	2,507	79,59	9,72	10,69	
1,00	0,218	0,021	0,042	0,281	83,784	82,393	101,391	3,053	77,58	7,33	15,09	
2,00	0,193	0,004	0,138	0,336	100,324	99,366	100,958	4,484	57,58	1,21	41,20	
4,00	0,050	0,000	0,289	0,339	101,205	99,915	101,289	5,937	14,70	0,00	85,30	
6,00	0,011	0,000	0,327	0,338	100,817	100,000	100,817	6,282	3,15	0,00	96,85	
10,00	0,000	0,000	0,309	0,309	92,281	100,000	92,281	5,842	0,00	0,00	100,00	











	Volumes (mL)
Reaction Number 242	
Limonene In Ep (g)= 0,0531	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0405	0,060
Alumina (g)= 0,1122	0,100
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2883	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,6112	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,44	90,0
Total weight (g)	Analyzed in
5,1053	GC-FID
Realized in January 24, 2013	

Limonene In Ep (mmol)= 0,345	Limonene In Ep (mmol/L)= 0,063	Limonene (%)= 1,05
Butoxy-butane (mmol)= 0,308	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,057	Alumina (%)= 2,22
H_2O_2 (mmol)= 5,933	H_2O_2 (mmol/L)= 1,091	H_2O_2 -(%)= 5,69
H_2O (mmol)= 4,805	H_2O (mmol/L)= 0,883	Ethyl Acetate (%)= 91,04

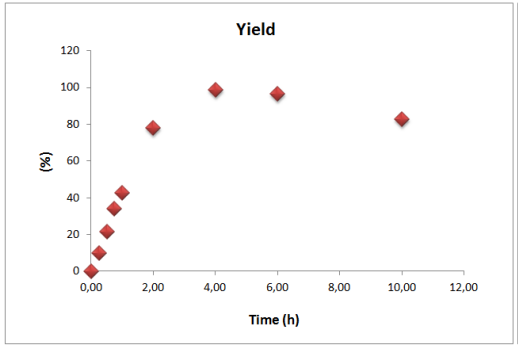
Limonene In Ep Activation Energy_ essay 01

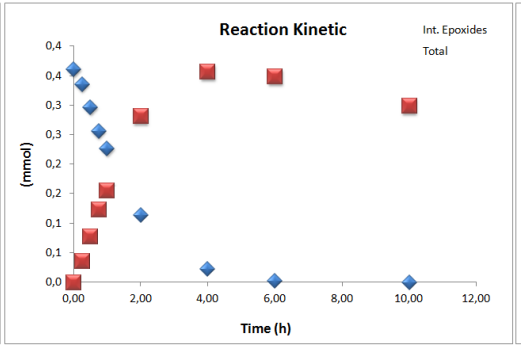
Areas

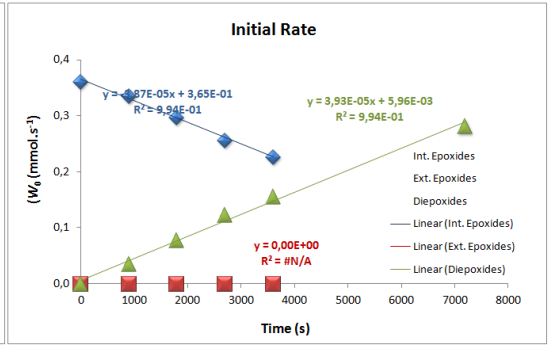
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*-Diepoxide (4a)	*SRS*-Diepoxide (4b)	*RSR*-Diepoxide (4c)	*RSS*-Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	0,00E+00	1,64E+02	1,16E+02	1,39E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	0,00E+00	1,95E+02	1,29E+02	1,54E+02	0,00E+00	0,00E+00	7,46E+00	1,05E+01	0,00E+00	5,91E+00	0,00E+00
0,50	0,00E+00	2,44E+02	1,44E+02	1,69E+02	0,00E+00	0,00E+00	2,01E+01	2,93E+01	0,00E+00	1,51E+01	0,00E+00
0,75	0,00E+00	3,39E+02	1,74E+02	2,02E+02	0,00E+00	0,00E+00	4,35E+01	6,63E+01	0,00E+00	3,29E+01	0,00E+00
1,00	0,00E+00	3,08E+02	1,40E+02	1,61E+02	0,00E+00	0,00E+00	4,93E+01	7,68E+01	0,00E+00	3,75E+01	0,00E+00
2,00	0,00E+00	6,69E+02	1,59E+02	1,70E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,93E+02	3,06E+02	0,00E+00	1,47E+02	0,00E+00
4,00	0,00E+00	3,84E+02	1,88E+01	1,87E+01	0,00E+00	0,00E+00	1,49E+02	2,10E+02	0,00E+00	1,11E+02	0,00E+00
6,00	0,00E+00	3,24E+02	1,97E+00	1,61E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,29E+02	1,65E+02	0,00E+00	9,36E+01	0,00E+00
10,00	0,00E+00	3,26E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,24E+02	1,27E+02	0,00E+00	8,25E+01	0,00E+00

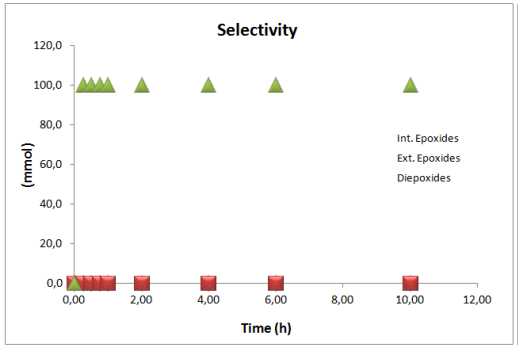
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time	W_0 (mmol.s^{-1})
Hours	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*-Diepoxide (4a)	*SRS*-Diepoxide (4b)	*RSR*-Diepoxide (4c)	*RSS*-Diepoxide (4d)	s	Int. Epoxides = -3,87E-05
	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		Ext. Epoxides = -
0,00	0,000	0,164	0,197	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	Σ Monoepoxides = -
0,25	0,000	0,153	0,183	0,000	0,000	0,011	0,016	0,000	0,009	900	Diepoxides = 3,93E-05
0,50	0,000	0,137	0,160	0,000	0,000	0,024	0,035	0,000	0,018	1800	W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
0,75	0,000	0,119	0,138	0,000	0,000	0,037	0,057	0,000	0,028	2700	Int. Epoxides = -7,74E-06
1,00	0,000	0,105	0,121	0,000	0,000	0,047	0,073	0,000	0,036	3600	Ext. Epoxides =
2,00	0,000	0,055	0,059	0,000	0,000	0,084	0,133	0,000	0,064	7200	Σ Monoepoxides =
4,00	0,000	0,011	0,011	0,000	0,000	0,113	0,160	0,000	0,084	14400	Diepoxides = 7,86E-06
6,00	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,116	0,149	0,000	0,084	21600	Temperatura (K) / fr
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,111	0,114	0,000	0,074	36000	363,15 / 1,68E-06

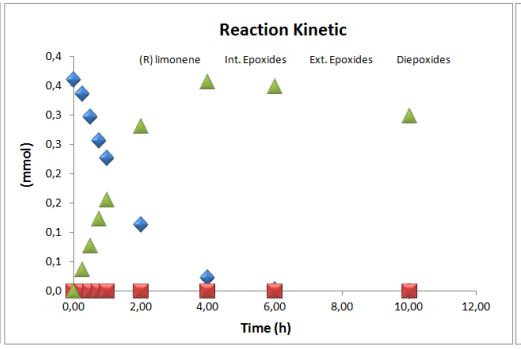
Time	Epoxides Total			Datas					Selectivity			Kinetics
	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				(%)
0,00	0,361	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	104,64	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000E-02
0,25	0,336	0,000	0,036	0,036	9,89	6,93	102,96	0,64	0,00	0,00	100,00	1,074E-02
0,50	0,297	0,000	0,077	0,077	21,36	17,80	103,56	1,38	0,00	0,00	100,00	1,217E-02
0,75	0,257	0,000	0,123	0,123	33,95	28,88	105,07	2,19	0,00	0,00	100,00	1,406E-02
1,00	0,227	0,000	0,155	0,155	42,86	37,20	105,66	2,76	0,00	0,00	100,00	1,592E-02
2,00	0,114	0,000	0,282	0,282	77,91	68,42	109,49	5,02	0,00	0,00	100,00	3,166E-02
4,00	0,023	0,000	0,357	0,357	98,78	93,73	105,05	6,36	0,00	0,00	100,00	1,595E-01
6,00	0,003	0,000	0,349	0,349	96,55	99,29	97,26	6,22	0,00	0,00	100,00	1,409E+00
10,00	0,000	0,000	0,299	0,299	82,74	100,00	82,74	5,33	0,00	0,00	100,00	#DIV/0!

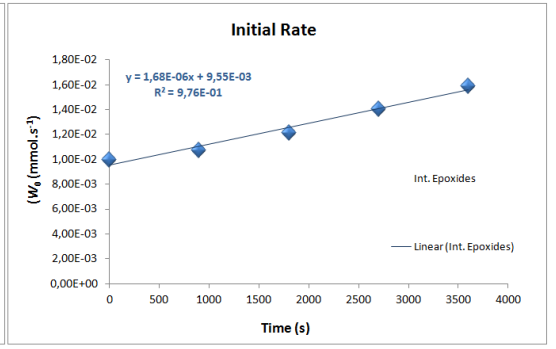












Reaction Number 243	Volumes (mL)
Limonene In Ep (g)= 0,0531	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0366	0,060
Alumina (g)= 0,0974	0,100
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2871	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,0232	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,44	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,4974	GC-FID
Realized in January 25, 2013	

Limonene In Ep (mmol)= 0,345
Butoxy-butane (mmol)= 0,278
H_2O_2 (mmol)= 5,908
H_2O (mmol)= 4,785

Limonene In Ep (mmol/L)= 0,063
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,051
H_2O_2 (mmol/L)= 1,086
H_2O (mmol/L)= 0,880

Limonene (%)= 1,19
Alumina (%)= 2,18
H_2O_2 (%)= 6,44
Ethyl Acetate (%)= 90,19

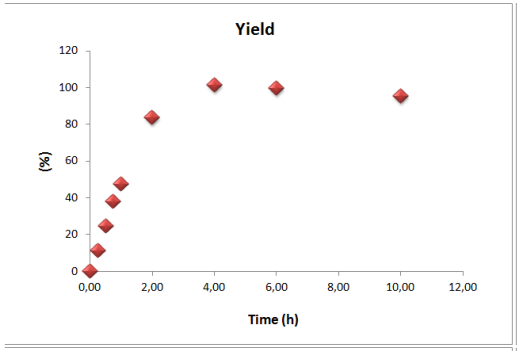
Limonene In Ep Activation Energy_ essay 02

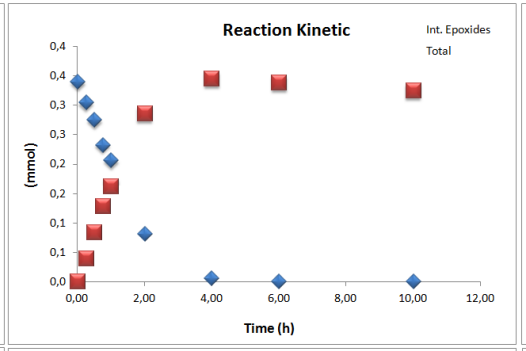
Areas

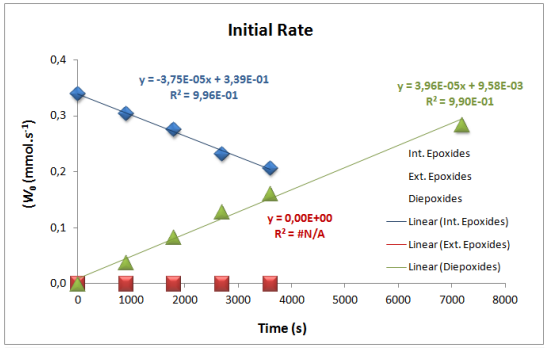
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	0,00E+00	2,74E+02	2,03E+02	2,41E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	0,00E+00	2,41E+02	1,61E+02	1,89E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,11E+01	1,62E+01	0,00E+00	8,46E+00	0,00E+00
0,50	0,00E+00	3,35E+02	2,04E+02	2,35E+02	0,00E+00	0,00E+00	3,17E+01	4,95E+01	0,00E+00	2,50E+01	0,00E+00
0,75	0,00E+00	2,84E+02	1,47E+02	1,68E+02	0,00E+00	0,00E+00	4,14E+01	6,51E+01	0,00E+00	3,25E+01	0,00E+00
1,00	0,00E+00	5,52E+02	2,56E+02	2,88E+02	0,00E+00	0,00E+00	9,93E+01	1,64E+02	0,00E+00	7,67E+01	0,00E+00
2,00	0,00E+00	3,86E+02	7,38E+01	7,54E+01	0,00E+00	0,00E+00	1,25E+02	1,96E+02	0,00E+00	9,60E+01	0,00E+00
4,00	0,00E+00	5,11E+02	7,37E+00	6,02E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,13E+02	2,94E+02	0,00E+00	1,61E+02	0,00E+00
6,00	0,00E+00	4,86E+02	1,27E+00	1,06E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,06E+02	2,66E+02	0,00E+00	1,52E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	1,24E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,38E+02	6,25E+02	0,00E+00	3,71E+02	0,00E+00

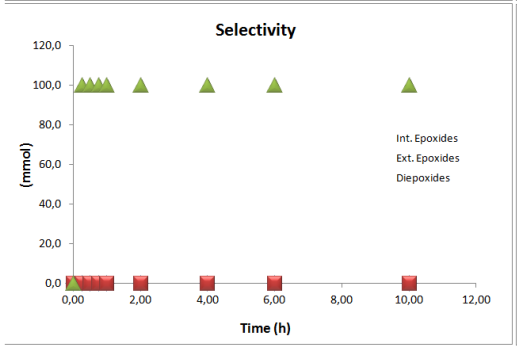
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time	W_0 (mmol.s^{-1})
Hours	(R) limonene	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	s	Int. Epoxides = -3,75E-05
	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		Ext. Epoxides = -
0,00	0,000	0,155	0,184	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	Σ Monoepoxides = -
0,25	0,000	0,140	0,164	0,000	0,000	0,012	0,018	0,000	0,009	900	Diepoxides = 3,96E-05
0,50	0,000	0,128	0,147	0,000	0,000	0,025	0,039	0,000	0,020	1800	W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
0,75	0,000	0,109	0,124	0,000	0,000	0,038	0,060	0,000	0,030	2700	Int. Epoxides = -7,50E-06
1,00	0,000	0,097	0,109	0,000	0,000	0,047	0,078	0,000	0,037	3600	Ext. Epoxides =
2,00	0,000	0,040	0,041	0,000	0,000	0,086	0,134	0,000	0,065	7200	Σ Monoepoxides =
4,00	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000	0,110	0,152	0,000	0,083	14400	Diepoxides = 7,92E-06
6,00	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,112	0,144	0,000	0,082	21600	Temperatura (K) / fr
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,114	0,132	0,000	0,079	36000	353,15 / 1,82E-06

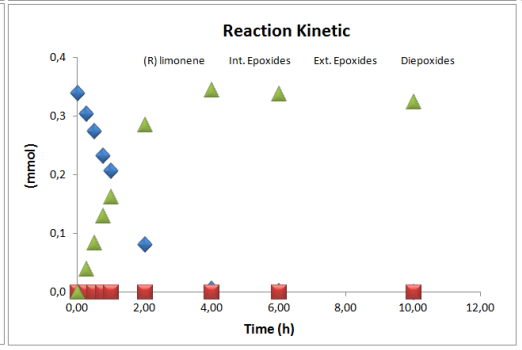
Time	Epoxides Total			Datas				Selectivity			Kinetics
Hours	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	1/(100-Conversion)
	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				(%)
0,00	0,339	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	98,25	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000E-02
0,25	0,305	0,000	0,039	0,039	11,53	10,25	101,28	0,80	0,00	0,00	100,00	1,114E-02
0,50	0,275	0,000	0,084	0,084	24,63	18,99	105,65	1,72	0,00	0,00	100,00	1,234E-02
0,75	0,232	0,000	0,129	0,129	37,97	31,51	106,45	2,64	0,00	0,00	100,00	1,460E-02
1,00	0,206	0,000	0,162	0,162	47,83	39,17	108,66	3,33	0,00	0,00	100,00	1,644E-02
2,00	0,081	0,000	0,285	0,285	83,96	76,14	107,83	5,85	0,00	0,00	100,00	4,191E-02
4,00	0,005	0,000	0,345	0,345	101,58	98,38	103,20	7,08	0,00	0,00	100,00	6,178E-01
6,00	0,001	0,000	0,338	0,338	99,67	99,70	99,97	6,94	0,00	0,00	100,00	3,365E+00
10,00	0,000	0,000	0,325	0,325	95,71	100,00	95,71	6,67	0,00	0,00	100,00	-7,037E+13

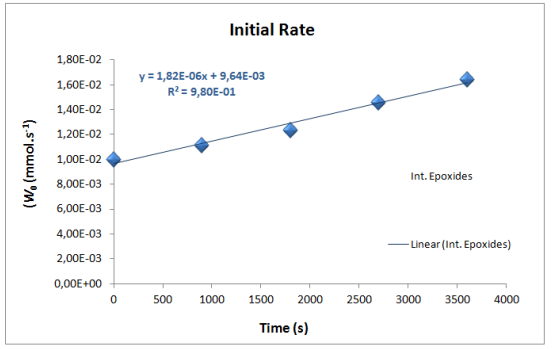












	Volumes (mL)
Reaction Number 244	
Limonene In Ep (g)= 0,0546	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0440	0,060
Alumina (g)= 0,1020	0,100
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2870	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,0936	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,44	70,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,5812	GC-FID
Realized in January 25, 2013	

Limonene In Ep (mmol)= 0,355
Butoxy-butane (mmol)= 0,334
H_2O_2 (mmol)= 5,906
H_2O (mmol)= 4,783

Limonene In Ep (mmol/L)= 0,065
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,061
H_2O_2 (mmol/L)= 1,086
H_2O (mmol/L)= 0,879

Limonene (%)= 1,20
Alumina (%)= 2,25
H_2O_2 (%)= 6,33
Ethyl Acetate (%)= 90,22

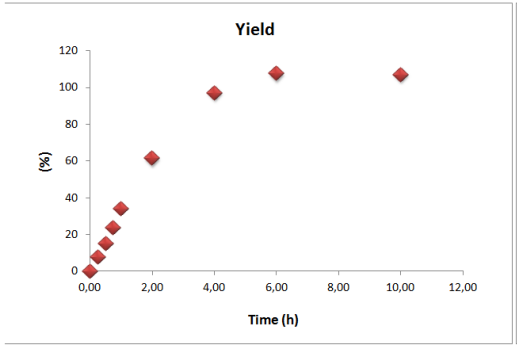
Limonene In Ep Activation Energy_ essay 03

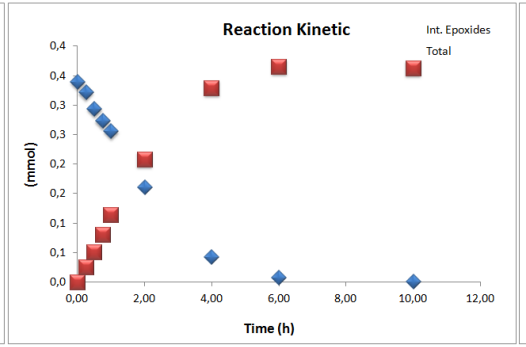
Areas

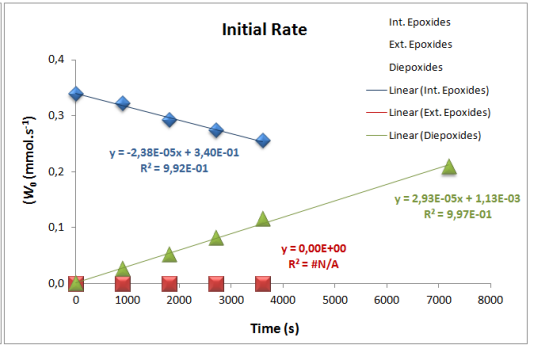
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	0,00E+00	6,91E+02	4,26E+02	5,04E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	0,00E+00	5,39E+02	3,17E+02	3,72E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,32E+01	2,01E+01	0,00E+00	1,04E+01	0,00E+00
0,50	0,00E+00	4,91E+02	2,64E+02	3,07E+02	0,00E+00	0,00E+00	2,39E+01	3,70E+01	0,00E+00	1,85E+01	0,00E+00
0,75	0,00E+00	3,57E+02	1,80E+02	2,07E+02	0,00E+00	0,00E+00	2,75E+01	4,29E+01	0,00E+00	2,11E+01	0,00E+00
1,00	0,00E+00	3,27E+02	1,55E+02	1,77E+02	0,00E+00	0,00E+00	3,51E+01	5,58E+01	0,00E+00	2,77E+01	0,00E+00
2,00	0,00E+00	3,59E+02	1,09E+02	1,18E+02	0,00E+00	0,00E+00	6,99E+01	1,12E+02	0,00E+00	5,39E+01	0,00E+00
4,00	0,00E+00	4,31E+02	3,72E+01	3,60E+01	0,00E+00	0,00E+00	1,35E+02	2,09E+02	0,00E+00	1,04E+02	0,00E+00
6,00	0,00E+00	6,58E+02	9,86E+00	7,60E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,31E+02	3,51E+02	0,00E+00	1,78E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	7,76E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,78E+02	4,00E+02	0,00E+00	2,11E+02	0,00E+00

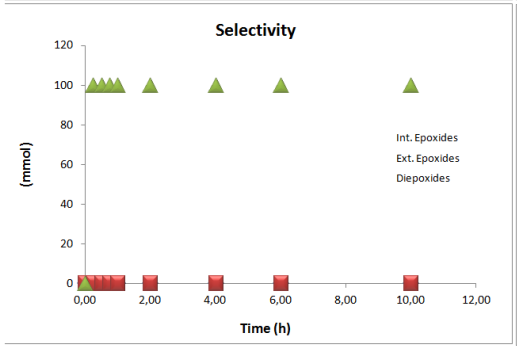
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides					W_0 (mmol.s^{-1})
Time	(R) limonene	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Time	Int. Epoxides = -2,38E-05
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s	Ext. Epoxides = -
0,00	0,000	0,155	0,184	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	Σ Monoepoxides = -
0,25	0,000	0,148	0,174	0,000	0,000	0,008	0,012	0,000	0,006	900	Diepoxides = 2,93E-05
0,50	0,000	0,136	0,158	0,000	0,000	0,015	0,024	0,000	0,012	1800	W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
0,75	0,000	0,127	0,146	0,000	0,000	0,024	0,038	0,000	0,019	2700	Int. Epoxides = -4,76E-06
1,00	0,000	0,120	0,136	0,000	0,000	0,034	0,054	0,000	0,027	3600	Ext. Epoxides =
2,00	0,000	0,077	0,083	0,000	0,000	0,062	0,099	0,000	0,048	7200	Σ Monoepoxides =
4,00	0,000	0,022	0,021	0,000	0,000	0,099	0,154	0,000	0,077	14400	Diepoxides = 5,86E-06
6,00	0,000	0,004	0,003	0,000	0,000	0,111	0,169	0,000	0,086	21600	Temperatura (K) / fr
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113	0,163	0,000	0,086	36000	343,15 / 9,28E-07

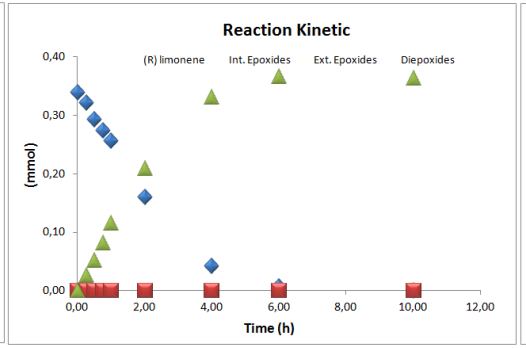
	Epoxides Total			Datas				Selectivity			Kinetics
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				(%)
0,00	0,339	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	95,55	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000E-02
0,25	0,322	0,000	0,026	0,026	7,57	5,06	102,51	0,50	0,00	0,00	100,00	1,053E-02
0,50	0,293	0,000	0,051	0,051	15,09	13,61	101,48	1,00	0,00	0,00	100,00	1,158E-02
0,75	0,274	0,000	0,081	0,081	23,94	19,31	104,63	1,59	0,00	0,00	100,00	1,239E-02
1,00	0,256	0,000	0,115	0,115	33,90	24,51	109,40	2,26	0,00	0,00	100,00	1,325E-02
2,00	0,160	0,000	0,209	0,209	61,50	52,88	108,62	4,09	0,00	0,00	100,00	2,122E-02
4,00	0,043	0,000	0,330	0,330	97,26	87,37	109,89	6,47	0,00	0,00	100,00	7,920E-02
6,00	0,007	0,000	0,366	0,366	107,84	98,03	109,81	7,17	0,00	0,00	100,00	5,072E-01
10,00	0,000	0,000	0,363	0,363	107,00	100,00	107,00	7,12	0,00	0,00	100,00	7,037E+13

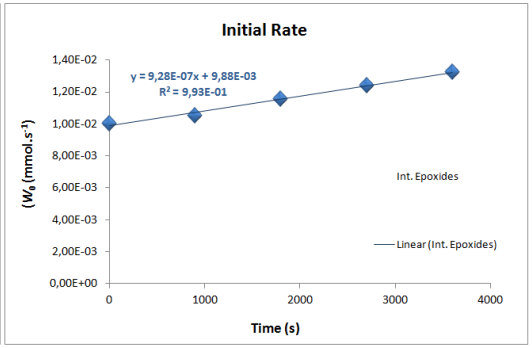












Reaction Number 245	Volumes (mL)	Alumina	Limonene In Ep (mmol)= 0,348	Limonene In Ep (mmol/L)= 0,065	Limonene (%)= 1,07
Limonene In Ep (g)= 0,0535	0,060	Reaction stoped with MnO_2	Butoxy-butane (mmol)= 0,328	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,061	Alumina (%)= 2,03
Butoxy-butane (g)= 0,0432	0,060	Total Volume (mL) 5,34 / Temperature (°C) 60,0	H_2O_2 (mmol)= 5,952	H_2O_2 (mmol/L)= 1,115	H_2O_2 (%)= 5,81
Alumina (g)= 0,1008	0,000		H_2O (mmol)= 4,820	H_2O (mmol/L)= 0,903	Ethyl Acetate (%)= 91,09
H_2O (g)= 0,0000	0,000	Total weight (g) 5,0202 / Analyzed in GC-FID			
H_2O_2 (g)= 0,2892	0,220				
Ethyl Acetate (g)= 4,5335	5,00	Realized in January 25, 2013			

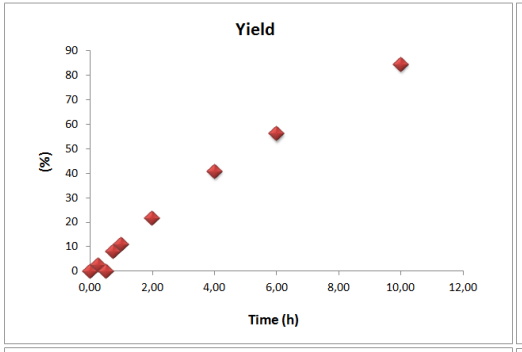
Limonene In Ep Activation Energy_ essay 04

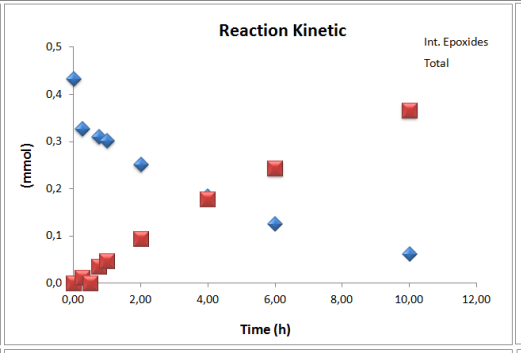
Areas

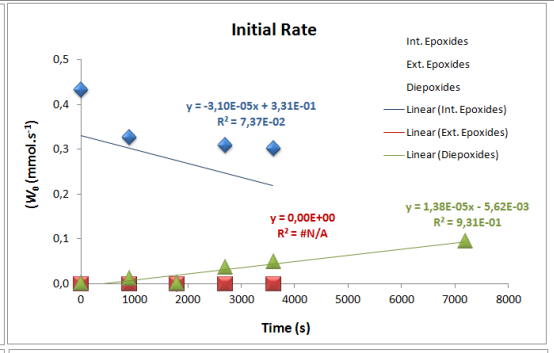
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	0,00E+00	2,21E+02	2,21E+02	1,67E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	0,00E+00	2,34E+02	1,42E+02	1,68E+02	0,00E+00	0,00E+00	2,98E+00	3,27E+00	0,00E+00	2,82E+00	0,00E+00
0,50	0,00E+00				0,00E+00	0,00E+00			0,00E+00		0,00E+00
0,75	0,00E+00	3,19E+02	1,85E+02	2,15E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,17E+01	1,51E+01	0,00E+00	9,40E+00	0,00E+00
1,00	0,00E+00	5,38E+02	3,04E+02	3,54E+02	0,00E+00	0,00E+00	2,64E+01	3,63E+01	0,00E+00	1,98E+01	0,00E+00
2,00	0,00E+00	5,02E+02	2,39E+02	2,74E+02	0,00E+00	0,00E+00	4,79E+01	6,86E+01	0,00E+00	3,60E+01	0,00E+00
4,00	0,00E+00	3,07E+02	1,09E+02	1,20E+02	0,00E+00	0,00E+00	5,49E+01	7,89E+01	0,00E+00	4,13E+01	0,00E+00
6,00	0,00E+00	7,36E+02	1,83E+02	1,94E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,73E+02	2,73E+02	0,00E+00	1,32E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	7,05E+02	8,89E+01	8,80E+01	0,00E+00	0,00E+00	3,35E+02	3,35E+02	0,00E+00	1,62E+02	0,00E+00

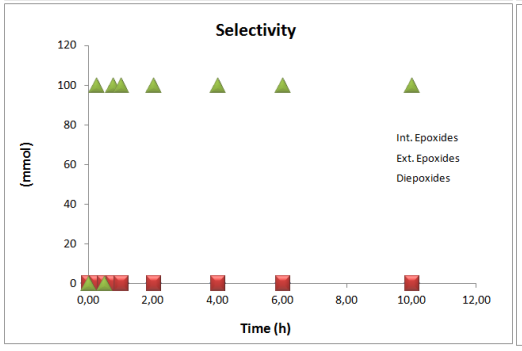
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time	W_0 (mmol.s^{-1})
Hours	(R) limonene	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	s	Int. Epoxides = -3,10E-05
	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		Ext. Epoxides = -
0,00	0,000	0,247	0,186	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	Σ Monoepoxides = -
0,25	0,000	0,150	0,177	0,000	0,000	0,004	0,004	0,000	0,004	900	Diepoxides = 1,34E-05
0,50	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	1800	W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
0,75	0,000	0,143	0,167	0,000	0,000	0,011	0,015	0,000	0,009	2700	Int. Epoxides = -6,20E-06
1,00	0,000	0,140	0,163	0,000	0,000	0,015	0,021	0,000	0,011	3600	Ext. Epoxides =
2,00	0,000	0,118	0,135	0,000	0,000	0,030	0,042	0,000	0,022	7200	Σ Monoepoxides =
4,00	0,000	0,088	0,097	0,000	0,000	0,056	0,080	0,000	0,042	14400	Diepoxides = 2,68E-06
6,00	0,000	0,061	0,065	0,000	0,000	0,073	0,115	0,000	0,056	21600	Temperatura (K) / k
10,00	0,000	0,031	0,031	0,000	0,000	0,148	0,148	0,000	0,071	36000	333,15 / 1,04E-06

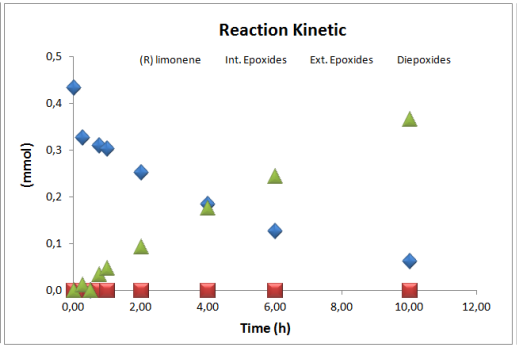
Time	Epoxides Total			Datas					Selectivity			Kinetics
	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				(%)
0,00	0,434	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	124,70	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000E-02
0,25	0,327	0,000	0,012	0,012	2,77	24,58	78,19	0,24	0,00	0,00	100,00	1,326E-02
0,50	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
0,75	0,310	0,000	0,035	0,035	8,13	28,43	79,70	0,70	0,00	0,00	100,00	1,397E-02
1,00	0,303	0,000	0,048	0,048	11,00	30,23	80,77	0,95	0,00	0,00	100,00	1,433E-02
2,00	0,253	0,000	0,094	0,094	21,78	41,76	80,02	1,87	0,00	0,00	100,00	1,717E-02
4,00	0,185	0,000	0,177	0,177	40,90	57,39	83,51	3,52	0,00	0,00	100,00	2,347E-02
6,00	0,127	0,000	0,244	0,244	56,26	70,84	85,42	4,84	0,00	0,00	100,00	3,429E-02
10,00	0,052	0,000	0,366	0,366	84,47	85,69	98,78	7,27	0,00	0,00	100,00	6,989E-02

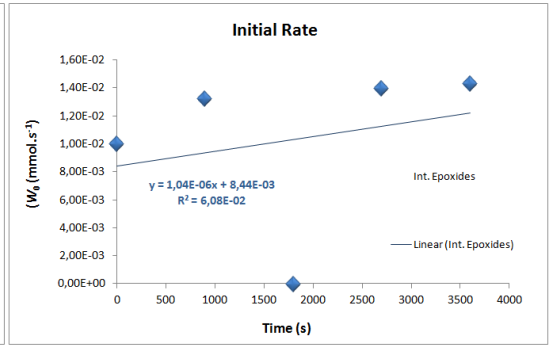












Reaction Number 246	Volumes (mL)
Limonene (g)= 0,0444	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0476	0,060
Alumina (g)= 0,1054	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2860	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,3516	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,34	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,8350	GC-FID
Realized in January 29, 2013	

Limonene(mmol)= 0,319	Limonene (mmol/L)= 0,060	Limonene (%)= 0,93
Butoxy-butane (mmol)= 0,362	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,068	Alumina (%)= 2,20
H_2O_2 (mmol)= 5,886	H_2O_2 (mmol/L)= 1,102	H_2O_2 (%)= 5,97
H_2O (mmol)= 4,767	H_2O (mmol/L)= 0,893	Ethyl Acetate (%)= 90,90

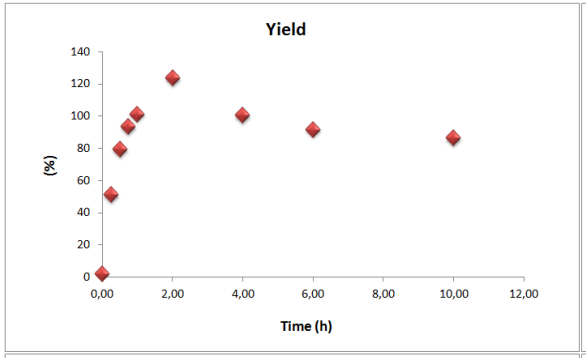
Recycle essays = Cycle 5

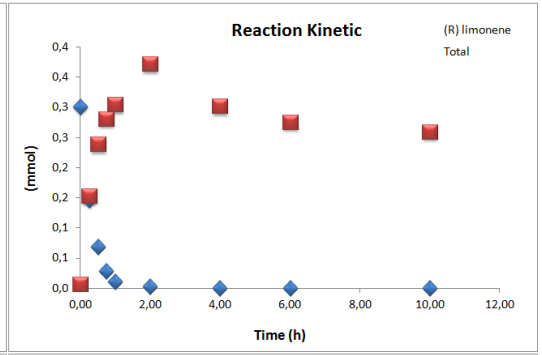
Areas

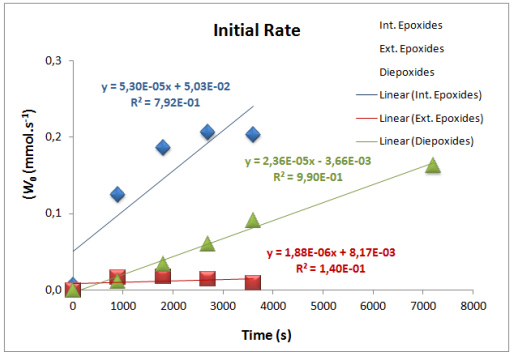
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	1,20E+03	9,85E+02	1,39E+01	7,52E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	3,25E+02	5,48E+02	1,36E+02	1,16E+02	1,71E+01	1,57E+01	6,19E+00	6,82E+00	0,00E+00	5,58E+00	0,00E+00
0,50	1,55E+02	5,59E+02	2,06E+02	1,77E+02	1,88E+01	1,74E+01	1,89E+01	2,14E+01	0,00E+00	1,56E+01	0,00E+00
0,75	3,72E+01	3,22E+02	1,32E+02	1,13E+02	8,41E+00	8,52E+00	1,96E+01	2,20E+01	0,00E+00	1,50E+01	0,00E+00
1,00	1,96E+01	4,78E+02	1,93E+02	1,64E+02	8,41E+00	8,18E+00	4,34E+01	5,07E+01	0,00E+00	3,33E+01	0,00E+00
2,00	5,35E+00	5,87E+02	2,40E+02	2,00E+02	4,87E+00	4,31E+00	9,43E+01	1,13E+02	0,00E+00	7,27E+01	0,00E+00
4,00	5,14E-01	4,00E+02	1,34E+01	8,98E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E+02	1,21E+02	0,00E+00	9,14E+01	0,00E+00
6,00	0,00E+00	4,89E+02	3,30E+00	1,86E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,50E+02	1,30E+02	0,00E+00	1,09E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	1,55E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,84E+02	3,73E+02	0,00E+00	3,21E+02	0,00E+00

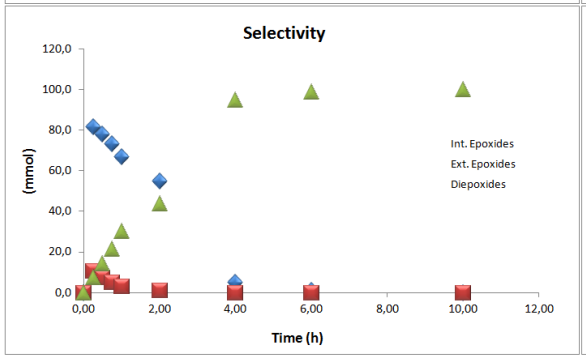
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,301	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,146	0,068	0,058	0,008	0,008	0,004	0,004	0,000	0,003	900
0,50	0,068	0,100	0,086	0,009	0,009	0,012	0,013	0,000	0,010	1800
0,75	0,028	0,111	0,095	0,007	0,007	0,021	0,023	0,000	0,016	2700
1,00	0,010	0,110	0,094	0,005	0,005	0,031	0,036	0,000	0,024	3600
2,00	0,002	0,111	0,093	0,002	0,002	0,055	0,066	0,000	0,042	7200
4,00	0,000	0,009	0,006	0,000	0,000	0,104	0,104	0,000	0,078	14400
6,00	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,105	0,091	0,000	0,076	21600
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,107	0,082	0,000	0,071	36000

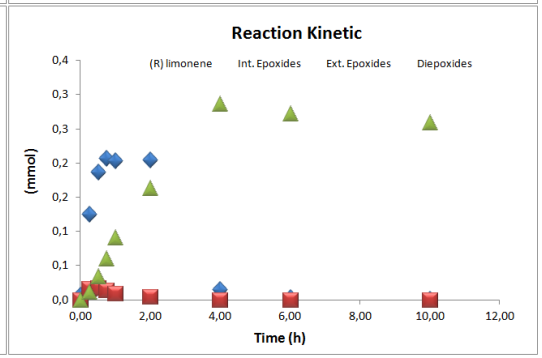
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides = 5,30E-05
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides = 2,36E-05
0,00	0,006	0,000	0,000	0,006	1,856	0,000	96,200	0,056	0,00	0,00	0,00	Diepoxides = 1,88E-06
0,25	0,125	0,016	0,012	0,153	50,989	51,301	99,688	1,565	81,78	10,64	7,59	
0,50	0,187	0,018	0,034	0,239	79,339	77,337	102,002	2,589	78,24	7,41	14,36	
0,75	0,207	0,014	0,060	0,281	93,474	90,545	102,929	3,238	73,51	5,09	21,39	
1,00	0,204	0,009	0,091	0,305	101,263	96,645	104,618	3,757	66,87	3,11	30,02	
2,00	0,204	0,004	0,163	0,372	123,663	99,253	124,410	5,078	54,94	1,15	43,92	
4,00	0,015	0,000	0,287	0,302	100,372	99,895	100,478	5,584	5,06	0,00	94,94	
6,00	0,003	0,000	0,273	0,276	91,660	100,000	91,660	5,204	1,04	0,00	98,96	
10,00	0,000	0,000	0,260	0,260	86,321	100,000	86,321	4,926	0,00	0,00	100,00	











	Volumes (mL)
Reaction Number 249	
Limonene (g)= 0,0483	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0452	0,060
Alumina (g)= 0,1112	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2893	0,220
Ethyl Acetate (g)= 2,1350	2,50

Alumina

Reaction stoped with MnO_2

Total Volume (mL)	Temperature (°C)
2,84	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
2,6290	GC-FID

Realized in January 30, 2013

Limonene(mmol)= 0,347
Butoxy-butane (mmol)= 0,344
H_2O_2 (mmol)= 5,954
H_2O (mmol)= 4,822

Limonene (mmol/L)= 0,122
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,121
H_2O_2 (mmol/L)= 2,096
H_2O (mmol/L)= 1,698

Limonene (%)= 1,87
Alumina (%)= 4,30
H_2O_2 (%)= 11,20
Ethyl Acetate (%)= 82,63

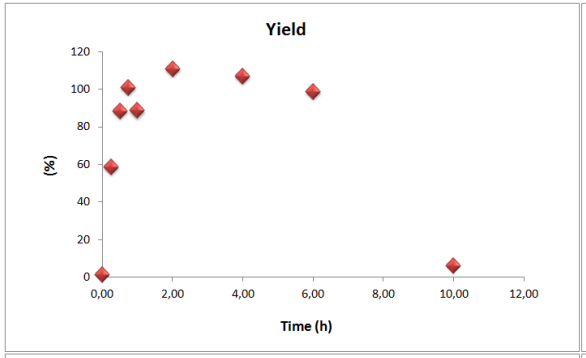
Solvent redution essays 02

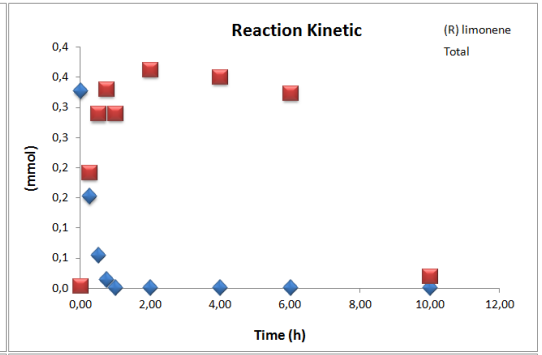
Areas

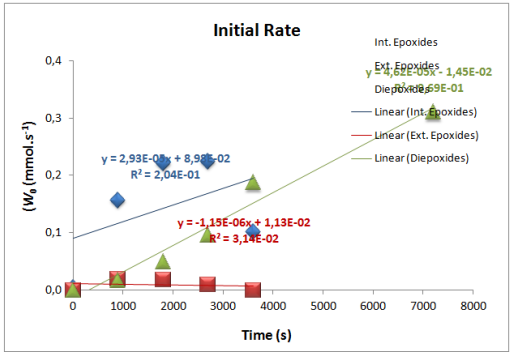
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	4,66E+02	3,33E+02	3,82E+00	2,42E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	9,57E+02	1,47E+03	4,81E+02	4,12E+02	5,98E+01	5,09E+01	2,39E+01	2,60E+01	0,00E+00	2,22E+01	0,00E+00
0,50	1,20E+02	5,17E+02	2,40E+02	2,05E+02	1,81E+01	1,68E+01	2,74E+01	2,93E+01	0,00E+00	2,20E+01	0,00E+00
0,75	2,61E+01	4,54E+02	2,14E+02	1,82E+02	8,40E+00	7,56E+00	4,70E+01	5,15E+01	0,00E+00	3,62E+01	0,00E+00
1,00	5,43E-01	3,65E+02	8,02E+01	6,42E+01	0,00E+00	0,00E+00	7,46E+01	7,97E+01	0,00E+00	5,62E+01	0,00E+00
2,00	1,43E+00	5,03E+02	5,83E+01	4,28E+01	0,00E+00	0,00E+00	1,68E+02	1,83E+02	0,00E+00	1,31E+02	0,00E+00
4,00	0,00E+00	2,48E+02	1,15E+00	9,21E-01	0,00E+00	0,00E+00	9,92E+01	9,17E+01	0,00E+00	7,49E+01	0,00E+00
6,00	0,00E+00	8,33E+02	3,03E+00	1,72E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,20E+02	2,72E+02	0,00E+00	2,35E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	8,12E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,05E+01	1,29E+01	0,00E+00	6,27E+00	0,00E+00

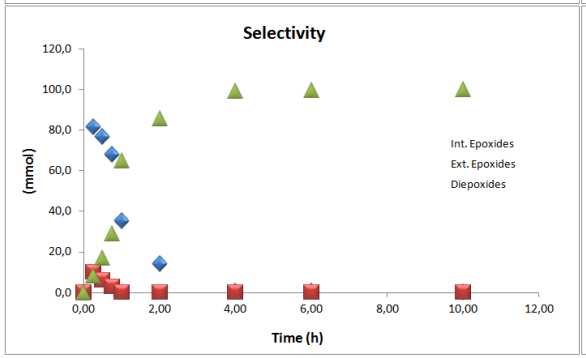
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,327	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,152	0,085	0,072	0,011	0,009	0,005	0,006	0,000	0,005	900
0,50	0,054	0,120	0,103	0,009	0,008	0,017	0,018	0,000	0,014	1800
0,75	0,013	0,122	0,104	0,005	0,004	0,034	0,037	0,000	0,026	2700
1,00	0,000	0,057	0,046	0,000	0,000	0,067	0,071	0,000	0,050	3600
2,00	0,001	0,030	0,022	0,000	0,000	0,108	0,118	0,000	0,085	7200
4,00	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,130	0,120	0,000	0,098	14400
6,00	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,125	0,106	0,000	0,092	21600
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,005	0,000	0,003	36000

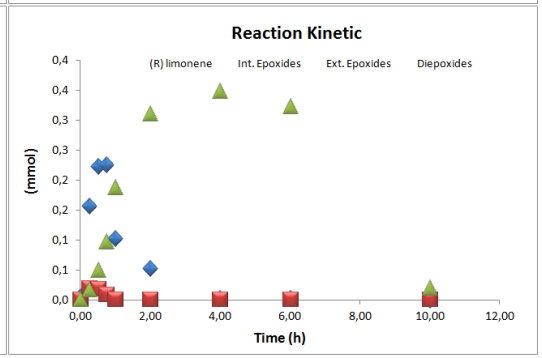
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides =
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides =
0,00	0,005	0,000	0,000	0,005	1,398	0,000	95,762	0,044	0,00	0,00	0,00	Diepoxides =
0,25	0,157	0,019	0,016	0,193	58,824	53,492	105,332	1,875	81,59	10,12	8,29	
0,50	0,223	0,017	0,050	0,290	88,581	83,428	105,152	3,052	76,87	6,03	17,10	
0,75	0,225	0,009	0,096	0,331	101,150	95,896	105,254	3,844	68,11	2,75	29,14	
1,00	0,103	0,000	0,188	0,290	88,750	99,894	88,857	4,302	35,30	0,00	64,70	
2,00	0,052	0,000	0,311	0,363	110,950	99,796	111,154	6,062	14,33	0,00	85,67	
4,00	0,002	0,000	0,348	0,351	107,107	100,000	107,107	6,285	0,62	0,00	99,38	
6,00	0,001	0,000	0,323	0,324	99,036	100,000	99,036	5,816	0,45	0,00	99,55	
10,00	0,000	0,000	0,020	0,020	6,085	100,000	6,085	0,358	0,00	0,00	100,00	











	Volumes (mL)
Reaction Number 250	
Limonene (g)= 0,0997	0,120
Butoxy-butane (g)= 0,0747	0,100
Alumina (g)= 0,2033	0,200
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,5755	0,440
Ethyl Acetate (g)= 1,8177	2,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
2,86	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
2,7709	GC-FID
Realized in January 30, 2013	

Limonene(mmol)= 0,716
Butoxy-butane (mmol)= 0,568
H_2O_2 (mmol)= 11,843
H_2O (mmol)= 9,592

Limonene (mmol/L)= 0,250
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,199
H_2O_2 (mmol/L)= 4,141
H_2O (mmol/L)= 3,354

Limonene (%)= 3,70
Alumina (%)= 7,54
H_2O_2 (%)= 21,34
Ethyl Acetate (%)= 67,42

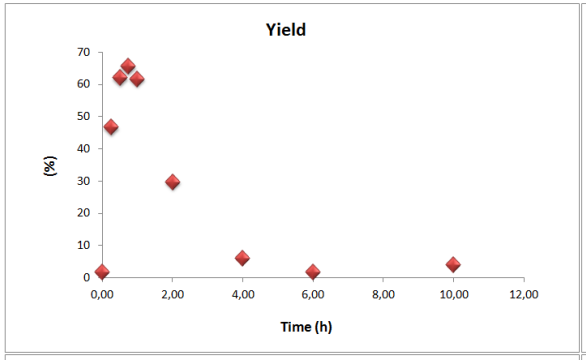
Solvent redution essays 03

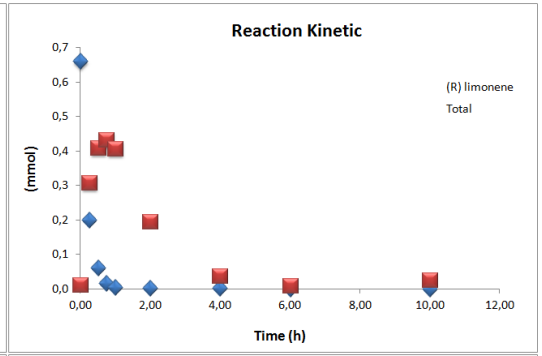
Areas

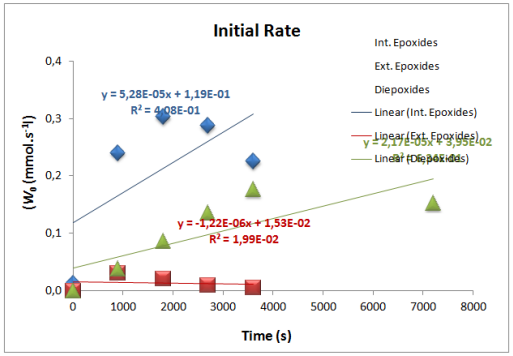
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR* - Diepoxide (4a)	*SRS* - Diepoxide (4b)	*RSR* - Diepoxide (4c)	*RSS* - Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	1,13E+03	6,60E+02	5,69E+00	1,22E+01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	1,90E+02	3,71E+02	1,09E+02	9,96E+01	1,33E+01	1,31E+01	7,28E+00	8,76E+00	0,00E+00	9,86E+00	0,00E+00
0,50	9,45E+01	6,15E+02	2,22E+02	2,14E+02	1,52E+01	1,43E+01	2,96E+01	3,91E+01	0,00E+00	2,94E+01	0,00E+00
0,75	3,13E+01	7,57E+02	2,45E+02	2,65E+02	8,95E+00	7,98E+00	5,71E+01	8,41E+01	0,00E+00	4,92E+01	0,00E+00
1,00	7,12E+00	7,21E+02	1,69E+02	2,11E+02	4,54E+00	3,79E+00	6,87E+01	1,11E+02	0,00E+00	5,69E+01	0,00E+00
2,00	6,80E+00	1,19E+03	3,44E+01	8,73E+01	0,00E+00	0,00E+00	6,98E+01	2,26E+02	0,00E+00	4,35E+01	0,00E+00
4,00	2,03E+00	5,43E+02	2,01E+00	2,66E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,70E+00	3,09E+01	0,00E+00	2,99E+00	0,00E+00
6,00	0,00E+00	1,01E+03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,44E+00	1,35E+01	0,00E+00	4,31E+00	0,00E+00
10,00	0,00E+00	9,40E+02	7,72E+00	6,92E+00	9,74E+00	0,00E+00	6,16E+00	1,33E+01	0,00E+00	7,89E+00	0,00E+00

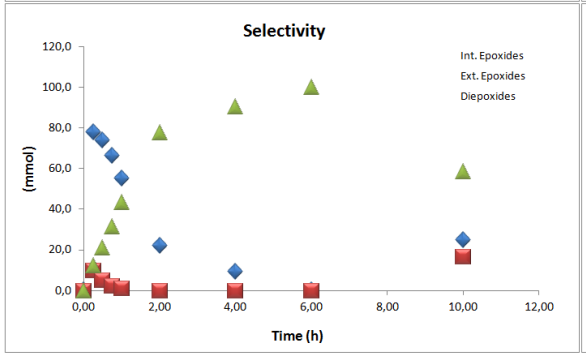
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR* - Diepoxide (4a)	*SRS* - Diepoxide (4b)	*RSR* - Diepoxide (4c)	*RSS* - Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,660	0,004	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,198	0,126	0,115	0,015	0,015	0,011	0,013	0,000	0,014	900
0,50	0,059	0,155	0,149	0,011	0,010	0,026	0,034	0,000	0,026	1800
0,75	0,016	0,139	0,150	0,005	0,005	0,041	0,060	0,000	0,035	2700
1,00	0,004	0,100	0,125	0,003	0,002	0,051	0,083	0,000	0,042	3600
2,00	0,002	0,012	0,031	0,000	0,000	0,031	0,102	0,000	0,020	7200
4,00	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000	0,002	0,031	0,000	0,003	14400
6,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007	0,000	0,002	21600
10,00	0,000	0,004	0,003	0,004	0,000	0,004	0,008	0,000	0,005	36000

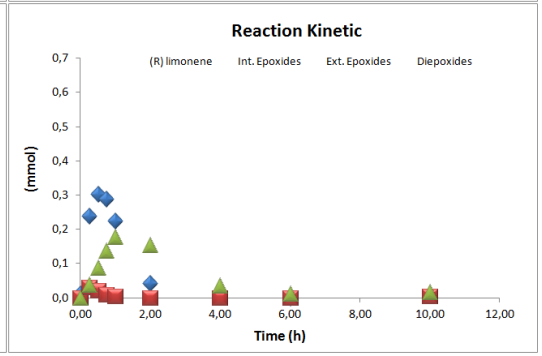
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides =
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides =
0,00	0,012	0,000	0,000	0,012	1,617	0,000	93,824	0,057	0,00	0,00	0,00	Diepoxides =
0,25	0,241	0,030	0,038	0,309	46,741	69,947	76,794	1,702	77,96	9,87	12,18	
0,50	0,304	0,021	0,086	0,410	62,113	90,996	71,117	2,439	74,05	5,02	20,93	
0,75	0,288	0,010	0,135	0,433	65,649	97,578	68,071	2,797	66,56	2,21	31,23	
1,00	0,225	0,005	0,177	0,407	61,664	99,421	62,243	2,871	55,36	1,21	43,42	
2,00	0,044	0,000	0,153	0,196	29,767	99,666	30,101	1,718	22,19	0,00	77,81	
4,00	0,004	0,000	0,035	0,039	5,897	99,781	6,116	0,365	9,44	0,00	90,56	
6,00	0,000	0,000	0,011	0,011	1,631	100,000	1,631	0,106	0,00	0,00	100,00	
10,00	0,007	0,004	0,016	0,027	4,049	100,000	4,049	0,208	24,94	16,60	58,46	











	Volumes (mL)
Reaction Number 253	
Limonene (g)= 0,0485	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0451	0,060
Alumina (g)= 0,1016	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,2861	0,220
Ethyl Acetate (g)= 3,1612	3,50

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
3,84	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
3,6425	GC-FID
Realized in January 31, 2013	

Limonene(mmol)= 0,348	Limonene (mmol/L)= 0,091	Limonene (%)= 1,35
Butoxy-butane (mmol)= 0,343	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,089	Alumina (%)= 2,82
H_2O_2 (mmol)= 5,888	H_2O_2 (mmol/L)= 1,533	H_2O_2 (%)= 7,95
H_2O (mmol)= 4,768	H_2O (mmol/L)= 1,242	Ethyl Acetate (%)= 87,87

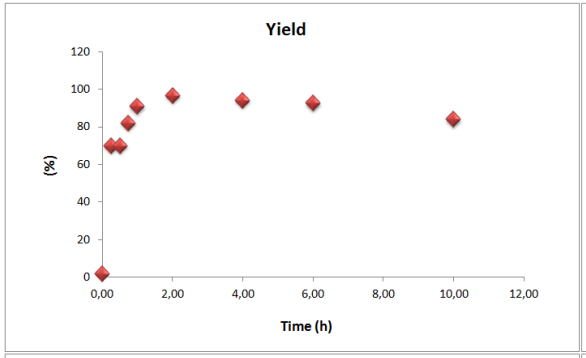
Solvent redution essays 01_Remade

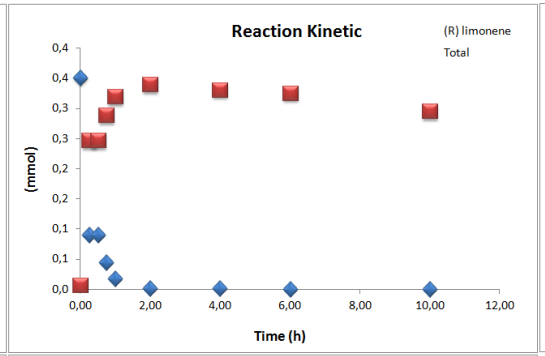
Areas

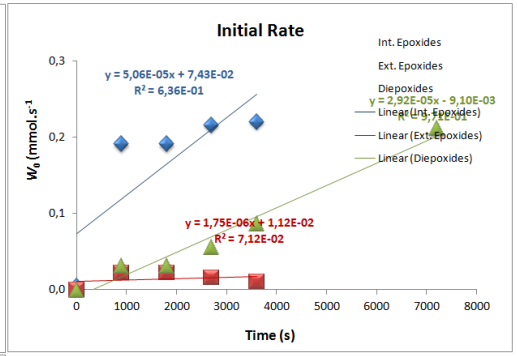
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol
0,00	5,99E+02	4,19E+02	5,79E+00	3,49E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
0,25	1,16E+02	3,19E+02	1,28E+02	1,09E+02	1,49E+01	1,27E+01	1,05E+01	1,26E+01	0,00E+00	8,31E+00	0,00E+00
0,50	1,16E+02	3,19E+02	1,28E+02	1,09E+02	1,49E+01	1,27E+01	1,05E+01	1,26E+01	0,00E+00	8,31E+00	0,00E+00
0,75	1,00E+02	5,61E+02	2,53E+02	2,17E+02	1,89E+01	1,61E+01	3,20E+01	3,86E+01	0,00E+00	2,62E+01	0,00E+00
1,00	2,93E+01	4,18E+02	1,93E+02	1,65E+02	9,45E+00	8,36E+00	3,73E+01	4,45E+01	0,00E+00	3,02E+01	0,00E+00
2,00	1,22E+00	4,69E+02	1,28E+02	1,03E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,04E+02	1,23E+02	0,00E+00	7,99E+01	0,00E+00
4,00	9,10E-01	3,58E+02	1,25E+01	8,21E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,23E+02	1,31E+02	0,00E+00	9,30E+01	0,00E+00
6,00	7,52E-01	5,76E+02	4,25E+00	1,88E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,07E+02	2,08E+02	0,00E+00	1,56E+02	0,00E+00
10,00	0,00E+00	2,77E+03	1,60E+00	1,40E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,72E+02	8,76E+02	0,00E+00	6,65E+02	0,00E+00

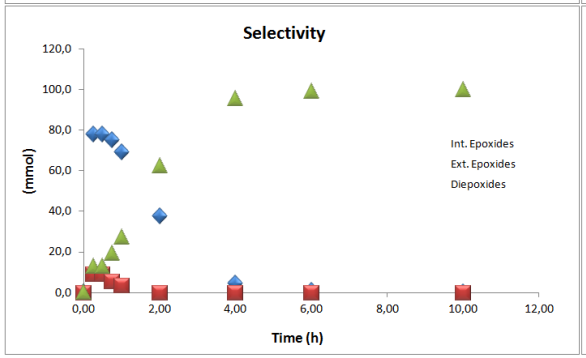
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				
Time	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Time
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	s
0,00	0,351	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,089	0,103	0,088	0,012	0,010	0,011	0,013	0,000	0,008	900
0,50	0,089	0,103	0,088	0,012	0,010	0,011	0,013	0,000	0,008	1800
0,75	0,044	0,117	0,100	0,009	0,007	0,019	0,022	0,000	0,015	2700
1,00	0,017	0,119	0,102	0,006	0,005	0,029	0,035	0,000	0,023	3600
2,00	0,001	0,071	0,057	0,000	0,000	0,072	0,085	0,000	0,055	7200
4,00	0,001	0,009	0,006	0,000	0,000	0,112	0,119	0,000	0,084	14400
6,00	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,117	0,117	0,000	0,088	21600
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,114	0,103	0,000	0,078	36000

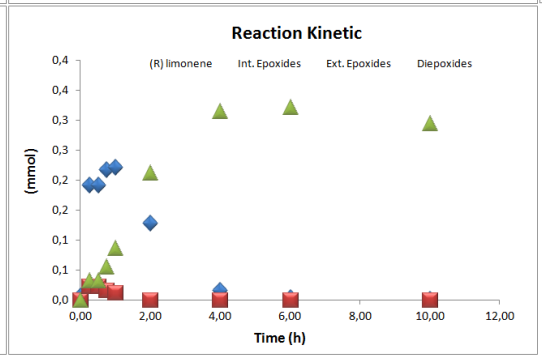
	Epoxides Total			Datas					Selectivity			W_0 (mmol.s^{-1})
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	Int. Epoxides =
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				Ext. Epoxides =
0,00	0,006	0,000	0,000	0,006	1,641	0,000	102,367	0,056	0,00	0,00	0,00	Diepoxides =
0,25	0,192	0,022	0,032	0,246	70,140	74,485	95,655	2,735	77,96	9,09	12,95	
0,50	0,192	0,022	0,032	0,246	70,140	74,485	95,655	2,735	77,96	9,09	12,95	
0,75	0,216	0,016	0,056	0,289	82,280	87,502	94,778	3,392	75,01	5,58	19,41	
1,00	0,221	0,011	0,087	0,319	90,954	95,099	95,855	3,996	69,28	3,45	27,27	
2,00	0,127	0,000	0,212	0,339	96,748	99,817	96,931	5,429	37,47	0,00	62,53	
4,00	0,015	0,000	0,316	0,331	94,250	99,822	94,428	6,361	4,52	0,00	95,48	
6,00	0,003	0,000	0,322	0,325	92,656	99,909	92,747	6,371	0,85	0,00	99,15	
10,00	0,000	0,000	0,295	0,295	84,056	100,000	84,056	5,801	0,10	0,00	99,90	











Reaction Number 255	Volumes (mL)
Limonene (g)= 0,0507	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0450	0,060
Alumina (g)= 0,1080	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,1328	0,220
Ethyl Acetate (g)= 4,3360	5,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,34	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,6725	GC-FID
Realized in June 14, 2013	

Limonene(mmol)= 0,364
Butoxy-butane (mmol)= 0,342
H_2O_2 (mmol)= 2,733
H_2O (mmol)= 2,213
Alumina (mmol)= 1,049

Limonene (mmol/L)= 0,068
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,064
H_2O_2 (mmol/L)= 0,512
H_2O (mmol/L)= 0,414

Limonene (%)= 1,10
Alumina (%)= 2,33
H_2O_2 (%)= 2,87
Ethyl Acetate (%)= 93,70

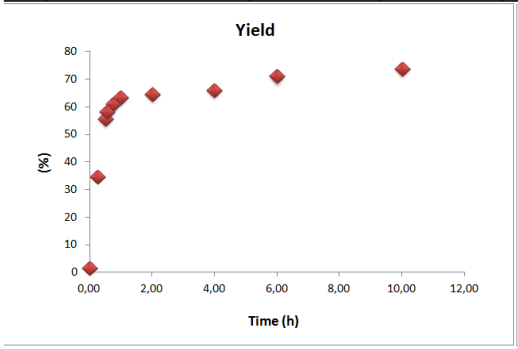
Leaching Test (Remade)

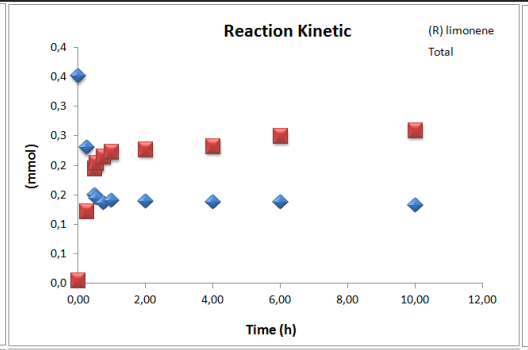
Areas											Time
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Limonenediol	(min)
0,00	8,29E+02	5,78E+02	7,82E+00	4,56E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0
0,25	5,64E+02	6,00E+02	1,27E+02	1,11E+02	1,99E+01	1,76E+01	3,45E+00	1,07E+00	0,00E+00	2,01E+00	0,00E+00	15
0,50	4,11E+02	6,73E+02	2,28E+02	2,01E+02	2,60E+01	2,79E+01	1,01E+01	3,59E+00	0,00E+00	6,62E+00	0,00E+00	30
0,55	6,02E+02	1,02E+03	3,60E+02	3,16E+02	4,03E+01	3,93E+01	1,78E+01	7,82E+00	0,00E+00	1,36E+01	0,00E+00	33
0,75	2,55E+02	4,56E+02	1,68E+02	1,48E+02	1,89E+01	1,86E+01	9,26E+00	3,96E+00	0,00E+00	6,53E+00	0,00E+00	45
1,00	2,11E+02	3,69E+02	1,42E+02	1,25E+02	1,59E+01	1,57E+01	7,62E+00	3,06E+00	0,00E+00	4,68E+00	0,00E+00	60
2,00	1,19E+02	2,11E+02	8,15E+01	7,18E+01	9,22E+00	9,43E+00	4,96E+00	1,95E+00	0,00E+00	3,27E+00	0,00E+00	120
4,00	1,53E+02	2,73E+02	1,08E+02	9,49E+01	1,26E+01	1,23E+01	6,54E+00	2,95E+00	0,00E+00	4,45E+00	0,00E+00	240
6,00	2,03E+02	3,62E+02	1,51E+02	1,33E+02	1,89E+01	1,77E+01	9,93E+00	5,46E+00	0,00E+00	7,40E+00	0,00E+00	360
10,00	1,80E+02	3,31E+02	1,44E+02	1,26E+02	1,62E+01	1,72E+01	9,91E+00	5,24E+00	0,00E+00	7,29E+00	0,00E+00	600

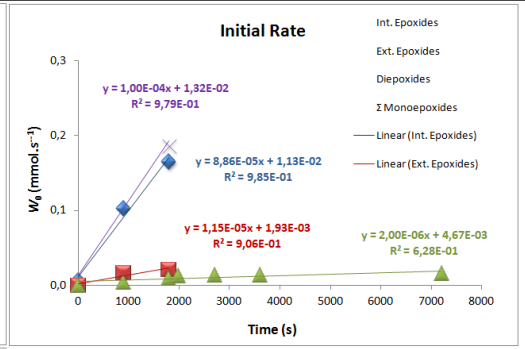
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time
Time	(R) limonene	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	(s)
0,00	0,352	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0
0,25	0,230	0,055	0,048	0,009	0,008	0,002	0,001	0,000	0,001	900
0,50	0,150	0,088	0,077	0,010	0,011	0,005	0,002	0,000	0,003	1800
0,55	0,145	0,091	0,080	0,010	0,010	0,006	0,002	0,000	0,004	1980
0,75	0,137	0,096	0,084	0,011	0,011	0,007	0,003	0,000	0,005	2700
1,00	0,140	0,100	0,088	0,011	0,011	0,007	0,003	0,000	0,004	3600
2,00	0,139	0,100	0,088	0,011	0,012	0,008	0,003	0,000	0,005	7200
4,00	0,137	0,102	0,090	0,012	0,012	0,008	0,004	0,000	0,005	14400
6,00	0,138	0,108	0,095	0,014	0,013	0,009	0,005	0,000	0,007	21600
10,00	0,133	0,113	0,098	0,013	0,013	0,010	0,005	0,000	0,007	36000

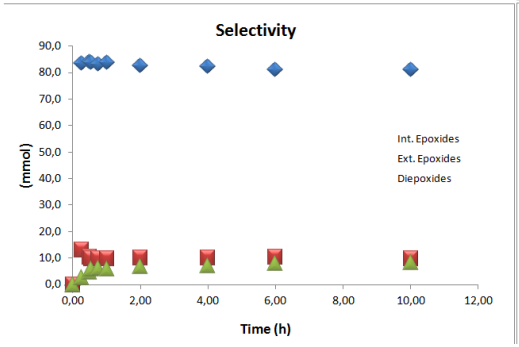
W_0 (mmol.s^{-1})
Int. Epoxides = 8,86E-05
Ext. Epoxides = 1,15E-05
Σ Monoepoxides = 1,00E-04
Diepoxides = 7,20E-03
W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
Int. Epoxides = 1,77E-05
Ext. Epoxides = 2,30E-06
Σ Monoepoxides = 2,00E-05
Diepoxides = 1,44E-03

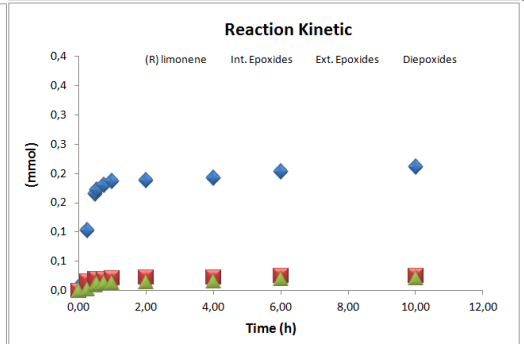
	Epoxides Total				0,000					Selectivity (%)		
Time	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Σ Monoepoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)			
0,00	0,006	0,000	0,006	0,000	0,006	1,522	0,000	98,163	0,051	0,00	0,00	0,00
0,25	0,103	0,016	0,119	0,004	0,122	34,754	34,481	100,274	1,165	83,90	13,21	2,89
0,50	0,165	0,021	0,186	0,010	0,196	55,582	57,462	98,120	1,901	84,40	10,60	5,00
0,55	0,172	0,020	0,192	0,012	0,204	58,080	58,840	99,240	2,008	83,99	9,89	6,11
0,75	0,180	0,021	0,201	0,014	0,215	61,118	60,985	100,132	2,121	83,59	9,89	6,53
1,00	0,187	0,022	0,209	0,013	0,223	63,323	60,124	103,198	2,188	83,99	9,96	6,05
2,00	0,188	0,023	0,211	0,016	0,227	64,538	60,525	104,014	2,247	83,00	10,09	6,90
4,00	0,192	0,024	0,216	0,017	0,232	66,031	60,941	105,091	2,304	82,67	10,20	7,13
6,00	0,203	0,026	0,229	0,020	0,250	71,031	60,853	110,178	2,503	81,35	10,48	8,17
10,00	0,211	0,026	0,237	0,022	0,259	73,744	62,126	111,618	2,606	81,46	10,07	8,47











Reaction Number 263	Volumes (mL)
Limonene (g)= 41,9486	50,000
Butoxy-butane (g)= 0,0000	0,000
Alumina (g)= 82,66	80,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 256,1313	190,000
Ethyl Acetate (g)= 3608,0	4000,00

Alumina	
Reaction stoped with MnO_2	
Total Volume (mL)	Temperature (°C)
4320	97 (Real 73,0)
Total weight (g)	Analyzed in
3988,7433	GC-FID
Realized in July 25, 2013	

Limonene(mmol)= 304,265	Limonene (mmol/L)= 0,070
Butoxy-butane (mmol)= 0,000	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,000
H_2O_2 (mmol)= 5271,013	H_2O_2 (mmol/L)= 1,220
H_2O (mmol)= 4268,855	H_2O (mmol/L)= 0,988
Alumina (mmol)= 802,636	
Agitation (rpm) 400	Scale up (Lote:R263)

Limonene (% m/m)= 1,05	Limonene (% M)= 2,86
Alumina (%m/m)= 2,07	Alumina (%M)= 7,54
H_2O_2 (% m/m)= 6,42	H_2O_2 (%M)= 49,51
Ethyl Acetate (% m/m)= 90,45	Molar Rate
ISTD Solution (Butoxy-butane)	Limonene (M_L/M_L)= 1,0
Butoxy-butane (g) / Ethyl Acetate (g)	Alumina (M_a/M_L)= 2,6
0,3833 / 4,0189	H_2O_2 (M_a/M_L)= 17,3

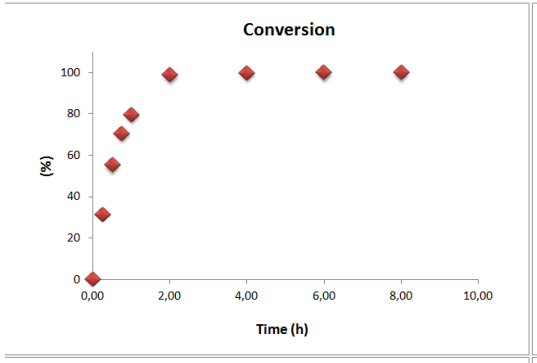
Areas

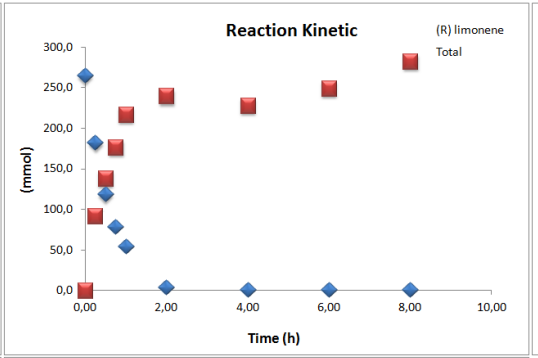
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Acetic Acid	Sample (g) 100 µL	ISTD (g) 10 µL
0,00	3,84E+02	1,99E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,1071	0,0077
0,25	3,02E+02	2,08E+02	6,44E+01	5,62E+01	8,94E+00	8,17E+00	2,07E+00	1,61E+00	0,00E+00	1,44E+00	0,00E+00	0,1190	0,0078
0,50	1,89E+02	2,14E+02	9,32E+01	8,15E+01	1,11E+01	1,05E+01	4,73E+00	3,33E+00	0,00E+00	3,29E+00	0,00E+00	0,1119	0,0078
0,75	1,24E+02	2,04E+02	1,15E+02	1,00E+02	1,16E+01	1,13E+01	8,71E+00	6,37E+00	0,00E+00	6,20E+00	0,00E+00	0,1098	0,0074
1,00	8,28E+01	2,09E+02	1,34E+02	1,16E+02	1,15E+01	1,14E+01	1,40E+01	1,07E+01	0,00E+00	1,02E+01	0,00E+00	0,1053	0,0075
2,00	5,99E+00	2,09E+02	1,33E+02	1,12E+02	4,21E+00	3,80E+00	4,13E+01	3,54E+01	0,00E+00	3,01E+01	0,00E+00	0,1061	0,0068
4,00	1,07E+00	2,35E+02	5,40E+01	4,09E+01	1,48E+00	3,02E+00	8,46E+01	7,82E+01	0,00E+00	6,24E+01	0,00E+00	0,0989	0,0069
6,00	0,00E+00	2,10E+02	1,55E+01	9,69E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,04E+02	9,95E+01	0,00E+00	7,94E+01	0,00E+00	0,1040	0,0071
8,00	0,00E+00	2,03E+02	3,74E+00	2,22E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E+02	1,04E+02	0,00E+00	8,23E+01	1,34E+02	0,1092	0,0080

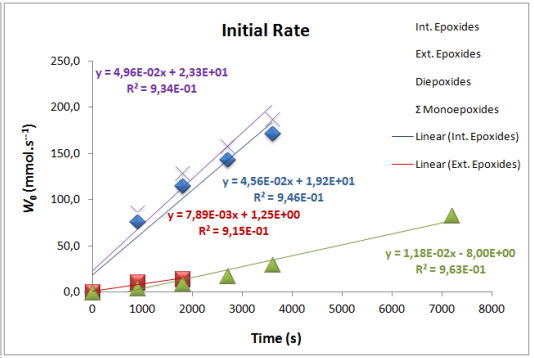
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides				Time	
	(R) limonene	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	(s)	(min)
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol		
0,00	264,407	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0
0,25	181,433	40,856	35,653	5,672	5,183	1,647	1,279	0,000	1,143	900	15
0,50	117,994	61,240	53,593	7,298	6,906	3,895	2,740	0,000	2,705	1800	30
0,75	78,015	76,780	66,677	7,744	7,554	7,268	5,311	0,000	5,171	2700	45
1,00	53,852	92,014	79,684	7,881	7,815	12,027	9,221	0,000	8,728	3600	60
2,00	3,510	82,285	69,595	2,603	2,351	32,042	27,450	0,000	23,321	7200	120
4,00	0,604	32,245	24,427	0,887	1,805	63,338	58,552	0,000	46,698	14400	240
6,00	0,000	10,170	6,362	0,000	0,000	85,291	81,763	0,000	65,220	21600	360
8,00	0,000	2,731	1,618	0,000	0,000	107,738	95,136	0,000	75,221	28800	480

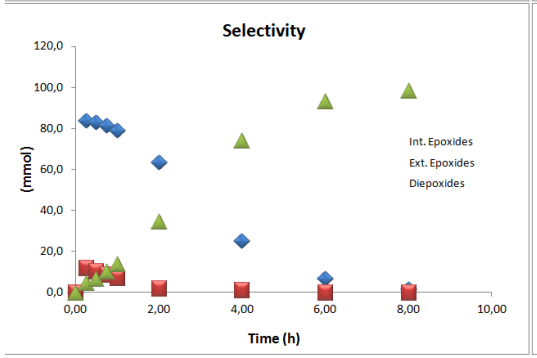
W_0 (mmol.s^{-1})	
Int. Epoxides =	4,56E-02
Ext. Epoxides =	7,89E-03
Σ Monoepoxides =	4,96E-02
Diepoxides =	1,18E-02
W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})	
Int. Epoxides =	1,14E-05
Ext. Epoxides =	1,97E-06
Σ Monoepoxides =	1,24E-05
Diepoxides =	2,95E-06

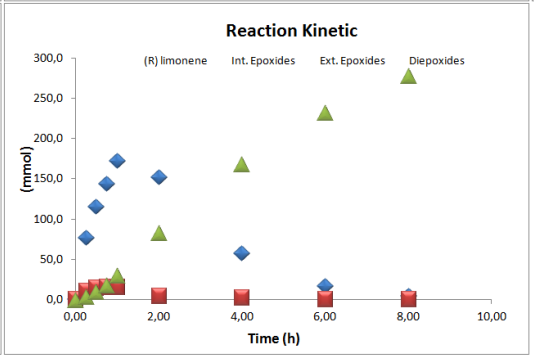
Time	Epoxides Total				Datas					Selectivity			Diepoxdes Yield
	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Σ Monoepoxides	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Int. Epoxides	Ext. Epoxides	Diepoxides	
Hours	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)				(%)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0	86,9	0,000	0,0	0,0	0,0	0,000
0,25	76,509	10,854	87,364	4,069	91,432	34,6	31,4	103,2	1,155	83,7	11,9	4,4	1,539
0,50	114,832	14,204	129,036	9,340	138,376	52,3	55,4	97,0	1,787	83,0	10,3	6,7	3,533
0,75	143,457	15,297	158,754	17,749	176,503	66,8	70,5	96,3	2,350	81,3	8,7	10,1	6,713
1,00	171,698	15,695	187,393	29,976	217,369	82,2	79,6	102,6	2,992	79,0	7,2	13,8	11,337
2,00	151,880	4,953	156,834	82,812	239,646	90,6	98,7	92,0	3,901	63,4	2,1	34,6	31,320
4,00	56,671	2,693	59,364	168,588	227,952	86,2	99,8	86,4	4,797	24,9	1,2	74,0	63,761
6,00	16,532	0,000	16,532	232,274	248,806	94,1	100,0	94,1	5,820	6,6	0,0	93,4	87,847
8,00	4,349	0,000	4,349	278,095	282,445	106,8	100,0	106,8	6,781	1,5	0,0	98,5	105,177











Reaction Number 269	Volumes (mL)	Alumina	Limonene(mmol)= 0,408	Limonene (mmol/L)= 0,075	Limoene (%)= 1,30
Limonene (g)= 0,0562	0,060	Reaction stoped with MnO_2	Butoxy-butane (mmol)= 0,932	Butoxy-butane (mmol/L)= 0,172	Alumina (%)= 2,34
Butoxy-butane (g)= 0,1226	0,150	Total Volume (mL) / Temperature (°C)	H_2O_2 (mmol)= 6,061	H_2O_2 (mmol/L)= 1,116	H_2O_2 -(%)= 6,80
Alumina (g)= 0,1013	0,000	5,43 / 80,0	H_2O (mmol)= 4,908	H_2O (mmol/L)= 0,904	Ethyl Acetate (%)= 89,57
H_2O (g)= 0,0000	0,000	Total weight (g) / Analyzed in GC-FID (6850)			
H_2O_2 (g)= 0,2945	0,220	4,4565			
Acetonitrile (g)= 3,8819	5,00				

Solvent Experiment 01 - Acetonitrile

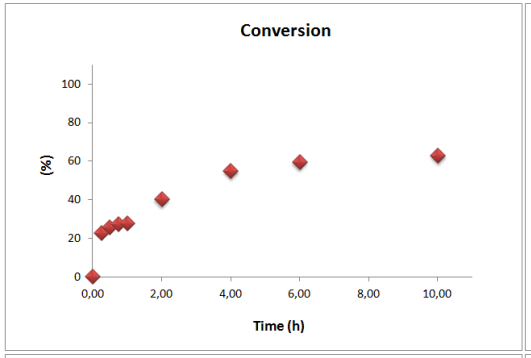
Areas

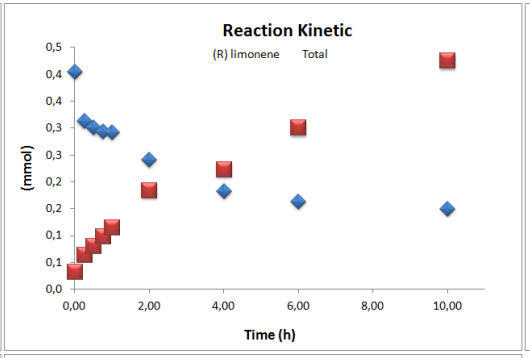
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	(cis)-In-Epoxide	(trans)-In-Epoxide	(cis)-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	SRR - Diepoxide (4a)	SRS - Diepoxide (4b)	RSR - Diepoxide (4c)	RSS - Diepoxide (4d)	Limonenediol	t (min)	Time s
0	1,47E+02	2,30E+02	1,07E+01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0	0
0,25	1,07E+02	2,17E+02	1,22E+01	0,00E+00	7,49E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	15	900
0,50	1,00E+02	2,11E+02	1,31E+01	0,00E+00	1,09E+01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	30	1800
0,75	1,10E+02	2,37E+02	6,79E+00	5,40E+00	1,47E+01	6,58E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	45	2700
1,00	9,58E+01	2,07E+02	7,61E+00	5,95E+00	1,50E+01	5,60E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	60	3600
2,00	9,10E+01	2,39E+02	1,43E+01	1,18E+01	1,98E+01	8,15E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,82E+00	0,00E+00	0,00E+00	120	7200
4,00	6,60E+01	2,28E+02	2,17E+01	1,88E+01	1,68E+01	8,27E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,74E+00	0,00E+00	0,00E+00	240	14400
6,00	3,19E+01	1,23E+02	1,67E+01	1,47E+01	1,47E+01	6,65E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	360	21600
10,00	3,10E+01	1,30E+02	2,67E+01	2,66E+01	1,02E+01	6,40E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,37E+00	600	36000

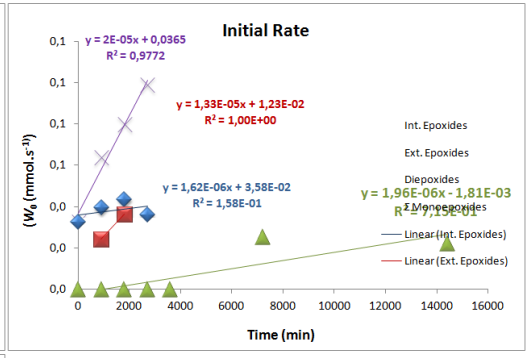
	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides					
Time Hours	(R) limonene mmol	(cis)-In-Epoxide mmol	(trans)-In-Epoxide mmol	(cis)-Ex-Epoxide mmol	(trans)-Ex-Epoxide mmol	SRR - Diepoxide (4a) mmol	SRS - Diepoxide (4b) mmol	RSR - Diepoxide (4c) mmol	RSS - Diepoxide (4d) mmol	Limonenediol mmol
0,00	0,406	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,25	0,314	0,040	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,50	0,302	0,044	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,75	0,295	0,020	0,016	0,043	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,00	0,294	0,026	0,020	0,051	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2,00	0,242	0,042	0,035	0,058	0,024	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000
4,00	0,184	0,067	0,058	0,052	0,025	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000
6,00	0,164	0,095	0,084	0,084	0,038	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10,00	0,151	0,144	0,143	0,055	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050

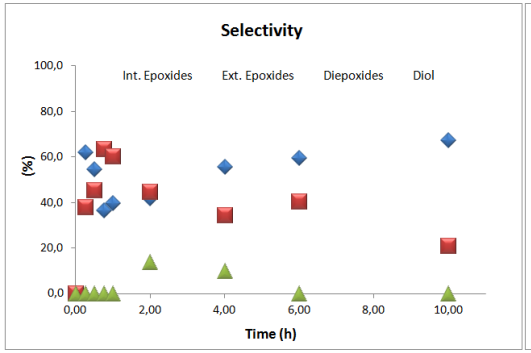
W_0 (mmol.s^{-1})	
Int. Epoxides =	0,00E+00
Ext. Epoxides =	0,00E+00
Σ Monoepoxides =	0,00E+00
Diepoxides =	0,00E+00
W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})	
Int. Epoxides =	0,00E+00
Ext. Epoxides =	0,00E+00
Σ Monoepoxides =	0,00E+00
Diepoxides =	0,00E+00

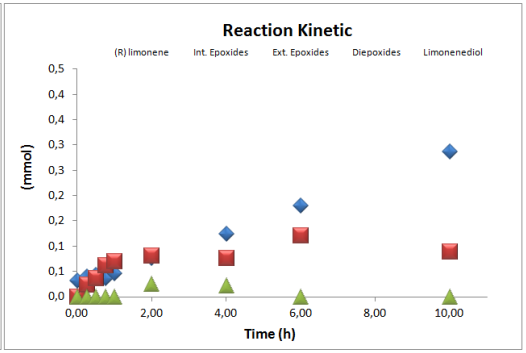
	Epoxides Total				Datas					Selectivity				
Time Hours	Int. Epoxides mmol	Ext. Epoxides mmol	Σ Monoepoxides mmol	Diepoxides mmol	Total mmol	Yield (%)	Conversion (%)	Mass Balan (%)	Catalyst Activity (mmol/g)	Int. Epoxides	Ext. Epoxides (%)	Diepoxides	Diol	Epoxide Yield (%)
0,00	0,033	0,000	0,033	0,000	0,033	8,0	0,0	107,5	0,322	0,00	0,00	0,00	0,000	0,0
0,25	0,040	0,024	0,064	0,000	0,064	15,7	22,6	93,1	0,630	61,97	38,03	0,00	0,000	15,7
0,50	0,044	0,036	0,080	0,000	0,080	19,7	25,6	94,1	0,788	54,59	45,41	0,00	0,000	19,7
0,75	0,036	0,063	0,099	0,000	0,099	24,4	27,4	97,0	0,977	36,47	63,53	0,00	0,000	24,4
1,00	0,046	0,070	0,116	0,000	0,116	28,5	27,6	100,9	1,142	39,71	60,29	0,00	0,000	28,5
2,00	0,077	0,082	0,159	0,025	0,185	45,5	40,3	105,2	2,071	41,70	44,64	13,66	0,000	45,5
4,00	0,124	0,077	0,202	0,022	0,224	55,2	54,8	100,4	2,430	55,59	34,48	9,92	0,000	55,2
6,00	0,179	0,122	0,301	0,000	0,301	74,2	59,5	114,7	2,971	59,62	40,38	0,00	0,000	74,2
10,00	0,287	0,089	0,376	0,000	0,426	105,0	62,8	142,2	3,713	67,35	20,93	0,00	11,715	92,7











| | | |

Reaction Number 271	Volumes (mL)
Limonene In Ep (g)= 0,0653	0,060
Butoxy-butane (g)= 0,0523	0,060
Alumina (g)= 0,1094	0,000
H_2O (g)= 0,0000	0,000
H_2O_2 (g)= 0,1474	0,110
Ethyl Acetate (g)= 4,4252	5,00

Alumina

Reaction stoped with MnO_2

Total Volume (mL)	Temperature (°C)
5,23	80,0
Total weight (g)	Analyzed in
4,7996	GC-FID

Realized in January 25, 2013

Limonene In Ep (mmol)= 0,425
Butoxy-butane (mmol)= 0,398
H_2O_2 (mmol)= 3,033
H_2O (mmol)= 2,457

Limonene In Ep (mmol/L)= 0,081
Butoxy-butane (mmol/L)= 0,076
H_2O_2 (mmol/L)= 0,580
H_2O (mmol/L)= 0,470

Limonene In Ep (%)= 1,38
Alumina (%)= 2,30
H_2O_2 -(%)= 3,10
Ethyl Acetate (%)= 93,22

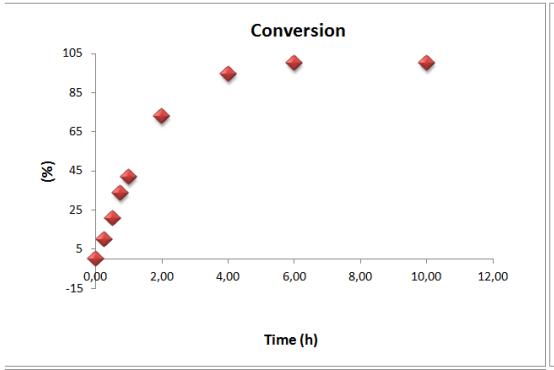
Limonene In Ep Stability

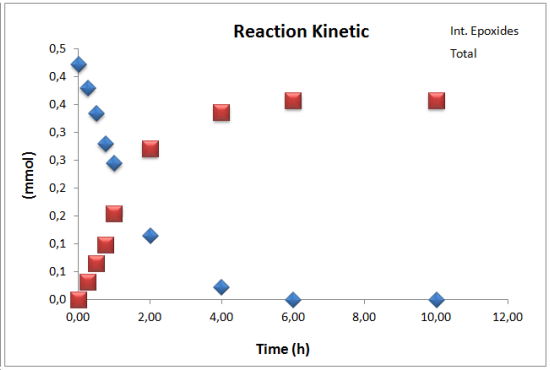
Areas

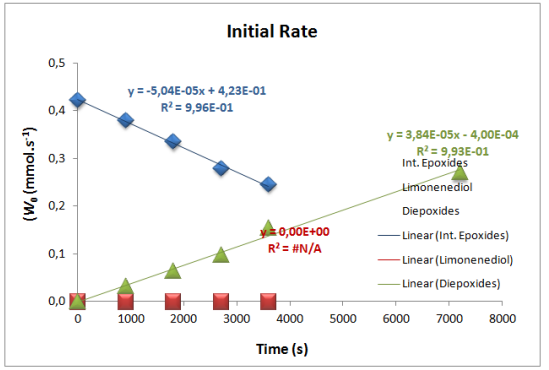
t (h)	(R) limonene	Butoxy-butane	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	*(trans)*-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonenediol	Time s
0,00	0,00E+00	2,42E+02	1,55E+02	1,86E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0
0,25	0,00E+00	4,33E+02	2,51E+02	2,99E+02	0,00E+00	0,00E+00	9,75E+00	1,43E+01	0,00E+00	1,26E+01	0,00E+00	900
0,50	0,00E+00	1,83E+02	9,37E+01	1,11E+02	0,00E+00	0,00E+00	7,66E+00	1,34E+01	0,00E+00	1,04E+01	0,00E+00	1800
0,75	0,00E+00	2,56E+02	1,11E+02	1,29E+02	0,00E+00	0,00E+00	3,14E+01	1,02E+01	0,00E+00	2,49E+01	0,00E+00	2700
1,00	0,00E+00	4,01E+02	1,54E+02	1,75E+02	0,00E+00	0,00E+00	7,22E+01	3,58E+01	0,00E+00	5,61E+01	0,00E+00	3600
2,00	0,00E+00	4,14E+02	7,71E+01	8,27E+01	0,00E+00	0,00E+00	1,27E+02	8,08E+01	0,00E+00	9,10E+01	0,00E+00	7200
4,00	0,00E+00	2,13E+02	8,47E+00	8,36E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,12E+01	4,42E+01	0,00E+00	5,69E+01	7,10E+00	14400
6,00	0,00E+00	3,43E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,32E+02	8,04E+01	0,00E+00	9,27E+01	1,93E+01	21600
10,00	0,00E+00	4,60E+02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,75E+02	1,08E+02	0,00E+00	1,19E+02	3,34E+01	36000

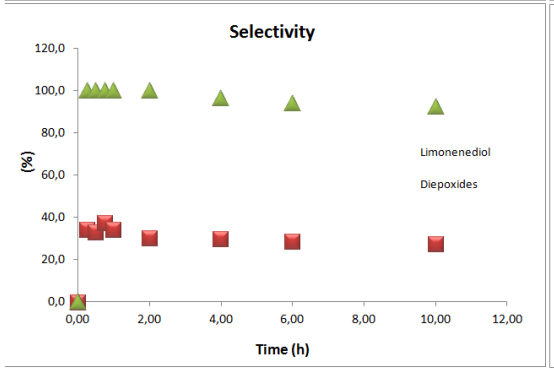
Time	Substrate	Internal Epoxides		External Epoxides		Diepoxides					W_0 (mmol.s^{-1})
Hours	(R) limonene	*(cis)*-In-Epoxide	*(trans)*-In-Epoxide	*(cis)*-Ex-Epoxide	(trans)-Ex-Epoxide	*SRR*- Diepoxide (4a)	*SRS*- Diepoxide (4b)	*RSR*- Diepoxide (4c)	*RSS*- Diepoxide (4d)	Limonene Diol	Int. Epoxides =
	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	mmol	Ext. Epoxides =
0,00	0,000	0,192	0,231	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Σ Monoepoxides =
0,25	0,000	0,173	0,207	0,000	0,000	0,008	0,012	0,000	0,011	0,000	Diepoxides =
0,50	0,000	0,153	0,182	0,000	0,000	0,016	0,028	0,000	0,021	0,000	W_0 (mol.L^{-1}s^{-1})
0,75	0,000	0,129	0,150	0,000	0,000	0,046	0,015	0,000	0,037	0,000	Int. Epoxides =
1,00	0,000	0,115	0,131	0,000	0,000	0,068	0,034	0,000	0,053	0,000	Ext. Epoxides =
2,00	0,000	0,056	0,060	0,000	0,000	0,115	0,073	0,000	0,083	0,000	Σ Monoepoxides =
4,00	0,000	0,012	0,012	0,000	0,000	0,144	0,078	0,000	0,101	0,013	Diepoxides = 0,00E+00
6,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,145	0,088	0,000	0,102	0,021	Temperatura (K) / *k*
10,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,143	0,089	0,000	0,098	0,027	353,15 / 0,00E+00

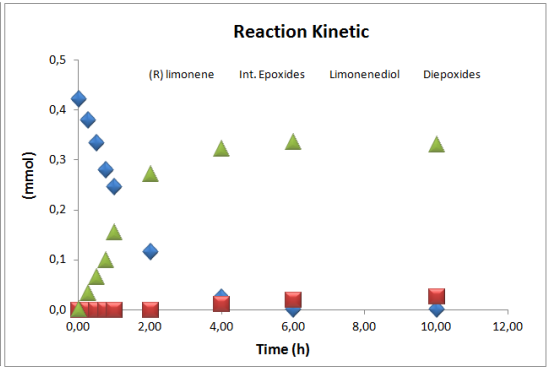
Time	Epoxides Total			Datas					Selectivity				
Hours	Int. Epoxides	Limonenediol	Diepoxides	Total	Yield	Conversion	Mass Balan	Catalyst Activity	Time	Int. Epoxides	Diepoxides	Diol	Diepoxdes Yield
	mmol	mmol	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(mmol/g)		(%)			(%)
0,00	0,422	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	99,43	0,00	0,00		0,0	0,0	0,000
0,25	0,380	0,000	0,032	0,032	7,55	9,92	97,63	0,58	3,31		100,0	34,4	#DIV/0!
0,50	0,335	0,000	0,065	0,065	15,32	20,68	94,64	1,18	3,26		100,0	33,0	#DIV/0!
0,75	0,280	0,000	0,098	0,098	23,15	33,75	89,39	1,79	3,24		100,0	37,5	#DIV/0!
1,00	0,246	0,000	0,154	0,154	36,52	41,75	94,77	2,82	2,74		100,0	34,2	#DIV/0!
2,00	0,116	0,000	0,271	0,271	64,29	72,63	91,66	4,96	3,11		100,0	30,5	#DIV/0!
4,00	0,024	0,013	0,323	0,335	79,41	94,39	85,03	6,02	5,04		96,3	30,0	#DIV/0!
6,00	0,000	0,021	0,335	0,357	84,46	100,00	84,46	6,33	7,10		94,1	28,5	#DIV/0!
10,00	0,000	0,027	0,330	0,357	84,53	100,00	84,53	6,28	11,83		92,3	27,3	#DIV/0!

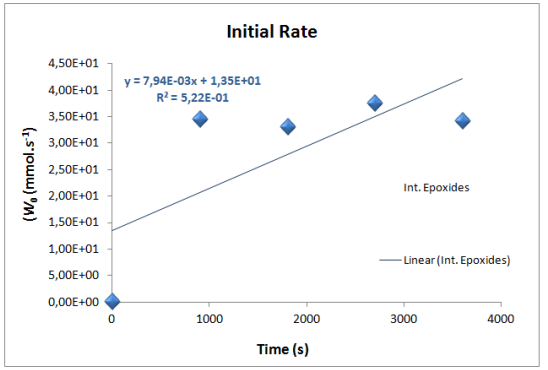












15. ANEXO IV – CINÉTICAS MODELO DE POLIMERIZAÇÃO

Assim como na epoxidação, os estudos modelos de polimerização tiveram suas cinéticas acompanhadas em de detalhes para todas as reações realizadas. Tanto para avaliar o perfil do sistema como para a determinação das constantes que requerem amostragens em intervalos curtos no início da reação.

A seguir são apresentadas as planilhas eletrônicas utilizadas para o acompanhamento das principais reações, onde constam a quantidade de todos os reagentes utilizados, em massa e volume, e suas respectivas concentrações. Também podem ser encontradas todas as integrais dos sinais nos espectros de RMN ^{1}H, e os valores em mmol do epóxidos e dos produtos formados ao longo da reação. Também são mostrados o total de produtos, rendimento, conversão e o balanço de massa.

A seguir se expressam as fórmulas utilizadas nos cálculos envolvidos em cada reação.

$$Rendimento = \left(\frac{Total\ de\ produtos}{EpLim_i^{**}}\right) * 100^{\dagger\dagger} \quad Balanço\ de\ massa = \left(\frac{Total\ de\ produtos}{EpLim_i}\right) * 100^{\dagger}$$

$$Conversão = \left[\frac{(EpLim_i - \mathrm{Ep}Lim_a)}{EpLim_i}\right] * 100^{\ddagger\ddagger}$$

Onde os sinais integrados são: δ4.64 ppm (=$C^{8}{}_{h_2}$) é utilizada para normalizar as integrais do espectro; δ3.0 ppm (^{1}H-C^{2}-O-C) para quantificar o epóxido de limoneno; δ4.8 ppm (^{1}H-C^{2}-OAc) para quantificar o 1-hidroxi-2acetil-limoneno e δ4.04 ppm (^{1}H-C^{2}-OH) para quantificar o 1-acetil-2-hidroxi-limoneno.

** *EPLim$_i$* é a quantidade inicial de epóxido de limoneno em mmol.

†† no tempo zero a quantidade inicial de epóxido de limoneno refere-se à quantidade pesada no reator, e nos demais pontos reacionais a quantidade de epóxido limoneno *inicial* (*Eplim$_i$*) refere-se a quantidade de epóxido de limoneno determinada no tempo zero, para minimizar a influência da variação analítica no balanço de massa reacional.

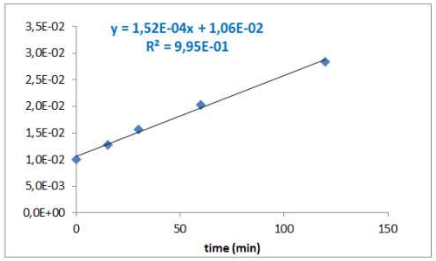
‡‡ *EpLim$_a$* é a quantidade de epóxido de limoneno determinada da amostra (ou seja, tempo reacional) em questão.

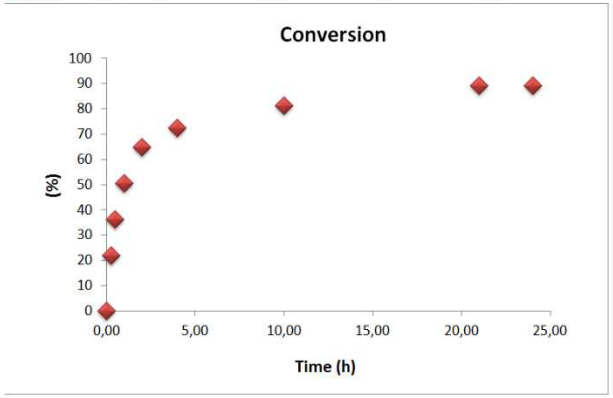
Reaction Number : KR_09	Volumes (mL)	No Catalyst
Limonene In Ep (g)= 1,9380	2,140	Reaction stoped at room temperature
Acetic Acid (g)= 0,7407	0,750	Total Volume (mL) 2,89 / Temperature (°C) 100,0
_ (g)= 0,0000	0,000	Total weight (g) 2,6787 / Analyzed in H^1NMR (600 mHz)
_ (g)= 0,0000	0,000	Realized in February 27, 2014
_ (g)= 0,0000	0,000	
_ (g)= 0,0000	0,000	

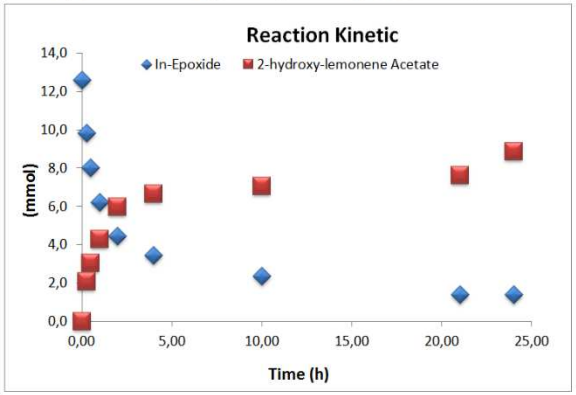
Limonene In Ep (mmol)= 12,60	Limonene In Ep (%)= 72,35
Acetic Acid (mmol)= 12,21	Acetic Acid (%)= 27,65
_ (mmol)= 0,00	_ (%)= 0,00
_ (mmol)= 0,00	_ (%)= 0,00
Max conversion (%)= 96,9	

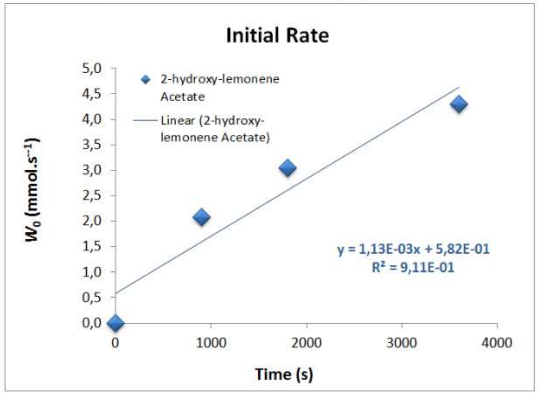
Signal ∫ ($CDCl_3$)					Time		Limonene In Ep Reactivity_ Assay 06 W_0 (mmol.s^{-1})
t (h)	δ 4.64 (=$^6CH_2$)	δ 3.0 (^{1}H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^{1}H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^{1}H-C^2-OH)	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate= 1,13E-03
0,00	2,00	0,91	0,00	0,00	0	0	Temperatura (K) / k
0,25	2,00	0,71	0,06	0,09	15	900	373,15 / 1,52E-04
0,50	2,00	0,58	0,09	0,13	30	1800	
1,00	2,00	0,45	0,13	0,18	60	3600	
2,00	2,00	0,32	0,21	0,22	120	7200	
4,00	2,00	0,25	0,23	0,25	240	14400	
10,00	2,00	0,17	0,25	0,26	600	36000	
21,00	2,00	0,10	0,28	0,27	1260	75600	
24,00	2,00	0,10	0,36	0,28	1440	86400	

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time Hours	In-Epoxide mmol	2-hydroxy-lemonene Acetate mmol	Yield (%)	Conversion (%)	Mass Balance (%)	1/(100-Conversion) (%)
0,00	12,60	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	9,83	2,08	16,48	21,98	94,51	1,282E-02
0,50	8,03	3,05	24,18	36,26	87,91	1,569E-02
1,00	6,23	4,29	34,07	50,55	83,52	2,022E-02
2,00	4,43	5,96	47,25	64,84	82,42	2,844E-02
4,00	3,46	6,65	52,75	72,53	80,22	3,640E-02
10,00	2,35	7,06	56,04	81,32	74,73	5,353E-02
21,00	1,38	7,62	60,44	89,01	71,43	9,100E-02
24,00	1,38	8,86	70,33	89,01	81,32	9,100E-02



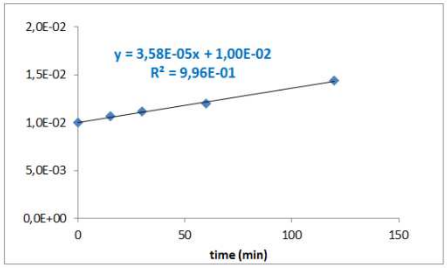


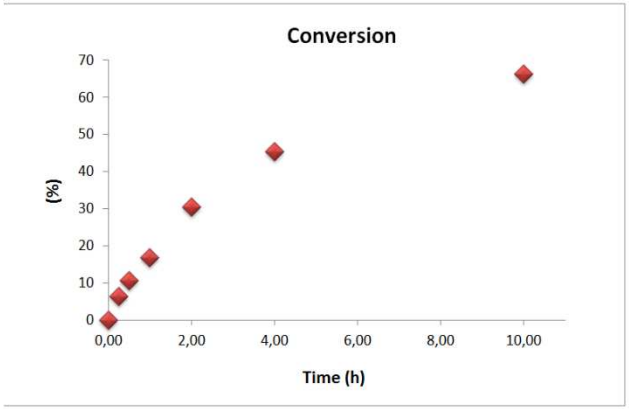


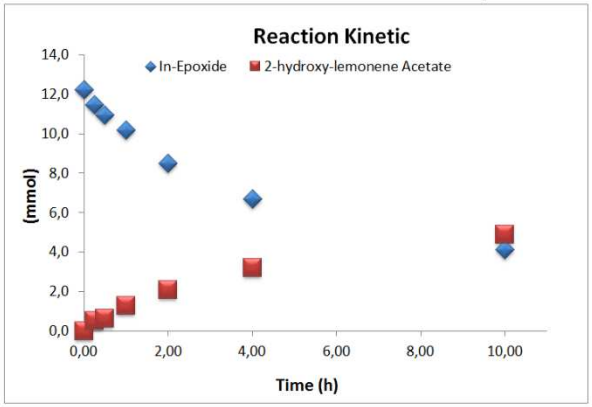


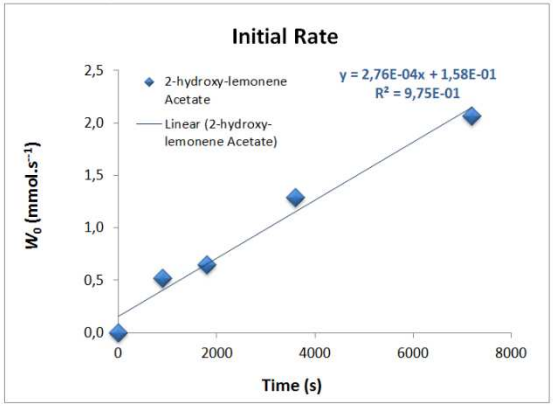
Reaction Number : KR_15		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 12,25		Limonene In Ep (%)= 72,23		
Limonene In Ep (g)= 1,8839		2,140	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 11,94		Acetic Acid (%)= 27,77		
Acetic Acid (g)= 0,7244		0,750	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		
_ (g)= 0,0000		0,000	2,89	70,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in H^1NMR (600 mHz)	Max conversion (%)= 97,5				
_ (g)= 0,0000		0,000	2,6083				Triplicate 02 (KR_10)		
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in April 21, 2014						
Signal J (CDCl$_3$)					Time		W_0 (mmol.s^{-1})		
t (h)	δ 4.64 (=^{8}CH$_2$)	δ 3.0 (^{1}H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^{1}H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^{1}H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate= 2,76E-04	
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	Temperatura (K)	k
0,25	2,00	0,89	0,02	0,02	1,00	15	900	343,15	3,58E-05
0,50	2,00	0,85	0,02	0,03	0,67	30	1800		
1,00	2,00	0,79	0,04	0,06	0,67	60	3600		
2,00	2,00	0,66	0,06	0,10	0,60	120	7200		
4,00	2,00	0,52	0,10	0,15	0,67	240	14400		
10,00	2,00	0,32	0,16	0,22	0,73	600	36000		
21,00						1260	75600		
24,00						1440	86400		

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	12,25	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	11,48	0,52	4,21	6,32	97,89	1,067E-02
0,50	10,96	0,64	5,26	10,53	94,74	1,118E-02
1,00	10,19	1,29	10,53	16,84	93,68	1,203E-02
2,00	8,51	2,06	16,84	30,53	86,32	1,439E-02
4,00	6,71	3,22	26,32	45,26	81,05	1,827E-02
10,00	4,13	4,90	40,00	66,32	73,68	2,969E-02
21,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
24,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!



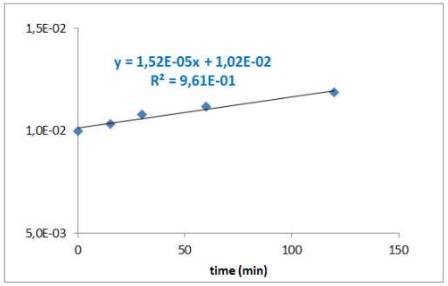


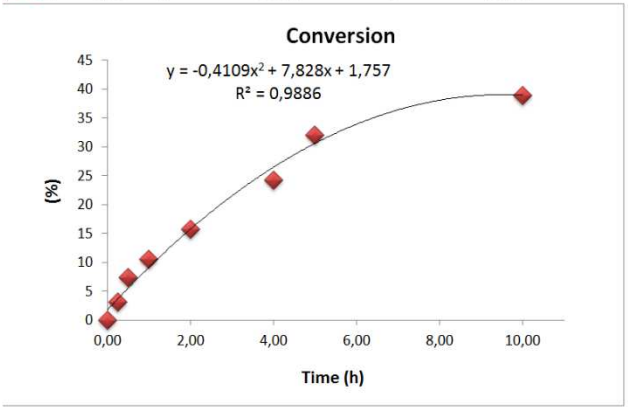


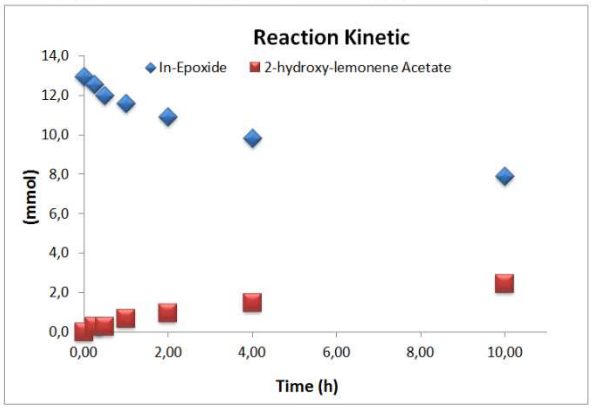


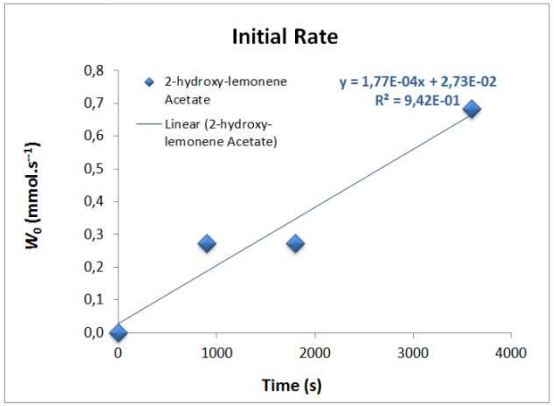
Reaction Number : KR_18		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 12,95		Limonene In Ep (%)= 72,87			
Limonene In Ep (g)= 1,9906		2,140	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 12,22		Acetic Acid (%)= 27,13			
Acetic Acid (g)= 0,7410		0,750	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00			
_ (g)= 0,0000		0,000	2,89	60,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00			
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in H^1NMR (600 mHz)	Max conversion (%)= 94,4					
_ (g)= 0,0000		0,000	2,7316				Triplicate 02 (KR_08)			
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in April 22, 2014							
Signal J (CDCl$_3$)					Time		W_0 (mmol.s^{-1})			
t (h)	δ 4.64 (=^{8}CH$_2$)	δ 3.0 (^{1}H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^{1}H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^{1}H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate= 1,77E-04		
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	Temperatura (K)	k	
0,25	4536	0,92	0,01	0,01	1,00	15	900	333,15	1,52E-05	
0,50	2,00	0,88	0,01	0,01	1,00	30	1800			
1,00	2,00	0,85	0,02	0,03	0,67	60	3600			
2,00	2,00	0,80	0,03	0,04	0,75	120	7200			
4,00	2,00	0,72	0,04	0,07	0,57	240	14400			
10,00	2,00	0,58	0,07	0,11	0,64	600	36000			
21,00						1260	75600			
24,00						1440	86400			

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	12,95	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	12,54	0,27	2,11	3,16	98,95	1,033E-02
0,50	11,99	0,27	2,11	7,37	94,74	1,080E-02
1,00	11,58	0,68	5,26	10,53	94,74	1,118E-02
2,00	10,90	0,95	7,37	15,79	91,58	1,188E-02
4,00	9,81	1,50	11,58	24,21	87,37	1,319E-02
5,00				32,03		
10,00	7,90	2,45	18,95	38,95	80,00	1,638E-02
21,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
24,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!



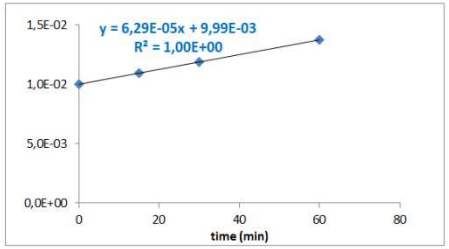


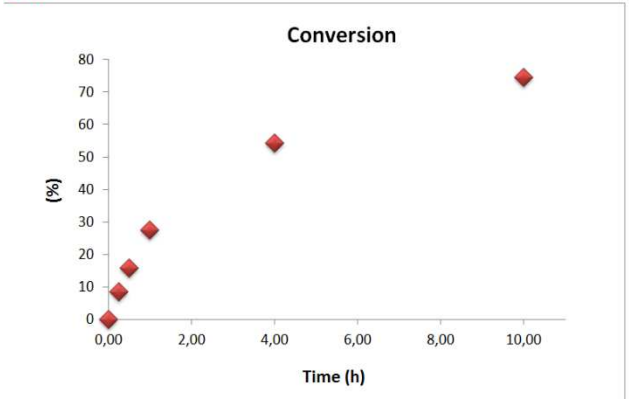


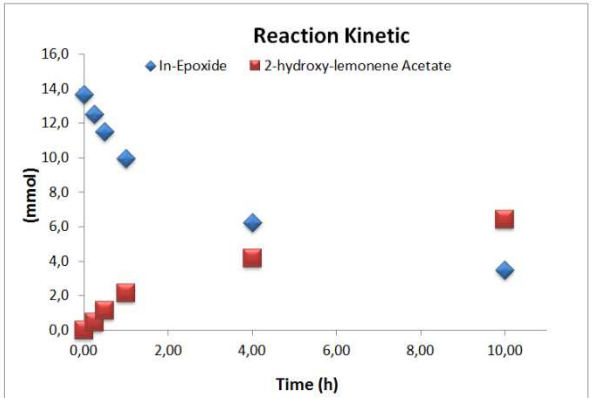


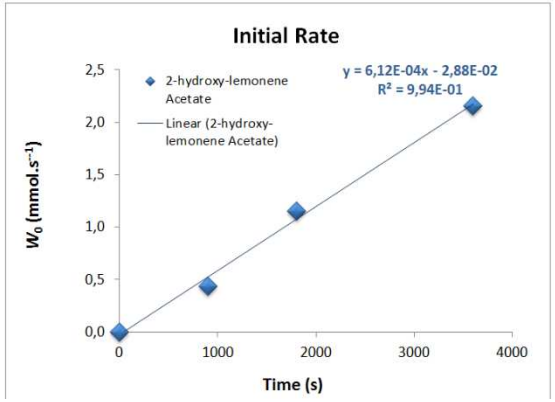
Reaction Number : KR_23		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 13,66		Limonene In Ep (%)= 73,37		
Limonene In Ep (g)= 2,1010		2,140	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 12,57		Acetic Acid (%)= 26,63		
Acetic Acid (g)= 0,7624		0,750	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		
_ (g)= 0,0000		0,000	2,89	80,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in H^1NMR (600 mHz)	Max conversion (%)= 92,0				
_ (g)= 0,0000		0,000	2,8634				Triplicate 03 (KR_09)		
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in April 23, 2014						
Signal ∫ ($CDCl_3$)					Time		W_0 (mmol.s^{-1})		
t (h)	δ 4.64 (=$^8CH_2$)	δ 3.0 (^1H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^1H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^1H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate= 6,12E-04	
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	Temperatura (K)	k
0,25	2,00	0,87	0,01	0,02	0,50	15	900	353,15	6,29E-05
0,50	2,00	0,80	0,03	0,05	0,60	30	1800		
1,00	2,00	0,69	0,06	0,09	0,67	60	3600		
4,00	2,00	0,43	0,12	0,17	0,68	240	14400		
10,00	2,00	0,24	0,20	0,25	0,80	600	36000		
21,00						1260	75600		
24,00						1440	86400		

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	13,66	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	12,51	0,43	3,16	8,42	94,74	1,092E-02
0,50	11,51	1,15	8,42	15,79	92,63	1,188E-02
1,00	9,92	2,16	15,79	27,37	88,42	1,377E-02
4,00	6,24	4,16	30,46	54,33	76,14	2,189E-02
10,00	3,49	6,40	46,86	74,46	72,40	3,916E-02
21,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
24,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!



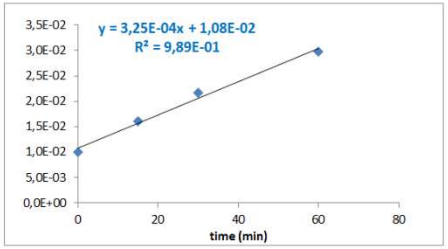


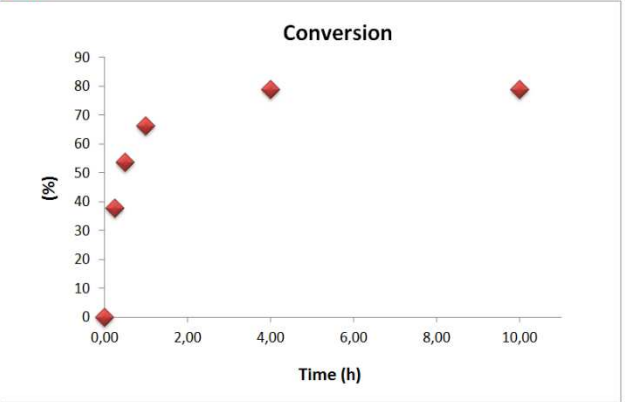


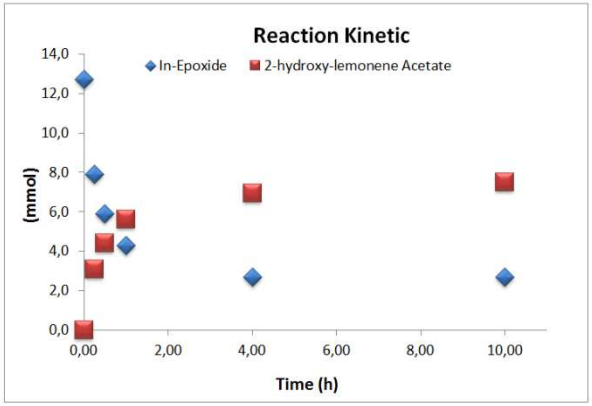


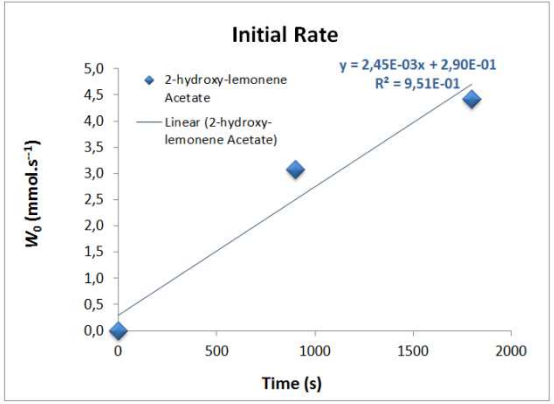
Reaction Number : KR_27		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 12,71		Limonene In Ep (%)= 72,30		
Limonene In Ep (g)= 1,9538		2,140	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 12,34		Acetic Acid (%)= 27,70		
Acetic Acid (g)= 0,7486		0,750	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		
_ (g)= 0,0000		0,000	2,89	120,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in H^1NMR (600 mHz)	Max conversion (%)= 97,1				
_ (g)= 0,0000		0,000	2,7024				Triplicate 03 (KR_09)		
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in April 25, 2014						
Signal ∫ ($CDCl_3$)					Time		W_0 (mmol.s^{-1})		
t (h)	δ 4.64 (=$^8CH_2$)	δ 3.0 (^1H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^1H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^1H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate= 2,45E-03	
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	Temperatura (K)	k
0,25	2,00	0,59	0,10	0,13	0,77	15	900	393,15	3,25E-04
0,50	2,00	0,44	0,15	0,18	0,83	30	1800		
1,00	2,00	0,32	0,20	0,22	0,91	60	3600		
4,00	2,00	0,20	0,28	0,24	1,17	240	14400		
10,00	2,00	0,20	0,31	0,25	1,24	600	36000		
21,00						1260	75600		
24,00						1440	86400		

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	12,71	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	7,89	3,08	24,21	37,89	86,32	1,610E-02
0,50	5,88	4,41	34,74	53,68	81,05	2,159E-02
1,00	4,28	5,62	44,21	66,32	77,89	2,969E-02
4,00	2,67	6,95	54,74	78,95	75,79	4,750E-02
10,00	2,67	7,49	58,95	78,95	80,00	4,750E-02
21,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
24,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!





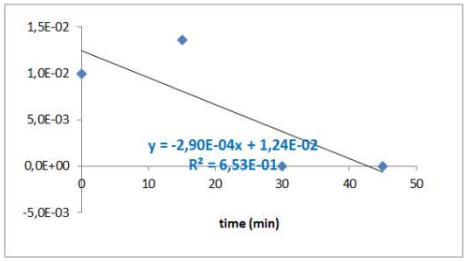


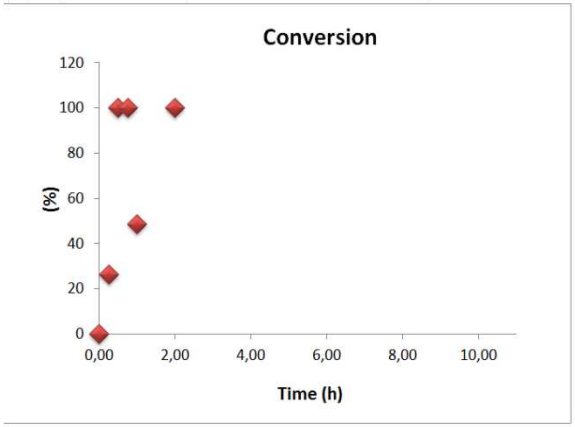


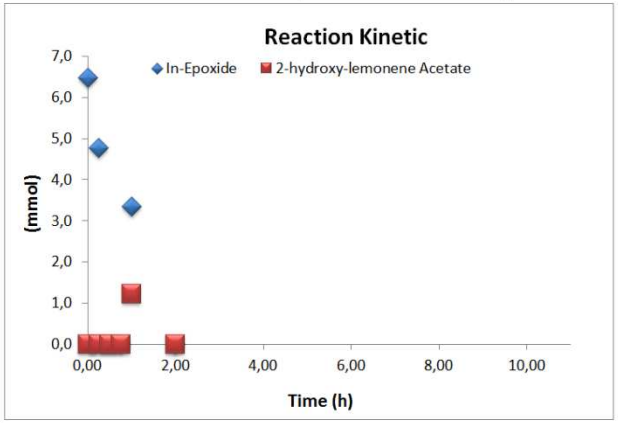
Reaction Number : KR_30		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 6,48		Limonene In Ep (%)= 65,56	Limonene In Ep (M%)= 45,31
Limonene In Ep (g)= 0,9972		1,070	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 6,49		Acetic Acid (%)= 25,87	Acetic Acid (M%)= 45,33
Acetic Acid (g)= 0,3935		0,375	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	HCl (mmol)= 1,34		HCl (%)= 8,57	HCl (%)= 9,36
HCl (g)= 0,1303		0,108	1,55	60,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00	_ (%)= 0,00
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in	Max conversion (%)= 100,0			
_ (g)= 0,0000		0,000	1,5210	H^1NMR (600 mHz)				
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in May 13, 2014					

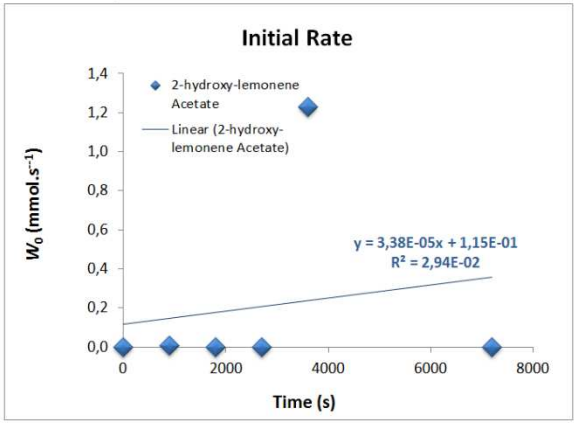
Signal ∫ ($CDCl_3$)						Time		HCl Experiment 01	
t (h)	δ 4.64 (=$^8CH_2$)	δ 3.0 (^1H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^1H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^1H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	W_0 (mmol.s^{-1})	
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	2-OH-Lim. Acetate=	
0,25	2,00	0,70	0,00	0,00	0,00	15	900	Temperatura (K)	k
0,50	2,00				#DIV/0!	30	1800	333,15	
0,75	2,00				#DIV/0!	45	2700		
1,00	2,00	0,49	0,04	0,14	0,29	60	3600		
2,00	2,00				#DIV/0!	120	7200		
3,00	2,00				#DIV/0!	180	10800		
5,00	2,00	0,23	0,10	0,12	0,83	300	18000		

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	6,48	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	4,78	0,01	0,11	26,32	73,79	1,357E-02
0,50	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
0,75	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
1,00	3,34	1,23	18,95	48,42	70,53	1,939E-02
2,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
3,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
5,00	1,57	1,50	23,16	75,79	47,37	4,130E-02





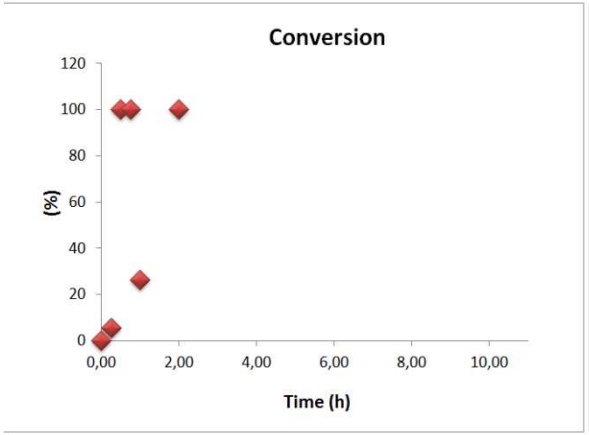


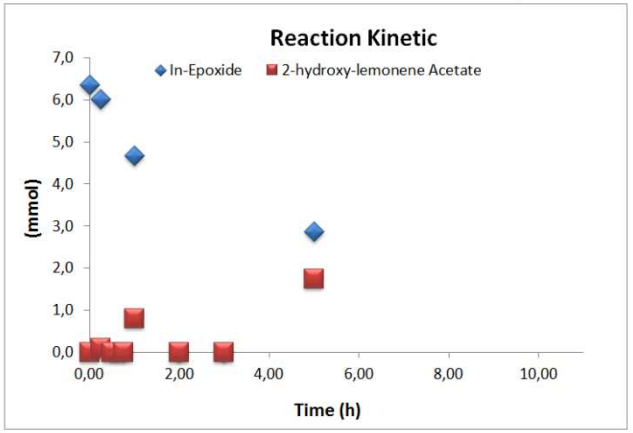


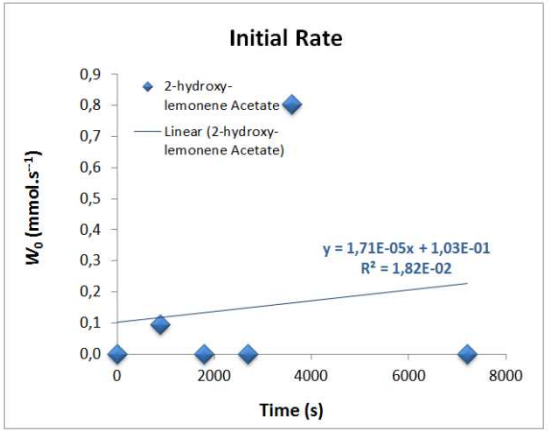
Reaction Number : KR_31		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 6,35		Limonene In Ep (%)= 69,96		Limonene In Ep (M%)= 48,58
Limonene In Ep (g)= 0,9762		1,070	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 6,40		Acetic Acid (%)= 27,84		Acetic Acid (M%)= 49,01
Acetic Acid (g)= 0,3885		0,375	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	HCl (mmol)= 0,32		HCl (%)= 2,20		HCl (M%)= 2,42
HCl (g)= 0,0307		0,027	1,47	60,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00		_ (%)= 0,00
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in	Max conversion (%)= 100,9				
_ (g)= 0,0000		0,000	1,3954	H^1NMR (600 mHz)					
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in May 13, 2014						

						HCl Experiment 02			
Signal ∫ ($CDCl_3$)						Time		W_0 ($mmol.s^{-1}$)	
t (h)	δ 4.64 (=$^8CH_2$)	δ 3.0 (^1H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^1H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^1H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate=	
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	Temperatura (K)	*k*
0,25	2,00	0,90	0,00	0,01	0,40	15	900	333,15	
0,50	2,00				#DIV/0!	30	1800		
0,75	2,00				#DIV/0!	45	2700		
1,00	2,00	0,70	0,04	0,08	0,50	60	3600		
2,00	2,00				#DIV/0!	120	7200		
3,00	2,00				#DIV/0!	180	10800		
5,00	2,00	0,43	0,09	0,17	0,53	300	18000		

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	6,35	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	6,01	0,09	1,47	5,26	96,21	1,056E-02
0,50	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	7,037E+13
0,75	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	7,037E+13
1,00	4,68	0,80	12,63	26,32	86,32	1,357E-02
2,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	7,037E+13
3,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	7,037E+13
5,00	2,87	1,74	27,37	54,74	72,63	2,209E-02



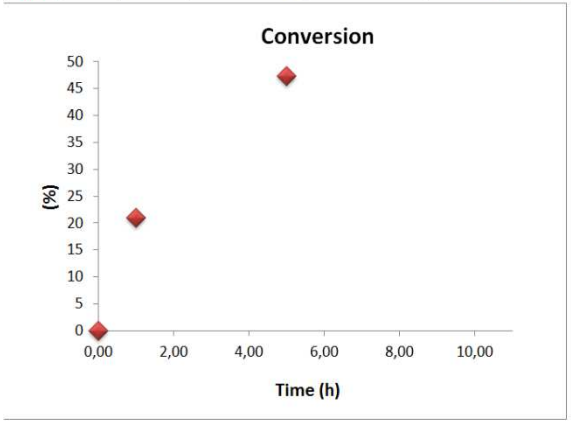


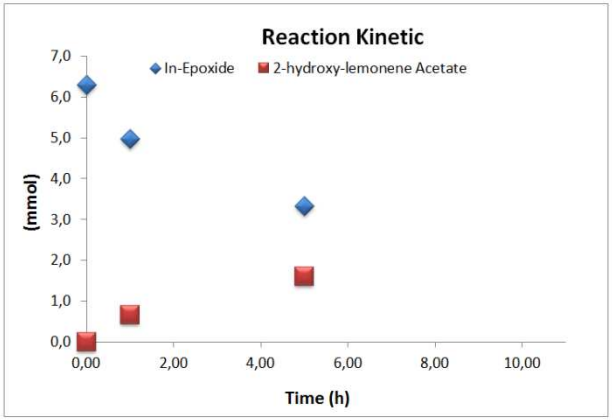


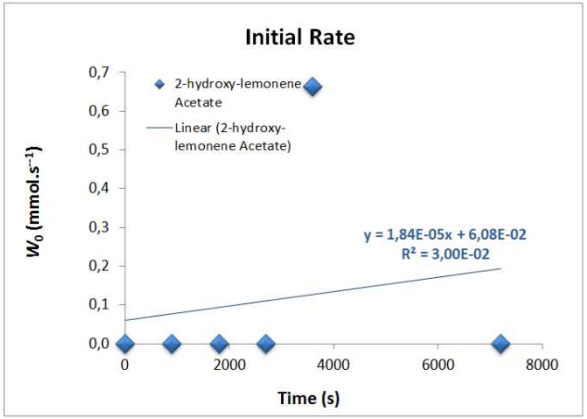
Reaction Number : KR_32		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 6,30		Limonene In Ep (%)= 71,45	Limonene In Ep (M%)= 49,65
Limonene In Ep (g)= 0,9693		1,070	Reaction stoped at room temperature		Acetic Acid (mmol)= 6,33		Acetic Acid (%)= 28,29	Acetic Acid (M%)= 49,84
Acetic Acid (g)= 0,3838		0,375	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	KOH (mmol)= 0,064		KOH (%)= 0,26	KOH (M%)= 0,50
KOH (g)= 0,0036		0,011	1,46	60,0	_(mmol)= 0,00		_(%)= 0,00	_(%)= 0,00
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in H^1NMR (600 mHz)	Max conversion (%)= 100,4			
_ (g)= 0,0000		0,000	1,3567		0,0166	HCl Experiment 01		
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in May 29, 2014					

Signal ∫ ($CDCl_3$)						Time		W_0 (mmol.s^{-1})	
t (h)	δ 4.64 (=$^8CH_2$)	δ 3.0 (^1H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^1H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^1H-C^2-OH)	Ratio	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Acetate=	
0,00	2,00	0,95	0,00	0,00	Acetate 1/2	0	0	Temperatura (K)	k
0,25	2,00				#DIV/0!	15	900	333,15	
0,50	2,00				#DIV/0!	30	1800		
0,75	2,00				#DIV/0!	45	2700		
1,00	2,00	0,75	0,04	0,06	0,67	60	3600		
2,00	2,00				#DIV/0!	120	7200		
3,00	2,00				#DIV/0!	180	10800		
5,00	2,00	0,50	0,10	0,14	0,71	300	18000		

	Substrate	Product δ(5.51)	Data			Kinetics
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance	1/(100-Conversion)
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)	(%)
0,00	6,30	0,00	0,00	0,00	100,00	1,000E-02
0,25	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
0,50	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
0,75	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
1,00	4,98	0,66	10,53	21,05	89,47	1,267E-02
2,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
3,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!	#DIV/0!
5,00	3,32	1,59	25,26	47,37	77,89	1,900E-02







Reaction Number : PR_02		Volumes (mL)	No Catalyst		Limonene In Ep (mmol)= 12,79		Limonene In Ep (%)= 76,39
Limonene In Ep (g)= 1,9661		2,140	Reaction stoped at room temperature		Oxalic Acid (mmol)= 6,68		Oxalic Acid (%)= 23,61
Oxalic Acid (g)= 0,6077		0,590	Total Volume (mL)	Temperature (°C)	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00
_ (g)= 0,0000		0,000	2,73	60,0	_ (mmol)= 0,00		_ (%)= 0,00
_ (g)= 0,0000		0,000	Total weight (g)	Analyzed in H^1NMR (600 mHz)	Max conversion (%)= 95,7		
_ (g)= 0,0000		0,000	2,5738				
_ (g)= 0,0000		0,000	Realized in February 27, 2014				
Signal ∫ ($CDCl_3$)					Time		W_0 (mmol.s^{-1})
t (h)	δ 4.64 (=$^8CH_2$)	δ 3.0 (^1H-C^2-O-C)	δ 4.8 (^1H-C^2-OAc)	δ 4.04 (^1H-C^2-OH)	t (min)	t (s)	2-OH-Lim. Oxalate=
0,00	2,00	0,57	0,00	0,00	0	0	
0,25	2,00				15	900	
0,50	2,00				30	1800	
1,00	2,00				60	3600	
2,00	2,00				120	7200	
4,00	2,00				240	14400	
10,00	2,00				600	36000	
21,00	2,00				1260	75600	
24,00	2,00	0,00	0,27	0,13	1440	86400	

	Substrate	Product δ(5.51)	Data		
Time	In-Epoxide	2-hydroxy-lemonene Acetate	Yield	Conversion	Mass Balance
Hours	mmol	mmol	(%)	(%)	(%)
0,00	12,79	0,00	0,00	0,00	100,00
0,25	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
0,50	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
1,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
2,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
4,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
10,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
21,00	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	100,00	#DIV/0!
24,00	0,00	8,97	70,18	100,00	70,18

