

HIDRATAÇÃO DE α -PINENO E β -PINENO ULTRASSOM-ASSISTIDA

Isabel de Oliveira Marques¹, Rodrigo Cella¹
¹Engenharia Química, Centro Universitário FEI
 isamitsu@hotmail.com r.cella@fei.edu.br

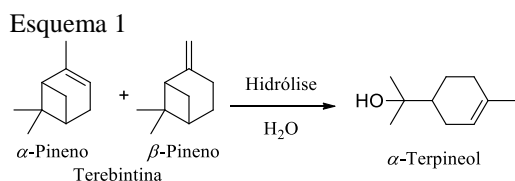
Resumo: O α -terpineol é um composto amplamente utilizado em diversas aplicações, se tornando, portanto, uma substância com alto valor agregado. O projeto a seguir é voltado à busca de condições ótimas para o processo de obtenção do α -terpineol, através de diversos testes envolvendo o uso de solventes e catalisadores, tendo como diferencial a utilização do banho ultrassônico. Valores de conversão e seletividade atrativos foram obtidos, de modo a comprovar a eficiência promovida pelo banho.

1. Introdução

O álcool α -terpineol está entre os 30 principais compostos aromáticos mais comumente usados. Por ser um composto de grande interesse, sua produção vem sendo estudada desde a década de 1930, logo, inúmeras rotas sintéticas surgiram até os dias de hoje, dentre estas destaca-se a reação de hidratação, a qual ainda é utilizada atualmente pelas indústrias de base. [3]

Entretanto, reações de hidratação do pineno em geral, rende um complexo de mistura de monoterpenos, álcoois e hidrocarbonetos, isso se deve a ocorrência de rearranjos, já que na primeira etapa há a formação de um carbocátion e, sempre que houver posições mais favoráveis, o mesmo irá se rearranjar para uma configuração mais estável. [2]

Considerando essa complexibilidade envolvida na reação de obtenção do α -terpineol, o projeto em questão visa estudar e identificar a melhor condição existente para a reação de hidratação da terebintina, Esquema 1, através de testes envolvendo solventes, catalisadores ácidos e a concentração dos elementos presentes na reação.



Tendo em vista um favorecimento quanto a transferência de massa, foi utilizado um banho ultrassônico para promover um maior e mais eficiente contato entre as espécies químicas, sendo um diferencial no procedimento quando comparados com processos presentes na literatura.

2. Metodologia

2.1 Principais reagentes utilizados

Nas Tabelas I e II são apresentados os reagentes utilizados durante nosso estudo:

Tabela I – Solventes utilizados

Entrada	Solvente	Entrada	Solvente
1	Acetato de etila	6	Glicerina
2	Acetona	7	Isopropanol
3	Dimetilsulfóxido	8	MEG
4	Dioxano	9	PEG
5	Etanol	10	THF

Tabela II-Catalisadores ácidos utilizados

Entrada	Ácido	Entrada	Ácido
1	Acético glacial	7	Fosfotungtíco
2	Bórico	8	AMS
3	Clorídrico	9	Nítrico
4	Cloroacético	10	Oxálico
5	Fórmico	11	APTS
6	Fosfórico	12	Sulfúrico

2.2 Metodologia

Em um balão de 25 ml de apenas uma boca e possuindo fundo redondo pesou-se aproximadamente, 1 g (7,35 mmol) de terebintina. Após, introduziu-se a água, a qual teve a quantidade variada ao decorrer dos testes realizados. Posteriormente, adicionou-se o renex ou um dos solventes presentes na tabela I, que também teve sua quantidade variada. Logo depois, inseriu-se o hexadecano, cerca de 0,05 g seguido por fim da adição de um dos catalisadores presentes na tabela II.

Depois disto, colocou-se o balão no banho ultrassônico e configurou-se o tempo de funcionamento do mesmo. Uma pequena alíquota dessa mistura reacional foi coletada e introduzida em um tubo de ensaio, colocou-se algumas gotas de acetato de etila para ocasionar uma separação de fase e o bicarbonato de sódio para neutralizador o meio. A fase orgânica com menor densidade, foi então transferida para um vial (recipiente utilizado para armazenar amostras a fim de realizar análises em CGMS).

Em intervalos estipulados, foram coletadas amostras seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, após passado o tempo total de reação todas alíquotas foram analisadas no CGMS.

3. Resultados

Visando a obtenção de condições ideais que acarretassem resultados significativos na produção do álcool em questão, utilizou-se inicialmente a água como solvente (mantendo uma situação economicamente favorável e dentro dos princípios da Química Verde), onde os valores para conversão e seletividade referentes ao α -terpineol, em um período de reação correspondente a 2 horas e utilizando-se diferentes catalisadores ácidos, estão apresentados na figura 1 a seguir:

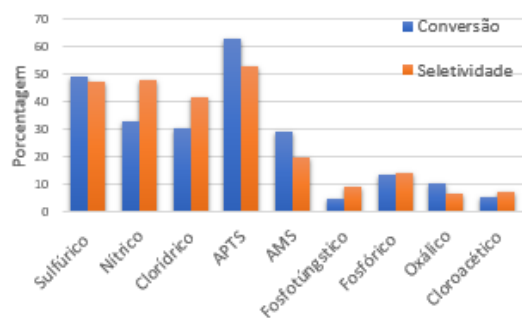


Figura 1– Resultados utilizando H₂O como solvente

Outros ácidos que não estão expostos acima como o ácido acético, bórico e fórmico também foram testados, no entanto não houve formação do produto de interesse. Dentre os resultados obtidos, o mais interessante se deu com a utilização do APTS apresentando 62,6% de conversão e 52,9% de seletividade.

Tendo em vista o alcance de uma melhor seletividade, optou-se por inserir um solvente divergente da água, baseado no fato de que o uso de solventes diferentes poderiam ocasionar uma melhor interação entre a terebintina e a água, desta forma, os 4 ácidos que apresentaram os melhores resultados dentre os testes realizados no passo anterior, sendo eles: ácido sulfúrico (H₂SO₄), nítrico (HNO₃), AMS (CH₄O₃S) e o APTS (C₆H₈O₃S), foram testados com a utilização dos solventes listados anteriormente na tabela I, onde os dados obtidos estão apresentados a seguir:

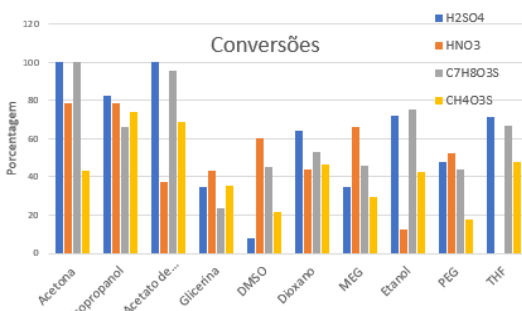


Figura 2– Conversão para diferentes ácidos e solventes

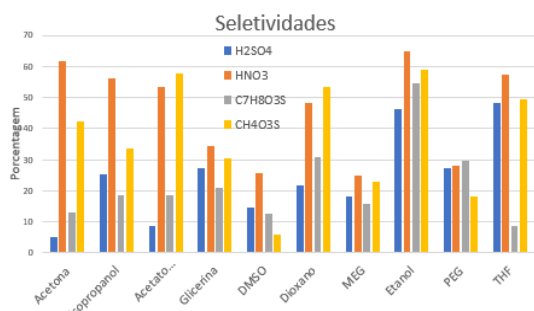


Figura 3–Seletividade para diferentes ácidos e solventes

De maneira geral os dados nessa etapa foram razoavelmente melhores quando comparados com a utilização da água como solvente, onde entre todos os testes realizados, o que apresentou melhores valores foi a combinação do ácido nítrico como catalisador tendo a acetona como solvente. Apesar do APTS quando utilizando somente em água ter mostrado uma boa

atividade, quando colocados solventes orgânicos a produção de outros compostos ou compostos poliméricos foi exagerada, ou seja, foi perdida muita seletividade, acontecendo o mesmo com o H₂SO₄. Já o AMS em todos os testes mostrou baixa conversão e baixa seletividade

Por fim, decidiu-se variar a concentração da água, do catalisador e do solvente envolvidos no processo com o intuito de atingir uma melhor condição alterando a cinética da reação.

4. Conclusões

Após proceder com todos os testes definidos, realizou-se uma combinação dos resultados obtidos em cada ensaio para estruturar a condição mais favorável e viável. Entre todas as opções disponíveis a que apresentou resultados interessantes (100% e 61,4% de conversão e seletividade respectivamente), frente as outras foi a utilização do ácido nítrico como catalisador em uma quantidade de 11,025 mmol (uma equivalência de 1,5), com o uso da acetona como solvente em uma quantidade de 1ml sem adição de água, pois tanto o ácido como o solvente são diluídos, apresentando, portanto, uma quantia satisfatória de água no meio.

No geral, o projeto se apresentou viável e satisfatório, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, afinal, foi comprovado a eficácia do uso do banho ultrassônico em reações de hidratação, além de que, os valores obtidos para a conversão e seletividade foram interessantes, onde desenvolveu-se condições razoáveis frente alguns processos industriais adotados atualmente. Além do método em si ser considerado de fácil empregabilidade e ter apresentado um tempo de reação menor quando comparado a outros processos de obtenção do α -terpineol, o mesmo compartilha de conceitos da química verde pela utilização do ultrassom o, qual diminui a utilização de compostos perigosos reduzindo ainda o consumo de energia, um fator econômico fundamental para as indústrias.

5. Referências

- [1] CELLA, R.; STEFANI. H.A. Ultrasound in heterocyclic chemistry. *Tetrahedron*, v. 65, p. 2619, 2008.
- [2] SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, Craig B.. *Química Orgânica 1*. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001
- [3] UTAMI, Herti et al. Synthesis of α -Terpineol from Turpentine by Hydration in a Batch Reactor. *ResearchGate*. [s.l.], nov. 2010.

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 02/18 a 01/19.