

# ESTERIFICAÇÃO DE $\alpha$ -PINENO E $\beta$ -PINENO ULTRASSOM-ASSISTIDA

Isabel de Oliveira Marques<sup>1</sup>, Rodrigo Cella<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Engenharia Química, Centro Universitário FEI  
isamitsu@hotmail.com r.cella@fei.edu.br

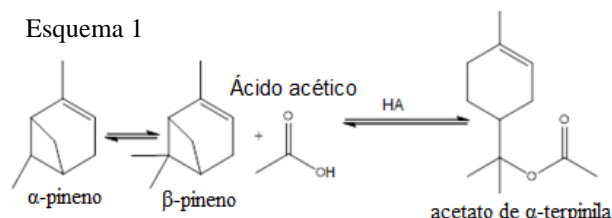
**Resumo:** O acetato de  $\alpha$ -terpinila é um éster considerado de alto valor agregado devido a sua ampla utilização em diversos segmentos da indústria. Sendo assim, o projeto a seguir envolve o estudo de rotas sintéticas alternativas para tal composto, através do uso de catalisadores ácidos e do banho ultrassônico. Resultados promissores foram obtidos empregando-se o ácido Fluorantimônio como catalisador, o qual apresentou 75,5% de seletividade e 84,5% de conversão para um tempo de reação muito baixo.

## 1. Introdução

O acetato de  $\alpha$ -terpinila é um éster encontrado em óleos essenciais, aromatizantes alimentares e fragrâncias em geral [2]. Comumente o processo de síntese deste éster é formado por duas etapas, na primeira o terpineol é obtido através do pineno, enquanto na segunda o álcool formado é colocado para reagir com o anidrido acético, produzindo assim o acetato de  $\alpha$ -terpinila [4]. Pois de maneira geral, a produção de éteres ocorre a partir de reações conhecidas como esterificação, na qual ácidos carboxílicos reagem com álcoois produzindo água e o éster correspondente [3].

Entretanto, a matéria prima utilizada (pineno) pertence ao grupo dos terpenos, os quais em meios reacionais rendem uma mistura complexa formada por ésteres, álcoois e monoterpênicos, devido a ocorrência de reações paralelas, consecutivas e rearranjos [1].

Dessa forma, considerando a complexibilidade envolvida na reação em questão, o presente estudo visa realizar esta síntese através de uma única etapa, partindo-se do pineno e obtendo-se diretamente o éster de interesse, Esquema 1, reagindo para isto o pineno com o ácido acético na presença de um catalisador ácido.



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 durante a reação.

## 2. Metodologia

### 2.1 Principais reagentes utilizados

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

Tabela I – Reagentes básicos utilizados

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

Tabela II-Catalisadores ácidos utilizados

Entrada	Ácido	Entrada	Ácido
1	Bórico	8	Nítrico fumegante
2	Cloroacético	9	APTS
3	Fluorantimônio	10	Sulfúrico
4	Fluorobórico	11	Tetrafluorobórico
5	Fosfomolibdico	12	Tricloroacético
6	Fosfotúngstico	13	Triflico
7	AMS	14	Trifluoroacético

### 2.2 Metodologia

Em um balão de 25 ml de duas bocas introduziu-se 1 ml correspondente a aproximadamente 7,35 mmol de terebintina. Em seguida foram inseridas 4 gotas de hexadecano, retirando-se então uma pequena alíquota da mistura (terebintina + hexadecano). Posteriormente adicionou-se 2 ml do ácido acético, seguido por fim da adição do catalisador ácido em uma quantidade inicial de 3,675 mmol. Todos os catalisadores presentes na Tabela II foram testados separadamente e sua quantidade variada ao longo dos testes.

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 juntamente com bicarbonato de sódio, onde a fase orgânica foi transferida para um vial.

Assim que a última alíquota foi retirada, conectou-se o balão ao sistema de fluxo de gás nitrogênio para expulsar a umidade do ar presente no reator. Finalmente colocou-se o balão no banho ultrassônico e configurou-se o tempo de funcionamento do mesmo. Em intervalos estipulados, foram coletadas amostras seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, as quais foram então analisadas no CGMS.

## 3. Resultados

Visando a obtenção de condições ideais que pudessem acarretar valores significativos tanto de seletividade quanto de conversão utilizou-se inicialmente uma quantidade de ácido acético igual a 2 ml, a fim de se aumentar o rendimento da reação baseado no reagente limitante, onde os resultados obtidos para os testes utilizando-se diferentes catalisadores ácidos para um período de reação

correspondente a 0' min (alíquota retirada logo após a adição do último reagente, ou seja, para um tempo de reação tendendo a zero) estão apresentados na Figura 1:

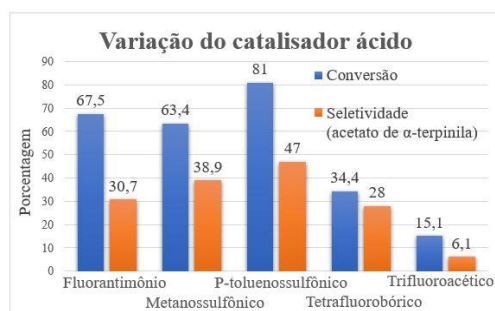


Figura 1– Resultados para diferentes ácidos

Outros ácidos que não estão expostos na Figura 1 como o ácido bórico e cloroacético 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 (ácido p-toluenossulfônico) apresentando 81% de conversão e 47% de seletividade.

Tendo em vista o alcance de melhores resultados, optou-se por variar a concentração utilizada de catalisador ácido, desta forma os 3 catalisadores que apresentaram os melhores rendimentos no teste anterior sendo eles: ácido Fluorantimônio ( $\text{HSbF}_6$ ), AMS ( $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ ) e o APTS ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ ), foram testados variando suas concentrações para valores de 0,735 e 2,205 mmol, onde os dados obtidos nesta etapa juntamente com os da etapa anterior são apresentados na Figura 2 e 3:

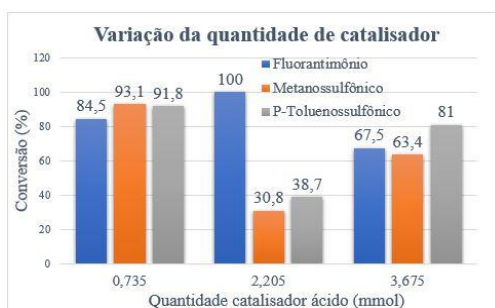


Figura 2– Conversão para diferentes ácidos

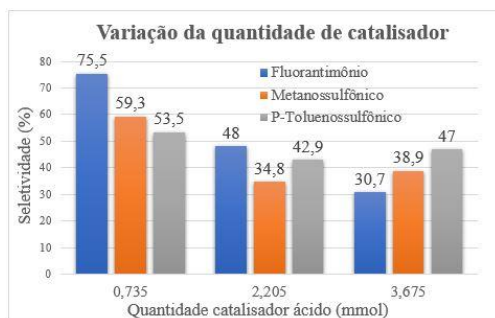


Figura 3– Seletividade para diferentes ácidos

Através da análise dos valores apresentados nesta etapa observa-se que os melhores resultados de modo geral tanto para conversão quanto para

seletividade foram obtidos para a menor quantidade de catalisador testada, ou seja, utilizando-se 0,735 mmol de ácido o que representa um equivalente de 0,1 em relação a quantidade de matéria prima empregada. Dentre os 3 testes realizados com 0,735 mmol o que apresentou o resultado mais interessante foi o experimento utilizando-se o ácido Fluorantimônio como catalisador, o qual originou um valor de 75,5 % de seletividade e 84,5 % de conversão para o tempo denominado de 0' (amostra retirada logo após a adição do último reagente, tempo de reação tendendo a zero).

#### 4. Conclusões

De maneira geral os resultados obtidos até o momento utilizando-se o ácido Fluorantimônio foram bastante satisfatórios e promissores, uma vez que valores significativos de seletividade e conversão (75,5% e 85,5% respectivamente) foram originados com o emprego de uma quantidade muito pequena de catalisador para um tempo de reação extremamente baixo, conjunto de fatores bastante favorável do ponto de vista operacional e econômico. Inicialmente era esperado melhores resultados com a utilização do banho ultrassônico, porém os valores mais interessantes foram originados no instante denominado 0', sugerindo assim a não utilização do banho na reação.

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, logo a correção desses valores aumentaria a seletividade do éster de interesse, tornando o processo ainda mais atrativo. Com isso outros testes envolvendo condições de operação devem ser realizados a fim de se aperfeiçoar o estudo.

#### 5. Referências

- [1] CELLA, Rodrigo.; MARQUES, Isabel O.; MURAKAMI, Vanessa T. Ultrasound-Assisted Conversion of Biomass Turpentine into  $\alpha$ -Terpineol. *Chemistry Select*, v.4, n.30, p. 8800-8806, ago.2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/slct.201902239>>. Acesso em: 02 out. 2019
- [2] DIANA et al. Esterification of Indonesian turpentine using ion-exchange resin as solid acid catalyst, p.41-49, 2015.
- [3] SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, Craig B. *Química Orgânica 1*. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001
- [4] XIAOLI ZHANG. An overview on synthetic methods of terpinyl acetate. *Organic chemistry*, Ocaij, 2014v.10 p.176-178, 2014.

#### 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.

<sup>1</sup> Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 04/19 a 12/19.