

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso

**Esterificação do canfeno via catálise heterogênea por
heteropoliácidos: Síntese do acetato de isobornila**

Área de Concentração: Química Inorgânica

Linha de Pesquisa: Síntese de Produtos de Química Fina.

Aluno: Augusto Luís Pereira de Meireles

Matrícula: 2008040008

Modalidade: Bacharelado

Orientadora: Dra. Elena V. Goussevskaia

Co-Orientadora: Dra. Kelly A. da Silva Rocha

Belo Horizonte, 2011.

Agradecimentos

A **Deus**, pela força e saúde para chegar até aqui.

À família, minha mãe **Ocidéa**, meu pai **Roberto** e minha irmã **Luísa**, minha madrinha **Wanderléa**, minhas avós **Cenir** e **Luiza**, meus primos e primas, meus tios e tias e meu avô **Noé** (*em memória*). Pelos bons momentos vividos e pelo apoio durante essa jornada.

À **Elena**, pelos anos de orientação, paciência e dedicação.

À **Kelly**, pela presença constante e fundamental, sempre paciente e cuidadosa e pelos muitos ensinamentos ao longo desse caminho.

Aos colegas do Laboratório de Catálise, **Ágatha**, **Vinícius**, **Rafaela Cotta**, **Rafaela Alvarenga**, **Camila**, **Marina**, **Kelley**, **Alexandra**, **Schubert**, **Luiza**, **Pedro**, **Matheus**, **Thiago**, **Maria** e ao Professor **Eduardo Nicolau**.

Às professoras **Patrícia** e **Camila**, pela leitura do trabalho e pelas sugestões.

Aos colegas e amigos da Química, presentes em todos os momentos bons e ruins vividos durante o curso.

Aos grandes amigos desta vida, **Ana Clara**, **Carla**, **Carlos**, **David**, **Débora**, **Fernanda**, **Kallas**, **Guilherme**, **Janaina**, **Laís**, **Ludilayne**, **Luíza**, **Mari**, **Samuel**, **Sílvio**, **Stephanie**, **Victor**, agradeço pelos bons momentos vividos e por saber que posso confiar sempre que precisar com qualquer um de vocês.

ÍNDICE

1. Introdução	4
1.1 Catálise	4
1.2 Heteropoliácidos	9
1.3 Química Fina - Terpenos.....	15
1.4 Canfeno.....	19
2. Objetivos	20
3. Metodologia.....	21
3.1 Reagentes.....	21
3.2 Preparação e Caracterização do Catalisador.....	21
3.3 Testes Catalíticos.....	22
4. Resultados e Discussão.....	24
4.1 Esterificação do canfeno	24
4.2 Sistema canfeno/ácido acético.....	24
4.3 Sistemas canfeno/ácido butírico e canfeno/ácido capróico.....	29
4.4 Identificação dos produtos obtidos.....	34
5. Conclusões	37
6. Referências Bibliográficas.....	38
7. Anexos	41

1. Introdução

1.1 Catálise

Devido à grande expansão das indústrias químicas, respondendo às exigências de uma população em crescimento, intensifica-se a necessidade do surgimento de novos processos químicos, mais eficientes e com impactos ambientais negligenciáveis. Neste contexto, destaca-se a catálise, como possibilidade de síntese seletiva de moléculas químicas desejadas, sem consumo extra da energia e, a princípio, sem consumo do próprio catalisador. Mais de 80% dos produtos químicos manufaturados são obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção¹. Apenas para ilustrar a importância de tais processos catalíticos, podemos citar a produção de combustíveis, como a gasolina e o diesel, os plásticos, os fertilizantes, as fragrâncias, entre outros.

O termo Catálise foi introduzido por Jonh Jacobs Berzelius no século XIX para explicar o aumento da velocidade de uma reação química quando na presença de certas substâncias^{2,3}. Atualmente, define-se catálise como sendo um fenômeno de aumento da velocidade de uma transformação química, por meio da diminuição da energia de Gibbs de ativação dessa transformação, devido à presença de uma substância, o catalisador, sendo esse não consumido no processo. O efeito do catalisador é cinético e durante a reação, essa substância interage com os reagentes gerando compostos intermediários que, facilitam a transformação dos reagentes em produtos, através de etapas que compõem um ciclo catalítico³.

O Mecanismo de ação de um catalisador pode ser descrito através de um ciclo de reações chamado ciclo catalítico, o qual é composto por uma seqüência de reações que consome os reagentes e forma os produtos, com a espécie catalítica sendo regenerada após o ciclo.³

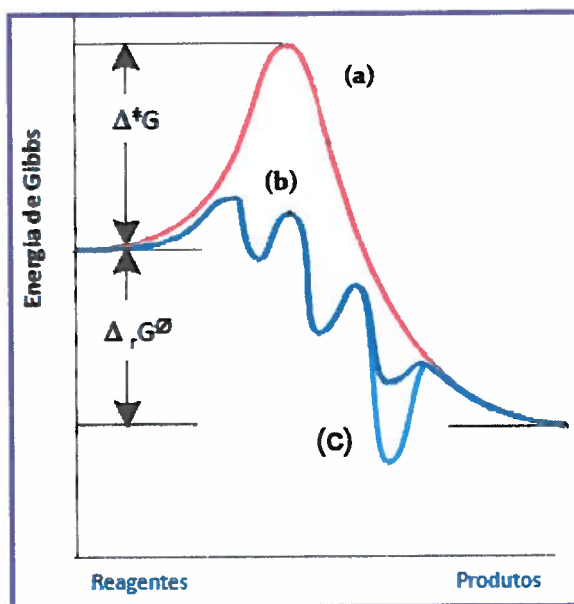


Figura 1: Representação esquemática da energética de um ciclo catalítico. (a) é a reação não catalisada, (b) é a reação catalisada e (c) é um mecanismo de reação com um intermediário estável.

Na indústria química, o emprego dos catalisadores traz inúmeras vantagens. Dentre elas, uma das mais importantes, está relacionada à redução do tempo das reações termodinamicamente favoráveis. Os catalisadores permitem ainda, a realização das reações em condições menos drásticas (temperaturas e pressões reduzidas), o que, na maior parte das vezes, aumenta a seletividade do processo, através da diminuição ou, até mesmo, eliminação da formação de produtos indesejados, os quais, na maior parte das vezes, encontram-se associados ao uso de condições drásticas de reação. Convém ressaltar ainda que o uso de temperaturas e pressões reduzidas em um processo industrial envolve uma grande economia de energia na construção e utilização das plantas industriais, incrementando assim a competitividade das operações comerciais o que é considerado pelos setores industriais como um fator muito positivo.

Outro fator relevante para a aplicação industrial de um processo químico está relacionado à quantidade de rejeitos produzida. Cabe ressaltar ainda que, a maioria dos processos industriais produz uma grande quantidade de rejeitos. Na Tabela 1 estão apresentados dados referentes à relação existente entre as

quantidades de um produto obtido e os resíduos gerados, de acordo com o segmento industrial no qual se enquadra o produto¹.

Tabela 1: Quantidade de subprodutos gerados nos diferentes setores da indústria Química.

Segmento industrial	Produção média de cada produto (ton)	Subprodutos gerados por Kg de produto obtido (Kg)
Produtos básicos	de 10^4 a 10^6	de < 1 a 5
Produtos de química fina	de 10^2 a 10^4	de < 5 a 50
Produtos farmacêuticos	de 10 a 10^3	de < 25 a 100

Estes rejeitos industriais têm sido uma das grandes preocupações da atualidade. O meio ambiente, ao longo do tempo, tem sofrido continuamente a ação de rejeitos tóxicos e poluentes. Por outro lado, leis cada vez mais exigentes e punitivas têm sido criadas para aqueles que agredem a natureza^{1,4,5}. Logo, processos com baixo impacto ambiental são muito importantes do ponto de vista industrial.

Um dos maiores desafios da indústria química atualmente é a utilização de metodologias menos agressivas ao meio ambiente (Química Verde), seguras e eficientes (baixos custos e altos rendimentos). Neste cenário, o emprego dos processos catalíticos destaca-se novamente, pois possibilita a substituição de metodologias estequiométricas convencionais. O que possibilita a diminuição do número de etapas sintéticas de processos mais complexos, com a economia de matérias-primas ou utilização de outras de menor custo, uma diminuição do volume de rejeitos industriais, além de uma maior economia atômica.⁵

A economia atômica é um conceito que está relacionado ao melhor aproveitamento dos átomos dos reagentes na formação do produto desejado⁵. O que significa obter o produto desejado com o máximo de conversão e seletividade e com geração mínima de subprodutos. Deste modo, uma maior economia atômica leva a um processo final com menor geração de rejeitos para o meio ambiente e conseqüente diminuição dos custos do tratamento de resíduos,

suprindo, desta forma, as novas demandas ambientais e diminuindo as preocupações quanto às tecnologias ambientalmente incorretas.

Um exemplo ilustrativo da utilização dos catalisadores na redução de rejeitos industriais foi comprovado em pesquisa realizada pela Hoechst, na produção do antiinflamatório Ibuprofen (produção de 8000 ton./ano), na qual foi demonstrada que a utilização de um catalisador possibilitou uma redução de 50% no número de etapas sintéticas do processo e conseqüentemente, uma diminuição na quantidade de rejeitos industriais gerados ao longo do mesmo¹.

Assim, há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos. Outra característica também importante está relacionada à estabilidade do catalisador. Um catalisador tem que sobreviver a um grande número de ciclos catalíticos para ser economicamente viável. Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com quantidades mínimas de produtos secundários. Na indústria, conforme já explicitado anteriormente, há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos.

Os processos catalíticos são classificados como homogêneos, se o catalisador está presente na mesma fase que os reagentes, ou como heterogêneos, se o catalisador está presente em fase diferente daquela dos reagentes. Os mais numerosos exemplos de catálise homogênea são as reações em fase líquida onde os reagentes e o catalisador estão presentes como solutos em uma mistura reacional líquida. Em catálise heterogênea, os exemplos mais comuns são aqueles quando o catalisador é sólido e os reagentes encontram-se na fase líquida ou gasosa.

A catálise homogênea é mais atrativa se associada com alta seletividade para a formação do produto desejado. Nos processos industriais em grande escala, os catalisadores homogêneos são atraentes para reações exotérmicas, porque é mais fácil dissipar o calor de uma solução do que do leito sólido de um catalisador heterogêneo.⁶ Em princípio, toda molécula do catalisador homogêneo, em solução, é acessível aos reagentes, conduzindo, potencialmente, a uma atividade muito alta. No entanto, a maior desvantagem da catálise homogênea é a

dificuldade de realizar a etapa de separação do catalisador do meio reacional (produtos e reagentes).

Os catalisadores heterogêneos são muito usados na indústria e possuem um impacto econômico maior do que os catalisadores homogêneos. Um aspecto atrativo é que muitos desses catalisadores sólidos são resistentes a temperaturas elevadas e, portanto, suportam uma ampla gama de condições de operação. Entretanto, a principal razão para o seu uso bastante generalizado é a facilidade de separar o produto do catalisador, resultando em processos mais eficientes e mais limpos para o meio ambiente.⁶

Numerosos processos industriais são realizados através da catálise heterogênea. Os catalisadores heterogêneos de uso prático são materiais com grande área superficial que podem operar a elevadas pressões e temperaturas. Muitos catalisadores heterogêneos são sólidos finamente divididos, onde os sítios ativos encontram-se na superfície do material; outros possuem estruturas porosas e os sítios ativos estão na superfície interna, como poros ou cavidades, dentro de cristalitos individuais. A maioria dos catalisadores heterogêneos é preparada pela impregnação a um sólido poroso, chamado suporte de um componente cataliticamente ativo, por exemplo, metal, óxido metálico, um ácido, etc. Estes materiais são chamados catalisadores suportados.⁶

A sílica gel, com elevada área superficial específica, é amplamente empregada como suporte para a elaboração de catalisadores heterogêneos. Em um catalisador heterogêneo típico, no qual o suporte é a sílica, o componente ativo está altamente disperso na superfície da sílica o que resulta em um grande número de sítios ativos acessíveis para os reagentes.⁶

Normalmente, a utilização de um catalisador heterogêneo está associada a um processo chamado ativação. A ativação é um termo geral. Em alguns casos ela se refere à dessorção de moléculas adsorvidas e em outros se refere à preparação do sítio ativo por uma reação química. A difusão de moléculas ou de átomos quimissorvidos nas superfícies metálicas envolve, geralmente, o movimento das moléculas adsorvidas através de uma variedade de sítios de coordenação diferentes da superfície metálica. A barreira de energia para esse

processo é relativamente baixa e, dessa forma, as velocidades de migração são muito altas sob condições típicas das reações catalíticas. Esta mobilidade é importante nas reações catalíticas, pois permite aos átomos ou moléculas aproximarem-se rapidamente uns dos outros.

O desenvolvimento de catalisadores sólidos é um assunto relevante de fronteira para química inorgânica, com a contínua descoberta de substâncias que promovem reações, particularmente na área petroquímica. Uma área em rápido desenvolvimento é a da busca de catalisadores heterogêneos para processos de oxidação, que permitem a oxidação parcial de hidrocarbonetos a produtos intermediários importantes, por exemplo, nas indústrias farmacêuticas e de polímeros. Como exemplos, pode-se citar as reações de epoxidação de alquenos, hidroxilação oxidativa dos aromáticos e amoxidação de alcanos, alquenos e alquil-aromáticos. Em todos os casos deseja-se obter os produtos sem a completa oxidação de hidrocarboneto a dióxido de carbono⁶.

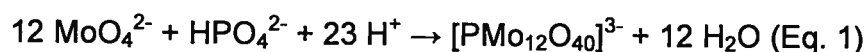
Existem várias classes de catalisadores dentre os quais se destacam os catalisadores que tem natureza ácida, chamados catalisadores ácidos, em especial, os heteropoliácidos.

1.2 Heteropoliácidos

A catálise por ácidos pode ser considerada como uma das áreas mais importantes da catálise. Entretanto, apesar de ser amplamente empregada pela indústria química, a catálise ácida é basicamente limitada à utilização de ácidos minerais tradicionais, frequentemente tóxicos e perigosos, que acarretam uma série de problemas ambientais e operacionais associados à poluição e a corrosão^{7,8}.

Várias classes de substâncias podem ser usadas como catalisadores ácidos, dentre as quais destacam-se os heteropoliácidos. Nos últimos anos, uma das áreas da catálise em grande crescimento são o estudo da química e a reatividade dos polioxoânions ou polioxometalatos, bem como sua aplicação em catálise.

Os polioxometalatos são clusters aniônicos contendo metal-oxigênio⁹. O primeiro polioxometalato foi sintetizado por Berzelius em 1826, que obteve um precipitado amarelo através da reação do molibdato de amônio com o ácido fosfórico segundo a Equação¹⁰:



De um modo geral, os polioxometalatos são preparados via a acidificação de uma solução aquosa contendo um sal do heteroelemento, por exemplo, P, Si, Ge, As e um alquili do metal, geralmente Mo, W, V e Co. Estes compostos podem ser isolados via resina de troca iônica ou combinação de diferentes contra-cátions¹⁰.

As propriedades desses compostos (tamanho, alto peso molecular, solubilidade em solventes polares, capacidade de transferência de elétrons, alta estabilidade térmica, etc), conduziram a numerosas aplicações¹¹. Na medicina, por exemplo, sais de polioxometalatos têm se mostrado biologicamente ativos, com uma alta seletividade na inibição da função de várias enzimas. Além disso, vários politungstatos têm sido testados como agentes antitumorais e antivirais¹². Outras aplicações dos compostos polioxometalatos incluem desde o seu uso na química analítica na determinação de P, Si e As, quanto a sua utilização como revestimento de superfícies metálicas e nos pigmentos para tintas¹⁰.

Desde a década de 70, tais compostos têm sido amplamente aplicados como catalisadores ácidos e de oxi-redução¹⁰. Vários processos industriais como a oxidação de metacroleína, hidratação de olefinas, polimerização do tetrahydrofurano, oxidação do acetileno e a obtenção do ácido acético utilizam heteropoliácidos como catalisadores^{13,14}.

Os Heteropoliácidos HPAs são bem solúveis em água e em solventes orgânicos polares, tais como alcoóis, éteres, cetonas e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Entretanto, são pouco solúveis em solventes orgânicos com polaridade menor e insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de

realização das reações em fase líquida com fácil recuperação do heteropoliácido sem sua neutralização, via precipitação com um hidrocarboneto¹⁵.

Assim, é possível realizar as reações utilizando estes compostos como catalisadores em sistemas homogêneos, sistemas bifásicos (líquido/líquido) e sistemas heterogêneos (sólido/líquido) nos quais o heteropoliácido é utilizado na forma suportada. Vale a pena ressaltar ainda, que a recuperação do catalisador a partir do meio de reação é facilitada quando se utilizam sistemas bifásicos (líquido/líquido) e heterogêneos (sólido/líquido).

Outra vantagem desses compostos é a sua elevada força ácida. Os HPAs são ácidos de Brønsted mais fortes do que os convencionais, tais como H₂SO₄, HCl, HClO₄, conforme os valores de pKs descritos na Tabela 2^{10,16}.

Tabela 2: Constantes de dissociação dos heteropoliácidos a 25°C em acetona.

Ácido	pK_1	pK_2	pK_3
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1,6	3,0	4,0
H ₃ PW ₁₁ VO ₄₀	1,8	3,2	4,4
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3
H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3
H ₄ SIMO ₁₂ O ₄₀	2,1	3,9	5,9
H ₂ SO ₄	6,6	-	-
HCl	4,3	-	-
HNO ₃	9,4	-	-

Convém mencionar ainda, que os heteropoliácidos sólidos possuem também acidez de Brønsted e também são mais ácidos do que os ácidos sólidos convencionais como SiO₂-Al₂O₃, H₃PO₄/SiO₂ e zeólitas HX e HY. Além disso, seu uso nos processos químicos minimiza reações indesejáveis como a sulfonação e a

clorinação usualmente associadas à utilização dos ácidos minerais como catalisadores.¹⁶

Devido à pequena superfície específica ($1-5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)¹⁵, os HPAs passam a ter grande importância e aplicações quando estão na forma de catalisadores suportados.

A atividade catalítica depende do tipo de suporte do HPA escolhido, das condições de pré-tratamento, além de outros fatores. Substâncias ácidas ou neutras, como SiO_2 , carvão ativo, resina de troca iônica, são suportes apropriados, sendo a SiO_2 o suporte mais usado. Sólidos básicos como Al_2O_3 e MgO podem decompor o HPA e, portanto, não devem ser utilizados como suporte¹⁶. Os heteropoliácidos suportados em sílica possuem um maior número dos sítios ácidos acessíveis para o substrato e envolvidos na reação do que o HPA maciço¹⁵.

Além disso, os heteropoliácidos (HPAs) possuem elevada estabilidade térmica, são compostos não voláteis, não são corrosivos e trabalham em condições mais brandas, comparados aos catalisadores convencionais. O que na maior parte das vezes, resulta em processos com alta atividade e seletividade, e, portanto mais puros e limpos.

Deste modo, o conjunto das propriedades destes compostos, tornam os HPAs catalisadores mais atrativos do ponto de vista econômico e ambiental. Existem várias classes de heteropoliácidos (HPAs) com diferentes composições e estruturas tais como: HPAs de Anderson, de Dawson, de Lindqvist, etc¹⁷. Dentre as várias classes de heteropoliácidos os que possuem maior importância para a catálise são os da série de Keggin. Os HPAs dessa série possuem um procedimento de síntese mais simples, propriedades físico-químicas bem definidas, estruturas mais conhecidas e são termicamente mais estáveis^{8,10,16}.

A fórmula geral do heteropoliânion da série de Keggin é $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{x-8}$. Onde X é o átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc), x é o estado de oxidação dele e M é outro metal (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc).

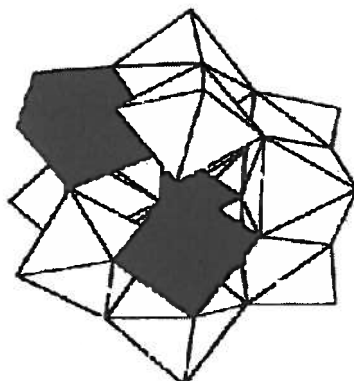


Figura 2: Estrutura de Keggin do ânion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$

Heteropoliácidos da série de Keggin, por ex. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ contêm heteropoliânions com estrutura formada pelo tetraedro central (PO_4) cercado por 12 octaedros (WO_6 ou MoO_6) que compartilham os oxigênios^{10,15}.

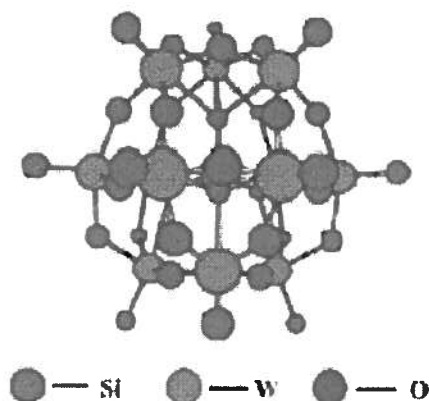


Figura 3: Estrutura de Keggin do ânion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

Estudos de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) de sólidos revelam que existem três tipos de sítios de prótons ácidos para os HPAs, conforme apresentado na Figura 4, onde estão ilustrados, (a) os prótons H^+ ácidos ligados diretamente ao oxigênio periférico do heteropoliânions, (b) os íons hidrônios H_3O^+ ou (c) os dímeros dos íons hidrônios H_5O_2^+ que interagem fracamente com o heteropoliânions via ligação de hidrogênio¹⁸.

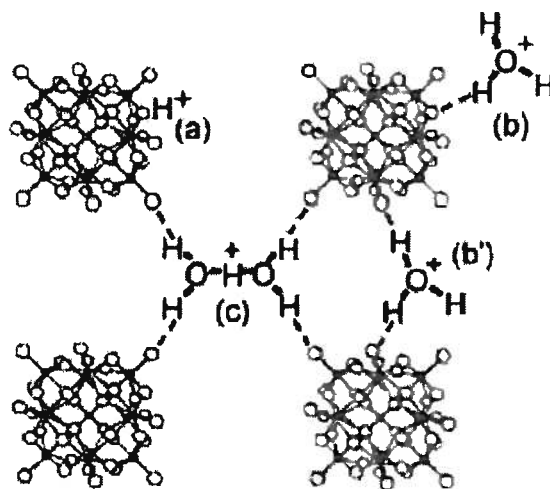


Figura 4: Modelo proposto para os sítios próticos ácidos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ³⁹

Os heteropoliácidos (HPAs), em especial, os da série de Keggin, tem atraído um grande interesse. HPA's estão sendo empregados como catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos em vários processos eficientes para a síntese de produtos de química fina^{8,10,15}.

Os HPA's podem ser aplicados como catalisadores em várias classes de reações, como por exemplo, as reações de hidratação e acetoxilação^{19,20}, acilação de Friedel-Crafts e de rearranjo de Fries^{21,22,23}, eterificação^{24,25} e isomerização de alcanos e alcenos^{26,27}, dentre outras.

A hidratação e acetoxilação de terpenos catalisadas por ácidos são rotas sintéticas importantes que resultam em álcoois e ésteres terpênicos com várias aplicações nas indústrias farmacêuticas e de perfumes²⁸.

A catálise por ácidos, especificamente, por heteropoliácidos (HPA's) é uma rota promissora para a funcionalização catalítica dos terpenos e seus derivados. Os heteropoliácidos têm sido utilizados em várias classes de reações dentre as quais se destaca a funcionalização de olefinas.

1.3 Química Fina - Terpenos

Dentre os vários ramos da indústria química brasileira um que merece destaque pela sua abrangência e relevância econômica é o setor da Química Fina, o qual compreende vários segmentos da indústria química, por exemplo, produtos farmacêuticos, defensivos agrícolas (inseticidas, herbicidas, fungicidas), corantes, aditivos para alimentos, perfumaria, cosméticos, borracha, plásticos, etc. Além da abrangência de mercado, sua importância econômica merece também ser ressaltada, uma vez que, é o segundo principal setor na indústria química brasileira possuindo um faturamento anual de 12,3 bilhões de dólares no ano base de 2004.²⁹

Há cerca de cem anos atrás, os perfumes eram totalmente feitos a partir de produtos naturais. As fragrâncias eram obtidas a partir de óleos essenciais extraídos das flores, plantas, raízes e de alguns animais selvagens. Embora os óleos essenciais sejam ainda hoje obtidos a partir dessas fontes naturais, eles têm sido cada vez mais, substituídos por compostos sintéticos. Pois, a substituição de produtos naturais por sintéticos é uma realidade na indústria química atual e busca sanar a escassez de recursos disponíveis, a fim de suprir as necessidades de uma demanda populacional crescente e ainda aumentar a competitividade e lucratividade dos processos industriais.

Na indústria de fragrâncias e de flavorizantes inseridas na indústria de química fina, o marco principal do processo de substituição dos produtos naturais pelos sintéticos foi o lançamento, em 1921, do famoso perfume Channel n°5³⁰, a primeira fragrância a usar compostos orgânicos sintéticos. Seu sucesso imediato levou ao crescente interesse pelo uso de novos materiais sintéticos em perfumaria os quais se destacavam pelas variadas vantagens, como o custo, a disponibilidade, a consistência, a estabilidade, etc.

A indústria de flavorizantes e aromas está atualmente baseada na química de terpenos, cujos derivados oxigenados representam o mais numeroso e mais importante grupo de constituintes das fragrâncias modernas. Como exemplo,

podemos mencionar o mentol, a cânfora, o aldeído canfolênico (aroma de sândalo), o citral, o citronelol, o geraniol, etc.

Os terpenos são compostos de odor característico que se encontram como principais constituintes dos óleos essenciais juntamente com outras substâncias de baixo peso molecular³¹. Como por exemplo, o óleo de terebentina, principal fonte dos pinenos e canfeno, e os óleos cítricos extraídos das frutas como limão e laranja, principal fonte de limoneno³².

Os compostos terpênicos são constituídos de unidades básicas de isopreno. A união de duas moléculas de isopreno pode ocorrer de quatro maneiras diferentes: cabeça-cabeça, cabeça-cauda, cauda-cabeça e cauda-cauda. Nos monoterpenos, classe formada por uma grande variedade de substâncias encontradas na natureza, a conexão normalmente encontrada entre as unidades de isopreno é a cabeça-cauda, embora existam algumas exceções para este arranjo.³³

Um exemplo da união de duas unidades do isopreno para a formação de um monoterpeno está representado na Figura 5³³.

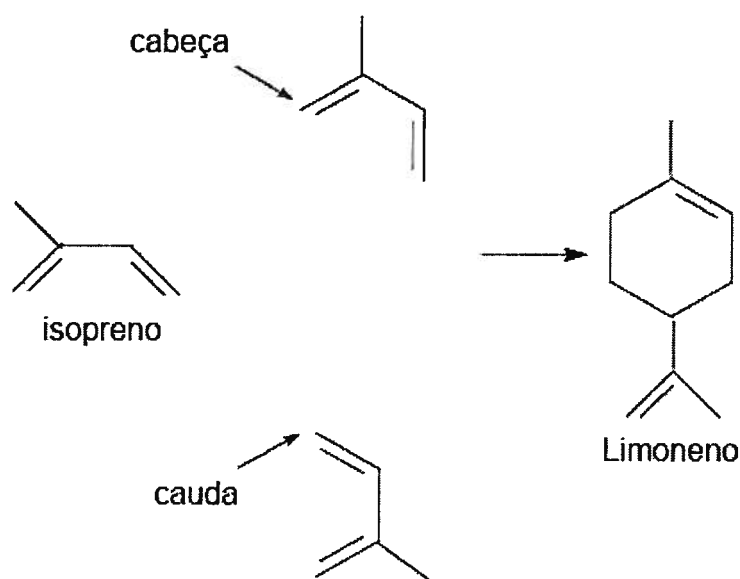


Figura 5: Representação da formação estrutural do limoneno

Os terpenos são classificados de acordo com o número de unidades de isopreno em seu esqueleto carbônico, conforme descrito na Tabela 3, e caracterizados como acíclicos (cadeia aberta), monocíclicos (um anel), bicíclicos (dois anéis), tricíclicos (três anéis), etc³⁴.

Tabela 3: Classificação dos Terpenos.

Unidades de isopreno	Átomos de carbono	Classificação
1	5	hemiterpeno
2	10	monoterpeno
3	15	sesquiterpenos
4	20	diterpeno
5	25	sesteterpeno
6	30	triterpeno
8	40	tetraterpeno
> 8	> 40	politerpeno

O Brasil é um dos maiores exportadores mundiais de terpenos. Os terpenos de ocorrência natural são constituintes principais de óleos essenciais e representam uma matéria-prima renovável comercialmente importante para as indústrias farmacêuticas, de perfumes, de flavorizantes, agroquímicas, cosméticos e de aromas, além de intermediários sintéticos versáteis, podendo ser usados na síntese de produtos quirais^{28,35,36}. Vários ésteres e éteres terpênicos com propriedade fragrantes²⁹ podem ser produzidos via reações catalisadas por ácidos a partir dos compostos terpênicos mais abundantes.

Na Tabela 4 estão apresentadas algumas propriedades farmacológicas e organolépticas dos derivados de monoterpenos, obtidos a partir de modificações químicas realizadas nos constituintes dos óleos essenciais^{33,34}.

Tabela 4: Propriedades farmacológicas e organolépticas de derivados dos monoterpenos

Derivados de terpenos	Propriedades
Mentol	refrescante e analgésica
α -terpineol	anti-séptico, fragrância
aldeído canfolênico	odor de sândalo
Carvona	flavorizante para dentríficos, odorante
Cineol	anti-séptico
acetato de α -terpenila	odorante herbáceo

Os países mais desenvolvidos importam os óleos essenciais como matérias-primas baratas e através de processos como purificação, destilação, e modificações químicas, aumentam o seu valor agregado. Estes óleos já modificados são exportados para países menos desenvolvidos para serem utilizados nas composições de suas fragrâncias e flavorizantes.

Neste aspecto, o mercado dos óleos essenciais apresenta uma particularidade muito importante e pouco explorada no Brasil, a produção dos seus próprios constituintes para serem aplicados como fragrâncias e flavorizantes em diversos segmentos da indústria química.

Assim, dentro da problemática vigente e da alta potencialidade desse setor no mercado brasileiro, um caminho alternativo e com grande perspectiva favorável para a solução desse problema, é a implementação de tecnologias baseadas em processos catalíticos que envolvam a obtenção de compostos com atrativas propriedades organolépticas, a um baixo custo e com alto rendimento, a partir dos constituintes presentes nos óleos essenciais. Além disso, cabe ressaltar ainda, que a utilização de substratos de origem natural, de preferência, abundantes e baratos, é uma vantagem competitiva do Brasil sobre outros mercados.

1.4 Canfeno

O canfeno, um monoterpene encontrado na maioria dos óleos essenciais, tais como a terebentina, óleo de bergamota e do gengibre, é barato e abundante. O canfeno também pode ser obtido pela isomerização de pinenos (principais componentes da terebentina) catalisada por ácidos²⁸ e é representado pela estrutura apresentada na Figura 6.

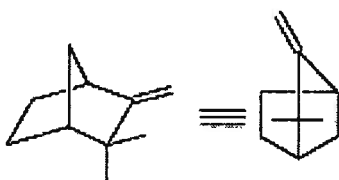


Figura 6: Estrutura do Canfeno.

A hidratação e acetoxilação de terpenos catalisadas por ácidos são rotas sintéticas importantes que resultam em álcoois e ésteres terpênicos com várias aplicações nas indústrias farmacêuticas e de perfumes. Assim, o canfeno pode ser convertido a borneol, isoborneol e seus acetatos, usados na formulação de sabões, cosméticos, perfumes e fármacos, assim como na produção industrial da cânfora sintética.²⁸

Ácidos minerais fortes, como o H_2SO_4 , são freqüentemente utilizados na hidratação e acetoxilação de terpenos. Entretanto, como no caso do canfeno, a hidratação e acetoxilação são usualmente complicadas devido à formação de vários subprodutos³⁶, além disso, o equilíbrio na hidratação do canfeno é deslocado essencialmente para o substrato^{37,38}. Não podemos deixar de mencionar ainda que, o uso de ácidos minerais fortes acarreta uma série de problemas ambientais, além da corrosão.

Como mencionado anteriormente, os heteropoliácidos (HPA's) da série de Keggin (por exemplo: $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$) são catalisadores promissores para síntese dos produtos de química fina^{10,15}. São empregados industrialmente para hidratação de olefinas em fase líquida³⁹ e também são utilizados para acetoxilação de olefinas^{19,40}. Os HPAs estão sendo aplicados com sucesso na hidratação e/ou alcooxilação do canfeno em soluções alcoólicas ou orgânicas aquosas^{29,38,41,42}.

2. Objetivos

Este projeto visa o desenvolvimento de um eficiente e seletivo processo heterogêneo para esterificação do canfeno, matéria-prima de origem natural renovável e disponível no Brasil. Utilizou-se no processo desenvolvido, ácidos carboxílicos C₂-C₆ como co-reagentes e H₃PW₁₂O₄₀ (PW), o mais forte da série de Keggin, suportado em sílica como catalisador para obtenção de compostos terpênicos oxigenados. E ainda realizou-se a otimização dos parâmetros do processo através do estudo das seguintes variáveis de reação: temperatura, concentração do catalisador e do nucleófilo e a natureza do solvente, objetivando aumentar a velocidade da reação estudada e a seletividade para os produtos desejados.

3. Metodologia

3.1 Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento. O ácido fosfotungstíco hidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) também é de origem comercial (Aldrich) e a sílica Aerosil 300 foi adquirida na Degussa.

3.2 Preparação e Caracterização do Catalisador

A preparação e a caracterização do catalisador foram realizadas pelo grupo do Professor Ivan Kozhevnikov, Universidade de Liverpool, Inglaterra.

O catalisador suportado, 20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (20% PW/ SiO_2) foi preparado pela impregnação de Aerosil 300 (S_{BET} , $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Degussa) com uma solução aquosa contendo o heteropoliácido, seguida da secagem a 130°C sob pressão de 0.2-0,3 Torr por 1,5 horas, como descrito na literatura.⁴³

As características dos poros das amostras dos catalisadores foram analisadas usando um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200 ou Micromeritics ASAP 2000, o qual é composto de adsorção física automatizada que fornece dados de equilíbrio de adsorção e de dessorção do gás nitrogênio a 77K. Assim a partir dos dados de volume adsorvido e dessorvido em várias pressões relativas foram geradas informações sobre a área superficial BET, volume de poros e tamanho médio de poros. Além disso, os catalisadores foram caracterizados com os dados obtidos através das análises de RMN realizadas em um espectrômetro Bruker DRX-400 Avance, análises de difração de raios X realizadas em um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034, e ainda com os dados de conteúdos de Tungstênio e Fósforo medidos via ICP/AES (Espectroscopia de emissão atômica por plasma).

Análises de ICP realizadas no material obtido demonstraram que o mesmo apresenta um conteúdo de PW de 20%. A área BET do catalisador foi $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e o diâmetro médio dos poros e o volume total de um único poro foram de 144 \AA e

$0.53\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, a estrutura do PW foi confirmada por RMN de P^{31} , no qual o catalisador apresentou um único pico a aproximadamente 15.0 ppm (referente a 85% de H_3PO_4) característico do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.²⁵

A partir de difração de raios x, observou-se ainda que o PW foi disperso homogeneamente sobre a superfície de sílica e que o material apresenta uma pequena quantidade de PW cristalizado. A força ácida do PW suportado em sílica foi caracterizada calorimetricamente usando adsorção de amônia e piridina conforme descrito na literatura⁴⁴.

3.3 Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em reatores de vidro conectados a um condensador de refluxo com vigorosa e constante agitação magnética constante. Em um experimento típico, 10,000-50,000 mg de catalisador 20% PW/SiO₂ (0,700-3,500 mmol de PW) foram adicionados a uma solução pré-termostatizada a 40,0-80,0°C contendo 0,070-0,450 mol.L⁻¹ de canfeno, 0,700-4,500 mol.L⁻¹ de ácido carboxílico (nucleófilo), 0,100-0,200 mol.L⁻¹ de dodecano (padrão interno para a análise em cromatografia gasosa) e solvente até um volume final de 5,00 mL de reação.

O progresso da reação foi monitorado por cromatografia gasosa (CG) utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu 17 equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização de chama (FID). Em intervalos de tempo apropriados, a agitação foi interrompida e após a rápida decantação do catalisador alíquotas foram retiradas e analisadas por CG. O balanço de massa foi baseado no substrato convertido. A diferença entre substrato convertido e produto formado foi atribuída à formação de oligômeros, não detectáveis por CG.

Os experimentos de reciclo do catalisador foram realizados da seguinte forma: após a reação, o catalisador foi centrifugado, lavado com hexano e reutilizado.

A possibilidade de lixiviação do componente ativo a partir da superfície da sílica e a possibilidade de uma reação homogênea foram verificadas. Para tanto o catalisador foi removido por centrifugação da mistura reacional na temperatura de

reação, a fim de se evitar re-adsorção de componentes ativos na superfície da sílica. Em seguida, foi adicionado ao sobrenadante um pouco de solução do substrato. Nenhuma conversão da porção adicional de substrato foi observada através deste procedimento, indicando a ausência de lixiviação do catalisador.

O acetato de isobornila (**2**) foi identificado por CG/EM (Shimadzu QP2010-PLUS instrument, 70 eV) e por comparação através de teste de co-injeção utilizando uma amostra autêntica. Os ésteres bornílicos do ácido butanóico (**3**) e do ácido capróico (**4**) foram separados por coluna cromatográfica (sílica gel 60) usando misturas de hexano e CH_2Cl_2 como eluentes e identificados por CG-EM, RMN de ^1H , e ^{13}C . Os sinais de RMN de ^1H e ^{13}C foram atribuídos usando-se técnicas bidimensionais. Os espectros de RMN foram registrados em CDCl_3 usando um espectrômetro Bruker 400 MHz, utilizando-se TMS como padrão interno. Os espectros de massa foram obtidos em um sistema operacional Shimadzu QP 2010-PLUS em 70 eV.

4. Resultados e Discussão

4.1 Esterificação do canfeno

A reação padrão da esterificação do canfeno está representada na Figura 7.

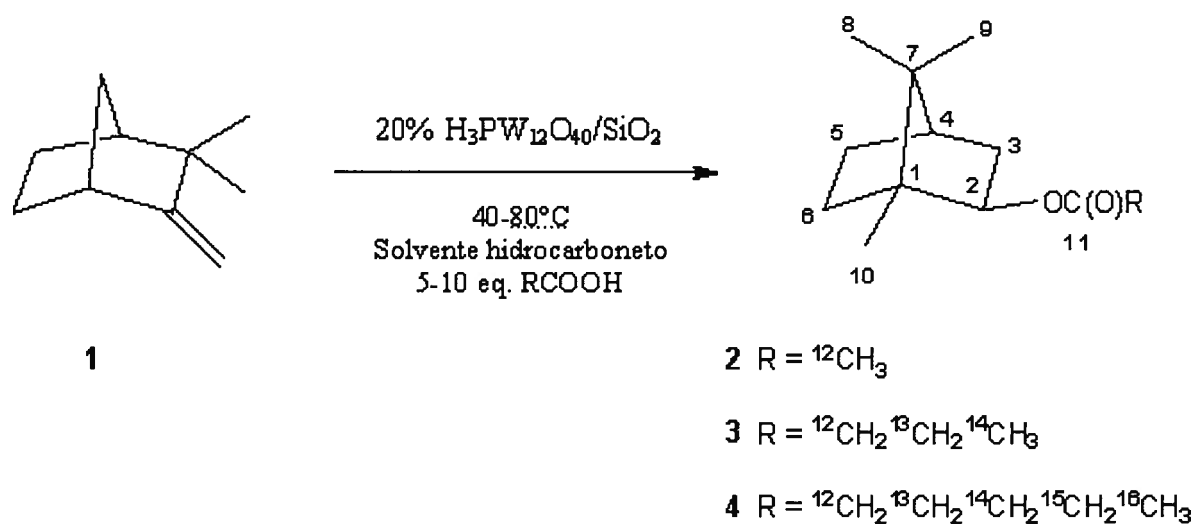


Figura 7: Esterificação do Canfeno (1).

4.2 Sistema canfeno/ácido acético

Os resultados da esterificação do canfeno (1) realizada, na presença de PW/SiO_2 , em soluções de ciclohexano contendo ácido acético em concentrações de 5 a 10 vezes maiores que o substrato nas temperaturas de 60 e 80°C estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Esterificação do canfeno com ácido acético catalisada por 20%
PW/SiO₂^a.

EXP	T (°C)	Catalisador (mg/ μ mol de PW)	Canfeno (mmol)	Nucleófilo (mmol)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade de 2 (%)	TON ^b
1	60	50/3,5	0,35	7,5	30	56	100	70
					60	68	100	
					90	68	100	
2	60	50/3,5	0,75	7,5	30	64	99	170
					60	78	100	
					120	80	100	
					240	80	100	
3	60	50/3,5	0,75	3,75	30	61	95	150
					60	68	95	
					120	68	95	
					240	68	95	
4 ^c	60	50/3,5	0,75	7,5	10	27	85	
					60	77	95	
				15,0	180	86	96	
					240	86	96	
5	60	10/0,7	0,75	7,5	30	44	100	870
					60	70	100	
					90	75	100	
					180	78	100	
6	60	10/0,7	2,25	22,5	30	43	100	2892
					60	61	100	
					120	79	100	
					180	84	100	
7 ^d	60	50/3,5	0,75	3,75	10	26	92	800
					45	28	95	
					90	28	100	
8 ^e	60	10/0,7	2,25	22,5	30	74	95	
					60	82	95	
					120	87	96	
					240	87	96	
9 ^{d,f}	60	10/0,7	2,25	22,5	30	56	100	2828
					60	73	100	
					120	82	100	
					180	82	100	
					240	84	100	
10 ^f	80	10/0,7	2,25	22,5	30	76	90	2410
					60	78	91	
					180	78	91	
11 ^h	60	50/3,5	0,75	3,75	30	46	100	

					60	59	100
					120	69	100
					240	71	100
12	60	Nenhum	2,25	22,5	1080	0	0
13 ^g	60	50/3,5	0,75	7,5	30	20	87
					60	33	88
					90	48	88
					120	54	89
					180	65	92
					360	74	93

^a As reações foram feitas em ciclohexano como solvente, com um volume total da mistura reacional de 5,0mL.

A conversão e a seletividade foram determinadas por cromatografia gasosa.

^b O TON foi calculado dividindo-se o número de mols de substrato convertido pelo número de mols total de PW no catalisador.

^c Após 60 minutos de reação dobrou-se a quantidade de nucleófilo (ácido acético) na reação.

^d Após 10 minutos de reação, o catalisador foi separado por centrifugação, o sobrenadante foi recolocado no meio reacional para continuar reagindo, mas nenhuma conversão foi observada após a retirada do catalisador.

^e Reação realizada em tolueno como solvente.

^f Reações realizadas em iso-octano como solvente.

^g A reação foi realizada com o catalisador comercial Amberlyst-15.

^h Segundo ciclo do catalisador.

A 60°C, aproximadamente 70% do canfeno foi convertido a acetato de isobornila em 1 hora de reação, após esse tempo, não houve mais conversão do substrato, indicando que o equilíbrio dessa reação foi atingido (Tabela 1 exp 1). Dobrando-se a concentração do substrato e mantendo-se a quantidade de catalisador, a reação se mostrou igualmente eficiente atingindo-se uma conversão de 70% do canfeno e uma seletividade de 100% do produto (2) (Tabela 1, exp 2)

Ao compararmos os experimentos 2 e 3 em que houve uma variação da proporção da quantidade de nucleófilo (ácido acético), passando de uma proporção de 1:5 para uma proporção de 1:10 (moles de substrato:moles de ácido acético), percebe-se que há um aumento significativo da velocidade da conversão do substrato e uma maior seletividade para o produto de interesse, o acetato de isobornila. Entretanto, nesta experiência também não foi obtida a conversão completa do substrato. Dessa forma, realizou-se o experimento 4 a fim de aumentar o rendimento do produto. Após a estagnação da reação, foi adicionada

uma nova porção do ácido acético o que realmente resultou em deslocamento do equilíbrio para os produtos. Porém, este deslocamento não foi suficientemente significativo (rendimento 86% em exp 4 vs. 80% em 2) para justificar o uso de ácido acético em tão altas concentrações colocando em risco a integridade do catalisador (possível lixiviação). Foi decidido, então, manter a proporção molar de 1:10 entre o substrato e o nucleófilo.

A idéia de que a conversão incompleta do substrato é devida a um equilíbrio que é atingido e não a desativação do catalisador foi confirmada pelas reações com quantidades muito pequenas de catalisador, as experiências 2 e 5 da Tabela 5. Na experiência 5, com um quinto da quantidade de catalisador utilizada na experiência 2, a reação atingiu a mesma conversão de 78%, embora mais devagar, gastando 2 horas ao invés de 1 hora, como era esperado pelo equilíbrio da reação. Isso corresponde ao número de rotações (*turnover number*, TON) de 870 por mol da quantidade total de PW no catalisador. Considerando que uma parte dos sítios ácidos possa não estar acessível ao substrato, uma vez que o PW se encontra suportado em sílica, a eficiência real dos sítios ativos da superfície pode ser ainda maior.

A fim de melhorar ainda mais o TON para essa reação, realizou-se o experimento 6 em que se utiliza as mesmas condições do experimento 5, triplicando a quantidade de substrato inicial. Percebe-se que a conversão não é alterada ao longo da reação, ou seja, uma maior quantidade de substrato é convertida em um mesmo tempo. Dessa forma, obteve-se uma conversão de 90% e 100% de seletividade para o produto (2), ou seja, um rendimento de 90% do acetato de isobornila e um TON de aproximadamente 3000.

Apesar de o PW ser insolúvel em solventes apolares, a presença do ácido acético na mistura reacional pode promover a lixiviação do PW do catalisador e, conseqüentemente, iniciar uma catálise homogênea na qual o PW dissolvido também promove a conversão do substrato. Para analisar se existe a contribuição de uma catálise homogênea, realizou-se a experiência 7 onde o catalisador foi removido após 10 minutos de reação por centrifugação e o sobrenadante foi posto

para continuar a reação. Não foi observada a conversão adicional do substrato nesse experimento, o que mostra que a reação ocorre por catálise heterogênea e que não existe a contribuição significativa da catálise homogênea em nosso sistema, indicando a ausência de PW lixiviado do suporte de sílica sob as condições de reação utilizadas.

As reações realizadas em ciclo-hexano possuem um limitante que é a temperatura, uma vez que a temperatura de ebulição do ciclo-hexano é de 81°C. Dessa forma, realizaram-se experimentos a fim de testar novos solventes com pontos de ebulição maiores, para possibilitar a realização dessa reação em temperaturas mais elevadas. A reação foi realizada em dois outros solventes, o tolueno que tem ponto de ebulição em torno de 110°C (experimento 8) e o iso-octano que tem ponto de ebulição em torno de 99°C (experimento 9). Dessa forma, ao se analisar os experimentos 6, 8 e 9 percebe-se que todos ocorrem com uma velocidade muito próxima, resultando em conversões muito parecidas em tempos de reação iguais. Em tolueno o balanço de massa não é fechado, atribuindo-se esse fato a ocorrência de reações de oligomerização. Sendo assim, o iso-octano foi o solvente escolhido para testar essa reação em condições de temperaturas maiores.

Para testar uma temperatura mais alta nessa reação realizou-se o experimento 10 a uma temperatura de 80°C. Como esperado, as reações a 80°C são mais rápidas que as reações a 60°C, exp 9 vs 10 da Tabela 5, entretanto, a constante de equilíbrio é afetada de maneira que a conversão máxima atingida caísse de 84 para 75%. Para controle da lixiviação do PW, em soluções de iso-octano, o catalisador após o experimento 9 foi removido da mistura reacional e foi adicionada uma nova quantidade de substrato a fim de se observar se iria ocorrer alguma reação. Praticamente nenhuma conversão adicional do canfeno foi observada após a remoção do catalisador. Esse resultado também comprova que a reação não ocorre por catálise homogênea e que o PW não é lixiviado para o sistema em quantidades significativas.

Para testar se o catalisador após ser utilizado na reação de esterificação do canfeno ainda mantinha sua atividade catalítica fez-se o teste de reciclo desse catalisador. Após a realização do experimento 3, o catalisador foi separado por centrifugação e reutilizado no experimento 11. Pode-se perceber que embora a reação se torna um pouco mais lenta no início, ela atinge o equilíbrio em tempo compatível com a experiência do primeiro uso e com mesma seletividade, indicando que não há perdas significativas no desempenho do catalisador.

O experimento 12 mostra uma reação branco, na qual nenhuma quantidade de catalisador foi adicionada, pode-se perceber que não há conversão alguma do canfeno após 18 horas de reação, demonstrando que o catalisador realmente permite que a reação aconteça e que ela não ocorre na ausência do mesmo.

As reações de esterificação de terpenos podem ser realizadas com o catalisador comercial Amberlyst-15, portanto, a fim de compararmos a atividade e seletividade do nosso catalisador com esse catalisador comercial, realizou-se o experimento 13. Ao compararmos com o experimento 2 percebe-se que o nosso catalisador apresenta uma atividade e seletividade melhor que a do Amberlyst-15.

Após esse estudo das condições para essa reação, pode-se dizer que a reação ocorre com 100% de seletividade para o acetato de isobornila (2), nenhum outro produto é observado, conforme o esquema representado na Figura 7. A reação não é afetada pela oligomerização e isomerização, como acontece frequentemente com compostos terpênicos sob condições ácidas. Outro fator importante é que, através dos espectros obtidos de RMN, nenhum traço do isoborneol, o endo-isômero de (2), foi observado, o que indica uma reação altamente estereoseletiva.

4.3 Sistemas canfeno/ácido butírico e canfeno/ácido capróico

Devido aos excelentes resultados descritos anteriormente, a reação foi estudada utilizando-se outros ácidos carboxílicos como nucleófilos para se obter outros ésteres bornílicos. Esses ésteres também são usados como fragrâncias

assim como (2). Os resultados obtidos utilizando os ácidos butírico e capríco como nucleófilos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Esterificação do canfeno com ácidos carboxílicos catalisada por 20% PW/SiO₂^a.

EXP	T (°C)	Catalisador (mg/ μ mol de PW)	Canfeno (mmol)	Nucleófilo (mmol)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade de 2, 3 ou 4 (%)	TON ^b
1	60	10/0,7	2,25	22,5 Ácido Acético	30	56	100	2828
					60	73	100	
					120	82	100	
					180	82	100	
					240	84	100	
2	60	10/0,7	2,25	11,3 Ácido Butírico	120	23	100	1670
					240	39	100	
					360	46	100	
					420	52	100	
3	60	25/1,75	2,25	11,3 Ácido Butírico	60	55	100	1000
					120	69	100	
					180	75	100	
					240	80	100	
					360	76	100	
4	60	10/0,7	2,25	22,5 Ácido Butírico	60	12	98	
					90	16	97	
					120	20	93	
					180	25	90	
					540	43	71	
5	80	25/1,75	2,25	22,5 Ácido Butírico	60	53	100	
					90	58	100	
					120	62	100	
					200	69	100	
					260	74	100	
6	80	10/0,7	2,25	22,5 Ácido Butírico	90	19	90	
					120	21	95	
					180	25	92	
					310	33	83	
7	60	50/3,5	2,25	11,3 Ácido Butírico	30	52	100	500
					60	68	100	
					120	77	100	
8 ^c	60	25/1,75	2,25	11,3 Ácido Butírico	60	17	100	
					90	22	100	
					120	26	100	
					180	34	100	
					240	33	100	

9	60	25/1,75	2,25	9,00	60	29	84	575
				Ácido	90	33	95	
				Capróico	120	38	100	
					180	44	93	
					240	46	87	
10	60	50/3,5	2,25	9,00	60	52	100	515
				Ácido	120	65	100	
				Capróico	180	76	100	
					240	78	100	
					300	80	100	
11	80	25/1,75	2,25	9,00	60	33	80	
				Ácido	90	37	88	
				Capróico	120	37	100	
					180	52	79	
					240	59	74	
12 ^c	80	25/1,75	2,25	9,00	60	31	100	
				Ácido	90	34	100	
				Capróico	120	38	100	
					180	43	100	
					240	50	100	

^a Condições da reação: 2.25 mmol de canfeno, iso-octano como solvente, 5.0 mL de volume total da mistura reacional. A conversão e a seletividade foram determinadas por cromatografia gasosa.

^b O TON foi calculado em número de mols convertido pelo total de número de mols de PW no catalisador.

^c Segundo ciclo do catalisador.

A reação 9 da Tabela 5 foi colocada na Tabela 6 como o experimento 1, pois ela foi a melhor reação obtida no estudo anterior com ácido acético. A partir das condições utilizadas na reação em presença de ácido acético foram planejadas as reações com os outros dois ácidos.

Nos experimentos com ácido butírico e ácido capróico, devido aos seus maiores pesos moleculares, uma menor proporção molar canfeno/ácido foi utilizada, aproximadamente de 1:5, a fim de se evitar a lixiviação do catalisador PW na mistura reacional, mesmo isso podendo resultar em rendimentos mais baixos dos produtos de interesse.

A reação do canfeno com o ácido butírico ocorreu mais devagar se comparada com a reação com o ácido acético, atingindo uma conversão do canfeno de 52% em 7 horas de reação (ainda sem atingir o equilíbrio) com um TON de 1670, conforme os experimentos 1 e 2 da Tabela 6. Para acelerar a

reação, aumentou-se a quantidade de catalisador e atingiu-se aproximadamente o equilíbrio com uma conversão de 80% em um intervalo de tempo de 1 a 2 horas de reação, conforme experiências 2 e 3 da Tabela 6. Após a reação estagnar, obteve-se o éster bornílico do ácido butírico (**3**) com 100% de seletividade.

Como não foi completa a conversão do substrato, verificou-se a possibilidade de aumentar o excesso do nucleófilo para deslocar o equilíbrio e completar a reação descrita. Para tanto, realizou-se o experimento 4, no qual a proporção de nucleófilo em relação ao substrato foi aumentada em 5 vezes. Observou-se que a reação se tornou mais lenta e menos seletiva.

Na tentativa de melhorar o rendimento resolveu-se, então, aumentar a quantidade de catalisador e a temperatura (experimento 5 vs. experimento 6 da Tabela 6). Pode-se perceber que se obteve uma conversão mais rápida, chegando aos 75% com uma seletividade de 100% do produto (**3**).

Realizou-se o experimento 7, no qual se manteve as condições do experimento 2 e apenas se aumentou a quantidade de catalisador. Conforme já era esperado, obteve-se uma mais rápida conversão do substrato, chegando aos 77% com uma seletividade de 100% do produto (**3**). Percebe-se, então, que para essa reação não é interessante o uso de temperaturas mais altas que 60°C, pois não influencia tão significativamente no rendimento da reação.

Para testar se o catalisador após ser utilizado na reação de esterificação do canfeno ainda mantinha sua atividade catalítica fez-se o teste de reciclo desse catalisador. Após a realização do experimento 7, o catalisador foi separado por centrifugação e reutilizado no experimento 8, pode-se perceber que a reação se torna mais lenta, mostrando que houve uma perda na atividade desse catalisador, mas que não há perda alguma em sua seletividade, ambos experimentos se encontram na Tabela 6.

O produto (**3**) obtido nessas reações com o ácido butírico foi isolado por coluna cromatográfica e identificado por CG-EM e RMN. No espectro NOESY do produto (**3**) foi constatado uma correlação entre o hidrogênio H-2 e o hidrogênio H-6_{ax}, demonstrando uma proximidade espacial entre os mesmos. Isso indica

claramente a configuração exo para (3), na qual o grupo carboxílico do C-2 e o hidrogênio H-6_{ax} estão em lados opostos do anel de seis membros, como mostrado no esquema da Figura 10.

A esterificação do canfeno com o ácido capróico é também viável com o catalisador PW/SiO₂ conforme as experiências 9, 10 e 11 apresentadas na Tabela 6, apesar de ser uma reação mais lenta comparada a reação com ácido butírico. Uma vez que foi observado que a reação com o ácido butírico quase atinge o equilíbrio em 4 horas, enquanto que para a reação com o ácido capróico apenas 46% do canfeno é convertido no mesmo intervalo de tempo (experiências 3 e 9 da Tabela 6). Dessa forma, podemos perceber que quanto maior é a cadeia carbônica do ácido carboxílico, mais devagar ocorre a reação de esterificação do canfeno, o que é explicado pela restrição estérica que essa maior cadeia carbônica causa.

A fim de melhorar a conversão do substrato na presença do ácido capróico, dobrou-se a quantidade de catalisador no experimento 10 em relação ao experimento 9 e conseguiu-se atingir uma conversão de 80% do substrato, mantendo-se a alta seletividade do produto (4). Aumentando-se a temperatura de 60°C para 80°C exp 9 vs 11, (Tabela 6) com o intuito de analisar seu efeito sobre essa reação, percebeu-se, que não houve significativo aumento na conversão, além de resultar numa perda da seletividade.

Sob condições otimizadas, o éster bornílico do ácido capróico (4) foi obtido com um rendimento de 80% em 3 horas de reação, conforme experiência 10 na Tabela 3. Esse rendimento foi também limitado pelo equilíbrio assim como a seletividade de (4) foi praticamente 100% e ao se continuar a reação por mais de 3 horas não foi observado um aumento da conversão. O canfeno que não foi convertido pode ser recuperado através de um processo de separação. Isso, entretanto, não foi realizado em nosso estudo.

O catalisador separado após o experimento 10 foi reutilizado no experimento 12 e ao compararmos esse experimento com o experimento 11,

percebe-se que não houve significativa perda da atividade e seletividade do catalisador, todos os experimentos estão presentes na Tabela 6

A estereoquímica do éster (4) foi também confirmada por NOESY. Os resultados sugeriram que em (4) o hidrogênio em C-2 e o hidrogênio axial em C-6 estão do mesmo lado do anel do ciclohexano, como mostrado no esquema da Figura 10, porque existe um forte sinal de correlação entre o H-2 e o H-6_{ax}. Dessa forma, o éster obtido é o exo-isômero, ou seja, derivado do isoborneol.

O éster bornílico do ácido capróico (4) é um produto inédito e, portanto, seus espectros de CG-EM e de RMN encontram-se em anexo ao final do trabalho.

Convém mencionar ainda uma tentativa de utilização de outros nucleófilos, por exemplo, o álcool butanol, visando à obtenção de éteres a partir do canfeno. Entretanto, não houve nenhuma conversão do substrato e o estudo ficou restrito à formação de ésteres de interesse comercial.

4.4 Identificação dos produtos obtidos

Os ésteres bornílicos obtidos nesse trabalho possuem aromas de fruta quase idêntico aos naturais, podendo ser utilizado nas formulações de sabonetes, perfumes cosméticos, produtos farmacêuticos e na produção de canfora sintética.

Dados espectroscópicos dos produtos

Acetato de isobornila (2)- MS (m/z/rel. int.): 154/4, 136/39, 121/38, 110/15, 108/23, 95/100, 93/48, 92/14, 79/16, 77/10, 69/20, 67/25, 55/32.

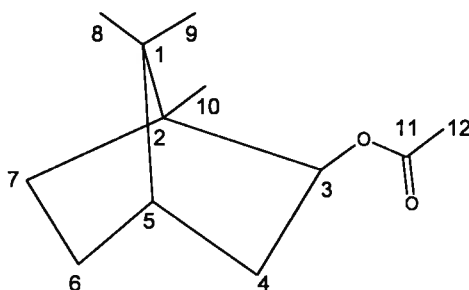


Figura 8: Estrutura do acetato de isobornila.

Éster bornílico do ácido butanóico (3)- MS (m/z/rel. int.): 154/22, 136/89, 121/67, 110/44, 108/50, 95/100, 81/17, 71/89, 69/22, 55/17.

^1H RMN, δ_{H} (J, Hz): 0,84 (s, 6H, C^8H_3 , C^9H_3); 0,90 (s, 3H, C^{10}H_3); 0,96 (m, 3H, C^{14}H_3); 1,34 (m, 3H, C^7H_3); 1,70-1,78 (m, 4H, C^6H_2 , C^{13}H_2); 2,01 (m, 1H, C^5H); 2,21-2,26 (m, 4H, C^4H_2 , C^{12}H_2); 4,68 (dd, 1H, C^3H);

^{13}C RMN, δ_{C} : 11,70 (C^{14}); 13,98 (C^{10}); 18,82 (C^{13}); 20,15 (C^9); 20,39 (C^8); 27,32 (C^6); 34,05 (C^7); 37,04 (C^{12}); 39,14 (C^4); 45,39 (C^5); 47,18 (C^1); 48,83 (C^2); 80,94 (C^3); 173,50 (C^{11}).

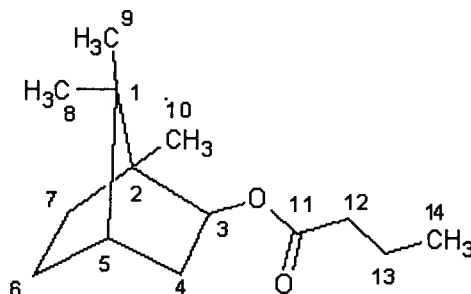


Figura 9: Estrutura do éster bornílico do ácido butanóico.

Éster bornílico do ácido capróico (4)- MS (m/z/rel. int.): 154/20, 153/4, 136/100, 121/92, 110/32, 108/60, 99/76, 95/92, 93/96, 81/36, 71/60, 55/16, 53/14.

^1H RMN, δ_{H} (J, Hz): 0,81 (s, 3H, C^8H_3); 0,83 (s, 3H, C^9H_3); 0,86 (s, 3H, C^{10}H_3); 0,89-0,92 (m, 6H, C^{10}H_3 , C^{16}H_3); 1,28-1,33 (m, 6H, C^7H_2 , C^{14}H_2 , C^{15}H_2); 1,53 (m, 2H, C^6H_2 , C^{13}H_2); 1,88 (m, 2H, C^6H_2 , C^{13}H_2); 2,04 (m, 1H, C^5H); 2,21-2,24 (m, 4H, C^4H_2 , C^{12}H_2); 4,87 (m, 1H, C^3H).

^{13}C RMN, δ_{C} : 14,75 (C^{16}); 15,55 (C^{10}); 19,94 (C^9); 20,80 (C^8); 22,71 (C^{15}); 24,52 (C^{13}); 28,85 (C^6); 30,62 (C^7); 31,78 (C^{14}); 32,92 (C^{12}); 37,27 (C^4); 46,53 (C^5); 48,91 (C^1); 49,02 (C^2); 77,64 (C^3); 172,26 (C^{11}).

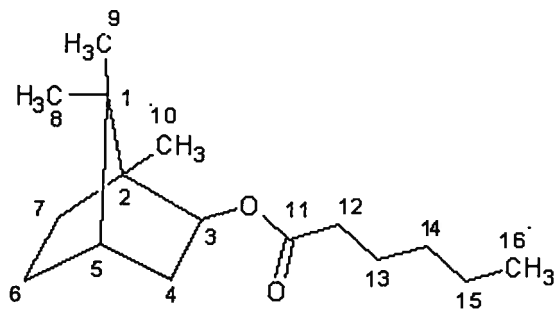


Figura 10: Estrutura do éster bornílico do ácido capróico.

5. Conclusões

Nesse trabalho foi elaborado um processo inédito e ambientalmente favorável para a produção de ésteres a partir do canfeno utilizando, como catalisador heterogêneo, o heteropolíácido $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em sílica (PW/SiO₂). Os ésteres obtidos a partir do canfeno apresentam potencial interesse para a aplicação nas indústrias de flavorizantes e de fragrâncias.

Reações indesejáveis como, isomerização e oligomerização do substrato, foram suprimidas nas condições adequadas de reação e os produtos de interesse foram obtidos com até 100% de seletividade a altas conversões do substrato.

Essa nova tecnologia apresenta várias vantagens frente as já descritas na literatura, tais como, elevados rendimentos para os produtos de interesse, altos valores de número de rotação TON (3000), possibilidade de formação de vários ésteres mediante a escolha do nucleófilo. Além disso, respeitando-se a proporção entre componentes polares e apolares, no meio de reação, a lixiviação do PW a partir da sílica é evitada e o catalisador pode ser facilmente recuperado, e sua reutilização pode ser realizada por até 3 vezes sem perda de atividade e de seletividade. É importante mencionar que a utilização de catalisadores heterogêneos recicláveis torna o processo ambientalmente correto e industrialmente atraente.

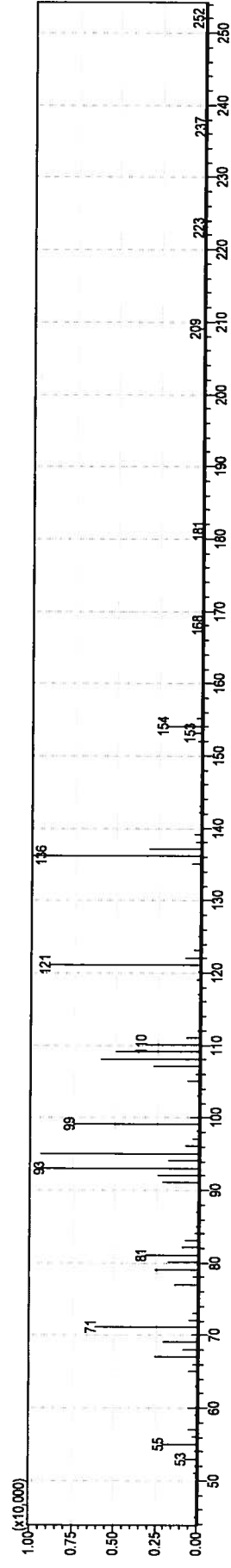
6. Referências Bibliográficas

- [1] L. A. Oro e E. Sola, *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*. Zaragoza:[s.n.] (2000).
- [2] T.W.G. Solomons, *Química Orgânica* (1996).
- [3] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*, Kluwer, Dordrecht (2004).
- [4] R. M. Harrinson (Ed.). *Pollution: Causes, Effects and Control*. 3rd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1996).
- [5] G.W. Parshall, S.D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*. 2nd ed., Wilmington: Wiley (1992).
- [6] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Química Inorgânica*, Bookman, Quarta Edição.
- [7] J.H. Clark; *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 103.
- [8] I.V. Kozhevnikov, "Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates", Vol. 2, Wiley, Chichester (2002).
- [9] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, *J. Mol. Catal. A*, 262 (2007) 67.
- [10] M.N. Timofeeva; *Appl. Catal. A*, 256 (2003) 19.
- [11] I. King, R. Bruce, *Encyclopedia of inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. (1994).
- [12] T. Yamase, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4773.
- [13] T. Okuhara, *Catal. Today*, 73 (2002) 167.
- [14] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 64 (1990) 1.
- [15] I.V. Kozhevnikov; *Chem. Rev.*, 98 (1998) 171.
- [16] I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37 (1995) 311.
- [17] J. Gamelas, A. Cavaleiro, I. Santos, M. S. Balula, *Química (Lisboa)*, 90 (2003) 45.
- [18] M. Misono, *Chem. Comm.*, 2001 (1141).
- [19] P.A. Robles-Dutenhefner, K.A. da Silva, M.R.H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya; *J. Mol. Catal. A*, 175 (2001) 33.

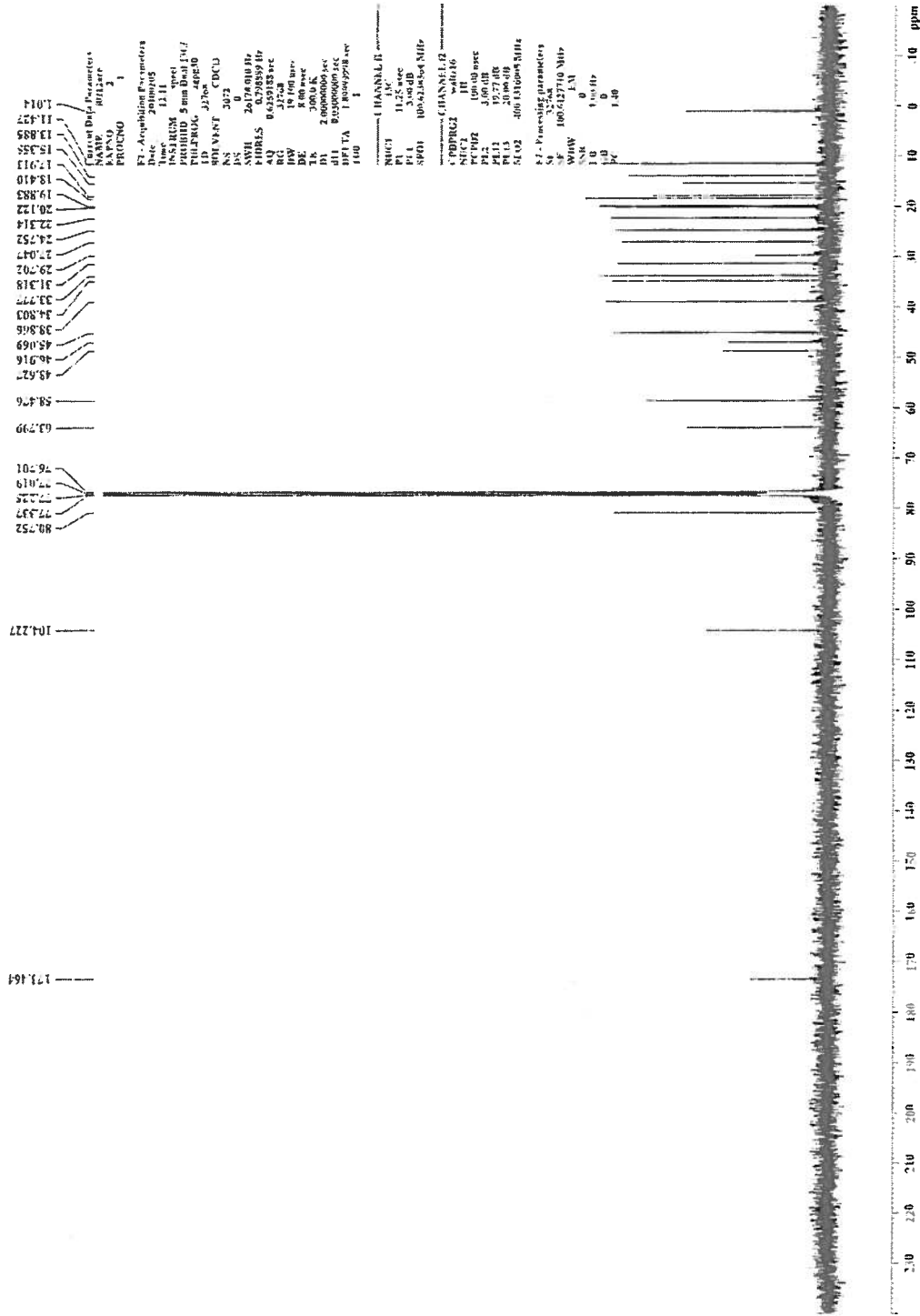
- [20] K.A. da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya; *J. Mol. Catal. A*, 192 (2003) 129.
- [21] J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov; *J. Catal.*, 208 (2002) 448.
- [22] E.F. Kozhevnikova, E.G. Derouane, I.V. Kozhevnikov; *Chem. Commun.*, (2002) 1178.
- [23] E.F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I.V. Kozhevnikov; *Appl. Catal. A*, 245 (2003) 69.
- [24] S. Shikata, T. Okuhara, M. Misono; *J. Mol. Catal. A*, 100 (1995) 49.
- [25] S.S. Lim, G.I. Park, I.K. Song, W.Y. Lee; *J. Mol. Catal. A*, 182 (2002) 175.
- [26] R. Watanabe, T. Suzuki, T. Okuhara; *Catal. Today*, 66 (2001) 123.
- [27] B.B. Bardin, R.J. Davis; *Top. Catal.*, 6 (1998) 77.
- [28] W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York (1985).
- [29] A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, B.A. Zolin, B.A. Radbil'; *Chem. Nat. Comp.*, 35 (1999) 524.
- [30] N. B. Oliveira, *Quim. Nova.*, 28 (2005) 79.
- [31] Nina Hall e colaboradores, *Neoquímica: A química moderna e suas aplicações*. Bookman, Porto Alegre (2004).
- [32] A. A. Craveiro e M. I. L. Machado, *Ciência Hoje*, 4 (1986) 54.
- [33] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 22 (1983) 709.
- [34] W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York (1985).
- [35] J.L.F. Monteiro, C.O. Veloso; *Top. Catal.*, 27 (2004) 169.
- [36] C. Sell in: C. Sell (Ed.), "The Chemistry of Fragrances: from Perfumer to Consumer", second ed., RSC Publishing, Dorset, UK, vol. 2 (2006) 168.
- [37] K. J. Rossiter, *Chem. Rev.* 96 (1996) 3201.
- [38] M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 99 (1990) 113.
- [39] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 64 (1990) 1.

- [40] S. M. Kulikov, I. V. Kozhevnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1982) 1651.
- [41] A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, V.I. Klimanskii, B.A. Radbil', B.A. Zolin, *Russ. J., Appl. Chem.*, 73 (2000) 253.
- [42] A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, B.A. Zolin, B.A. Radbil', *Russ. J. Org. Chem.*, 36 (2000) 1618.
- [43] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerd, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A* 120 (1997) 63–70.
- [44] E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 224 (2004) 164-169.

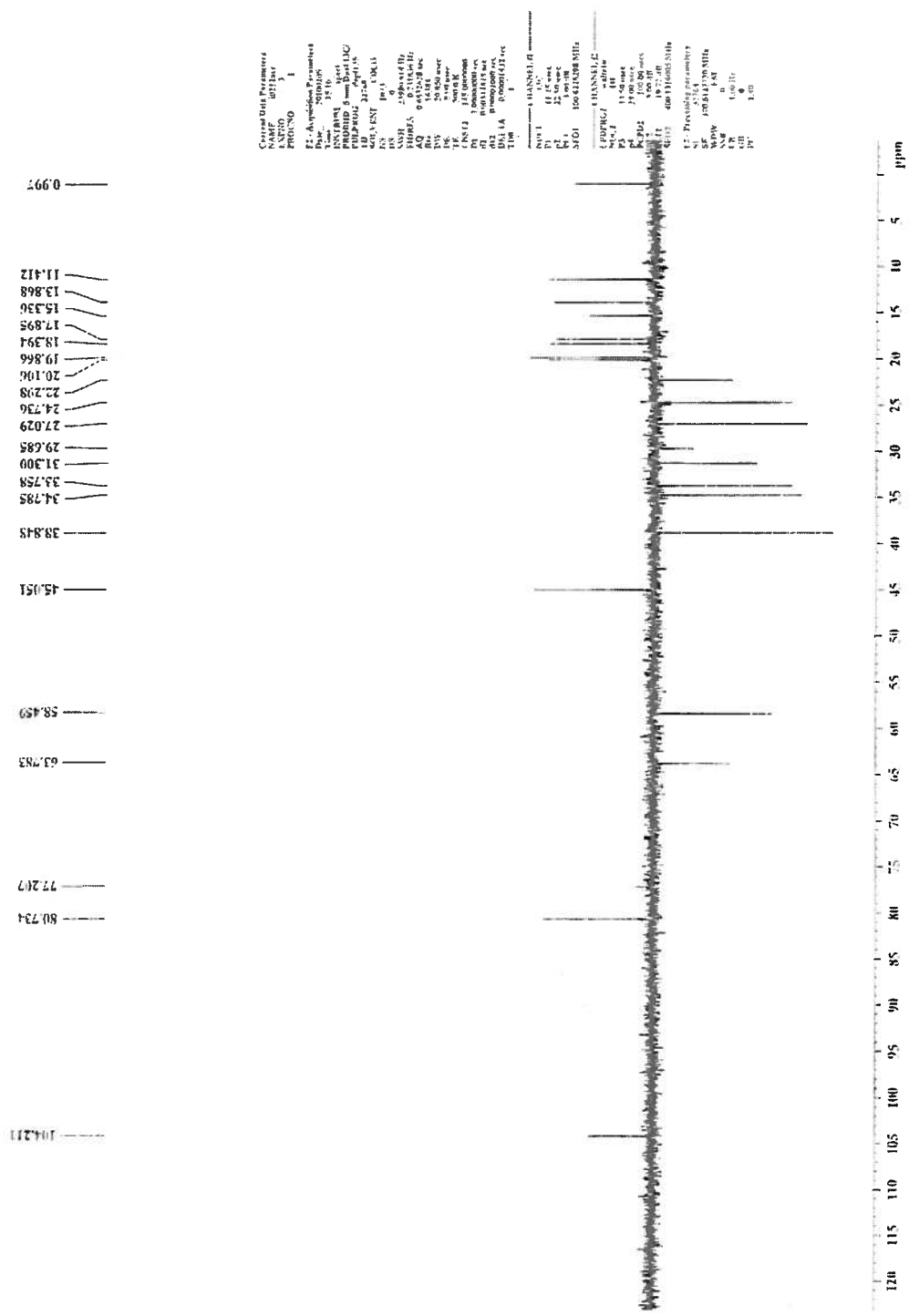
7. Anexos



Fragmentograma do Éster bornílico do ácido capróico (4), modo impacto eletrônico a 70 ev



Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 Hz) para o composto do éster bornílico do ácido capróico (4)



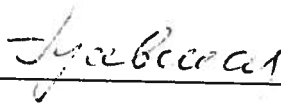
Espectro de RMN de DEPT (CDCl₃, 400 Hz) para o composto do éster bornílico do ácido caprónico (4)

20/11/2011

Prezado Colegiado de Química,

Informo que meu aluno **Augusto Luís Pereira de Meireles** fez as correções sugeridas pela banca examinadora em seu Trabalho de Conclusão de Curso, **Esterificação do canfeno via catálise heterogênea por heteropoliácidos: Síntese do acetato de isobornila.**

12 de dezembro de 2011



Prof.ª Dra. Elena Vitalievna Goussevskaya

Orientadora – UFMG