

ESTUDO DE REAÇÕES DE ETÉRIFICAÇÃO DE TERPENOS UTILIZANDO HSbF₆ COMO CATALISADOR

Rafaela Gonçalves Melo¹, Prof. Dr. Rodrigo Cella²
Engenharia Química, Centro Universitário FEI
rafaela.gonmelo@gmail.com;
r.cella@fei.edu.br

Resumo: Neste estudo, explorou-se a eterificação dos terpenos presentes na terebintina, com particularidade em α - e β -pineno, utilizando HSbF₆ como catalisador superácido, empregando diversas técnicas reacionais para alcançar a formação do α -terpineol. O objetivo principal da pesquisa foi otimizar a conversão do substrato e a seletividade dos éteres produzidos. Os melhores resultados foram obtidos a partir da combinação de acetonitrila e etanol, durante o período de 240 minutos, revelando-se a condição reacional mais eficaz.

1. Introdução

Os óleos essenciais são obtidos através da extração de diferentes árvores, arbustos, ervas gramíneas, raízes, frutas e flores. Dentre os seus principais constituintes se destacam os terpenos e seus derivados que atribuem a esses óleos um odor característico, o que contribui para a sua aplicação na indústria fragrâncias, além de fornecer uma melhora na qualidade sensorial dos alimentos, destacando assim a sua importância na indústria alimentícia [2]. Dentre as fontes de óleos essenciais, têm-se os pinheiros nos quais se obtém a terebintina. Desta forma, ao realizar a reação de eterificação envolvendo a terebintina e um álcool adequado (metanol, etanol e isopropanol, por exemplo) em meio a uma catálise ácida promovida por um ácido, se tem a formação de diferentes éteres terpenil alquílicos que ocasionam no aumento do valor dos pinenos dos quais estes são derivados.

Este projeto visa testar a reação de eterificação usando diferentes combinações de alcoóis e solventes orgânicos, variando a temperatura e a dosagem de ácido catalítico para otimização da seletividade e conversão do produto desejado.

2. Metodologia

Foram realizados testes para determinar a quantidade ideal de catalisador HSbF₆ na reação, testando diferentes porcentagens molares (1%, 3%, 5% e 10%). A quantidade molar do catalisador é calculada com base na quantidade de mols de terebintina utilizada. O catalisador deve ser dissolvido em um solvente que não produza subprodutos e que permita uma mistura homogênea com o ácido catalítico. Devido à dificuldade em pesar o catalisador diretamente, é preparada uma solução com uma massa conhecida de HSbF₆ e solvente, e a quantidade necessária dessa solução é calculada para cada teste.

Para o início dos testes e determinação das condições ideais para a reação de eterificação, se escolheu como reagente inicial e padrão, o álcool metílico (MeOH).

As reações foram realizadas em um balão de fundo redondo de 25 ml, duas bocas sob aquecimento em banho de silicone ($\approx 65^\circ\text{C}$), munido de agitação magnética e

condensador de refluxo, onde foram adicionados terebintina (1g-7,3 mmol), *n*-hexadecano (2-4 gotas - padrão interno para os cálculos de conversão), metanol ($\approx 7,35$ ml), ácido utilizado HSbF₆ (1-10 mol% sob a quantidade de terebintina).

As amostras foram retiradas nos tempos respectivos de 0', 30', 60', 120' e 240'. O procedimento consiste na retirada de uma pequena amostra de ponta de pipeta do balão, adicionada a um tubo de ensaio contendo solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (10% de diluição em água) para ocorrer a neutralização, seguido por adição de acetato de etila (C₄H₈O₂) para impedir a continuidade da reação, seguindo de agitação. Após repouso e as fases orgânica (superior) e fase aquosa (inferior) foram separadas e a fase orgânica foi retirada com o auxílio de uma pipeta e transferida para um vial de 1,5 ml para realizar análise de CG-EM.

As reações de eterificação da terebintina em presença de HSbF₆ também foram testadas sob o efeito das ondas de ultrassom. Sabe-se que ondas sonoras podem afetar positivamente reações orgânicas, uma vez que sob estas condições a transferência de massa e energia são muito superiores às condições convencionais de aquecimento e agitação economicamente. Essas reações foram conduzidas utilizando um equipamento ultrassônico com uma potência de 30 Watts e um ponta Macro, utilizando as mesmas quantidades aplicadas no banho de silicone, também como, seguidas pelo mesmo processo de retirada. As amostras foram coletadas nos intervalos de 0', 10', 20' e 30', no entanto, após as análises, a conversão da matéria prima ainda nos 30' havia sido baixa, ocasionando ainda baixa seletividade.

Posteriormente, deu-se continuidade aos testes realizados em banho de silicone, alterando as condições reacionais testadas anteriormente. Os testes seguintes foram realizados com demais álcoois como *n*-propanol e etanol, com temperaturas respectivas de 97°C e 78°C , as amostras foram retiradas nos mesmos tempos, visto que, era necessário admitir apenas um tempo fixo de retirada, determinado pelo consumo de toda matéria prima, para a maior conversão e seletividade. O desempenho destes experimentos demonstrou melhor eficiência nos resultados.

Após as coletas das amostras, compostos serão caracterizados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) e em seguida os compostos do extrato orgânico serão identificados, por tentativa, via biblioteca do sistema GC/MS.

3. Resultados e Discussões

Os testes que apresentaram melhores desempenhos, foram realizados no banho de silicone sob aquecimento, com a acetonitrila atuando como solvente, juntamente com o álcool etanol que apresentou maior eficiência dentro das condições reacionais estabelecidas, no tempo de 240 minutos e de 5mol% de HSbF_6 , promovendo alta conversão da matéria prima e boa seletividade do produto obtido, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela I – Experimentos com etanol via agitação magnética

Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Conversão (%)	Seletividade (%)
78	180	98.3	52.3
78	240	98.6	53.3

Os testes realizados com as condições investigadas, após as análises, foi possível observar o produto α -terpenil metil éter, que demonstra seu pico no tempo de ≈ 14 minutos, mostrado na Figura 2. O período de análise completa é de ≈ 30 minutos.

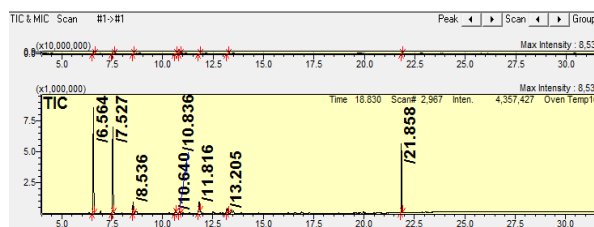


Figura 1- Cromatografia para a terebintina como reagente isolado

O produto encontrado α -terpenil metil éter, é um monoterpene líquido de coloração amarelada que possui um odor de toranja, muito utilizado nas indústrias farmacêuticas, de fragrâncias, alimentícias, como aditivo para fins farmacêuticos e agrícolas [1]. Sua estrutura pode ser observada na Figura 2.

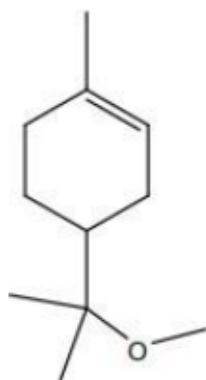


Figura 2 - Estrutura α -terpenil metil éter

4. Conclusões

Com base nos dados apresentados, é possível concluir que o estudo sobre a eterificação dos terpenos encontrados na terebintina, utilizando HSbF_6 como

catalisador em reações de eterificação, revelou resultados promissores, mas também empasse a serem superados.

A utilização de diferentes álcoois como nucleófilos, como metanol, etanol e n-propanol, proporcionou conversões significativas das matérias-primas, com parte atingindo aproximadamente totalidade de conversão em 240 minutos.

Os resultados indicam que, ao longo do tempo reacional, as amostras retiradas após 120 minutos em alguns casos, mostraram melhores seletividades, indicando que reações secundárias de eliminação podem ocorrer em períodos mais longos, prejudicando a quantidade de éter produzido. No entanto, a variação dos solventes, permitiu observar oscilações do melhor tempo reacional, chegando a conclusão da escolha do solvente acetonitrila, no tempo de 240 minutos. Os métodos estudados para os testes, também teve sua influência em resultados finais, onde, a escolha de utilizar agitação magnética em detrimento de ondas sonoras demonstrou ser acertada, evitando novamente reações indesejáveis e preservando a seletividade do produto principal.

5. Referências

[1] PITO, D.s. et al. Methoxylation of α -pinene over heteropolyacids immobilized in silica. Applied Catalysis A: General, [S.L.], v. 373, n. 1-2, p. 140-146, (2010).

[2] FELIPE, Lorena O.; BICAS, Juliano L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. Química e Sociedade, p. 1-11; (2016).

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário FEI pela realização do estudo.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 06/2023 a 09/2024.