

ISOMERIZAÇÃO DE TERPENOS UTILIZANDO MCM(s)

Leonardo Borges de Sousa¹, Rodrigo Cella¹
¹Engenharia Química, Centro Universitário FEI
 leoborgesousa@gmail.com r.cella@fei.edu.br

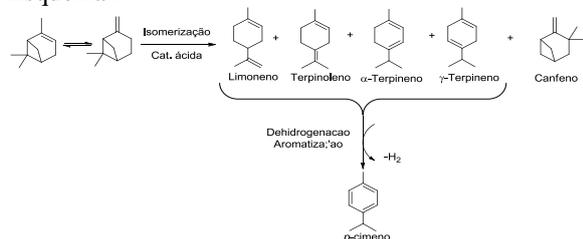
Resumo: A terebintina é um óleo essencial retirado de pinheiros da família pinus, que servem como matéria prima na produção de alguns terpenos, como por exemplo o canfeno, dificilmente encontrado na natureza e com um elevado interesse por parte das indústrias. Já se encontram na literatura algumas rotas sintéticas para a produção de canfeno. Esta pesquisa em questão, é voltada para a busca de rotas alternativas para a obtenção do canfeno, através do uso de catalisadores do tipo MCM (matérias mesoporosas com caráter ácidos), testando diferentes técnicas de reação (termoquímica e sonoquímica), e alguns solventes no meio reacional. Foi possível notar que as reações realizadas no banho de óleo (termoquímica) foram mais eficientes quando comparadas com as reações realizadas no ultrassom (sonoquímica), e a adição de solventes no meio reacional não apresentou diferenças significativas quando se diz respeito a conversão e seletividade.

1. Introdução

O canfeno é caracterizado como monoterpênicos bicíclicos, apresenta inúmeras aplicações nas indústrias tanto na área química, como também na área da saúde (medicamentos), o uso do canfeno tem grande importância como matéria prima na produção da canfora.

Reações de isomerização de pinenos na presença de catalisadores ácidos rendem uma mistura muito complexa de terpenos mono, bi e tricíclicos, ilustrados no Esquema 1, levando em conta essa complexidade, este projeto visa estudar e identificar a melhor condição existente (melhor conversão e seletividade) no processo de produção do canfeno, através do teste de catalisadores do tipo MCM, solventes e a concentração de elementos presentes na reação.

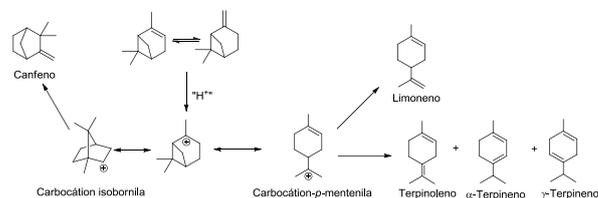
Esquema 1



O mecanismo proposto da reação de isomerização do pineno está representado no Esquema 2 a seguir.

Com base em alguns resultados anteriores, foi utilizado o ultrassom e o banho de óleo para realizar a transferência de energia para a reação. Dessa forma foi possível determinar a melhor condição de reação para a obtenção de conversão e seletividade máxima.

Esquema 2



2. Metodologia

2.1 Principais reagentes utilizados

Nas Tabelas I e II são apresentados os reagentes utilizados durante nosso estudo, além dos catalisadores MCM fornecidos pelo grupo de pesquisa do Prof. Condotta.

Tabela I – Reagentes básicos utilizados

Entrada	Nomenclatura	Descrição
1	Acetato de Etila	Solvente
2	Bicarbonato de sódio	Neutralizante
3	Hexadecano	Padrão interno
4	Terebintina	Óleo essencial

Tabela II – Solventes utilizados

Entrada	Nomenclatura
1	Tolueno
2	Hexano
3	Tetraidrofurano
4	Isopropanol

2.2 Metodologia

Em um balão de 25 ml de uma única boca e de fundo redondo, utilizando-se uma pipeta pasteur, pesou-se aproximadamente 2 g (14,7 mmol) de terebintina, após introduziu-se 5 gotas do padrão interno (hexadecano), aproximadamente 0,06 g. Então retirou-se uma pequena alíquota dessa solução e introduziu-se em um vial (recipiente utilizado para armazenar amostras com o intuito de realizar análises em CGMS), completou-se a solução com acetato de etila, com isso obteve-se a primeira amostra.

Após, pesou-se cerca de 0,2 g dos catalisadores listados na Tabela II, (variando-se o tipo do catalisador em cada reação), e então adicionou-se esse catalisador no balão volumétrico junto com a solução.

Depois de adicionar o catalisador na solução, colocou-se o balão no banho de óleo pré-aquecido a uma temperatura de 100°C. Coletou-se amostras em intervalos de tempo estipulados (1 em 1 hora), após a adição de todos os reagentes outra alíquota foi coletada e introduzida em um tubo de ensaio, colocou-se

algumas gotas de acetato de etila e bicarbonato de sódio, então a fase orgânica foi transferida para um vial.

Vale ressaltar que o aquecimento e agitação foram realizados durante todo o processo, com o objetivo de garantir que todo o complexo receba a mesma quantidade de energia.

Assim que a última alíquota foi retirada, levou-se as amostras para serem analisadas no CGMS.

3. Resultados

Visando a obtenção de condições ideais que pudessem acarretar valores significativos tanto de seletividade quanto de conversão, testou-se vários catalisadores, mantendo o procedimento listado anteriormente. A tabela (figura 1) a seguir apresenta os valores de conversão e seletividade referentes ao canfeno, para um período de reação correspondente a 3 horas.

Dentre os resultados obtidos, o mais interessante se deu com a utilização do catalisador Al-MCM(3-2) apresentando 84% de conversão e 36,5% de seletividade.

Tendo em vista o alcance de melhores resultados, optou-se por adicionar solvente no meio reacional, desta forma foram testados os solventes listados na Tabela III, utilizando os catalisadores Zn-Al-MCM(6-1), Zn-Al-MCM(3-1), Zn-Al-MCM(7-1) e Nb-Al-MCM(9-2), e testou-se também a reação no ultrassom como fonte de energia, onde os dados obtidos nestas etapas são apresentados respectivamente nas figuras 2 e 3 a seguir:

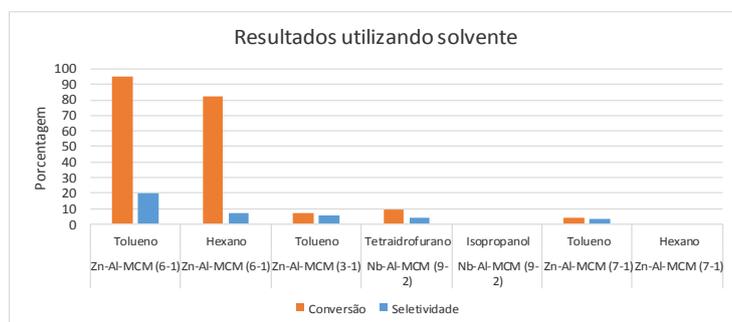


Figura 2– Resultados utilizando solvente

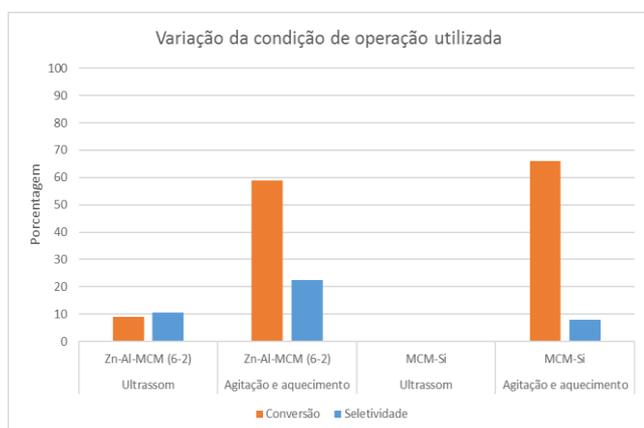


Figura 3–Variação da condição de operação

Através da análise dos resultados apresentados acima observa-se que tanto a adição de solvente no meio reacional como a variação da condição de operação não apresentaram resultados significativos quando se diz respeito a conversão e seletividade.

4. Conclusões

Após proceder com todos os testes, realizou-se uma combinação dos resultados obtidos para se estruturar a condição mais favorável e viável. Entre todas as opções a que apresentou valores interessantes (84% e 36,5% de conversão e seletividade respectivamente), utilizando o catalisador do tipo Al-MCM(3-2), sem solvente na reação e utilizando o banho de óleo como fonte de energia.

De maneira geral os resultados obtidos até o momento foram bastante satisfatórios e promissores, uma vez que valores significativos de seletividade e conversão foram originados com o emprego de uma quantidade muito pequena de catalisador para um tempo considerado baixo (3 horas), conjunto de fatores bastante favorável do ponto de vista operacional e econômico. Inicialmente era esperado melhores resultados com a utilização do banho ultrassônico, entretanto como citado anteriormente os valores mais interessantes foram obtidos com o auxílio do banho de óleo quente como principal fonte de energia.

Assim como em todos os processos, ainda há pontos a serem aprimorados, deve-se ressaltar que os resultados apresentados de seletividade são conhecidos como brutos, visto que alguns produtos do processo já se fazem presentes na matéria prima, a correção desses valores aumentaria a seletividade do produto de interesse tornando o processo ainda mais atrativo. Com isso outros testes envolvendo condições de operação, devem ser realizadas afim de se aprimorar o estudo.

5. Referências

ALLAHVERDIEV, A. I.; GÜNDÜZ, G.; MURZIN, D. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2373-2377.

KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of chemical technology*; Wiley, 2001

RACHWALICK, R.; GÓRA-MAREK, K.; OLEJNICZAK, Z.; HUNGER, M.; SULIKOWSKI, B. *Catalysis Today*, **2019**, article in press..

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana "Padre Sabóia de Medeiros" pela realização das medidas ou empréstimo de equipamentos e ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Cella pelo acompanhamento e disponibilidade.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 08/19 a 08/20.

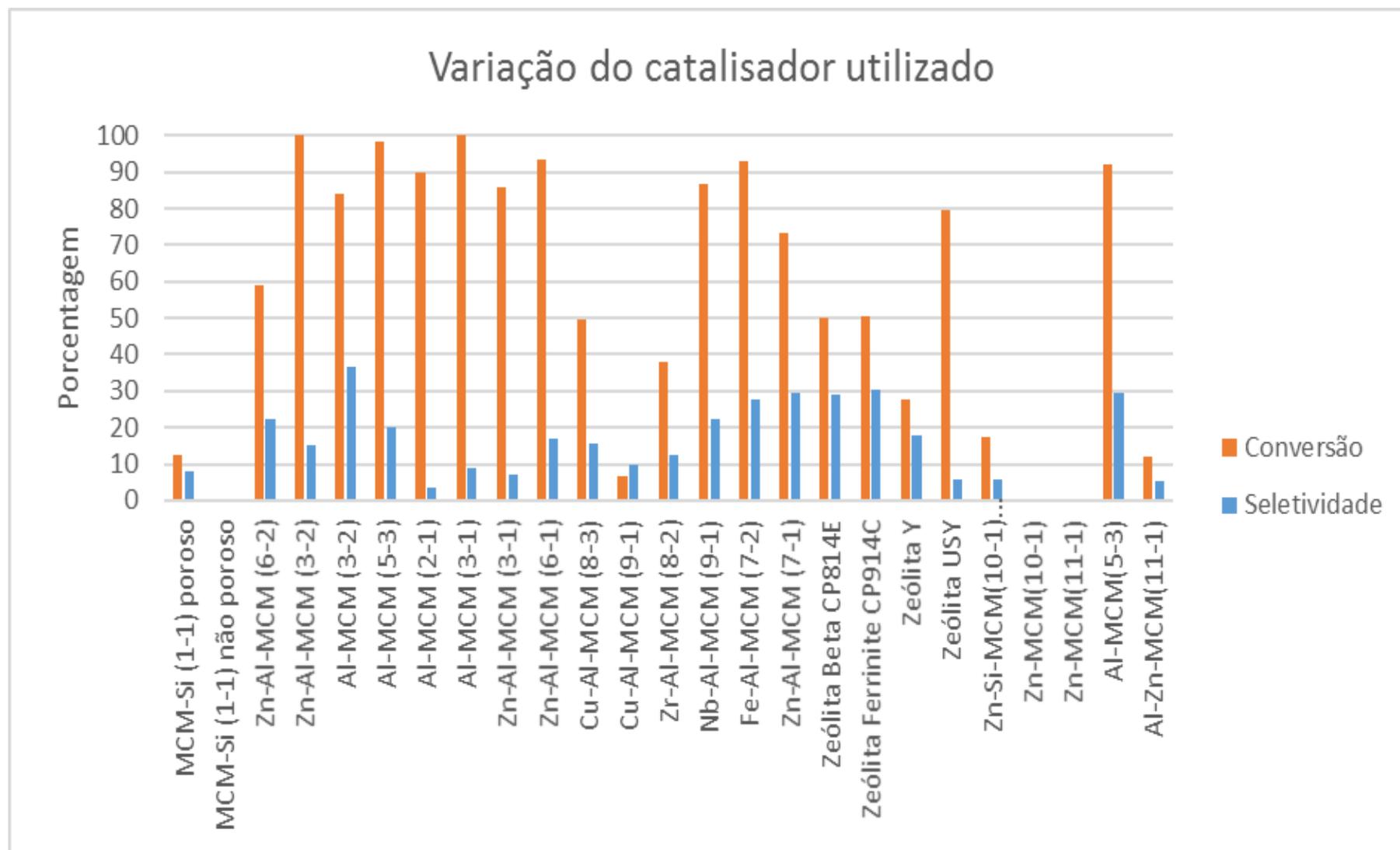


Figura 1– Resultados para diferentes catalisadores