

# ESTUDO DE REAÇÕES DE ETÉRIFICAÇÃO DE TERPENOS UTILIZANDO UM SUPERÁCIDO

Thaís de Moura Santos<sup>1</sup>, Rodrigo Cella<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI  
thais.moura.santos@hotmail.com e do r.cella@fei.edu.br

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo estudar a reação de eterificação dos terpenos  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno que se encontram presentes na terebintina a partir da utilização de diferentes técnicas de reação (termoquímica e sonoquímica) e a partir do uso de HSbF<sub>6</sub>, um superácido, como catalisador. Utilizando diferentes alcoóis como nucleófilos, e testando diferentes condições de reação, avaliou-se a conversão do substrato e a seletividade para éteres derivados dos pinenos.

## 1. Introdução.

Os óleos essenciais são obtidos através de extração de diferentes árvores, arbustos, ervas gramíneas, raízes, frutas e flores [1]. 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 [2], além de fornecer uma melhora na qualidade sensorial dos alimentos, destacando assim a sua importância na indústria alimentícia.

Dentre as fontes de óleos essenciais, têm-se os pinheiros nos quais se obtém a terebintina que é composta, principalmente, por dois monoterpenos, sendo eles o  $\alpha$ - e  $\beta$ - pineno [3]. Com isso, 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, se tem a formação de diferentes éteres terpenil alquílicos que ocasionam no aumento do valor dos pinenos dos quais estes são derivados devido à expansão das áreas de aplicação destes compostos.

## 2. Metodologia

### 2.1. Procedimento geral

Para a realização dos testes, se adicionou em um recipiente (béquer para o procedimento por meio da agitação e balão para o procedimento realizado por agitação) a terebintina (7,3 mmol), o álcool estudado (quantidade variada de acordo com o estudo), HSbF<sub>6</sub> (1-20 mol% sob a quantidade de terebintina), diluído em uma solução na qual a eficiência dos diferentes solventes foi estudada de forma a se obter o melhor desenvolvimento para a reação e n-hexadecano (2-4 gotas - padrão interno para os cálculos de conversão).

As reações submetidas ao banho de sílica gel foram realizadas em um balão de fundo redondo de 25 ml, duas bocas, munido de agitação magnética e condensador de refluxo. Já as reações efetuadas por meio de uma sonda de ultrassom, foram realizadas em

um béquer e submetidas a amplitudes numa faixa de 20 a 40.

Com isso, neste trabalho, efetuou-se a reação de eterificação testando diferentes combinações de alcoóis e solventes orgânicos em diversas condições de temperatura e com diferentes dosagens de ácido catalítico através de métodos variados de forma a se obter a melhor seletividade e a melhor conversão do produto desejado.

### 2.2. Análise dos resultados

As amostragens foram realizadas da seguinte maneira: Com auxílio de uma pipeta uma alíquota será retirada do sistema, neutralizada em 5 ml solução 10% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em água, em um tubo de ensaio. Posteriormente, é adicionado 2 ml de acetato de etila seguindo de agitação. Após repouso, 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 a realização das análises de CG-EM. Os cálculos de conversão e seletividade do éter derivado de cada reação foram realizados conforme as equações abaixo:

$$\text{Conversão (C\%)} = \left(1 - \frac{(Af \div Pf)}{(Ai \div Pi)}\right) \times 100 \quad (01)$$

Onde, Ai é a área inicial dos pinenos, Pi é a área inicial do padrão interno, Af é a área final dos pinenos e Pf é a área final do padrão interno.

$$\text{Seletividade (S\%)} = \left(\frac{A}{\sum a}\right) \times 100 \quad (02)$$

Onde, A é a área do produto e  $\sum a$  é a área de todos os produtos obtidos.

## 3. Resultados

### 3.1. Agitação

Na Tabela 01, se destacam os alcoóis utilizados, o solvente catalítico e os melhores resultados de seletividade e conversão correspondente a cada teste.

Tabela 01 – Resultados dos testes por agitação.

	Álcool	Solvente	Seletividade (%)	Conversão (%)
1	Metanol	Metanol	93,10	57,55
2	Etanol	Etanol	77,46	53,05
3	Isopropanol	Acetonitrila	68,83	44,17
4	Isopropanol	Dimeilsufóxido	76,49	27,59
5	Isopropanol	Clorofórmio	50,39	18,58
6	Isopropanol	Dimetilformamida	61,35	30,76

Dentro dos pares de álcool e solventes catalíticos apresentados na Tabela 01, se tem, na Tabela 02 a demonstração das condições nas quais se obtiveram os melhores resultados para estes pares de acordo com a numeração.

Tabela 02 – Condições dos testes por agitação.

	Temperatura (°C)	Molaridade (mol/l)	Tempo de reação (min)	Catalisador (%)
1	65	1	120	5
2	65	1	120	5
3	65	1,36	30	5
4	65	1	120	1
5	65	0,96	120	5
6	65	0,96	180	5

A partir dos resultados observados nas Tabelas 01 e 02, conclui-se que, a partir das reações estudadas, quando o álcool usado é metanol e etanol, ambos podem ser utilizados como solvente catalítico, obtendo-se uma alta conversão e seletividade. Contudo, quando se trata de isopropanol, deve-se considerar o acetonitrila. Ademais, ao se analisar os resultados como um todo é possível afirmar que independente do álcool utilizado, a temperatura ideal para este tipo de reação é a de 65 °C, com diluição entre 1 e 1,40 mol/l.

### 3.2. Ultrassom

Na Tabela 03, apresentam-se os alcoóis utilizados, com o seu solvente catalítico correspondente e a seletividade e conversão.

Tabela 03 – Resultados dos testes por ultrassom.

	Álcool	Solvente	Seletividade (%)	Conversão (%)
1	Metanol	Metanol	97,30	57,71
2	Etanol	Etanol	89,40	54,42
3	Isopropanol	Acetonitrila	68,87	38,66
4	Isopropanol	Dimeilsufóxido	44,60	26,10
5	Isopropanol	Clorofórmio	93,10	24,00
6	Isopropanol	Dimetilformamida	81,66	28,98

Assim como para o tópico de agitação, com dos pares de álcool e solventes apresentados na Tabela 03, se tem, na Tabela 04, a demonstração das condições.

Tabela 04 – Condições dos testes por ultrassom.

	Amplitude	Molaridade (mol/l)	Tempo de reação (min)	Catalisador (%)
1	40	1	30	5
2	40	1	30	5
3	40	0,96	20	5
4	40	1	30	1
5	40	0,96	40	5
6	40	0,96	20	5

De acordo com as Tabelas 03 e 04, observa-se que, no geral ao aplicar este método, os melhores resultados são notados quando se usa uma amplitude de

40, com catalisador a 5 mol %, com molaridade igual ou próxima de 1 mol/l e com tempo entre 20 e 30 minutos. Para mais, observa-se este método, ao se comparar com os dados obtidos pelo uso da agitação em banho de sílica gel é mais favorável economicamente e eficientemente devido a alta seletividade em pouco tempo de reação.

Vale ressaltar também que, para ambos os casos (agitação e ultrassom), o solvente da solução catalítica a ser utilizado necessita ser avaliado, pois, este não deve contribuir para a formação de subprodutos, além de necessitar apresentar uma mistura homogênea com o ácido a ser utilizado. Tendo em vista isso, durante o estudo deste processo, se concluiu que para alcoóis de cadeia mais longa, o melhor solvente catalítico a ser utilizado é o acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN).

## 4. Conclusões

A partir da realização deste trabalho compreendeu-se como o processo de eterificação de terpenos ocorre, assim como os fatores que influenciam em suas variáveis de processo. Dentre esses fatores, tem-se o álcool escolhido para a reação, que irá influenciar diretamente no produto a ser obtido, a dosagem de ácido catalítico que teve o melhor resultado com 5 mol %, o solvente orgânico para solução catalítica que varia de acordo com o álcool utilizado e a temperatura escolhida em caso do método de agitação, que neste caso, a melhor aplicação foi de 65°C ou da amplitude que foi de 40 para o ultrassom.

## 5. Referências

- [1] Silva, Cristiane B. da, et al. "Composição química e atividade alelopática do óleo volátil de *Hydrocotyle bonariensis* Lam (Araliaceae)." *Química Nova*, **32** (2009) 2373-2376.
- [2] WORWOOD, Valerie An. *The complete book of essential oils and aromatherapy, revised and expanded: over 800 natural, nontoxic, and fragrant recipes to create health, beauty, and safe home and work environments*, New World Library, 2016.
- [3] GARCÍA, Duban et al. *Oxyfunctionalization of Turpentine for Fuel Applications*. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 1, p. 579–586, 2019.

## Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pelo empréstimo de equipamentos e ao CNPq.

<sup>1</sup> Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 09/2021 a 08/2022.