

ESTERIFICAÇÃO DA TERESENTINA SOB ULTRASSOM VIA CATALISE HETEROGÊNEA

Amanda Rafaela de Souza Araujo¹, Rodrigo Condotta², Rodrigo Cella³

¹ Engenharia Química, Centro Universitário FEI

amanda.rafaelaraujo@gmail.com r.cella@fei.edu.br

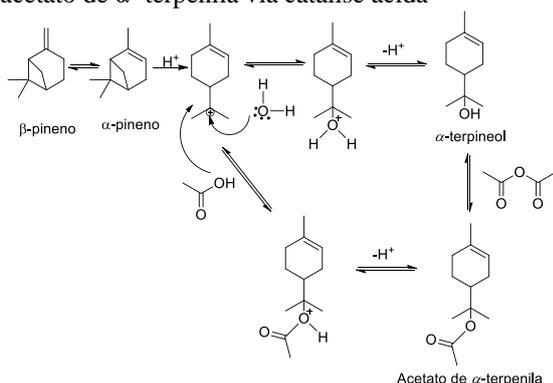
Resumo: A pesquisa visa o estudo de reações de esterificação do α -pineno e β -pineno, presentes na composição da terebentina, para a obtenção do produto acetato de α -terpinila via catálise heterogênea utilizando peneiras moleculares do tipo MCM de caráter ácido sob ultrassom. Para desenvolvimento da pesquisa utilizou-se diferentes materiais mesoporosos contendo diferentes metais de transição em sua composição, também testando diferentes co-catalisadores, pretendendo avaliar a conversão do substrato e a seletividade para o produto de interesse.

1. Introdução

O acetato de α -terpinila é um importante aromatizante natural muito utilizado em perfumaria, em fungicidas e desinfetantes, ou seja, tem uma grande importância no mundo moderno e desta forma a obtenção de rotas mais seletivas e mais eficazes são necessárias [1,2].

Sendo industrialmente obtido a partir da reação de esterificação clássica do α -terpineol 5, utilizando anidrido acético como agente esterificante, Esquema 1 O acetato de α -terpinila também pode ser obtido a partir da reação direta do pineno com ácido acético em meio ácido. Nesta reação o ácido acético será o nucleófilo que atacará o cátion *p*-mentila, fazendo uso de catalisador heterogêneo que aumentará a velocidade de reação.

Esquema 1 - Mecanismo de síntese de α -terpineol e do acetato de α -terpinila via catálise ácida



Essa reação possui como subprodutos ésteres/álcoois terpenicos como acetato de borneila e α -terpineol, γ -terpineol e outros, além de uma complexa mistura de monoterpênicos que são formados a partir da ocorrência da reação reversa de desacetilação/desidratação e competição da formação de diversos isômeros que ocorre em meio ácido [1,2].

Visando a otimização do processo nesta pesquisa a reação foi realizada sob ultrassom, método bastante utilizado no setor químico com intuito reduzir tempo de reação [3].

2. Metodologia

2.1. Principais reagentes utilizados

Nas tabelas I e II estão descritos os reagentes utilizados durante a pesquisa.

Tabela I – Reagentes básicos utilizados

| Entrada | Nomenclatura | Descrição |
|---------|----------------------|----------------|
| 1 | Acetato de Etila | Solvente |
| 2 | Ácido Acético | Reagente |
| 3 | Etanol Anidro | Reagente |
| 5 | Bicarbonato de sódio | Neutralizante |
| 6 | Hexadecano | Padrão interno |
| 7 | Terebentina | Óleo essencial |

Tabela II-Catalisadores Heterogêneos

| Entrada | MCM's |
|---------|----------|
| 1 | CuAl |
| 2 | NbAl |
| 3 | ZrAl |
| 4 | FeAl |
| 5 | Zeólitas |

2.2. Metodologia

A pesquisa tem como intuito encontrar a melhor condição para obtenção do acetato de α -terpinila e para isso foram fixados inicialmente a quantidade de massa de padrão interno e do óleo essencial, variando apenas a concentração de catalisador no meio e posteriormente variou-se a quantidade de co-catalisador (ácido acético) no meio reacional, também.

Em um tubo de ensaio pesou-se aproximadamente 1g de terebentina e 5% p/p de padrão interno, logo após retira-se uma alíquota dessa amostra que inserida em um vial e solvida em acetato de etila, sendo está o tempo zero que será o padrão para o cálculo de conversão e seletividade dos demais tempos de reação.

Após a retirada da amostra do tempo zero, adiciona-se no mesmo tubo a massa do catalisador (de 5% p/p ou 10) e o ácido acético (2, 4 ou 8 ml). A mistura é colocada sob ultrassom, sendo coletada alíquotas do meio reacional de 10 em 10 minutos até atingir 30 minutos de reação. Essas alíquotas são dissolvidas em acetato de etila e neutralizadas com solução de carbonato de sódio. Após a neutralização, a parte orgânica é recolhida em depositadas em vials e analisadas em via CGEM.

3. Resultados

Com o objetivo de obter as condições ideais que pudessem gerar valores significativos tanto de seletividade quanto de conversão, inicialmente utilizou-se uma quantidade de ácido acético igual a 4 ml, a fim de se aumentar o rendimento da reação variando apenas

a massa de catalisador utilizando como base área catalise. Os valores para conversão e seletividade referentes ao acetato de α -terpinila tem como padrão a amostra no tempo zero, onde não há reação no meio. Após as amostragens os produtos da reação são analisados via CG-EM. Abaixo a imagem com os resultados utilizando 5% p/p de catalisador.

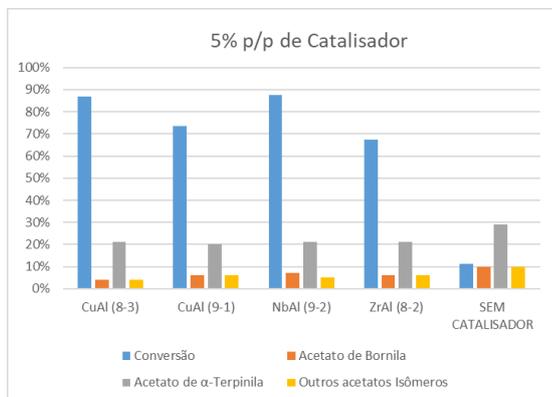


Figura 1– Resultados para catalisadores sintetizados com diferentes tipos de metais – 5% p/p.

Também foi testado a reação utilizando 10% p/p no meio reacional com os mesmos catalisadores utilizados anteriormente.

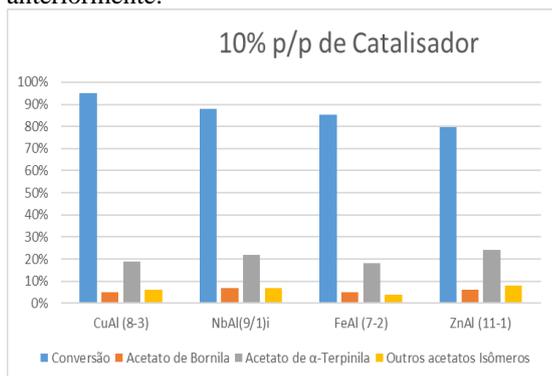


Figura 2– Resultados para catalisadores sintetizados com diferentes tipos de metais - 10% p/p.

Tendo em vista os resultados demonstrados, decidiu-se então selecionar o catalisador sintetizado com o metal nióbio em concentração de 5% p/p no meio reacional, para então variar da concentração de ácido acético. O catalisador em questão obteve excelentes conversões e mostrou-se bastante seletivo para o acetato de α -terpinila. Assim sendo, variou-se a concentração de ácido acético a fim de se aumentar o rendimento da reação baseado no reagente limitante.

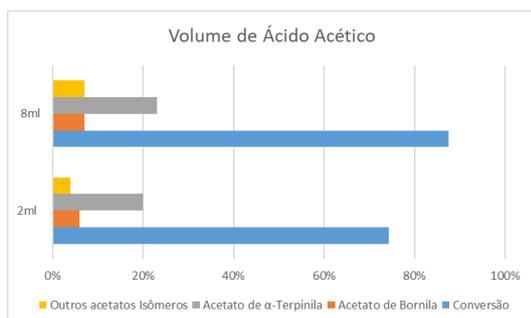


Figura 3 – Resultados com maiores e menores concentração de ácido no meio reacional

Ao analisar os resultados com a variação de ácido acético, nota-se que a conversão e seletividade, com o co-catalisador mais concentrado no meio reacional, foram melhores, entretanto para tal é necessário o dobro do volume de ácido já utilizado anteriormente, sendo assim, não justifica utilização de maior proporção para a pesquisa com tão pouca melhora nos resultados.

Os resultados de acetato de isobornila mesmo não sendo o produto principal da pesquisa também será explicitado nos resultados devido seu poder comercial.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, sabe-se que o catalisador com melhor desempenho para reação de esterificação do α -pineno e β -pineno são aqueles impregnados ou sintetizados com o metal nióbio, excelente para a pesquisa, já que o metal é de fácil obtenção devido o minério com esse metal estar em abundância no território nacional, a quantidade do metal no meio reacional também mostra bastante importante, pois é possível obter bons resultados utilizando apenas 5% p/p do catalisador, tornando a reação mais rentável. Quanto aos co-catalisadores o que mostrou melhor obtenção do acetato de α -terpinila foram os de caráter nucleófilos, o ácido acético, o que era esperado devido aos mecanismos dessa reação e o tipo de MCM's utilizadas.

Uma pesquisa realizada pela Industrial Research Ltd., P.O. Box, realizando a mesma reação proposta, fazendo uso de diversos ácidos como co-catalisadores e zeólitas micro e meso porosas em baixa temperatura em 24h de reação demonstrou resultados bem próximos ao apresentado nessa pesquisa. Portanto, os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho são satisfatórios ao compararmos o tempo de reação obtido.

5. Referências

- [1] Àvila, M. C.; Comelli, N. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Flores, R. C.; Ponzi, E.N.; Ponzi, M.I.; J. Mol. Cat. A: Chem. 2010, 322, 106-112.
- [2] Flores-Holguín, N.; Aguilar-Elguézabal, A.; Rodríguez-Valdez, L. M.; Glossman-Mitnik, D. Chem. Phys. Lett. 2012, 546, 168-170.
- [3] Cella, R. Stefani, H. Reactions under ultrasound. Em Wang, Z. Encyclopedia of physical organic chemistry. Vo 16. 2017. capítulo 21. Graeme J Gainsford, et al. Conversion of α -pinene to terpinyl acetate over H-beta zeolites, Applied Catal. A: General 2001, 209, 269-277.

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.

Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 10/19 a 10/20