

AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADORES DE NIÓBIO EM REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DE PINENOS

Erickson Soares da Silva ¹, Rodrigo Cella ²

^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI

¹ erick.soares11@hotmail.com, ² r.cella@fei.edu.br

Resumo: Estudou-se a reação de hidratação de terpenos via catálise heterogênea frente ao uso de diversos catalisadores, dentre estes, catalisadores de nióbio e resinas de troca iônica, para produção do álcool α -terpineol. Foram realizados testes em diferentes condições avaliando a influência de parâmetros como: o uso de diferentes solventes, o tempo de reação, os catalisadores de nióbio e as resinas iônicas e a concentração dos elementos para se estabelecer o melhor sistema reacional e o melhor catalisador a ser utilizado a fim de atingir o objetivo de otimizar a síntese do álcool em questão que fora proposto, baseando-se os resultados nas medidas de conversão e seletividade.

1. Introdução

Os terpenos constituem a maior classe dos produtos naturais e são os constituintes dos óleos essenciais dos vegetais e matéria prima para diversos produtos de interesse industrial na área de aromatizantes, fragrâncias, perfumaria e cosméticos [1].

O α -pineno e β -pineno são a matéria prima para obtenção do α -terpineol, obtidos pela resinagem de pinheiros. O mesmo pode ser utilizado como precursor do preparo de α -terpinila, outro derivado, utilizado em fragrâncias.

Para a obtenção do álcool terpênico, destaca-se a hidratação em meio aquoso catalisado por um ácido de Bronsted-Lowry, envolvendo a protonação da dupla ligação, seguida de ataque nucleofílico de uma molécula de água e desprotonação do álcool formado [2].

Assim, estudou-se o uso dos catalisadores de nióbio para a reação de hidratação, via catálise heterogênea, pela possibilidade de recuperação do mesmo e reutilização em processo.

2. Metodologia

Em um balão de duas bocas e de fundo redondo de 25 mL, limpo e seco, foram adicionados 1g de terebintina, 0,6g de água, 2g de solvente e 0,1g de catalisador. Também foi adicionado 0,04g de hexadecano, utilizado como padrão interno para os cálculos de conversão e seletividade.

O sistema foi mantido sob agitação magnética e aquecimento entre 75-80°C ou temperatura de refluxo do solvente. A reação foi monitorada por CGMS.



Figura 1 – Sistema reacional de bancada.

A fim de se obter a melhor condição para hidratação, os principais catalisadores e solventes utilizados estão dispostos na Tabela 1:

Tabela 1 – Catalisadores e Solventes Utilizados.

Catalisadores	Solventes
Purolite® CT125	Isopropanol
NMag – 30% Nb ₂ O ₅	Hexano
Ácido Fosfotúngstico (PW12)	Etanol
NbO ₂	-

As melhores condições de hidratação foram avaliadas segundo os melhores resultados de conversão e seletividade, os quais foram calculados conforme as equações a seguir, com base no padrão interno, hexadecano:

$$\text{Conversão (C\%)} = \left(1 - \frac{(Af + Pf)}{(Ai + Pi)}\right) 100 \quad (1)$$

Onde:

Ai e Af = % área inicial e final (pineno(s));

Pi e Pf = % área inicial e final do padrão interno;

$$\text{Seletividade (S\%)} = \frac{A}{\sum a} \quad (2)$$

Onde:

A = % área do produto;

Σa = soma % área de todos os produtos obtidos.

3. Resultados

A Tabela 2 demonstra os principais resultados obtidos nos testes com os diferentes catalisadores e solventes.

Tabela 2 – Reações modelos.

Catalisador	Solvente	C (%)	Seletividade (%)			
			3	4	5	6
Purolite CT175	Isopropanol	63,2	48,1	16	6,9	29
Purolite 482	Isopropanol	39,9	35,6	25,7	0	38,7
H ₃ PO ₄ 40%	Isopropanol	42	41,0	16,0	9,0	34,0
Purolite® CT175	Hexano	3,2	0	100	0	0
Amberlyst 36	Hexano	0	0	0	0	0
Purolite® CT175	Etanol	43,3	37,9	19,1	6,1	36,9
Amberlyst 36	Etanol	95,6	23	14,6	5,4	57

Condições: terebintina (7,3mmol); H₂O (0,6g); solvente (2g); catalisador (10%); 8 horas; temperatura de refluxo do solvente.

3: α -terpineol, 4: limoneno; 5: terpinoleno; 6: outros.

Inicialmente, percebeu-se que o resultado de conversão foi melhor para a Resina Amberlyst 36 com solvente Etanol (>95%), porém a mesma apresentou baixa seletividade para o produto desejado (<35%).

Continuaram-se os testes com a Resina Purolite® CT175 como catalisador e o solvente *Isopropanol* devido a mais alta seletividade (>45%) para o produto desejado e boa conversão (>60%).

Realizaram-se testes para se verificar o que ocorreria com os parâmetros de Seletividade e Conversão quando se reutilizava das mesmas, e podem ser verificados nas Figuras 2 e 3.

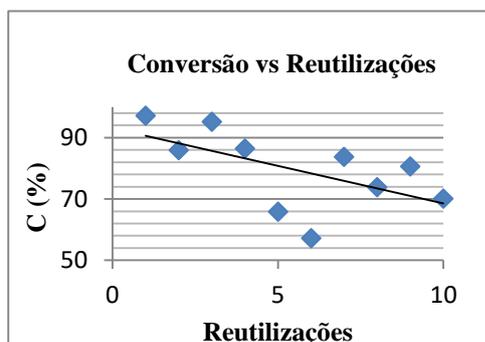


Figura 2 – Conversão vs Reutilização.

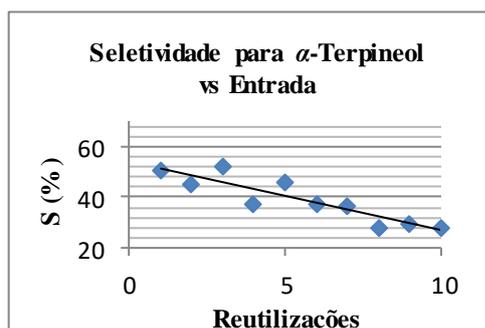


Figura 3 – Seletividade vs Reutilização.

Com base nas figuras, foi possível estimar a saturação da resina, para seletividade de α -terpineol, de aproximadamente 22 reutilizações; e saturação para conversão, quando a resina deixa de catalisar, de aproximadamente 38 reutilizações.

Tabela 3 – Testes com nano-catalisadores de nióbio.

Catalisador	Entrada	C(%)	S(%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)
NMAG – 30% - Nb ₂ O ₅	1	14,4	0	0	0	7,04
	2*	80,9	46,5	32,75	8,23	4,35
Nb ₂ O ₅	1	23,3	0	0	0	9,82
	2*	71,6	48,1	31,42	8,12	4,73

Condições: terebentina (7,3mmol); *isopropanol* (2g); água (0,6g); catalisador (10%); 8 horas; temperatura de refluxo do solvente (80°C). *Uso de PW12.

3: α -terpineol, 4: limoneno; 5: terpinoleno.

Percebeu-se que somente nos testes que se utilizou de PW12, houve formação de α -terpineol, portanto realizaram-se testes para confirmar esses dados. Testou-se, também, o NbO₂ dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Testes com catalisadores de nióbio e PW12.

Catalisador	Entrada	C(%)	S(%)	3 (%)	4 (%)	6 (%)
PW 12	1	45,1	39,9	20,45	7,00	4,34
	2	67,1	43,6	28,99	8,18	3,99
NMAG – 30% - Nb ₂ O ₅	1	23,3	0	0	0	0
	2*	71,6	48,1	31,42	8,12	3,02
NbO ₂	1	22,8	0	0	3,90	3,80
	2*	87,6	51,3	39,94	10,34	3,64

Condições: terebentina (7,3mmol); *isopropanol* (2g); água (0,6g); catalisador (10%); temperatura de refluxo do solvente (80°C). *Uso de PW12.

3: α -terpineol, 4: limoneno; 6: p-cimeno.

Percebeu-se que os catalisadores de nióbio testado até o momento necessitam de um co-catalisador que atue como ácido de Bronsted-Lowry para formação do produto desejado.

4. Conclusões

O estudo com as resinas serviu como precursor e base para entender o funcionamento do meio reacional e como a utilização de um catalisador atuante como ácido de Bronsted-Lowry, doador de próton, afeta diretamente na síntese do produto de interesse. Além do mais, foi possível verificar uma condição ideal para a síntese e produção do α -terpineol, como: utilizar-se como solvente o *isopropanol*, conduzir o sistema reacional em temperatura de refluxo do solvente e utilizar-se de 10% em massa do catalisador; o que originou resultados concisos, isto é, maximização da seletividade para o produto desejado e da conversão dos reagentes, e a reutilização das mesmas resinas é um fator muito importante nessa síntese, devido à possibilidade de minimização de custos em escala industrial.

Por fim, os resultados utilizando-se dos catalisadores de nióbio não foram satisfatórios, visto a necessidade de utilização de outros compostos, como o ácido fosfotúngstico, PW12, que por si só já fornecem bons resultados para conversão (>45%) e seletividade (>39%), dispensando a utilização do nióbio.

5. Referências

- [1] THOLL, Dorothea. Biosynthesis and biological functions of terpenoids in plants. **Biotechnology Of Isoprenoids**, p.63-106, 2015. Springer International Publishing.
- [2] SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pela oportunidade de bolsa concedida pelo programa PIBIC, pelo aprendizado e pela disponibilização de reagentes, equipamentos e recursos necessários para a realização do projeto.

Aos colegas, professores e técnicos do laboratório que auxiliaram com seus conhecimentos e apoio.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 10/18 a 09/19.