



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

BRUNA VALESCA ARCELINA SILVA

**QUÍMICA VERDE NA SÍNTESE ORGÂNICA: Catálise Heterogênea na Abertura
de Epóxidos via Mecanoquímica**

Recife
2025

BRUNA VALESCA ARCELINA SILVA

**QUÍMICA VERDE NA SÍNTESE ORGÂNICA: Catálise Heterogênea na Abertura
de Epóxidos via Mecanoquímica**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química
Bacharelado da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Química

Orientador (a): Ivani Malvestiti

Coorientador (a): Ricardo Luiz Longo

Recife

2025

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE**

Silva, Bruna Valesca Arcelina.

Química verde na síntese orgânica: catálise heterogênea na abertura de epóxidos via mecanoquímica / Bruna Valesca Arcelina Silva. - Recife, 2025.

55 p. : il., tab.

Orientador(a): Ivani Malvestiti

Cooorientador(a): Ricardo Luiz Longo

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Química - Bacharelado, 2025.

Inclui referências, apêndices.

1. química verde. 2. mecanoquímica. 3. catálise. 4. epóxidos. I. Malvestiti, Ivani. (Orientação). II. Longo, Ricardo Luiz. (Coorientação). IV. Título.

540 CDD (22.ed.)

Trabalho de Conclusão de Curso Curso de Bacharelado em Química

2024.2 – Profª. Drª. Giovanna Araújo de Lima Pereira

Título do trabalho:

"QUÍMICA VERDE NA SÍNTESE ORGÂNICA: Catálise Heterogênea na Abertura de Epóxidos via Mecanoquímica"

Defendida por: Bruna Valesca Arcelina Silva

Data da defesa: 11 de abril de 2025.

Orientador: Profª. Drª. Ivani Malvestiti
Departamento de Química Fundamental - CCEN/UFPE

BANCA AVALIADORA:

Prof. Dr. Paulo Henrique Menezes da Silva
Departamento de Química Fundamental - CCEN/UFPE

Prof. Dr. Marcos Vinícius Foguel
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE/UFPE

Nota: **9,8 (nove vírgula oito)**

Observação:

Aos meus pais, cujos sacrifícios me trouxeram até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Criador dos céus e da Terra, Àquele que tudo criou.

Agradeço ao PIBIC-CNPq e à FACEPE pelo investimento financeiro neste projeto e pelo reconhecimento de seu potencial.

Agradeço à minha mãe, Erica Carla, quem me ensinou o significado de fé e me colocou debaixo de seus joelhos até o final dessa jornada. Ao meu pai, Carlos Alberto, que é o meu exemplo de força, e torna todos os meus dias melhores. Agradeço os dois pelo sustento, pelas refeições, pela afeição, pelo cuidado e pelo amor que me proporcionam. À Bianca Arcelina, quem me enche de orgulho e a quem tanto amo. À Peggy e à Laila pelos cochilos do lado da minha cadeira durante as longas e intermináveis tardes de estudo.

Expresso uma tremenda gratidão aos meus orientadores, Ivani Malvestiti e Ricardo Longo, pela inspiração acadêmica que me proporcionam, além de todo apoio e direcionamentos dados durante esses anos.

Agradeço imensamente aos integrantes do LMS, em especial Robson, Lucas e Jessika, pelo acolhimento, pelos dias descontraídos e as conversas de bancada fundamentais para realização desse projeto.

E por fim, demonstro uma gratidão imensurável a Eduarda Vitória e Gisela Camila, cuja amizade tornou o cotidiano mais colorido mesmo em dias cinzas (ou em ônibus lotados em dias de engarrafamento).

"Portanto, reconhece hoje e reflete no teu coração que só o SENHOR é Deus, em cima no céu e embaixo na terra; nenhum outro há."

(Bíblia Sagrada, Deuteronômio 4:39)

RESUMO

A química verde busca otimizar processos químicos, substituindo reagentes tóxicos por substâncias mais seguras e tornando reações mais brandas. Fundamentada em 12 princípios, a química verde abrange questões vitais como catálise e redução de resíduos, que são destacados no presente trabalho. Neste estudo, foram utilizados métodos mecanoquímicos para promover reações de abertura de epóxidos, com o intuito de minimizar a geração de resíduos. Catalisadores heterogêneos, como a Montmorillonita K-10 (MMT K-10) e a *Amberlyst-15* (A-15), foram também empregados para reforçar o caráter verde da metodologia. Inicialmente, investigou-se a reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno, uma molécula simétrica que, ao reagir, não gera isômeros. Ao utilizar a argila MMT K-10 e metanol como nucleófilo, foi obtida uma conversão de 75% para o 2-metóxiciclo-hexanol, o produto desejado, e 25% de um subproduto de maior massa molecular. Na abertura do 1,2- epoxidodecano via mecanoquímica apenas 12% do epóxido foi consumido. Em contrapartida, a A-15 em sua forma *wet* (úmida), empregando água como nucleófilo, proporcionou uma conversão de 100% para o produto majoritário esperado, o 1,2-ciclo-hexanodiol. No entanto, utilizando metanol como nucleófilo foi observado uma mistura do 2-metóxiciclo-hexanol e 1,2-ciclo-hexanodiol. Ao fazer uso da A-15 *dry* (seca), com metanol como nucleófilo, obteve-se uma conversão de 94% no 2-metóxiciclo-hexanol. Na abertura do 1,2-epoxidodecano, molécula não-simétrica, com a A-15 *dry* foi observado 90% de conversão do epóxido, mas não mostrou regiosseletividade, gerando uma mistura 50:50 do que acredita-se ser os regioisômeros. Métodos quimiométricos, como planejamento fatorial completo e fracionário, foram utilizados na otimização das condições reacionais da abertura do epóxido do ciclo-hexeno com MMT-K10 e com a A-15. A mecanoquímica apresenta grande potencial como técnica verde para reações orgânicas, sendo observados resultados mais promissores com a A-15 (*dry*) para a reação de abertura de epóxidos.

Palavras-chave: química verde; mecanoquímica; catálise; epóxidos.

ABSTRACT

Green chemistry aims to optimize chemical processes by replacing toxic reagents with safer substances and making reactions milder. Based on 12 principles, green chemistry encompasses vital issues such as catalysis and waste reduction, which are highlighted in this work. In this study, mechanochemical methods were employed to promote epoxide ring-opening reactions, with the goal of minimizing waste generation. Heterogeneous catalysts, such as Montmorillonite K-10 (MMT K-10) and Amberlyst-15 (A-15), were also used to enhance the green character of the methodology. Initially, the ring-opening reaction of cyclohexene oxide, a symmetric molecule that does not generate isomers upon reaction, was investigated. Using MMT K-10 clay and methanol as the nucleophile, a 75% conversion to the desired product, 2-methoxycyclohexanol, was achieved, along with 25% of a higher molecular weight byproduct. In the ring-opening of 1,2-epoxydecane via mechanochemistry, only 12% of the epoxide was consumed. Conversely, A-15 in its wet form, using water as the nucleophile, resulted in a 100% conversion to the expected major product, 1,2-cyclohexanediol. However, when using methanol as the nucleophile, a mixture of 2-methoxycyclohexanol and 1,2-cyclohexanediol was observed. When A-15 dry was used with methanol as the nucleophile, a 94% conversion to 2-methoxycyclohexanol was obtained. In the ring-opening of 1,2-epoxydecane, a non-symmetric molecule, using A-15 dry, a 90% conversion of the epoxide was observed, but no regioselectivity was detected, resulting in a 50:50 mixture of what is believed to be the regioisomers. Chemometric methods, such as full and fractional factorial design, were used to optimize the reaction conditions for the ring-opening of cyclohexene oxide with MMT-K10 and A-15. Mechanochemistry demonstrates great potential as a green technique for organic reactions, with A-15 (dry) showing the most promising results for epoxide ring-opening reactions.

Keywords: green chemistry; mechanochemistry; catalysis; epoxides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|--------------|---|----|
| Figura 1 – | Estrutura química da montmorilonita | 6 |
| Esquema 1 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com metanol | 7 |
| Figura 2 – | Estrutura química da <i>amberlyst-15</i> | 8 |
| Figura 3 – | Fotomicrografia da <i>amberlyst-15</i> | 8 |
| Esquema 2 – | Desidratação do <i>trans</i> -terpeno em diclorometano | 9 |
| Esquema 3 – | Reação da abertura do epóxido do ciclo-hexeno com cicloexilamina, utilizando como catalisador o triflato de bismuto ($\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) | 10 |
| Esquema 4 – | Síntese de hidrazonas a partir de hidrazinas comerciais | 11 |
| Figura 4 – | Estrutura do 2,3-óxido de esqualeno | 12 |
| Esquema 5 – | Reação de acilação da dimedona com ácido 3-fenilpropanóico | 12 |
| Esquema 6 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com etanol utilizando o triflato de alumínio como catalisador | 13 |
| Esquema 7 | Abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-15 em microondas | |
| Esquema 8 – | Abertura do anel epóxido por aminas | 14 |
| Esquema 9 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com água quente | 14 |
| Esquema 10 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisado pela MMT via mecanoquímica | 22 |
| Gráfico 1 – | Gráfico de Pareto dos Efeitos. Nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$) | 25 |
| Gráfico 2 – | Gráfico dos Efeitos Principais | 25 |
| Gráfico 3 – | Primeira superfície de resposta a partir dos dados coletados do Planejamento Fatorial Completo 2^2 | 26 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Gráfico 4 – | Gráfico de contorno da taxa de conversão no produto principal majoritário em função do tempo e da quantidade do nucleófilo | 28 |
| Gráfico 5 – | Gráfico de superfície da taxa de conversão no produto principal majoritário em função do tempo e quantidade de nucleófilo | 28 |
| Esquema 11 – | Mecanismo da reação de abertura do anel epóxido por catálise ácida | 29 |
| Esquema 12 – | Abertura do epóxido do 1,2-epoxidodecano catalisada pela MMT K-10 em solução | |
| Figura 5 – | Cromatograma correspondente a reação de abertura do 1,2-epoxidodecano em solução | 31 |
| Figura 6 – | a) Isômero resultante do ataque no carbono mais substituído. b) Isômero resultante do ataque no carbono menos | 31 |
| Esquema 13 – | Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano via mecanoquímica | 32 |
| Figura 7 – | Cromatograma correspondente a reação de abertura do epóxido do 1,2-epoxidodecano | 32 |
| Esquema 14 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-14 <i>wet</i> em solução | 33 |
| Figura 8 – | Cromatograma correspondente a reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno em solução | 34 |
| Figura 9 – | Imagen do equipamento IKA Ultra-Turrax® Tube Drive | 34 |
| Esquema 15 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com água catalisada pela A-15 úmida | 35 |
| Esquema 16 – | Mecanismo da reação de hidrólise ácida de anéis epóxidos | 36 |
| Gráfico 6 – | Gráfico de Pareto dos efeitos dos parâmetros | 37 |
| Gráfico 7 – | Gráfico dos efeitos principais | 38 |
| Esquema 17 – | Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-15 seca via mecanoquímica | 39 |
| Gráfico 8 – | Gráfico de Pareto do Planejamento Fatorial Completo 2 ³ | 40 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Gráfico 9 – | Gráfico dos efeitos principais do Planejamento Fatorial Completo 2^3 | 40 |
| Esquema 18 – | Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano | 41 |
| Figura 10 – | Cromatograma da amostra proveniente da abertura do 1,2-epoxidodecano com metanol | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 1 – | Parâmetros analisados no planejamento | 17 |
| Tabela 2 – | Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Completo 2^2 | 18 |
| Tabela 3 – | Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Completo 2^2 do produto secundário | 19 |
| Tabela 4 – | Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-2} | 21 |
| Tabela 5 – | Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Completo 2^3 | 21 |
| Tabela 6 – | Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} | 24 |
| Tabela 7 – | Experimentos do Planejamento Fatorial Completo 2^2 | 26 |
| Tabela 8 – | Níveis utilizados no segundo Planejamento Fatorial Completo 2^2 | 27 |
| Tabela 9 – | Experimentos do segundo Planejamento Fatorial Completo 2^2 | 28 |
| Tabela 10 – | Planejamento Fatorial Completo 2^2 para otimização do produto secundário | 29 |
| Tabela 11 – | Níveis utilizados no segundo Planejamento Fatorial Completo 2^2 | 36 |
| Tabela 12 – | Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-2} para otimização do 1,2-ciclohexanodiol | 37 |
| Tabela 13 – | Planejamento Fatorial Completo 2^{3} para otimização do 2-metóxiciclo-hexanol | 39 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|--|
| A-15 | <i>Amberlyst-15</i> |
| CG | Cromatografia Gasosa |
| CG-EM | Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas |
| MA | Mecanical Alloying |
| MMT | Montmorilonita |
| <i>m</i> -CPBA | Ácido meta-cloroperbenzoico |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| SBO | Soybean Oil |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2.1 Química Verde | 3 |
| 2.1.1 Princípios da Química Verde | 3 |
| 2.1.1.1 Redução de Resíduos | 4 |
| 2.1.1.2 Catálise | 5 |
| 2.1.1.2.1 Catalisadores Heterogêneos | 5 |
| 2.1.2 Eficiência Energética | 9 |
| 2.2 Mecanoquímica | 10 |
| 2.3 Epóxidos | 11 |
| 2.3.1 Reações de Abertura de Epóxidos | 13 |
| 3 OBJETIVOS | 15 |
| 3.1 Objetivo Geral | 15 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 15 |
| 4 METODOLOGIA | 16 |
| 4.1 Reagentes | 16 |
| 4.2 Equipamentos | 16 |
| 4.3 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno com Montmorilonita (MMT) via mecanoquímica no moinho Retsch MM200 | 16 |
| 4.4 Planejamento Fatorial Fracionário 24-1 para otimização da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com MMT via mecanoquímica no moinho Retsch MM200 | 17 |
| 4.5 Planejamento Fatorial completo 22 para otimização da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela argila MMT via mecanoquímica no moinho Retsch MM200 | 17 |
| 4.6 Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno em solução catalisada pela argila Montmorilonita K-10 | 18 |
| 4.7 Planejamento Fatorial Completo 22 do produto secundário da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela argila MMT | 18 |
| 4.8 Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano em solução catalisada pela argila MMT | 19 |
| 4.9 Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano catalisada pela argila MMT via mecanoquímica no moinho Retsch MM200 | 19 |
| 4.10 Estudo da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com a resina de troca iônica A-15 via mecanoquímica no moinho Retsch MM200 | 19 |
| 4.11 Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela resina de troca iônica amberlyst-15 (wet) em solução | 20 |
| 4.12 Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com água, catalisada pela A-15 via mecanoquímica utilizando o IKA Ultra-Turrax® Tube Drive | 20 |
| 4.13 Planejamento Fatorial Fracionário 25-2 da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela resina de troca iônica A-15 (wet) via mecanoquímica utilizando o IKA Ultra-Turrax® Tube Drive | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 4.14 Planejamento Fatorial Completo 23 da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela resina de troca iônica A-15 (dry) via mecanoquímica utilizando o IKA Ultra-Turrax® Tube Drive | 21 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 5.1 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela MMT | 22 |
| 5.2 Abertura do 1,2-epoxidodecano catalisada pela MMT | 30 |
| 5.3 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno pela A-15 (wet) | 33 |
| 5.4 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-15 (dry) | 39 |
| 5.5 Abertura do epóxido do 1,2-epoxidodecano catalisada pela A-15 (dry) | 41 |
| 6 CONCLUSÃO | 43 |
| REFERÊNCIAS | 44 |
| APÊNDICE A - (GC-MS) GC-MS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO DO CICLO-HEXENO CATALISADA PELA MMT-K10 | 48 |
| APÊNDICE B - ANÁLISE DO ESPECTRO DE MASSAS DO PRODUTO EM 6,82 MINUTOS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO CATALISADA PELA MMT K-10 | 50 |
| APÊNDICE C - ANÁLISE DO ESPECTRO DE MASSAS DO PRODUTO EM 16,07 MINUTOS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO CATALISADA PELA MMT K-10 | 51 |
| APÊNDICE D - ANÁLISE DO ESPECTRO DE MASSAS DO PRODUTO EM 7,52 MINUTOS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO CATALISADA PELA MMT K-10 | 52 |
| APÊNDICE E - CROMATOGRAMA DA AMOSTRA BSAE1619 | 53 |
| APÊNDICE F - CROMATOGRAMA DA AMOSTRA PROVENIENTE DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO DO CICLO-HEXENO CATALISADA PELA A-15 ÚMIDA | 54 |

1 INTRODUÇÃO

“A química Verde consiste na utilização de um conjunto de princípios que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas durante o planejamento, manufatura e aplicação de produtos químicos” (Anastas; Warner, 1998). Tal definição sintetiza o objetivo essencial dessa área, que é promover inovações capazes de proteger o meio ambiente, reduzir os riscos à saúde dos profissionais da área química e assegurar maior segurança nos processos laboratoriais e industriais. Com o propósito de trazer melhorias aos métodos químicos empregados atualmente, a química verde se apresenta como uma abordagem inovadora para a modernização das rotas sintéticas atuais. Além da substituição de reagentes, a química verde também foca na otimização dos processos, promovendo eficiência energética, redução do uso de solventes e minimização da geração de resíduos.

A mecanoquímica surgiu, principalmente, para a aplicação em sínteses que envolvem reagentes sólidos e sínteses livres de solvente, resultando em um método mais limpo ecologicamente, mas também potencialmente mais rápido e simplificado em comparação com as rotas convencionais (Do; Friščić, 2017). A mecanoquímica está relacionada com transformações químicas induzidas por meios mecânicos, como compressão, cisalhamento ou fricção, que irá induzir a quebra e a formação de novas ligações (Ardila-Fierro; Hernández, 2021). A utilização mais proeminente dessa técnica está na síntese orgânica, onde as vantagens incluem o aumento das velocidades de reação e a redução da utilização de solventes. Ademais, as reações mecanoquímicas exibem alta seletividade, e os produtos majoritários muitas vezes são diferentes daqueles observados nas reações convencionais em solução (Wang, 2012).

A catálise heterogênea exerce um papel significativo na economia global, viabilizando uma ampla gama de reações químicas de maneira eficiente e ambientalmente sustentável. Esse tipo de catálise tem expandido seu alcance para novas áreas emergentes, como nanotecnologia e química verde, consolidando-se como uma ferramenta essencial para o avanço tecnológico e sustentável. Ademais, os catalisadores sólidos apresentam vantagens significativas, incluindo a

simplificação do processo de separação e a possibilidade de reutilização em reações químicas. A presença de um sítio ativo de catálise em uma matriz sólida resulta na formação de um catalisador heterogêneo, combinando estabilidade e eficiência catalítica (Jung; Sarkar; Jin, 2007).

A montmorilonita (MMT) é um exemplo de catalisador sólido em ascensão, o composto é um argilomineral que apresenta uma estrutura composta por duas camadas tetraédricas de sílica ligadas a uma camada octaédrica de alumínio. A substituição de íons dentro dessas camadas causa um déficit de carga, que é compensado por cátions hidratados entre as camadas, também chamadas de lamelas. A estrutura lamelar da MMT facilita a adsorção de moléculas, permitindo que os reagentes se aproximem facilmente do centro ativo do catalisador, além de sua extensa área superficial que permite uma maior interação entre o catalisador e os reagentes, aumentando a eficiência das reações.

Um outro exemplo de catalisador heterogêneo que têm atraído diversos pesquisadores é a *Amberlyst-15*. Caracterizando uma resina de troca catiônica na forma H⁺, ela foi desenvolvida exclusivamente para catálise ácida heterogênea em diversas reações orgânicas. Estruturada como um copolímero de estireno divinilbenzeno sulfonado, a resina apresenta características de interesse nos catalisadores modernos como ser ecologicamente amigável, não tóxica, reutilizável e resistente à corrosão. Além disso, possui estabilidade tanto química quanto física, permitindo ciclos de reutilização, sem perda considerável de sua atividade catalítica (Liu *et al.*, 2008).

O objetivo principal deste projeto foi investigar reações de abertura de epóxidos com base nos princípios da química verde, com foco na mecanoquímica e na aplicação de catálise. Inicialmente, buscou-se avaliar a eficiência catalítica da montmorilonita K-10 e da resina de troca iônica *Amberlyst-15* nessas reações, com o intuito de otimizar as condições reacionais, maximizar a conversão e analisar a seletividade desses catalisadores. Os resultados obtidos serão futuramente aplicados na modificação estrutural de ácidos graxos, com o potencial de utilizá-los como biocombustíveis e biolubrificantes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Química Verde

Com o objetivo de aprimorar os métodos utilizados tanto nas indústrias quanto nos laboratórios, a química verde surge como uma abordagem inovadora para atualizar as rotas sintéticas atuais. Tal vertente da química traz alternativas para procedimentos químicos convencionais, substituindo reagentes perigosos e poluentes por substâncias mais brandas, além de converter processos anteriormente perigosos por procedimentos mais seguros. A química verde não se limita apenas à substituição de reagentes, mas também visa a otimização de processos, buscando a eficiência energética, a redução do uso de solventes e a minimização de resíduos (Anastas; Eghbali, 2009; Zimmerman *et al.*, 2020). Citando o diretor do *Center for Green Chemistry and Green Engineering* da Universidade Yale, e criador do termo “green chemistry”, Paul Anastas, “A química Verde consiste na utilização de um conjunto de princípios que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas durante o planejamento, manufatura e aplicação de produtos químicos”. Essa definição reflete o objetivo vital da química verde, que busca promover inovações que não só protejam o meio ambiente, mas também criem processos menos nocivos à saúde dos profissionais da química e promovam uma maior segurança nos processos laboratoriais e industriais (Anastas, P. T.; Warner, J. C., 1998).

2.1.1 Princípios da Química Verde

Os 12 princípios da Química Verde, propostos por Paul Anastas e John Warner em 1998, servem como diretrizes para o desenvolvimento de processos químicos mais seguros e sustentáveis. São eles: economia atômica, síntese segura, produtos seguros, fontes renováveis, evitar derivados, solventes e auxiliares seguros, prevenção de acidentes, desenvolvimento para degradação, análise em tempo real para prevenção da poluição, catálise, prevenção de resíduos (Tanaka, 2008) e eficiência energética (Sheldon R.A., 2012).

2.1.1.1 Redução de Resíduos

Os resíduos gerados na fabricação de compostos orgânicos consistem, principalmente, de sais inorgânicos e de solventes orgânicos. Os resíduos de sais inorgânicos são gerados devido ao uso de reagentes inorgânicos estequiométricos na síntese orgânica, principalmente na produção de produtos químicos farmacêuticos e complexos. Exemplos corriqueiros nos laboratórios de síntese orgânica são os hidretos metálicos (LiAlH_4 , NaBH_4), assim como as reações utilizando óxido de manganês ou permanganato. De maneira similar, diversas reações, tais como sulfonação, nitratação e halogenações, utilizam quantidades estequiométricas de ácidos minerais (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4) e ácidos de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3), representam importantes fontes de geração de resíduos (Sheldon, R. A., 2011). Uma outra fonte de resíduos que mais contribuem para a poluição das águas subterrâneas são as perdas de solventes utilizados nos processos de extração e isolamento nas sínteses orgânicas. Diversas empresas farmacêuticas, como a Pfizer (Alfonsi, 2008), têm direcionado seus esforços para a redução do uso de solventes e a substituição de solventes orgânicos convencionais, como hidrocarbonetos clorados e aromáticos, por alternativas com menor impacto ambiental, incluindo álcoois de baixa massa molecular, ésteres e determinados éteres, como o metil *terc*-butil éter (MTBE).

Para mensurar a geração de resíduos, o professor Roger Sheldon descreve o fator E como uma medida de desperdício nas reações químicas. O fator E (do inglês, *Environmental Factor*) é um conceito da química verde que mede a eficiência de um processo químico em termos de geração de resíduos. Ele é definido como a razão entre a massa de resíduos gerados e a massa obtida do produto desejado.

$$\text{Fator-E} = \frac{\text{Massa de Resíduos}}{\text{Massa do Produto Desejado}}$$

Um fator E elevado indica uma maior quantidade de resíduos gerados e, portanto, um maior impacto ambiental negativo. Um fator E igual a um significa um consumo total das matérias-primas, resultando em um rendimento de 100% dos produtos desejados, sem a geração de resíduos. Simplificando, o fator é calculado como a quantidade de matérias-primas utilizada em quilogramas, subtraindo a

quantidade de quilogramas do produto desejado, dividido pela quantidade de quilogramas de produto obtido (Sheldon, 2007).

2.1.1.2 Catálise

A catálise desempenha um papel essencial tanto no campo da química quanto em suas aplicações práticas na sociedade. Uma fração considerável dos compostos químicos empregados na pesquisa acadêmica e na indústria é sintetizada com o auxílio de catalisadores em alguma etapa de seus processos produtivos. Uma parcela substancial da produção química global é sustentada por mecanismos catalíticos, os quais representam um dos princípios fundamentais da química verde. Essa relevância se deve à capacidade da catálise de reduzir o consumo energético e minimizar a geração de resíduos nos processos sintéticos. As reações catalíticas são, geralmente, classificadas de acordo com a estratégia adotada para superar a barreira de ativação, podendo envolver a absorção de fótons na fotocatálise, a aplicação de potencial elétrico na eletrocatalise ou o fornecimento de energia térmica em algumas reações convencionais. Contudo, a energia mecânica, embora frequentemente subestimada, também pode ser empregada para induzir reações químicas e catalíticas (Reynes; Leon; García, 2024).

2.1.1.2.1 Catalisadores Heterogêneos

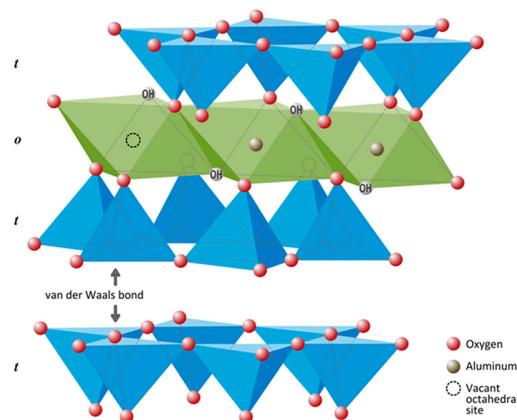
A catálise heterogênea desempenha um papel notável na economia mundial, possibilitando a realização de reações químicas diversas de forma eficiente e ambientalmente amigável. As aplicações dos catalisadores heterogêneos são diversas, tendo espaço nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, petroquímicas e químicas, onde estudos estatísticos estimam que mais de 90% dos processos químicos envolvem a catálise. Além disso, a catálise heterogênea está encontrando novas aplicações em áreas emergentes, como a nanotecnologia e a química verde (Thomas. et al., 2015).

O primeiro registro da utilização de um catalisador heterogêneo é do ano de 1828, pelo químico e investigador sueco Jacob Berzelius. Ele realizou a oxidação aeróbica do etanol em contato com metal de paládio. O mecanismo catalítico envolve a redução do paládio ao estado zero pelo substrato alcoólico e sua

subsequente reoxidação para o paládio(II) pelo dióxido de oxigênio. O intermediário Pd(0) é metaestável e propenso à agregação, formando metal de paládio em grande quantidade (Pd de coloração preta), o que resulta na perda de atividade catalítica (Berzelius, J., 1828).

Além dos metais, alguns minerais e argilas têm sido utilizados para diversos propósitos desde a pré-história. Recentemente, as argilas foram incluídas nos laboratórios e indústrias químicas, sendo utilizadas principalmente como catalisadores heterogêneos. Pesquisas atuais mostraram que baseado na composição química, estrutura e propriedades físicas, esses compostos podem ser agrupados em famílias. A família Montmorilonita (conhecida também como Esmectita) possui uma grande ocorrência na natureza, e caracteriza a família de argilas com as propriedades de maior aproveitamento (Purnell, J. H., 1990). A montmorilonita é uma argila a qual apresenta uma estrutura composta por duas camadas tetraédricas de sílica ligadas a uma camada octaédrica de alumínio. A substituição de íons dentro dessas camadas causa um déficit de carga, que é compensado por cátions hidratados nos espaços entre as camadas, também chamadas de lamelas. A estrutura e essas propriedades influenciam a capacidade da montmorilonita de interagir com outros compostos e de atuar como catalisador em reações químicas (Wallis, P. et al., 2007).

Figura 1 – Estrutura química da montmorilonita K-10



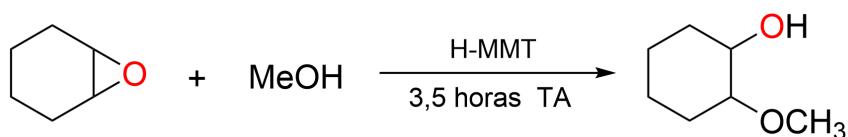
Fonte: Mondal, D. et al. (2013)

Outro aspecto relevante da montmorilonita K-10 é sua acidez superficial, atribuída a fatores estruturais. A acidez de Brønsted é conferida tanto pelos grupos

hidroxila terminais quanto pela interação entre os átomos de oxigênio pertencentes à estrutura secundária da argila. Já a acidez de Lewis decorre da estrutura primária da montmorilonita, na qual a presença de cátions metálicos, como Al^{3+} e Mg^{2+} , atuam como sítios ácidos, ou seja, são capazes de receber um par de elétrons. Ademais, cátions metálicos adicionais podem estar localizados na região interlamelar, contribuindo para a acidez global da argila ao desempenharem o papel de ácidos de Lewis (Braibante; Braibante, 2014).

Bhuyan, Saikia e Dutta (2014) investigaram a catálise da argila montmorilonita modificada na abertura regiosseletiva de epóxidos com aminas e álcoois em condições sem solvente. Através do estudo descobriu-se que o catalisador ácido sólido utilizado é reutilizável e exibe atividades catalíticas significativamente superiores às de catalisadores conhecidos para a abertura do anel oxirano. O grupo alcançou um rendimento de 92% do produto resultante da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno utilizando 1 equivalente do metanol em 3,5 horas sob agitação em temperatura ambiente (25°C) (Esquema 1). No entanto, para alcançar esse resultado de conversão a argila purificada foi aquecida sob refluxo com HCl 4 mol. L^{-1} (100 mL) por 2 horas. Em seguida, a suspensão foi resfriada até a temperatura ambiente, filtrada e lavada abundantemente com água, sendo, então, seca em estufa a ar a $119,85^\circ\text{C}$ por 12 h.

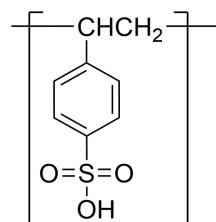
Esquema 1 - Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com metanol



Fonte: Adaptado de: Bhuyan *et al.* 2014

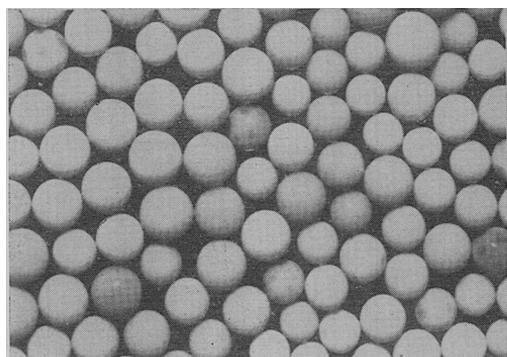
A *Amberlyst-15* (A-15) é uma resina de troca catiônica na forma H^+ , desenvolvida exclusivamente para catálise ácida heterogênea em diversas reações orgânicas. A A-15 se caracteriza como um copolímero de estireno divinilbenzeno sulfonado (figura 2) com uma estrutura macrorreticular.

Figura 2 – Estrutura química do monômero da *Amberlyst-15*



Fonte: PubChem

Figura 3 - Fotomicrografia da *amberlyst-15*

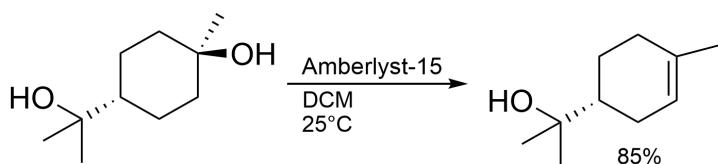


Fonte: Kunin et al., 1962

A resina pode ser encontrada na forma *wet* (*úmido, em inglês*), a qual apresenta 1,6% de umidade em sua composição (de acordo com a fabricante Merck), ou na forma *dry* (*seco, em inglês*), livre de moléculas de água. A estrutura de poros macrorreticulares permite que reagentes líquidos ou gasosos alcancem os sítios de íons hidrogênio localizados ao longo de toda a resina, garantindo assim a ação catalítica da mesma (Frija et al., 2012). A A-15 apresenta características especiais, como ser ecologicamente amigável, não tóxica, reutilizável e resistente à corrosão. Além disso, possui estabilidade química e física, o que permite sua reutilização.

Frija e Afonso (2012) desenvolveram uma metodologia eficiente e econômica para a transformação de álcoois terciários no alceno mais estável utilizando a A-15 como catalisador (Esquema 2). O grupo de pesquisa afirma que a A-15 pode ser reutilizada por até 5 ciclos sem perder sua eficiência catalítica.

Esquema 2 - Desidratação do *trans*-terpeno em diclorometano



Fonte: Frija e Afonso, 2012

2.1.2 Eficiência Energética

O conceito de eficiência energética na Química Verde refere-se ao desenvolvimento de processos químicos que minimizem o consumo de energia, utilizando-a de maneira mais eficiente. Tal princípio está diretamente atrelado à sustentabilidade, reduzindo os impactos ambientais associados à geração e ao uso de energia em processos químicos.

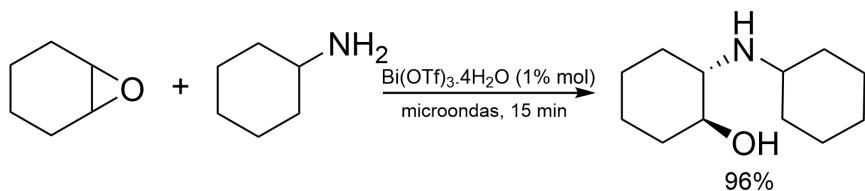
Nos últimos 25 anos, o conceito de "elétrons verdes" emergiu como uma abordagem revolucionária na transição para sistemas energéticos mais sustentáveis. Esses elétrons, gerados a partir de fontes renováveis como energia solar, eólica, hídrica e geotérmica, desempenham um papel central na redução da dependência de combustíveis fósseis e na promoção de uma economia de baixo carbono.

Yoon e colaboradores, desenvolveram um sistema fotocatalítico, no qual utilizam luz visível para realizar reações químicas, principalmente sínteses orgânicas tais como a síntese de ciclobutanos, com alta seletividade enantiomérica (Yoon; Ischay; Du, 2010). O método desenvolvido pelo Dr. Tehshik Yoon, é mais vantajoso devido a luz visível caracterizar uma fonte de energia mais sustentável em comparação com a radiação ultravioleta utilizada nos métodos convencionais de síntese. Dessa forma, o método reduz significativamente o consumo de energia e os custos associados.

A abordagem clássica para a síntese de álcoois-2-amino a partir de epóxidos envolve a reação entre um epóxido com uma amina sob aquecimento. No entanto, tal procedimento é ineficiente do ponto de vista energético, devido a necessidade de altas temperaturas e um excesso de aminas, diminuindo o caráter verde da síntese.

Em contrapartida, no ano de 2007, Ollevier e Nadeau, iniciaram investigações acerca da abertura de epóxidos utilizando aminas alifáticas como nucleófilos em microondas. A reação modelo do estudo foi a abertura do epóxido do ciclo-hexeno (1 mmol) com cicloexilamina (1,1 mmol), utilizando como catalisador o triflato de bismuto ($\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Esquema 3). O 2-aminoálcool correspondente da reação foi obtido em um excelente rendimento de 96%, utilizando 1% mol/mol do $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ollevier; Nadeau, 2007).

Esquema 3 - Reação da abertura do epóxido do ciclo-hexeno com cicloexilamina, utilizando como catalisador o triflato de bismuto ($\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)



Fonte: Ollevier; Nadeau, 2007

Ao contrário do aquecimento convencional, que ocorre por transferência de calor do meio externo para o sistema, a radiação microondas interage diretamente com as moléculas do material, provocando um aquecimento interno mais eficiente e rápido. Dessa forma, o tempo de reação e o consumo de energia são drasticamente reduzidos.

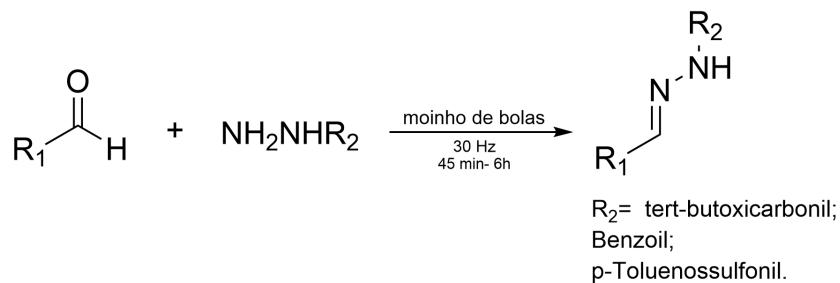
2.2 Mecanoquímica

A mecanoquímica, caracterizada como método de realização de reações químicas pelo fornecimento de energia mecânica, tem recebido crescente atenção da comunidade científica. Tal interesse abrange áreas como síntese orgânica, catálise, desenvolvimento de metalorgânicos, produtos farmacêuticos e preparação de nanopartículas. Apesar do aumento significativo de estudos e da longa trajetória da mecanoquímica em aplicações tecnológicas, como ligas mecânicas (*mechanical alloying*) e processamento de minerais, os mecanismos que permitem o fenômeno das reações mecanoquímicas são pouco conhecidos. A limitação no conhecimento desses mecanismos pode ser atribuída às dificuldades inerentes ao monitoramento das reações, as quais ocorrem sob impactos intensos de meios de moagem rígidos, como esferas de aço e zircônia, em recipientes que giram ou oscilam em altas

frequências. Tais dificuldades são ainda mais percebidas em reações curtas, como as recentemente desenvolvidas técnicas de moagem assistida por líquido (LAG, do inglês “*Liquid-assisted Grinding*”), na qual a síntese de produtos orgânicos ou metalorgânicos é acelerada devido à adição de uma fase líquida em quantidades catalíticas (Do, J.L., 2017).

A utilização mais proeminente das técnicas mecanoquímicas está na síntese orgânica, onde as vantagens incluem o aumento das velocidades de reação e a redução da utilização de solventes (Takacs, 2013). Nun e colaboradores realizaram estudos de expansão do uso do moinho de bolas para a síntese de hidrazonas a partir de hidrazinas comerciais (Esquema 4). Seguindo os princípios da química verde, a reação foi realizada em condições estequiométricas e sem a adição de suportes sólidos. Os reagentes foram colocados em um frasco de aço inoxidável e preso em um moinho de bolas a 30 Hz até a conclusão da reação. Após o tempo reacional, as hidrazonas foram recuperadas como um pó sólido, com conversão total e sem subprodutos. O processo mostrou-se eficiente, com tempos de reação variando entre 45 minutos e 6 horas. No entanto, a maioria das hidrazonas foi obtida em aproximadamente 90 minutos, tempo significativamente inferior ao de métodos tradicionais, como a reação em metanol sob aquecimento e refluxo (Nun *et al.*, 2011).

Esquema 4 - síntese de hidrazonas a partir de hidrazinas comerciais

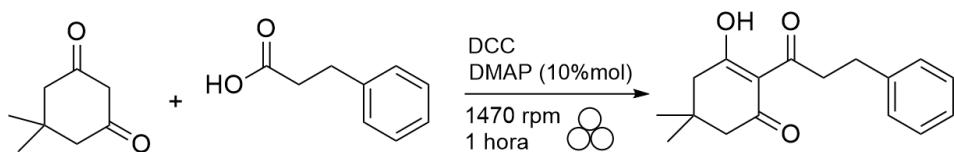


Fonte: Nun *et al* (2011)

Nijem e colaboradores, realizaram reações de acilação da dimedona com ácido 3-fenilpropanóico via mecanoquímica, utilizando diciclohexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamento e diferentes bases em quantidades catalíticas (10 mol%). As misturas sólidas foram submetidas à moagem em moinho de bolas,

com 25 esferas de aço inoxidável a 1470 rpm por 1 hora. Dentre as bases testadas, a *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) se destacou, promovendo seletividade total para o produto de C-acilação, com conversão de 88,5% (Nijem et al., 2025). A mecanoquímica mostrou-se uma alternativa promissora às metodologias convencionais, reduzindo o uso de solventes e energia, e contribuindo para uma síntese mais sustentável, aspecto relevante, considerando que essas acilações são etapas cruciais na produção de diversos fármacos e produtos naturais.

Esquema 5 - Reação de acilação da dimedona com ácido 3-fenilpropanóico



Fonte: Nijem et al (2025)

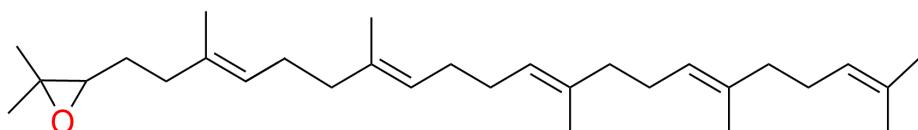
2.3 Epóxidos

Os epóxidos são moléculas fundamentais na síntese orgânica e, devido à sua versatilidade e alta reatividade frente a uma ampla variedade de nucleófilos, são frequentemente empregados como intermediários na obtenção de compostos complexos. Estruturalmente, tratam-se de compostos orgânicos que apresentam um anel de três membros, formado por um átomo de oxigênio e dois de carbono. Esse anel triangular é altamente reativo (Kaur e Singh, 2022) em função da tensão angular gerada, uma vez que os átomos de carbono são forçados a um ângulo de 60°. Devido a essa tensão, os epóxidos caracterizam como intermediários altamente reativos o que os torna susceptíveis a ataques nucleofílicos, esse ataque pode ocorrer tanto sob condições ácidas ou básicas.

Os epóxidos puros são intermediários estratégicos, com aplicações que abrangem desde a indústria farmacêutica até a agroquímica, além de desempenharem um papel importante na síntese de produtos naturais. Sua alta reatividade, aliada à regiosseletividade característica dessas reações, permite a introdução de diferentes grupos funcionais em átomos de carbono vicinais, de acordo com as necessidades sintéticas, resultando em uma ampla variedade de compostos (Meninno e Lattanzi, 2022).

Além disso, diversos intermediários químicos e biomoléculas complexas contêm anéis de epóxido em suas estruturas, desempenhando papéis essenciais na síntese orgânica e processos biológicos. Um exemplo presente no organismo humano, é a produção do 2,3-óxido do esqualeno (figura 4), produzido por meio da oxidação do esqualeno, que caracteriza um processo bioquímico importante, desempenhando um papel fundamental na síntese de esteróis, incluindo colesterol em humanos e outros animais, bem como fitosteróis em plantas (Pham *et al.*, 2015).

Figura 4 - Estrutura do 2,3-óxido do esqualeno



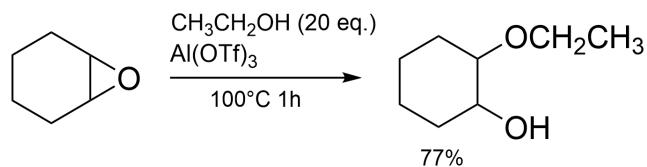
Fonte: Pham *et al.*, 2015

2.3.1 Reações de Abertura de Epóxidos

Em suma, as reações de abertura de anéis epóxidos podem sofrer catálise básica ou ácida. No primeiro caso, ocorre uma reação do tipo S_N2 , no qual o ataque do nucleófilo geralmente ocorre no carbono menos impedido. Por outro lado, em condições ácidas, a abertura do anel do epóxido assemelha-se a uma reação S_N1 . Nesse último caso, o nucleófilo irá atacar o carbono mais substituído do anel do epóxido.

Williams e Lawton, observaram que o epóxido do ciclo-hexeno exigiu apenas 0,001% do catalisador de $Al(OTf)_3$ (triflato de alumínio) para um rendimento de 85% e 77% do 2-metóxi-cicloexanol e 2-etóxi-cicloexanol, utilizando metanol e etanol como nucleófilos, respectivamente (Esquema 5). Foram necessários 20 equivalentes dos respectivos nucleófilos utilizados, sob aquecimento a uma temperatura de 100°C por 1 hora (Williams; Lawton, 2005).

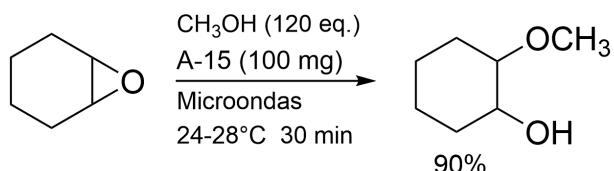
Esquema 6 - Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com etanol utilizando o triflato de alumínio como catalisador



Fonte: adaptado de Williams e Lawton (2005)

Liu e colaboradores realizaram reações de abertura de epóxidos com diferentes álcoois, utilizando como catalisador a resina A-15 incluindo a irradiação por microondas, e um excesso de 120 equivalentes do nucleófilo. O grupo alcançou um rendimento de 90% em 30 minutos de reação e 88% em 60 minutos para os produtos resultantes da abertura do epóxido do ciclo-hexeno com metanol e etanol, respectivamente. O catalisador foi reciclado três vezes consecutivas para produzir os produtos desejados com pequena variação nos rendimentos.

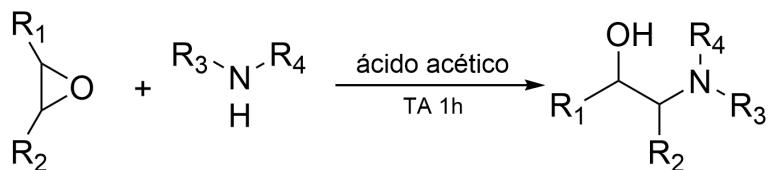
Esquema 7 - Abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-15 em microondas



Fonte: adaptado de Liu *et al.* (2008)

A abertura de anéis de epóxidos com aminas é uma reação de grande importância na síntese de β -amino álcoois, compostos amplamente utilizados na indústria farmacêutica e de químicos finos. Em estudos recentes, Dong e seus colaboradores apresentaram um protocolo inovador e sustentável para tal reação, utilizando ácido acético como promotor em condições livres de metais e solventes. Os resultados demonstraram altos rendimentos (até 99%) e regiosseletividade notável, com ataques nucleofílicos direcionados ao carbono menos impedido no caso de aminas alifáticas e ao carbono mais impedido em aminas aromáticas (Esquema 6). Além disso, o método é aplicável a substratos complexos, como esteroides, permitindo a obtenção de produtos bioativos em bons rendimentos (Dong *et al.*, 2020).

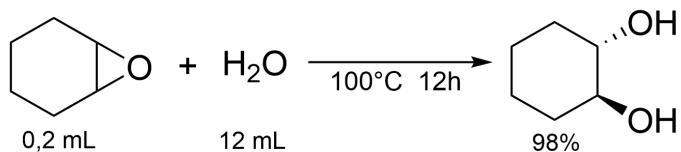
Esquema 8 – Abertura do anel epóxido por aminas



Fonte: Adaptado de Dong et al. (2020)

A hidrólise de epóxidos constitui um método essencial para a obtenção de dióis vicinais de relevância sintética. Em comparação com a utilização de ácidos próticos, esse processo pode ser conduzido sob condições mais brandas por meio do emprego de ácidos de Lewis (Salehi, 2000) ou de Bronsted na forma sólida ou reagentes de transferência de um elétron (Iranpoor, 1991). Wang e colaboradores investigaram a abertura de anéis epóxido utilizando água quente. O grupo realizou a reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno utilizando 0,2 mL do epóxido e 12 mL de água a 100°C por um período de 12 horas, alcançando um rendimento de 98% do 1,2-ciclohexanodiol (Esquema 7).

Esquema 9 – Reação de abertura do epóxido do ciclohexeno com água quente



Fonte: Wang et al. (2007)

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Realizar reações de abertura de epóxidos utilizando métodos da química verde, com ênfase na mecanoquímica e na catálise.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho dos catalisadores sólidos montmorilonita K-10 e *Amberlyst-15* para abertura do epóxido do ciclo-hexeno via mecanoquímica;
- Otimizar os parâmetros estequiométricos e mecanoquímicos na seletividade do produto, utilizando métodos quimiométricos com a finalidade de alcançar condições otimizadas para as reações;
- Avaliar a metodologia para epóxidos de cadeia longa, como o 1,2-epoxidodecano.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses foram usados conforme recebidos sem tratamentos adicionais. Para as reações de abertura de epóxido foram utilizados os seguintes reagentes: epóxido do ciclo-hexeno (98%, Sigma-Aldrich), epóxido do 1,2-dodeceno (90%, Sigma-Aldrich), *Amberlyst®15 ion exchange resin, wet* (Alfa Aesar), *Amberlyst®15 hydrogen form, dry* (Merck), álcool metílico (P.A., Química Moderna), acetato de etila (99,5%, Neon), sulfato de sódio anidro (P.A.-ACS, Dinâmica).

4.2 Equipamentos

Moinho Retsch MM200, IKA Ultra-Turrax® Tube Drive, Rotaevaporador Büchi, Cromatógrafo à Gás (GC) (HP5890 Série II com detector de ionização de chamas (FID) e detector de condutividade térmica (TCD)), Cromatógrafo à Gás Acoplado ao Espectrômetro de Massas (GC/MS) THERMO SCIENTIFIC, tipo quadrupolo, Modelo - Trace 1300-ISQ.

4.3 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno com Montmorilonita (MMT) via mecanoquímica no moinho Retsch MM200

Em um *eppendorf* de 2,0 mL próprio para reações mecanoquímicas com três esferas de aço inoxidável, foram adicionados o epóxido do ciclo-hexeno (0,2 mmol, 0,02 mL), o metanol (0,2 mmol, 0,01 mL) e a montmorilonita K-10 (7 mg, 10% mol/mol). O *eppendorf* foi acoplado ao acessório de teflon para o moinho Retsch MM200, que permite realizar até cinco reações por braço do moinho. As reações foram feitas no mínimo em duplicata. A moagem da mistura reacional ocorreu por 3 horas e a 25 Hz. Após o término da reação, foi adicionado 1 mL de acetato de etila e removidas as esferas com o auxílio de um imã. Em seguida o conteúdo do *eppendorf* foi centrifugado para decantação do catalisador. Por fim, o sobrenadante foi cuidadosamente separado com auxílio de uma pipeta de Pasteur, o produto foi

armazenado, e uma amostra foi retirada para análise por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG/EM).

4.4 Planejamento Fatorial Fracionário 2^{4-1} para otimização da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com MMT via mecanoquímica no moinho Retsch MM200

Para otimização dos resultados, o mesmo procedimento de preparo da amostra foi realizado, variando os parâmetros por meio de planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} para abertura epóxido do ciclo-hexeno com MMT via mecanoquímica. Variou-se a quantidade de nucleófilo e a quantidade de catalisador, assim como o aumento do tempo e das dimensões das esferas de moagem. Os parâmetros analisados encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros analisados no planejamento

| Parâmetros | (-) | (+) |
|---------------------------|----------------|-----------------|
| Nucleófilo (MeOH) (mL) | 0,01 | 0,04 |
| Catalisador (mg) | 7 (10%mol/mol) | 14 (20%mol/mol) |
| Tempo (min) | 30 | 90 |
| Esferas (mm) | 3 | 5 |

4.5 Planejamento Fatorial completo 2^2 para otimização da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela argila MMT via mecanoquímica no moinho Retsch MM200

Em seguida, um planejamento fatorial completo 2^2 para avaliar o efeito do tempo reacional e da quantidade de nucleófilo. Durante esses experimentos, foi preservada a quantidade de catalisador (10% mol/mol). Os parâmetros analisados e os níveis encontram-se nas tabelas 2.

Tabela 2 – Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Completo 2²

| Parâmetros | (-) | (+) |
|---------------------------|------------------|---------------|
| Nucleófilo (MeOH) (mL) | 0,02 (0,33 mmol) | 0,06 (1 mmol) |
| Tempo reacional (min) | 60 | 120 |

4.6 Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno em solução catalisada pela argila Montmorilonita K-10

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados o epóxido do ciclo-hexeno (1,0 mmol, 0,10 mL), metanol (100 mmol, 5 mL) e MMT (10% mol/mol, 0,1 mmol, 70 mg). A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo. Após 5 horas de reação a suspensão reacional foi distribuída em 4 eppendorfs os quais foram postos na centrífuga para a decantação do catalisador. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e o solvente evaporado. Logo após, o produto oleoso resultante foi dissolvido em acetato de etila, e uma alíquota foi enviada para análise por CG.

4.7 Planejamento Fatorial Completo 2² do produto secundário da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela argila MMT

Na investigação do produto secundário foi realizado um planejamento fatorial completo 2² seguindo a mesma metodologia de preparo da reação, com 0,2 mmol do epóxido do ciclo-hexeno, 0,2 mmol de metanol, 3 esferas de aço. Os parâmetros e níveis encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 - Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Completo 2² do produto secundário. As demais condições foram mantidas constantes (esferas de aço de 3 mm, 0,2 mmol de metanol e 0,2 mmol do epóxido do ciclo-hexeno)

| Parâmetros | (-) | (+) |
|-----------------------|----------------|-----------------|
| MMT (mg) | 7 (10%mol/mol) | 14 (20%mol/mol) |
| Tempo reacional (min) | 30 | 60 |

4.8 Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano em solução catalisada pela argila MMT

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 1,2-epoxidodecano (0,4 mmol, 0,08 mL), metanol (100 mmol, 5 mL) e MMT (10% mol/mol, 30 mg). A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo por 5 horas. Após o tempo reacional, a suspensão reacional foi distribuída em 4 *eppendorfs*, os quais foram postos na centrífuga para a remoção do catalisador. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e o solvente evaporado. Logo após, o produto oleoso resultante foi dissolvido em acetato de etila, e uma alíquota foi enviada para análise por CG.

4.9 Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano catalisada pela argila MMT via mecanoquímica no moinho Retsch MM200

A metodologia utilizada é análoga a descrita no item 4.3, nesse caso foram adicionados 1,2-epoxidodecano (0,2 mmol, 0,02 mL), metanol (1,5 mmol, 0,06 mL), MMT (30%mol/mol, 16 mg) e 3 esferas mecanoquímicas de aço com 3 mm de diâmetro.

4.10 Estudo da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com a resina de troca iônica A-15 via mecanoquímica no moinho Retsch MM200

A metodologia utilizada é análoga a descrita no item 4.3, nesse caso foram adicionados epóxido do ciclo-hexeno (0,2 mmol, 0,02 mL), metanol (0,4 mmol, 0,02 mL), A-15 (*wet*) (10%mol/mol, 7 mg) e 3 esferas mecanoquímicas de aço de 3mm.

4.11 Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela resina de troca iônica *amberlyst-15* (*wet*) em solução

Em um balão de 25 mL foram adicionados epóxido do ciclo-hexeno (1 mmol, 0,1 mL) e água destilada (5 mL). Foram pesados em balança analítica 30 mg (10% mol/mol) da resina A-15 (*wet*), e em seguida adicionados ao balão contendo os reagentes. A mistura reacional foi posta em agitação e aquecimento a 70°C sob refluxo por 3 horas. O fim da reação foi constatado via CCD, e em seguida a mistura reacional foi extraída duas vezes utilizando 20 mL de acetato de etila, lavada com água destilada e seca com sulfato de sódio anidro para garantir a eliminação de toda água. Por fim, a fase orgânica foi filtrada e uma alíquota foi diluída com acetato de etila e retirada para análise por CG.

4.12 Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno com água, catalisada pela A-15 via mecanoquímica utilizando o IKA Ultra-Turrax® Tube Drive

No tubo plástico do dispersor foram adicionados o epóxido do ciclo-hexeno (8,8 mmol, 0,9 mL), água destilada (88 mmol, 1,62 mL), A-15 (*wet*) (10%mol/mol. 270 mg) e 5 esferas de aço de 5 mm. O tubo foi preso ao dispersor, e a reação ocorreu em frequência de agitação de aproximadamente 25 Hz por 90 minutos. O fim da reação foi constatado via CCD, e em seguida, o catalisador foi separado por decantação utilizando a centrífuga, o produto foi extraído utilizando 20 mL de acetato de etila e seco com sulfato de sódio anidro para garantir a eliminação de toda água. Por fim, a fase orgânica foi filtrada e uma alíquota foi retirada para análise por CG.

4.13 Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-2} da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela resina de troca iônica A-15 (wet) via mecanoquímica utilizando o IKA Ultra-Turrax® Tube Drive

A metodologia é análoga à apresentada no tópico anterior, mantendo-se constante a quantidade do epóxido do ciclo-hexeno e as 5 esferas de aço de 5 mm. Os parâmetros e níveis estão contidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-2}

| Parâmetros | (-) | (+) |
|--|------------------------|------------------------|
| Quantidade do nucleófilo (H ₂ O) (mL) | 1,62 (10 equivalentes) | 3,24 (20 equivalentes) |
| Tempo (min) | 30 | 60 |
| Quantidade de MMT (mg) | 276 (10% mol/mol) | 552 (20% mol/mol) |
| Frequência de agitação (Hz) | 50 | 25 |
| Material das esferas | Aço | Zircônia |

4.14 Planejamento Fatorial Completo 2^3 da reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela resina de troca iônica A-15 (dry) via mecanoquímica utilizando o IKA Ultra-Turrax® Tube Drive

Tabela 5 - Níveis utilizados no Planejamento Fatorial Completo 2^3

| Parâmetros | (+) | (-) |
|------------------------|-----|-----|
| Tempo (min) | 60 | 30 |
| Metanol (equivalentes) | 7 | 5. |
| A-15 (dry) (%) | 10 | 5 |

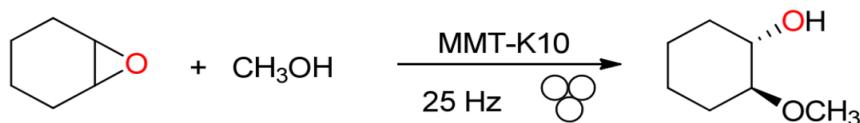
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela MMT

As reações de abertura de anéis epóxido podem ocorrer por mecanismos do tipo S_N2 ou S_N1, a depender dos epóxidos utilizados e das condições reacionais (Solomons). A princípio, foi utilizado o epóxido do ciclo-hexeno, pois o mesmo caracteriza uma molécula simétrica, e portanto, a abertura de seu anel não apresentaria regiosomeros independente das condições reacionais.

Inicialmente, foi utilizada como catalisador a montmorilonita K-10 (MMT), que caracteriza um argilomineral composto por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, interligadas por átomos de oxigênio compartilhados. Aproximadamente 80% dos cátions trocáveis encontram-se nas galerias interlamelares, enquanto os 20% restantes estão localizados nas superfícies laterais, conferindo à MMT um elevado potencial como catalisador ácido heterogêneo (Wallis, P. et al., 2007). Como nucleófilo foi utilizado o álcool metílico, pois o mesmo é uma molécula pequena e pouco impedida estericamente, de forma a facilitar o ataque nucleofílico ao epóxido. Ademais, a reação ocorreu via mecanoquímica, ou seja, foram utilizadas força mecânica e quantidades reduzidas de solvente, aprimorando o caráter verde do método sintético (Esquema 8). Para tal, utilizou-se o moinho Retsch MM200.

Esquema 10 - Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisado pela MMT via mecanoquímica



Fonte: A autora (2024)

A detecção preliminar do produto foi realizada por cromatografia em camada delgada (CCD), empregando uma mistura eluente de hexano/acetato de etila na proporção de 3:1 e solução sulfocrômica como revelador. A ausência da mancha correspondente ao fator de retenção (R_f) do epóxido do ciclo-hexeno indicou o consumo total do reagente inicial. Para a caracterização estrutural do produto formado, foi empregada a análise por cromatografia gasosa acoplada à

espectrometria de massas (CG/EM). O cromatograma revelou dois picos principais, um com tempo de retenção de 6,82 minutos, representando 41% da área integrada, e outro em 16,91 minutos, correspondendo a 45% (APÊNDICE A). A análise dos espectros de massa do pico em 6,82 minutos revelou fragmentos com relações *m/z* (massa/carga) = 130(20), 112(15), 98(25), 84(35), 71(100) (APÊNDICE B), compatíveis com aqueles descritos na literatura para o 2-metóxiciclo-hexanol (William e Lawton, 2006).

O segundo pico majoritário (45% da área) foi atribuído a um subproduto da reação, cujo espectro de massa indica uma molécula de massa molecular relativamente elevada (APÊNDICE C). Uma das hipóteses para sua formação envolve um processo de polimerização do epóxido, uma vez que esses compostos podem sofrer polimerização aniônica, formando poliéteres (Solomons, p. 475). Ademais, diversos trabalhos tratam da polimerização de epóxidos (Chang *et al*, 2018; Bayram *et al*, 2013). Esse subproduto deve ser caracterizado via RMN ¹H e RMN ¹³C, no entanto há dificuldades em obtê-lo de forma pura, pois o composto não foi observado via CCD, dificultando a separação via coluna cromatográfica.

Ademais, observa-se também, no tempo de retenção de 7,52 minutos com área integrada de aproximadamente 5%, um pico correspondente ao produto da abertura do epóxido do ciclo-hexeno com água, o 1,2-ciclo-hexanodiol. A estrutura do produto foi constatada através de espectro de massas, o qual revela fragmentos com relações *m/z* que corroboram com a mesma, *m/z* = 98(40), 83(40), 57(75), 75(100) (APÊNDICE D).

Visando otimizar as condições reacionais com o fim de aumentar a porcentagem de conversão no produto principal, foi conduzido um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , no qual foram avaliados os efeitos da proporção molar do nucleófilo, quantidade de catalisador, tempo reacional e tamanho das esferas de moagem (Tabela 6). Em um planejamento fatorial 2^k completo, o número de ensaios necessários cresce exponencialmente com *k*, que representa o número de fatores investigados. No entanto, em muitos casos, é possível obter as informações desejadas com um número reduzido de ensaios, correspondente a uma fração do planejamento completo. Essa redução é viável pois o número de interações de ordem elevada aumenta significativamente com o acréscimo de fatores, no entanto,

essas interações costumam apresentar efeitos de magnitude reduzida e, frequentemente, não possuem relevância prática. Os efeitos principais (primeira ordem) tendem a ser mais expressivos do que as interações de segunda ordem, que, por sua vez, são mais significativas do que as de terceira ordem, e assim sucessivamente, dessa forma, quando esses efeitos não são estatisticamente relevantes, não é necessário realizar todos os ensaios do planejamento fatorial completo (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001).

Um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} tem 4 fatores, mas em vez de testar os 16 experimentos, são realizados apenas 8 (ou seja, 2^3), no entanto, os efeitos principais e interações estão parcialmente confundidos, e, portanto, os experimentos fornecerão uma visão aproximada do comportamento dos fatores. Neste caso, o quarto fator (diâmetro das esferas) estará confundido com a interação de terceira ordem dos outros 3 fatores.

Tabela 6 - Planejamento fatorial fracionado 2^{4-1}

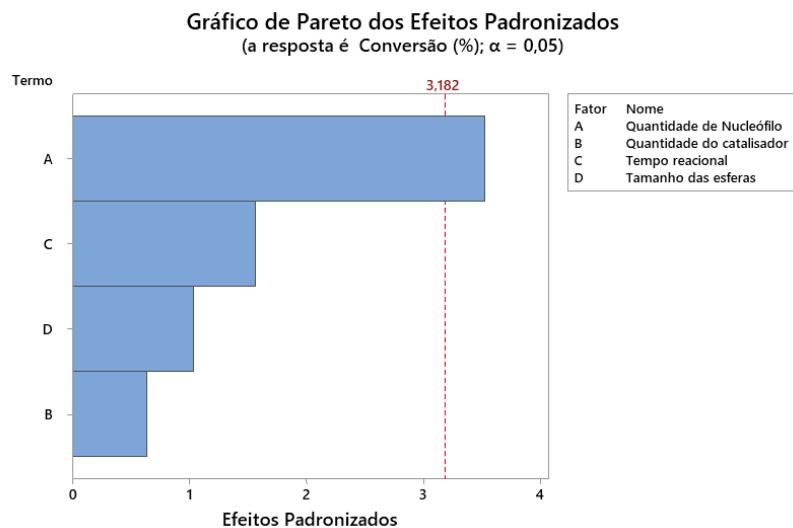
| Código das amostras | MeOH (mL) | MMT (mg) | Tempo (min) | Esferas (mm) | Conversão por CG (%) | Subproduto (%) |
|---------------------|-----------|----------|-------------|--------------|----------------------|----------------|
| BSAE119 | 0,01 | 7 | 30 | 3 | 43 | 56 |
| BSAE1019 | 0,04 | 7 | 30 | 5 | 63 | 32 |
| BSAE1119 | 0,01 | 14 | 30 | 5 | 14 | 24 |
| BSAE419 | 0,04 | 14 | 30 | 3 | 62 | 34 |
| BSAE1319 | 0,01 | 7 | 90 | 5 | 43 | 56 |
| BSAE619 | 0,04 | 7 | 90 | 3 | 66 | 28 |
| BSAE719 | 0,01 | 14 | 90 | 3 | 51 | 48 |
| BSAE1619 | 0,04 | 14 | 90 | 5 | 69 | 30 |

Fonte: A autora (2025)

A análise CG (APÊNDICE E) dos resultados demonstrou que a melhor conversão (69%) para o produto de interesse, identificado pelo tempo de retenção de 6,82 minutos no cromatograma proveniente do CG/EM (APÊNDICE B), foi obtida na amostra BSAE1619, no tempo de retenção de 3,45 minutos. Observando os dados experimentais evidenciou que a elevação do tempo reacional resultou em um

aumento significativo do rendimento. No entanto, o fator determinante foi a proporção do nucleófilo, cuja ampliação levou a um aumento expressivo da conversão em todos os experimentos. Tais dados evidenciam-se no gráfico de Pareto dos efeitos (Gráfico 1), no qual observa-se que os fatores citados apresentam maior influência.

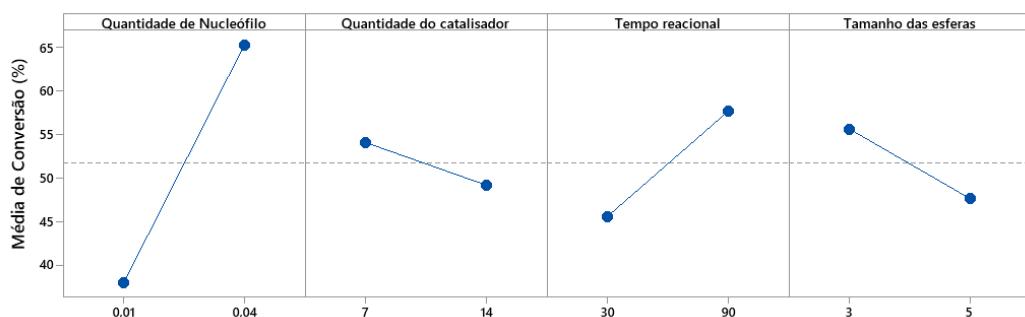
Gráfico 1 - Gráfico de Pareto dos Efeitos. Nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$)



Fonte: A autora (2024)

A análise do gráfico dos efeitos principais (Gráfico 2) mostra que a proporção do nucleófilo promove um aumento significativo do rendimento reacional, devido à maior inclinação da linha para esse efeito. Em contrapartida, a variação na quantidade de catalisador apresentou menor influência na conversão final, sugerindo que a disponibilidade do nucleófilo é um fator chave para a eficiência da reação.

Gráfico 2 - Gráfico dos Efeitos Principais



Fonte: A autora (2024)

Para dar continuidade ao planejamento factorial fracionado 2^{4-1} , iniciou-se o planejamento factorial completo 2^2 , no qual foram variados os dois parâmetros de maior relevância para o aumento da conversão: a quantidade de nucleófilo e o tempo reacional, de acordo com a tabela 7.

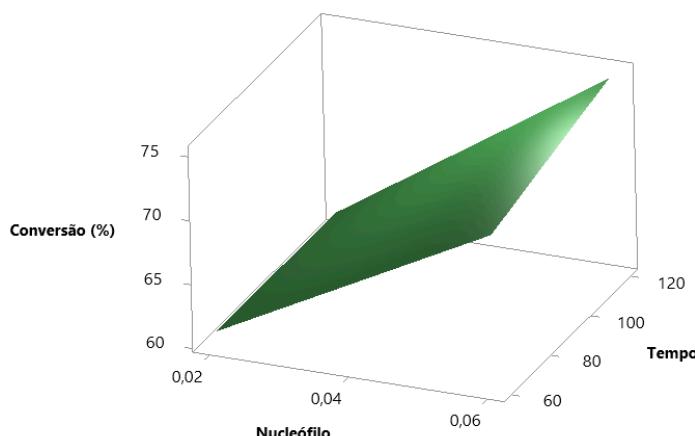
Tabela 7 - Experimentos do planejamento factorial completo 2^2

| Experimentos | Quantidade de nucleófilo (mL) | Tempo (min) | Taxa de conversão (%) | Subproduto (%) |
|--------------|-------------------------------|-------------|-----------------------|----------------|
| 1 | 0,02 (0,33 mmol) | 60 | 61 | 38 |
| 2 | 0,06 (1 mmol) | 60 | 72 | 27 |
| 3 | 0,02 (0,33 mmol) | 120 | 61 | 38 |
| 4 | 0,06 (1 mmol) | 120 | 75 | 24 |

A primeira reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno, utilizando a MMT via mecanoquímica apresentou uma taxa de conversão para o 2-metóxi-ciclohexanol de apenas 41%, comparando com a melhor conversão após o tratamento quimiométrico (experimento 4 com 75% de conversão no produto principal) observa-se um aumento de 82%.

A partir de tais observações foi possível plotar uma superfície de resposta para o experimento, utilizando o software Minitab, gráfico 3.

Gráfico 3 - Primeira superfície de resposta a partir dos dados coletados do planejamento fatorial completo 2^2



Fonte: A autora (2024)

Observou-se que não foi possível encontrar um ponto otimizado para a síntese inicialmente, no entanto, é possível inferir que a quantidade do nucleófilo influencia fortemente no aumento da taxa de conversão no produto principal, pois a reta no eixo “nucleófilo” apresenta uma maior inclinação. Para encontrar, de fato, o ponto otimizado da síntese, um outro planejamento fatorial completo 2^2 foi construído, utilizando agora como ponto central o experimento de maior taxa de conversão observado anteriormente. Para encontrar o “ponto ótimo” os pontos em volta do ponto central foram investigados de acordo com a tabela 8.

Tabela 8 - Níveis utilizados no segundo Planejamento Fatorial Completo 2^2

| Parâmetros | (-) | (+) |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| Quantidade do nucleófilo (mL) | 0,05 (0,83 mmol) | 0,07 (1,16 mmol) |
| Tempo reacional (min) | 90 | 180 |

Fonte: A autora (2024)

Os experimentos foram realizados de acordo com a tabela 9. Observando os cromatogramas concluiu-se que nenhum dos experimentos complementares alcançou a taxa de conversão de 75% atingida anteriormente, portanto o ponto central é de fato o ponto otimizado da síntese.

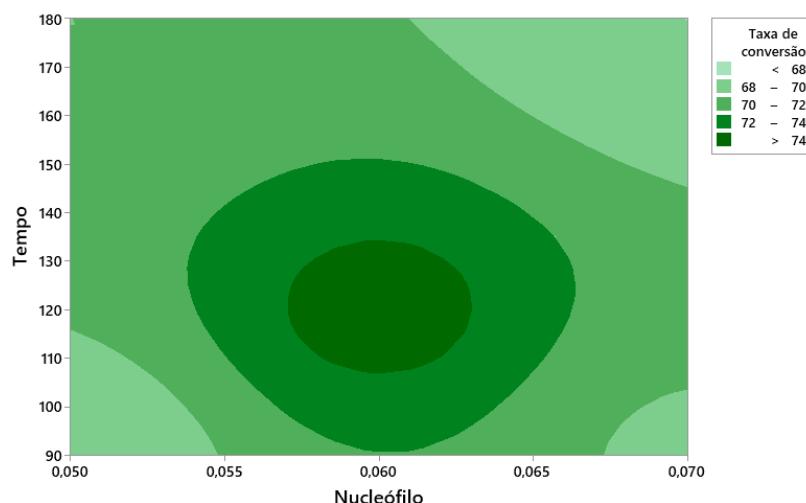
Tabela 9 - Experimentos do segundo planejamento fatorial completo 2²

| Experimentos | Quantidade de nucleófilo (mL) | Tempo (min) | Taxa de conversão (%) | Subproduto (%) |
|--------------|-------------------------------|-------------|-----------------------|----------------|
| 1 | 0,05 | 90 | 68 | 24 |
| 2 | 0,07 | 90 | 69 | 24 |
| 3 | 0,05 | 180 | 70 | 26 |
| 4 | 0,07 | 180 | 68 | 23 |

Fonte: A autora (2024)

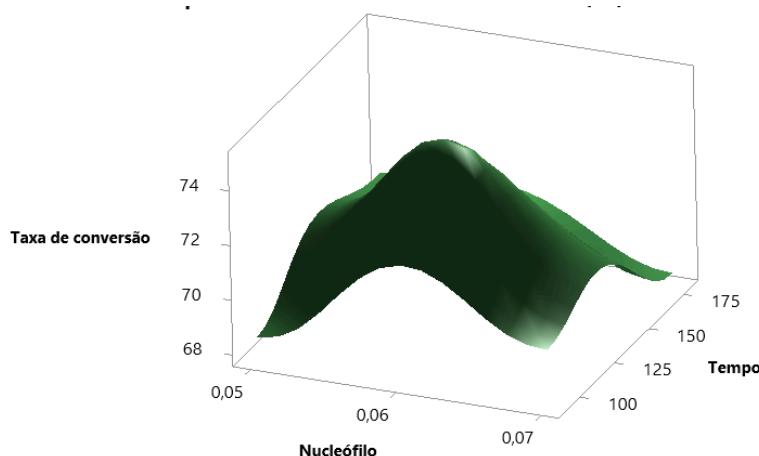
Reunindo as informações coletadas através dos estudos quimiométricos, foi possível plotar um gráfico de contorno (gráfico 5) e um gráfico de superfície (gráfico 6) para interpretar visualmente o ponto otimizado alcançado.

Gráfico 4 - Gráfico de contorno da taxa de conversão no produto principal majoritário em função do tempo e da quantidade do nucleófilo



Fonte: A autora (2024)

Gráfico 5 - Gráfico de superfície da taxa de conversão no produto principal majoritário em função do tempo e da quantidade do nucleófilo



Fonte: A autora (2024)

A superfície de resposta mostra o efeito individual de cada fator sobre a taxa de conversão. Isso significa que é possível observar como a mudança no nível da quantidade do nucleófilo ou no tempo reacional (mantendo o outro constante) afeta a conversão no produto principal. Além disso, é possível identificar visualmente as condições para alcançar o ponto otimizado da reação, que correspondem a 120 minutos de tempo reacional e 0,06 mL de metanol.

Esses achados indicam que a montmorilonita K-10 apresenta potencial como catalisador para a abertura de epóxidos por meio de processos mecanoquímicos.

Visando estudar a seletividade da reação via mecanoquímica, e investigar a possibilidade de um aumento na conversão do produto secundário em detrimento do 2-metóxiciclo-hexanol, experimentos para um planejamento factorial foram feitos, de acordo com a tabela 10.

Tabela 10 - Planejamento Fatorial Completo 2² para otimização do produto secundário

| Código das amostras | Quantidade do catalisador (mg) | Tempo reacional (min) | Conversão do produto secundário (%) |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| BSAE261 | 7 (10% mol/mol) | 30 | 41 |
| BSAE262 | 7 (10% mol/mol) | 60 | 19 |
| BSAE263 | 14 (20% mol/mol) | 30 | 41 |
| BSAE264 | 14 (20% mol/mol) | 60 | 15 |

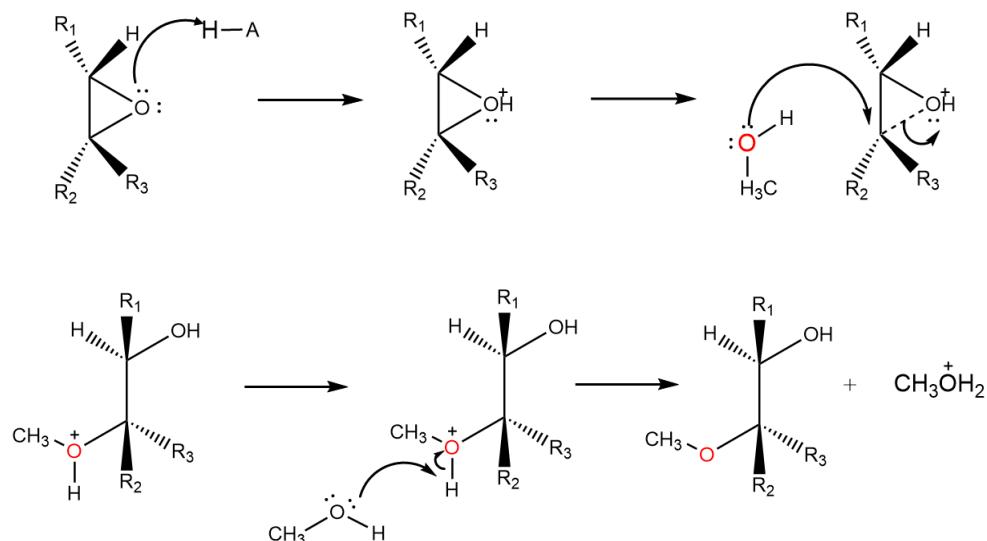
Fonte: A autora (2024)

Os resultados das análises mostraram que o método não foi eficaz para o aumento da conversão do produto secundário em 12,14 minutos em detrimento do produto principal.

5.2 Abertura do 1,2-epoxidodecano catalisada pela MMT

A MMT teve sua atividade catalítica testada na reação de um epóxido não-simétrico e de cadeia maior, nesse caso foi utilizado o 1,2-epoxidodecano que apresenta uma cadeia de 12 carbonos a qual pode-se comparar a cadeia insaturada de um ácido graxo. Quando o epóxido apresenta estrutura não-simétrica, o produto final varia segundo o mecanismo da reação, o qual baseia-se no tipo de catálise. Quando um epóxido não-simétrico sofre alcoólise mediada por catálise básica o mecanismo de abertura do anel é do tipo S_N2, e o produto majoritário é aquele no qual o ataque nucleofílico ocorre no carbono menos substituído. Por outro lado, quando o mesmo epóxido sofre alcoólise mediada por catálise ácida, como no caso da MMT, o mecanismo é do tipo S_N1, e o ataque ocorre no carbono mais substituído resultando em um produto distinto. Isso ocorre pois o átomo de carbono mais substituído, após a protonação do epóxido, fica com uma carga consideravelmente positiva pois assemelha-se a um carbocátonio terciário mais estável (Solomons, p. 473), como descrito no esquema 9.

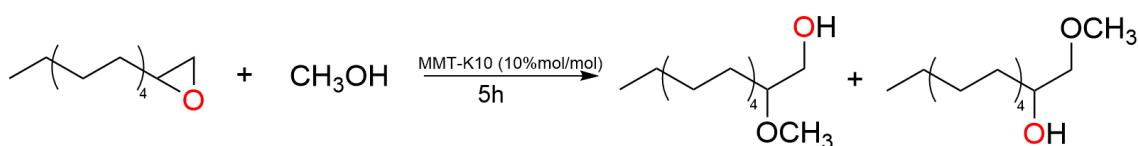
Esquema 11 - Mecanismo da reação de abertura do anel epóxido por catálise ácida



Fonte: A autora (2025)

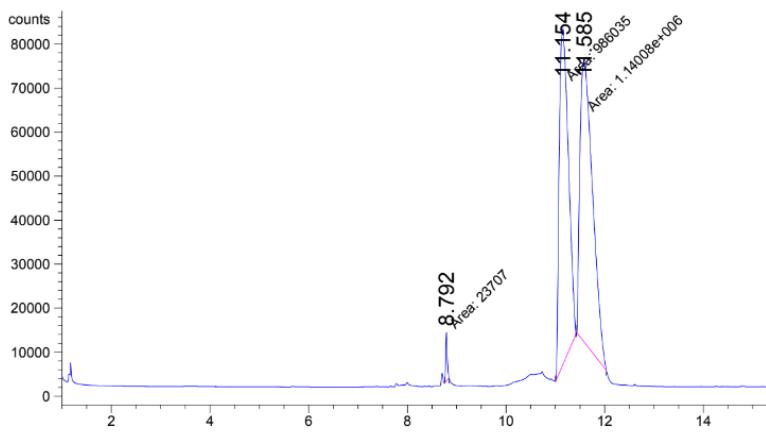
Para fins de comparação, a reação de abertura do 1,2-epoxidodecano foi realizada inicialmente em solução, o cromatograma (figura 5) exibiu um pico no tempo de retenção de 8,79 minutos corresponde ao reagente de partida, por outro lado, acredita-se que os picos em 11,15 e 11,58 minutos (apresentando 45% e 53% de área integrada) correspondem aos regiosômeros resultantes do ataque do nucleófilo ao carbono mais substituído e ao menos substituído (Esquema 12).

Esquema 12 - Abertura do epóxido do 1,2-epoxidodecano catalisada pela MMT K-10 em solução



Fonte: A autora (2025)

Figura 5 - Cromatograma correspondente a reação de abertura do 1,2-epoxidodecano em solução.

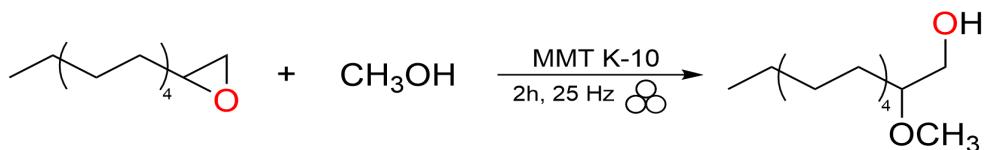


Fonte: A autora (2025)

Essa conclusão mostra que a reação de abertura do 1,2-epoxidodecano não foi seletiva, ou seja, o ataque não ocorreu apenas no carbono mais substituído como esperado. No entanto, trabalhos na literatura demonstram a seletividade da MMT K-10 na abertura de epóxidos não-simétricos após tratamento ácido. Bhuyan, utilizando o epóxido de estireno, alcançou 96% de conversão no produto resultante do ataque no carbono mais substituído e apenas 4% de seu isômero, utilizando a argila tratada com HCl 4 mol.L⁻¹ em refluxo por 3 horas. Entretanto, ao utilizar a MMT com apenas 15 minutos de tratamento, a abertura com anilina resultou numa conversão de apenas 20,4% do epóxido de estireno, numa proporção 50:50 dos isômeros (Bhuyan *et al.*, 2014). Portanto, esses dados indicam que a MMT sem tratamentos adicionais não é regiosseletiva.

A reação de abertura do 1,2-epoxidodecano catalisada pela MMT K-10 foi repetida via mecanoquímica utilizando como nucleófilo o metanol.

Esquema 13 - Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano via mecanoquímica

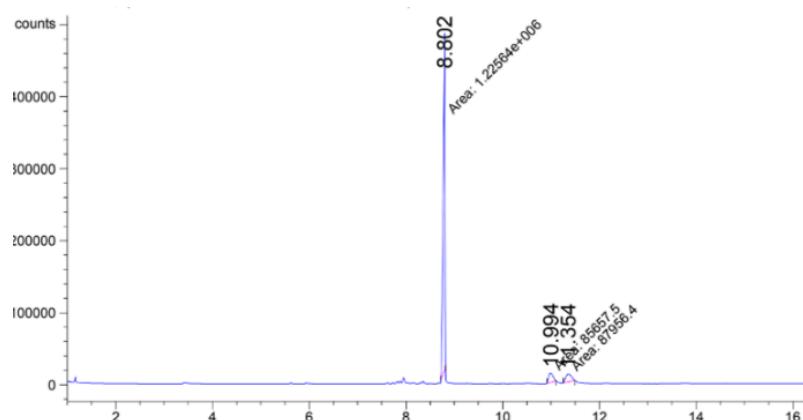


Fonte: A autora (2025)

No entanto, observou-se na análise CG (figura 7) um pico de maior área no tempo de retenção de 8,8 minutos que corresponde ao reagente de partida, o 1,2-epoxidodecano. Em 10,99 e 11,35 minutos observou-se picos os quais somados

correspondem a 12% de área integrada, que acredita-se serem os regioisômeros. Dessa forma, conclui-se que a reação de abertura do 1,2-epoxidodecano via mecanoquímica não apresenta resultados satisfatórios, resultando em baixíssimas porcentagens de conversão. Hipóteses atribuem as baixas conversões à difusão limitada de moléculas grandes ou mais impedidas estericamente nas estruturas lamelares da MMT, restringindo a reação (Bhuyan, 2014).

Figura 7 - Cromatograma correspondente a reação de abertura do epóxido do 1,2-dodeceno via mecanoquímica.



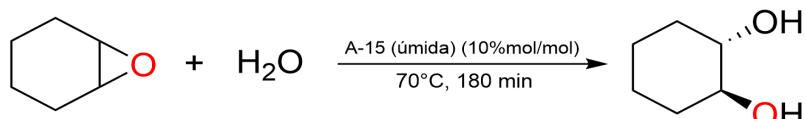
Fonte: A autora (2025)

5.3 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno pela A-15 (wet)

Em paralelo, *Amberlyst-15* foi testada como catalisador na abertura de epóxido do ciclo-hexeno com metanol via mecanoquímica. Ao realizar a reação observou-se por cromatografia gasosa a formação de dois produtos nos primeiros testes, o 2-metóxiciclo-hexanol e o 1,2-ciclohexanodiol (APÊNDICE F). A *Amberlyst-15* na sua versão úmida apresenta uma umidade de aproximadamente 1,6% de acordo com a fabricante Merck, o que influencia suas propriedades catalíticas e de troca iônica. A presença de água pode impactar sua capacidade de adsorção, sua estabilidade térmica e sua eficiência em reações catalisadas por ácidos, sendo amplamente utilizada em processos como esterificação, transesterificação e hidrólise ácida (Liu, 2008).

Considerando esses resultados preliminares e o fato de que a resina apresenta em sua estrutura moléculas de água, a *Amberlyst-15* foi testada na reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno utilizando água como nucleófilo. A fins de comparação, inicialmente a reação foi feita em solução (Esquema 11).

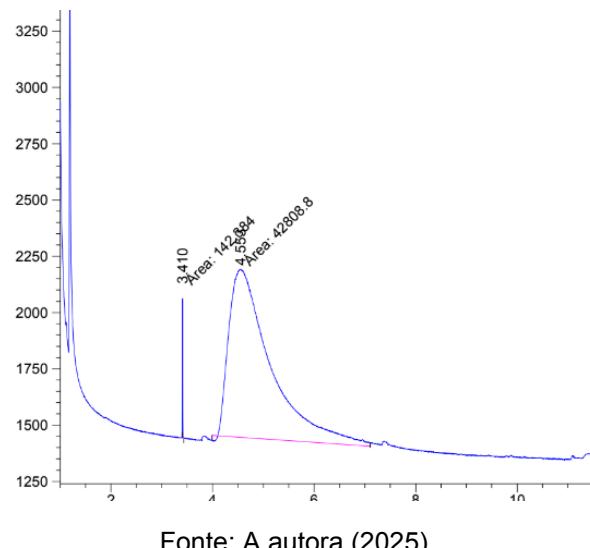
Esquema 14 - Reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-15 *wet* em solução



Fonte: A autora (2025)

Por CCD observou-se, na reação de abertura em solução, a formação de apenas um produto com $R_f = 0,12$. Ademais, o cromatograma resultante da análise por CG (figura 8) apresentou um pico de área integrada equivalente a 96% no tempo de retenção de 4,55 minutos, característico do 1,2-ciclohexanodiol (note que na análise CG/EM observa-se o mesmo produto em 7,52 minutos, a variação se deu devido aos diferentes equipamentos de análise). Atestando, então, a eficácia da catálise da *Amberlyst-15* (*wet*) na abertura do epóxido de ciclo-hexeno em solução. Em 3,41 minutos há 4% do 2-metóxi-ciclohexanol, indicando a presença de impurezas de metanol nas ponteiras das pipetas utilizadas ou no balão reacional.

Figura 8 - Cromatograma correspondente a reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno em solução



Fonte: A autora (2025)

Devido às manutenções no moinho Retsch MM200 utilizado nos testes iniciais, a reação foi repetida via mecanoquímica utilizando o equipamento IKA Ultra-Turrax® Tube Drive (figura 9). Para realizar reações no ultra-turrax é necessário ajustar a escala, pois o equipamento necessita de no mínimo uma mistura reacional de 2,5 mL para que a homogeneização seja efetiva e as esferas colidam de forma eficiente. Dessa forma, em vez de utilizar 0,2 mmol de epóxido utilizados anteriormente no moinho, utiliza-se agora 8,8 mmol do epóxido.

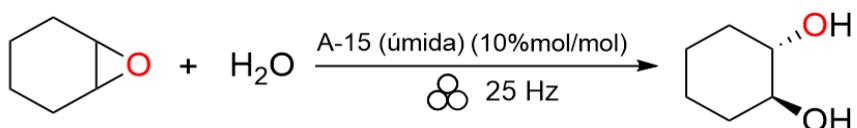
Figura 9 -Imagem do equipamento IKA Ultra-Turrax® Tube Drive



Fonte: Sítio da IKA (<https://www.ika.com>)

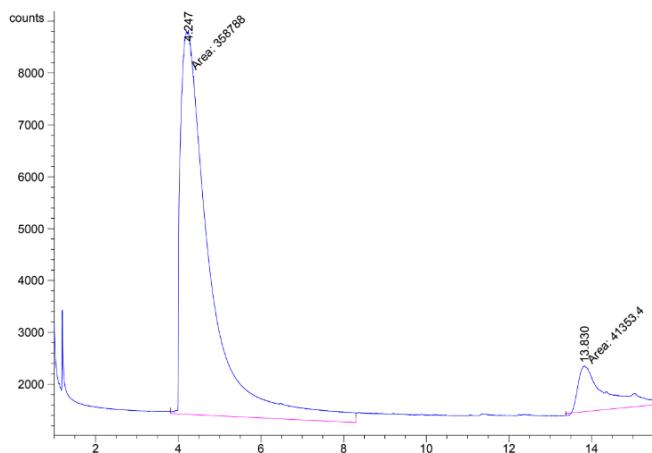
Realizando a reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno, um produto com $R_f = 0,12$ foi visto em CCD, e pelo cromatograma observou-se um consumo total do epóxido do ciclo-hexeno e uma conversão de 86% no produto em 4,24 minutos, tempo de retenção e R_f característicos do 1,2-ciclohexanodiol (Figura 10). Em 13,8 minutos foi observado um subproduto, o qual acredita-se ser o mesmo observado anteriormente nas reações utilizando o moinho.

Esquema 15 – Reação de abertura do epóxido do ciclohexeno com água catalisada pela A-15 úmida



Fonte: A autora (2025)

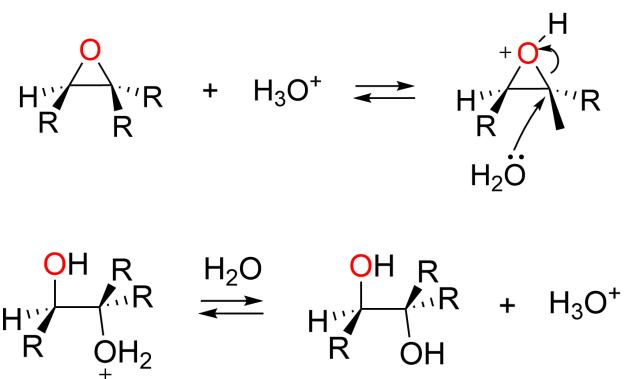
Figura 10 - Cromatograma correspondente a reação de abertura do epóxido do ciclo-hexeno via mecanoquímica utilizando água como nucleófilo.



Fonte: A autora (2025)

A hidrólise por catálise ácida de epóxidos resulta na formação de um diol *trans*. Nesse processo, a molécula de água atua como nucleófilo, atacando o epóxido protonado a partir da face oposta ao grupo epoxídico. Como consequência, o átomo de carbono envolvido na reação sofre inversão de configuração, devido ao mecanismo de ataque S_N1/S_N2 misto (esquema 13).

Esquema 16 - Mecanismo da reação de hidrólise ácida de anéis epóxidos



Fonte: Adaptado de ChemistryLibre Texts

Um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻² foi construído visando alcançar conversões ainda maiores no 1,2-ciclohexanodiol. Os níveis foram estabelecidos de

acordo com a Tabela 11, e os experimentos foram conduzidos de acordo com a Tabela 12.

Tabela 11 - Níveis utilizados no segundo Planejamento Fatorial Completo 2²

| Parâmetros | (-) | (+) |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| Nucleófilo (H ₂ O) | 1,62 mL (10 eq.) | 3,24 mL (20 eq.) |
| Catalisador (A-15 wet) | 276 mg | 552 mg |
| Tempo | 30 minutos | 60 minutos |
| Esferas | Zircônio | Aço |
| Frequência | 50 Hz | 25 Hz |

Fonte: A autora (2024)

Tabela 12 - Planejamento Fatorial Fracionário 2⁵⁻² para otimização do 1,2-ciclohexanodiol

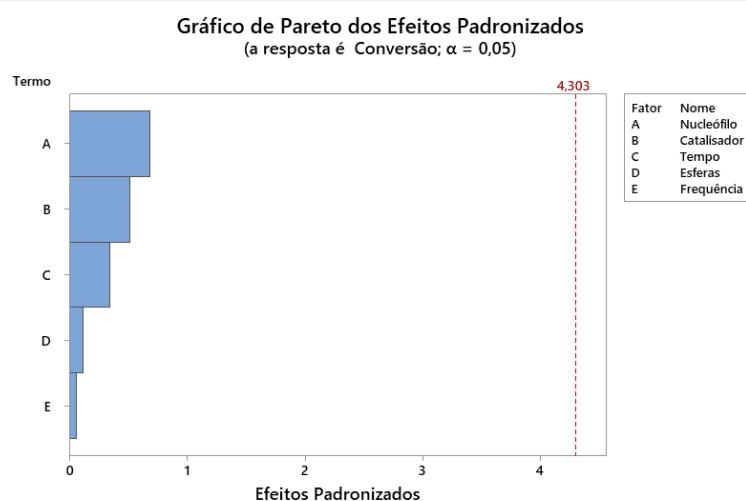
| Código da amostra | H₂O (mL) | A-15 (wet) (mg) | Tempo (min) | Esferas | Frequência (Hz) | Conversão (%) |
|--------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|----------------|------------------------|----------------------|
| BSAE137 | 1,62 | 276 | 30 | aço | 25 | 100 |
| BSAE237 | 3,24 | 276 | 30 | zircônio | 50 | 86 |
| BSAE337 | 1,62 | 552 | 30 | zircônio | 25 | 94 |
| BSAE437 | 3,24 | 552 | 30 | aço | 50 | 100 |
| BSAE537 | 1,62 | 276 | 60 | aço | 50 | 100 |
| BSAE637 | 3,24 | 276 | 60 | zircônio | 25 | 100 |
| BSAE737 | 1,62 | 552 | 60 | zircônio | 50 | 92 |
| BSAE837 | 3,24 | 552 | 60 | aço | 25 | 100 |

Fonte: A autora (2024)

Observando o gráfico de Pareto dos efeitos (Gráfico 6), é possível identificar que nenhum dos parâmetros ultrapassou a linha do limite de significância, ou seja, não apresentaram influência significativa na resposta, ocorrência comum no

planejamento factorial fracionário. Os resultados indicam que são necessárias replicatas para obter um resultado mais confiável, e medir com mais precisão a significância dos parâmetros escolhidos.

Gráfico 6 - Gráfico de Pareto dos efeitos dos parâmetros

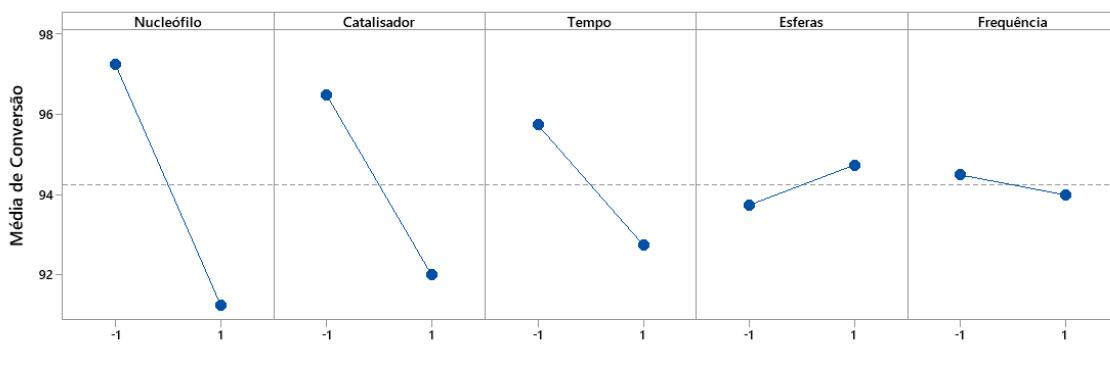


Fonte: A autora (2024)

Entretanto, observando as porcentagens de conversão no produto principal contidos na Tabela 12 conclui-se que a condição reacional de maior caráter verde é a primeira reação (BSAE137T), na qual houve consumo total do epóxido de partida e 100% de formação do 1,2-ciclohexanodiol. Nessa reação foram utilizados 20 equivalentes do nucleófilo, 10% (mol/mol) da Amberlyst-15 (*wet*) e apenas 30 minutos de reação, numa frequência de 25 Hz.

Analizando o gráfico de Efeitos Principais (gráfico 7), é possível notar a forte influência da proporção do nucleófilo, no qual observa-se uma grande inclinação positiva para o nível -1 (nesse caso, correspondente a 10 equivalentes de água). Dessa forma, de acordo com as inclinações, infere-se que os fatores de maior impacto nas conversões são a proporção de H₂O, a quantidade de catalisador e o tempo reacional.

Gráfico 7 - Gráfico dos efeitos principais



Fonte: A autora (2024)

Em relação aos tipos de esferas utilizadas foi observado que a de zircônia altera as características do catalisador, o que poderá dificultar o seu reuso. Ao utilizar esferas desse material, observou-se uma mudança na morfologia do catalisador, onde as partículas diminuíram consideravelmente de tamanho tornando-se um pó fino.

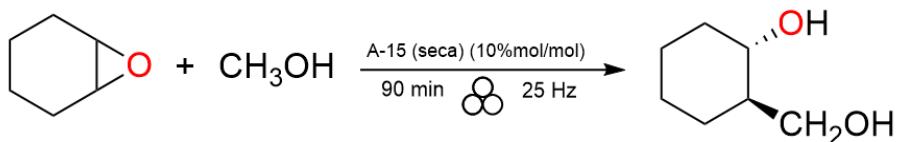
O passo seguinte para a conclusão da otimização desse experimento é a realização de um planejamento fatorial completo 2^3 , variando os parâmetros “nucleófilo”, “catalisador” e “tempo”. No entanto, pela quantidade limitada de material, foi necessário pausar o planejamento utilizando água como nucleófilo, para realizar novos testes com álcool.

Ademais, a reutilização da A-15 (*wet*) foi testada repetindo a reação de melhor conversão, resultando em uma conversão de 100% no produto 1,2-ciclo-hexanodiol, comprovando a propriedade de reutilização da A-15.

5.4 Abertura do epóxido do ciclo-hexeno catalisada pela A-15 (*dry*)

A A-15 (*dry*) foi testada quanto sua eficácia catalítica na abertura do epóxido do ciclohexeno utilizando metanol como nucleófilo. Observando o cromatograma, infere-se que há 94% de conversão no produto principal, 2-metóxiciclo-hexanodiol, comprovando então, que a água presente na A-15 na versão úmida compete com o metanol utilizado como nucleófilo, e por isso a variação seca da A-15 resultou no composto desejado.

Esquema 17 - Reação de abertura do epóxido do ciclohexeno catalisada pela A-15 seca via mecanoquímica



Fonte: A autora (2025)

Com o intuito de tentar alcançar a conversão completa do epóxido e reduzir o excesso do nucleófilo, um planejamento fatorial completo 2³ foi realizado. A escolha do planejamento completo deve-se ao fato de que o gráfico de efeitos da reação anterior, utilizando a A-15 úmida e água, mostrou que os parâmetros de maior influência eram a quantidade do nucleófilo, quantidade da A-15 e o tempo reacional.

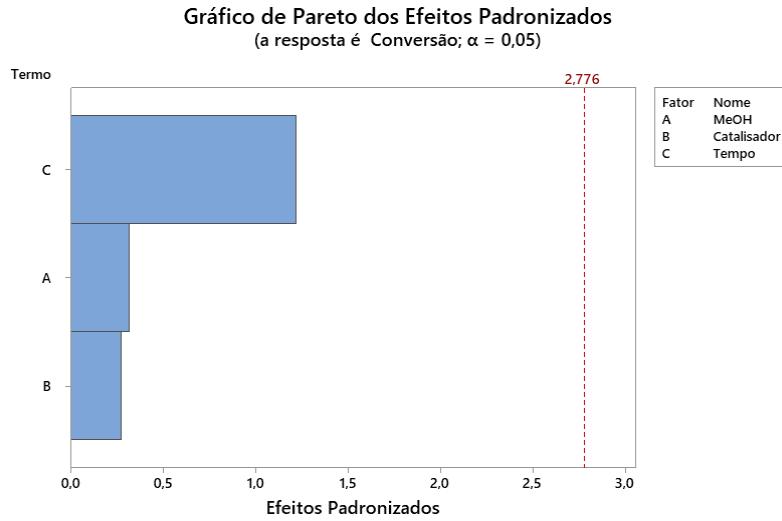
Tabela 13 - Planejamento Fatorial Completo 2³ para otimização do 2-metóxiciclo-hexanol

| Código da Amostra | MeOH (equivalentes) | A-15 (dry) (% mol) | Tempo (min) | Conversão Produto (%) |
|-------------------|---------------------|--------------------|-------------|-----------------------|
| 2BS11 | 5 | 5 | 30 | 48 |
| 2BS21 | 5 | 5 | 60 | 82 |
| 2BS31 | 7 | 5 | 30 | 61 |
| 2BS41 | 7 | 5 | 60 | 49 |
| 2BS51 | 5 | 10 | 30 | 42 |
| 2BS61 | 5 | 10 | 60 | 67 |
| 2BS71 | 7 | 10 | 30 | 68 |
| 2BS81 | 7 | 10 | 60 | 75 |

Fonte: A autora (2025)

Analizando o gráfico de Pareto, observa-se outra vez que os parâmetros e efeitos de segunda ordem não ultrapassaram a linha de significância. Dessa forma, estatisticamente não há parâmetros significativos. Entretanto, é válido mencionar que houve um erro na escolha dos níveis, pois as condições reacionais de maior conversão (10 eq. de MeOH, 10%mol/mol da A-15, 90 min) obtidas antes do planejamento deveriam ter sido utilizadas como ponto central do planejamento seguinte.

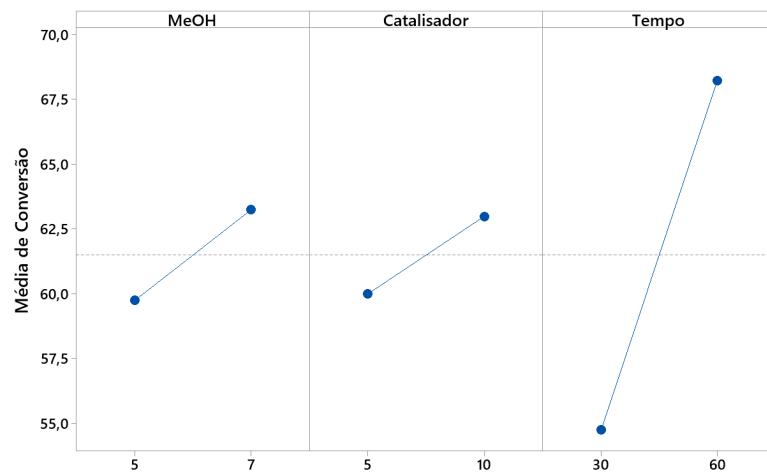
Gráfico 8 - Gráfico de Pareto do Planejamento Fatorial Completo 2^3



Fonte: A autora (2025)

Analizando o gráfico dos efeitos (Gráfico 9) observa-se uma notável inclinação na reta do tempo, indicando forte influência desse efeito para a resposta de conversão.

Gráfico 9 - Gráfico dos efeitos principais do planejamento fatorial completo 2^3

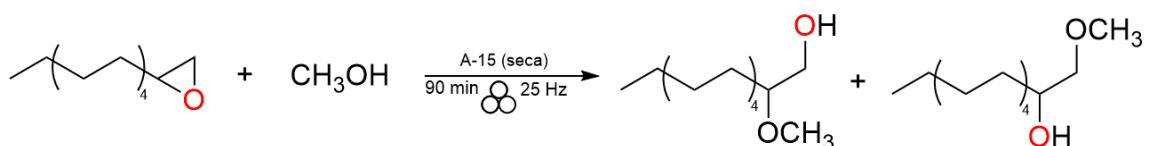


Fonte: A autora (2025)

5.5 Abertura do epóxido do 1,2-epoxidodecano catalisada pela A-15 (dry)

Por fim, a abertura do 1,2-epoxidodecano foi testada com metanol utilizando a A-15 seca, visando estudar a regiosseletividade da resina na abertura de epóxidos não-simétricos. Por se tratar de um ácido de Bronsted, espera-se que a A-15 promova o ataque nucleofílico no carbono mais substituído do anel oxirano.

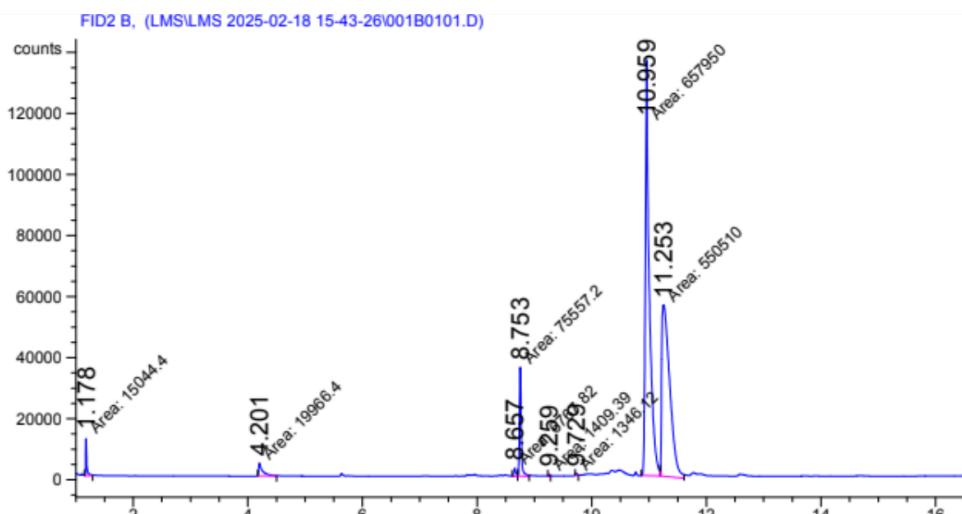
Esquema 18 - Reação de abertura do 1,2-epoxidodecano. Foram utilizados 10 equivalentes do álcool e 4,4 mmol do epóxido



Fonte: A autora (2025)

O cromatograma da amostra (Figura 10) resultante da reação revelou em 8,75 minutos a presença de 5% do epóxido de partida, indicando que a reação não foi completa. No entanto, é possível observar também dois picos proeminentes em 10,05 e 11,25 minutos, correspondendo a 49,5 e 41,4% respectivamente. Acredita-se que tais picos são os regioisômeros provenientes dos ataques em ambos os carbonos do anel epóxido. Dessa forma, infere-se que a *Amberlyst-15* não apresentou regiosseletividade nessa reação. Análises de H^1 RMN devem ser realizadas para confirmar as estruturas sintetizadas.

Figura 10 - Cromatograma da amostra proveniente da abertura do 1,2-epoxidodecano com metanol



Fonte: A autora (2025)

Na literatura existem trabalhos que mostram a seletividade da A-15 na abertura de epóxidos não-simétricos. Liu e colaboradores realizaram reações de abertura do epóxido de estireno com metanol, resultando em 95% do isômero resultante do ataque no carbono mais substituído (Liu *et al.*, 2008). Dessa forma, conclui-se que não houve seletividade na reação utilizando a A-15 via mecanoquímica.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se, portanto, que o argilomineral montmorilonita K-10 foi eficiente na abertura do epóxido do ciclo-hexeno via mecanoquímica, uma abordagem considerada verde por reduzir significativamente a geração de resíduos. Obteve-se uma conversão de 75% no 2-metóxi-ciclo-hexanol após a aplicação de métodos de otimização, utilizando apenas 3 equivalentes de metanol e 120 minutos de tempo reacional. No entanto, ao empregar um epóxido não-simétrico e de cadeia maior, o 1,2-epoxidodecano, obteve-se uma conversão de apenas 12% do epóxido de partida em dois produtos que se acredita serem os regioisômeros, sem apresentar seletividade significativa.

Por outro lado, a *Amberlyst-15* em sua versão úmida mostrou-se excelente na hidrólise ácida do epóxido do ciclo-hexeno, alcançando uma conversão de 100% no 1,2-ciclohexanodiol após aplicação de métodos de otimização. A reação foi realizada sob condições brandas, utilizando apenas 10 equivalentes de água, 10% mol/mol do catalisador e 30 minutos de tempo reacional, configurando uma estratégia alinhada aos princípios da Química Verde. Além disso, a *Amberlyst-15* seca demonstrou ser efetiva nas reações, alcançando 94% de conversão no 2-metóxi-ciclohexanol com apenas 10 equivalentes de metanol como nucleófilo e 90 minutos de reação. A resina também apresentou atividade catalítica satisfatória na conversão do 1,2-epoxidodecano, atingindo 90% de conversão nos regioisômeros, embora sem seletividade. Vale ressaltar que a utilização de uma resina ácida reutilizável e a substituição de condições drásticas por métodos mais brandos e eficientes reforçam o caráter ambientalmente responsável da metodologia proposta.

Em suma, as perspectivas do trabalho incluem expandir o escopo de epóxidos e nucleófilos utilizados, visando avaliar a seletividade da abertura catalisada pela versão seca da *Amberlyst-15*. Pretende-se também concluir o tratamento quimiométrico da abertura do epóxido do ciclo-hexeno com água e, por fim, realizar a epoxidação e posterior abertura de epóxidos derivados de ácidos graxos, com o intuito de testá-los como possíveis biocombustíveis e biolubrificantes renováveis, fortalecendo o compromisso com processos químicos mais limpo.

REFERÊNCIAS

ADHVARYU, A.; LIU, Z.; ERHAN, S. Z. **Synthesis of novel alkoxylated triacylglycerols and their lubricant base oil properties.** Department of Chemical Engineering, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA; USDA/NCAUR/ARS, Food and Industrial Oil Research, 1815 N. University Street, Peoria IL 61604, USA. Recebido em 21 de agosto de 2003; aceito em 3 de fevereiro de 2004.

ALFONSI, Kim; COLBERG, Juan; DUNN, Peter J.; FEVIG, Thomas; JENNINGS, Sandra; JOHNSON, Timothy A.; KLEINE, H. Peter; KNIGHT, Craig; NAGY, Mark A.; PERRY, David A.; STEFANIAK, Mark. **Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation.** Green Chemistry, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 1, p. 31-36, 2008. DOI: 10.1039/B711717E.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry: theory and practice.** Oxford: Oxford University Press, 1998.

ARDILA-FIERRO, Karen J.; PICH, Andrij; SPEHR, Marc; HERNÁNDEZ, José G.; BOLM, Carsten. **Synthesis of acylglycerol derivatives by mechanochemistry.** Beilstein Journal of Organic Chemistry, v. 15, p. 811-817, 2019. ISSN 1860-5397. Disponível em: <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.78>.

BRAIBANTE, Hugo T. Schmitz; BRAIBANTE, Mara E. Fortes. **A versatilidade do K-10, como suporte sólido, em reações orgânicas.** Ciência e Natura, Santa Maria, v. 36, Ed. Especial II, p. 724-731, 2014. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460X13156>.

BRADLEY, D.; WILLIAMS, G.; LAWTON, M. **Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols.** Chemical Communications, v. 47, p. 6557-6560, 2006.

DESHPANDE, Nitish; PARULKAR, Aamena; JOSHI, Rutuja; DIEP, Brian; KULKARNI, Ambarish; BRUNELLI, Nicholas A. **Epoxide ring opening with alcohols using heterogeneous Lewis acid catalysts: Regioselectivity and**

mechanism. Journal of Catalysis, v. 370, p. 46–54, 2019. ISSN 0021-9517.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.038>.

DO, Jean-Louis; FRIŠČIĆ, Tomislav. **Mechanochemistry: A Force of Synthesis.** ACS Central Science, v. 3, n. 1, p. 13–19, 2017. DOI: 10.1021/acscentsci.6b00277.

FRIJA, Luís M.T.; AFONSO, Carlos A.M. **Amberlyst®-15: a reusable heterogeneous catalyst for the dehydration of tertiary alcohols.** Tetrahedron, v. 68, n. 36, p. 7414-7421, 2012.

GAPINSKI, R.E.; JOSEPH, I.E.; LAYZELL, B.D. **A Vegetable Oil Based Tractor Lubricant.** SAE Tech Paper 941785, pp. 1–9, 1994.

HALASZ, Ivan; FRIŠČIĆ, Tomislav; KIMBER, Simon A. J.; et al. **Quantitative in situ and real-time monitoring of mechanochemical reactions.** Faraday Discussions, v. 170, p. 203–221, 2014. DOI: 10.1039/c4fd00013g.

JUNG, Ji-Young; SARKAR, M. S.; JIN, Myung-Jong. **Heterogeneous asymmetric transfer hydrogenation with mesoporous silica SBA-15-supported Ru-TsCHDA catalyst.** In: ZHAO, Dongyuan; QIU, Shilun; TANG, Yi; YU, Chengzhong (ed.). Recent Progress in Mesostructured Materials. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 165, p. 693-696. (Studies in Surface Science and Catalysis). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80415-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80415-0).

KAUR, Baljit; SINGH, Palwinder. **Epoxides: Developability as active pharmaceutical ingredients and biochemical probes.** Bioorganic Chemistry, v. 125, p. 105862, 2022. DOI: 10.1016/j.bioorg.2022.105862.

LIU, Yu-Heng; LIU, Qiu-Shuang; ZHANG, Zhan-Hui. **Amberlyst-15 as a new and reusable catalyst for regioselective ring-opening reactions of epoxides to alkoxy alcohols.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 296, p. 42-46, 2008.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.003>

MENINNO, Sara; LATTANZI, Alessandra. **Epoxides: Small Rings to Play with under Asymmetric Organocatalysis.** ACS Organic & Inorganic Au, v. 2, n. 4, p. 289–305, 2022. DOI: 10.1021/acsorginorgau.2c00009.

NETO, Benício B.; SCARMINIO, Ieda S.; BRU, Rou E. **Como fazer experimentos**. 4 ed. 2010. p. 414.

NIJEM, Sally; KAUSHANSKY, Alexander; PUCOVSKI, Svetlana; IVRY, Elisa; COLACINO, Evelina; HALASZ, Ivan; DIESENDRUCK, Charles E. **Chemoselectivity switch by mechanochemistry in the base-catalysed dione-acylation**. RSC Mechanochemistry, 2025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D4MR00141A>.

NUN, Pierrick; MARTIN, Charlotte; MARTINEZ, Jean; LAMATY, Frédéric. **Solvent-free synthesis of hydrazones and their subsequent N-alkylation in a ball-mill**. Tetrahedron, v. 67, n. 42, p. 8187–8194, 2011. DOI: 10.1016/j.tet.2011.07.056.

OLLEVIER, Thierry; NADEAU, Etienne. **Microwave-enhanced bismuth triflate-catalyzed epoxide opening with aliphatic amines**. Tetrahedron Letters, v. 49, p. 1546-1550, 2008.

PHAM, D. M.; BOUSSOUIRA, B.; MOYAL, D.; NGUYEN, Q. L. **Oxidação do esqualeno, um lipídio da pele humana: um marcador novo e confiável de estudos de poluição ambiental**. International Journal of Cosmetic Science, v. 37, n. 4, p. 357-365, ago. 2015. DOI: 10.1111/ics.12208.

POLKIN, I. S.; BORZOV, A. B. **New materials produced by mechanical alloying**. Advanced Performance Materials, v. 2, p. 99–109, 1995.

PURNELL, J. H. **Catalysis by ion-exchanged montmorillonites**. Applied Catalysis, v. 5, n. 2, p. 203-210, 1990. DOI: 10.1007/bf00763954.

REYNES, Javier F.; LEON, Felix; GARCÍA, Felipe. **Mechanochemistry for Organic and Inorganic Synthesis**. ACS Organic & Inorganic Au, v. 4, n. 5, p. 432-470, 2024. DOI: 10.1021/acsorginorgau.4c00001.

RHEE, I. **Evolution of environmentally acceptable hydraulic fluids**. NLGI Spokesman v. 60,n. 5, p. 28-35, 1996.

SALEHI, Peyman; IRANDOOST, Mohsen; SEDDIGHI, Behnam; BEHBAHANI, Farahnaz Kargar; TAHMASEBI, Daryush Poor. **Transesterification of Allylic and**

Benzyllic Ethers in the Presence of Ferric Ion. Synthetic Communications, v. 30, p. 1743-1747, 2000.

SHELDON, Roger A. **The E factor: fifteen years on.** Chemical Society Reviews, v. 37, n. 8, p. 2435-2444, 2007.

TAKACS, L. **The historical development of mechanochemistry.** Chemical Society Reviews, v. 42, n. 18, p. 7649-7659, 2013.

WALLIS, Philip J. et al. **Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite.** Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, v. 36, n. 17, p. 2633-2640, 2007.

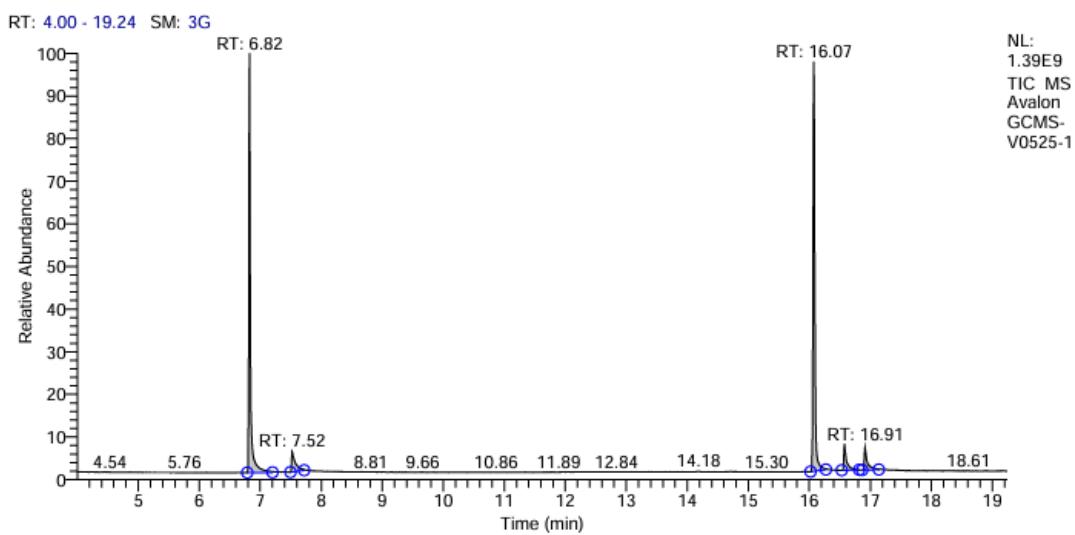
YOON, Tehshik P.; ISCHAY, Michael A.; DU, Juana. **Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis.** Nature Chemistry, v. 2, n. 7, p. 527–532, 2010.

APÊNDICE A - (GC-MS) GC-MS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO DO CICLO-HEXENO CATALISADA PELA MMT-K10



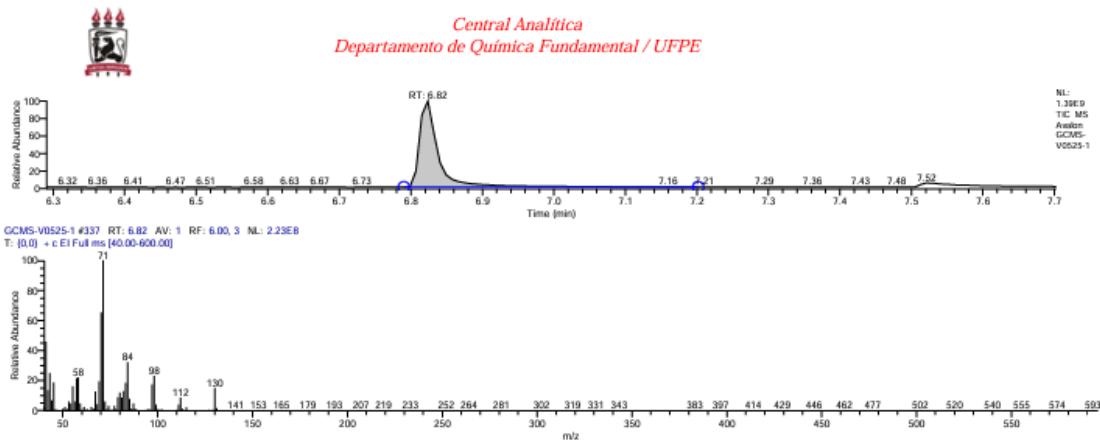
*Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE*

Data File: GCMS-V0525-1
 Comments: Bruna - Profa. Ivani (DQF) - Dil. em acetato de etila (inj. auto)
 Sample Name: BAE151M
 Sample ID: B1
 Dilution Factor: 5.00
 Operator: Pablo
 Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 19-04-23.meth



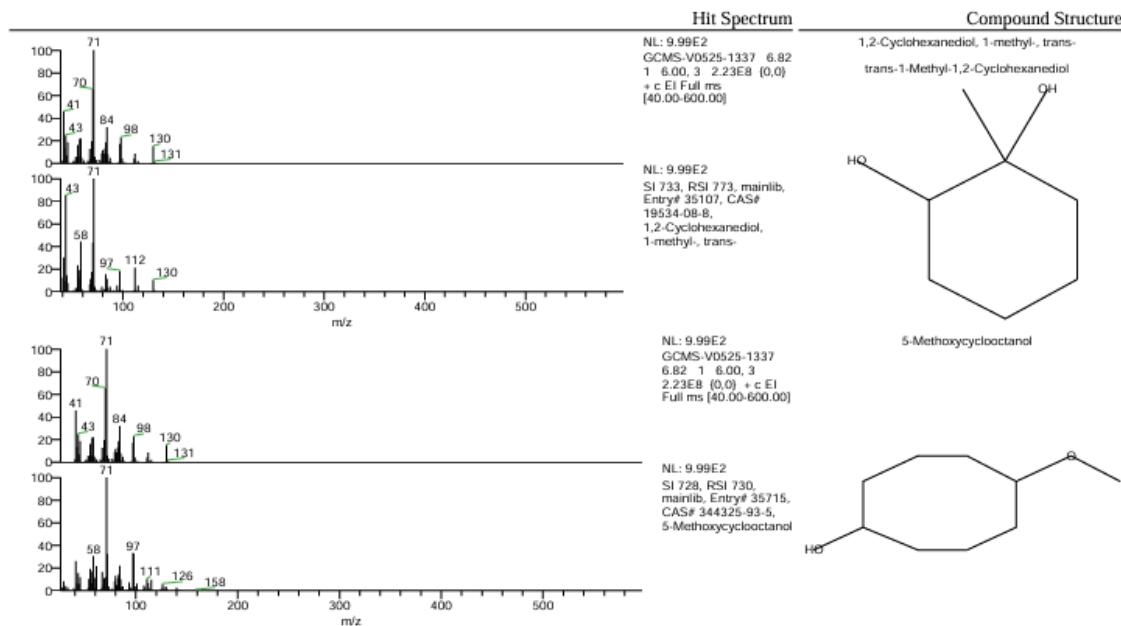
| RT | Peak Area | Area % |
|-------|---------------|--------|
| 6.82 | 2544992836.74 | 41.38 |
| 7.52 | 287704466.09 | 4.68 |
| 16.07 | 2810977578.79 | 45.70 |
| 16.58 | 263554397.73 | 4.28 |
| 16.91 | 243573246.50 | 3.96 |

APÊNDICE B - ANÁLISE DO ESPECTRO DE MASSAS DO PRODUTO EM 6,82 MINUTOS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO CATALISADA PELA MMT K-10

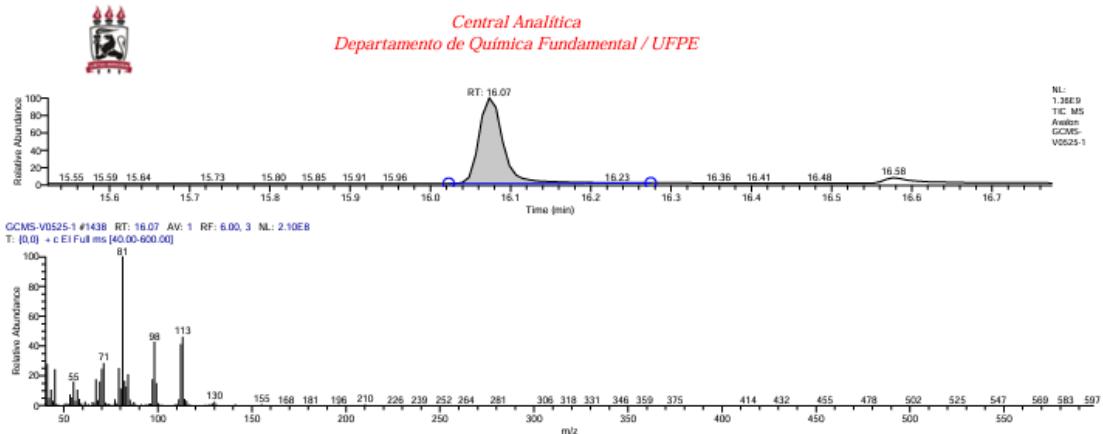


Library Search Results Table

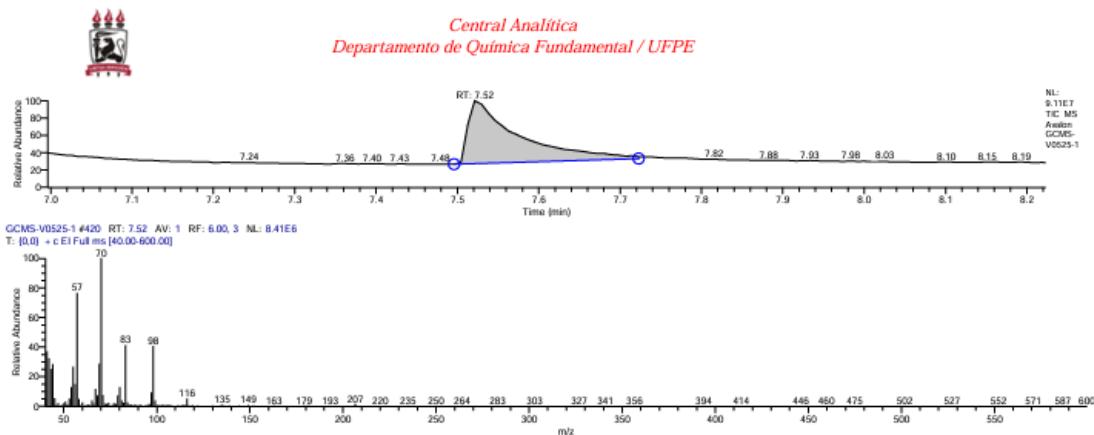
| Probability | SI | Compound Name |
|-------------|-----|--|
| 18.75 | 733 | 1,2-Cyclohexanediol, 1-methyl-, trans- |
| 15.11 | 728 | 5-Methoxycyclooctanol |



APÊNDICE C - ANÁLISE DO ESPECTRO DE MASSAS DO PRODUTO EM 16,07 MINUTOS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO CATALISADA PELA MMT K-10

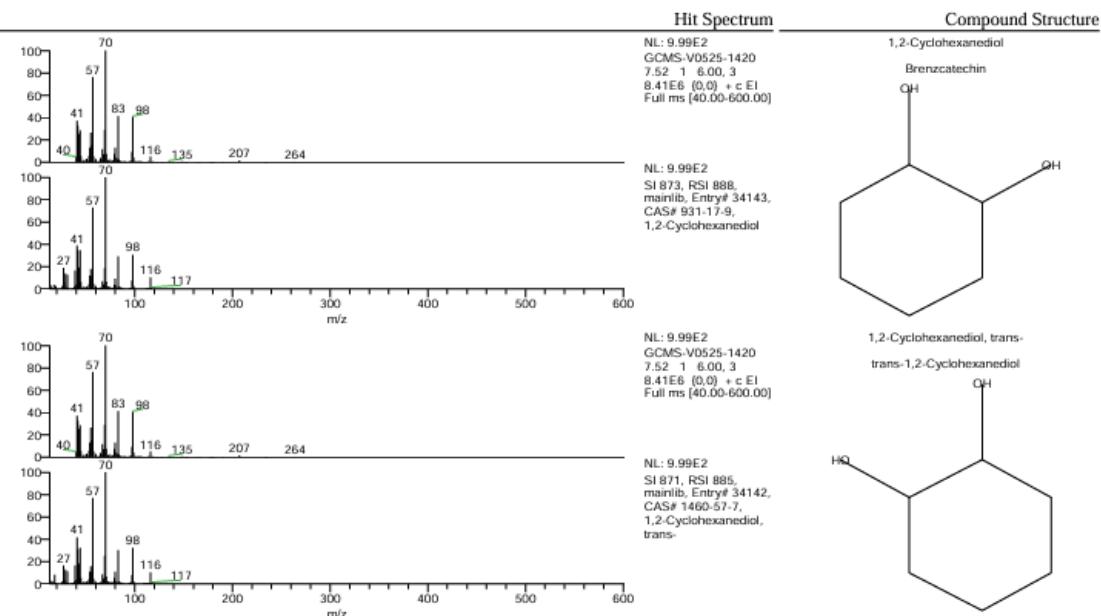


APÊNDICE D - ANÁLISE DO ESPECTRO DE MASSAS DO PRODUTO EM 7,52 MINUTOS DA REAÇÃO DE ABERTURA DO EPÓXIDO CATALISADA PELA MMT K-10

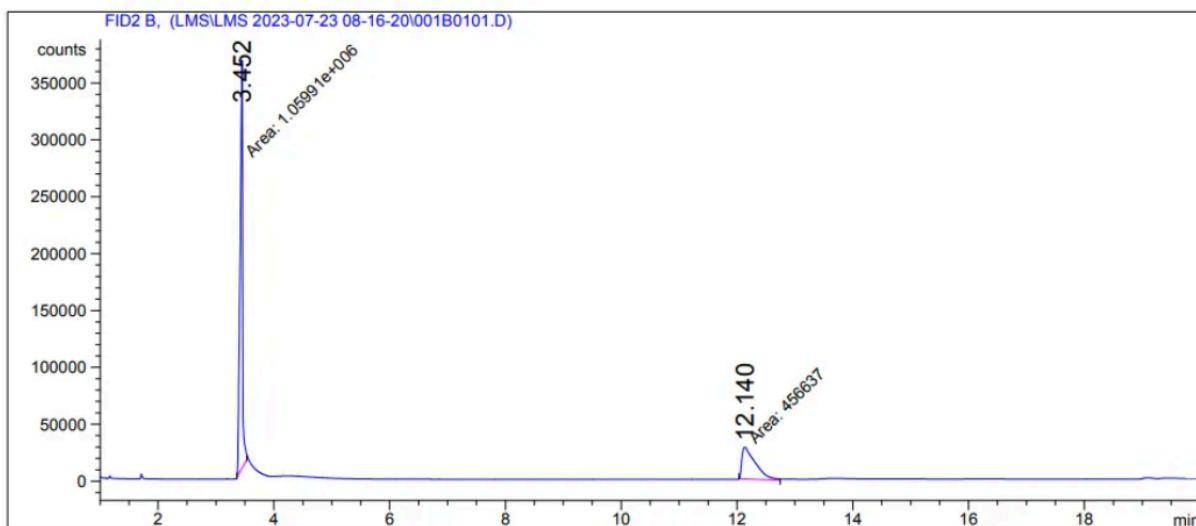


Library Search Results Table

| Probability | SI | Compound Name |
|-------------|-----|-----------------------------|
| 30.97 | 873 | 1,2-Cyclohexanediol |
| 28.57 | 871 | 1,2-Cyclohexanediol, trans- |



APÊNDICE E - CROMATOGRAMA DA AMOSTRA BSAE1619



=====

Area Percent Report

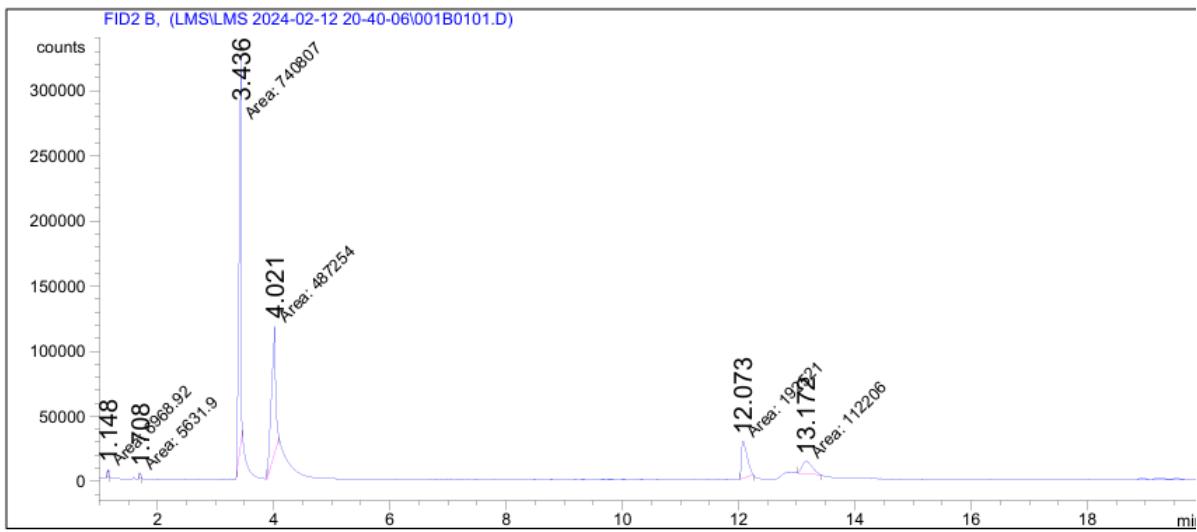
=====

Sorted By : Signal
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID2 B,

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area counts*s | Height [counts] | Area % |
|--------|---------------|------|-------------|---------------|-----------------|----------|
| 1 | 3.452 | MM | 0.0477 | 1.05991e6 | 3.70309e5 | 69.88975 |
| 2 | 12.140 | MM | 0.2740 | 4.56636e5 | 2.77789e4 | 30.11025 |

**APÊNDICE F - CROMATOGRAMA DA AMOSTRA PROVENIENTE DA REAÇÃO
DE ABERTURA DO EPÓXIDO DO CICLO-HEXENO CATALISADA PELA A-15
ÚMIDA**



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID2 B,

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area counts*s | Height [counts] | Area % |
|--------|---------------|------|-------------|---------------|-----------------|----------|
| 1 | 1.148 | MM | 0.0219 | 6968.91602 | 5301.44971 | 0.45095 |
| 2 | 1.708 | MM | 0.0234 | 5631.90283 | 4009.22388 | 0.36443 |
| 3 | 3.436 | MM | 0.0412 | 7.40806e5 | 3.00014e5 | 47.93657 |
| 4 | 4.021 | MM | 0.0836 | 4.87254e5 | 9.71248e4 | 31.52955 |
| 5 | 12.073 | MM | 0.1131 | 1.92521e5 | 2.83584e4 | 12.45779 |
| 6 | 13.172 | MM | 0.1978 | 1.12206e5 | 9454.49316 | 7.26072 |