

KARINE TENNIS DOS SANTOS

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS CATALISADA POR
COMPOSTOS DE ESTANHO (II)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S237e
2014 Santos, Karine Tennis dos, 1987-
Esterificação de álcoois terpênicos catalisada por
compostos de estanho (II) / Karine Tennis dos Santos. -
Viçosa, MG, 2014.
x, 53f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador : Marcio Jose da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f.44.47.

1. Compostos de estanho. 2. Esterificação. 3. Terpenos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22. ed. 546.686

KARINE TENNIS DOS SANTOS

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS CATALISADA POR
COMPOSTOS DE ESTANHO (II)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA:

Renata Pereira Lopes Moreira

Jairo Tronto

Abiney Lemos Cardoso

Márcio José da Silva
(Orientador)

“Não fique triste quando ninguém notar o que fez de bom. Afinal, o sol faz um enorme espetáculo ao nascer, e mesmo assim, a maioria de nós continua dormindo.”

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e por não me deixar desanimar durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Márcio José da Silva pela oportunidade, pela paciência, pelo carinho e, principalmente, pela humanidade na orientação de seus alunos.

A CAPES pela bolsa de estudos.

Ao José Luis pelo incentivo, pelos conselhos e por se dispor a ajudar no CG-EM sempre com muito bom humor.

Aos professores Renata Pereira Lopes Moreira e Jairo Tronto e ao aluno de pós-doutorado Abiney Lemos Cardoso pela participação na banca.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiróz e José Humberto de Queiróz pela colaboração como suplentes nesta banca.

A toda minha família, em especial meus pais, Ana e Djalma, minha sobrinha Larissa e meu irmão Ricardo por todo apoio e pelo amor incondicional. Ao meu amado Marcos, pelo companheirismo de todas as horas, sempre me animando e me dando forças mesmo quando eu não as tinha mais.

Às colegas do laboratório 426 do DEQ, Lílian e Danieli, que sempre se dispuseram a me ajudar quando eu precisava, mesmo estando ocupadas; à Lorena, que além de colega de trabalho também é uma das minhas melhores amigas; ao Abiney, que me orientou muito bem sempre que necessário.

Aos meus amigos da república Sengaya (moradores, ex-moradores e agregados) por todo apoio e preocupação e por serem a família que escolhi, especialmente Marco Antônio, Rafael, Wesley, Andressa e Douglas.

Aos meus irmãos de coração Jorge, Bruno e Ellen, que vieram comigo pra Viçosa, que amo incondicionalmente e que sempre me ajudaram, mesmo de longe. Ao meu grande amigo Luís (Rato) por toda a ajuda e companhia sempre que precisei e até mesmo quando eu não precisava. Ao meu conselheiro, amigo, anjo da guarda e companheiro musical, Marco Aurélio, que me ajudou em momentos cruciais com muito carinho e dedicação.

E a todos aqueles não citados, mas que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Monoterpenos	1
1.2 Esterificação e catálise	2
1.3 Catalisadores de estanho	5
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo geral	6
2.2 Objetivos específicos	6
3. PARTE EXPERIMENTAL	7
3.1 Reagentes e solventes	7
3.2 Parte Instrumental	7
3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)	7
3.2.2 Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	8
3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)	8
3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)	9
3.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H e ¹³ C	9
3.3 Preparo da curva analítica	9
3.4 Monitoramento das reações	10
3.4.2 Cálculo da porcentagem de conversão das reações de esterificação dos álcoois terpênicos	12
3.4.3 Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de esterificação dos álcoois terpênicos	14
3.5 Esterificação do β-citronelol.....	15
3.5.1 Efeito da temperatura na esterificação do β-citronelol	15
3.5.2 Efeito da razão molar dos reagentes	16

3.5.3	Efeito da concentração de SnCl ₂ ·2H ₂ O	16
3.5.4	Efeito da natureza do catalisador	16
3.5.5	Caracterização do produto	16
3.6	Recuperação e reutilização do SnCl ₂ ·2H ₂ O	17
3.7	Efeito da temperatura na ausência de solvente nas reações de esterificação do β-citronelol com HOAc catalisada por SnCl ₂ ·2H ₂ O	17
3.8	Esterificação de outros álcoois terpênicos	17
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1	Esterificação do β-citronelol	19
4.1.1	Efeito da temperatura	19
4.1.2	Efeito da razão molar dos reagentes	21
4.1.3	Efeito da concentração de SnCl ₂ ·2H ₂ O	24
4.1.4	Efeito da natureza do catalisador	25
4.1.5	Caracterização do produto	30
4.2	Recuperação e reutilização do SnCl ₂ ·2H ₂ O	34
4.3	Efeito da temperatura na ausência de solvente nas reações de esterificação do β-citronelol com HOAc catalisada por SnCl ₂ ·2H ₂ O	35
4.4	Efeito da natureza do substrato na esterificação de álcoois terpênicos	37
4.4.1	Esterificação utilizando SnCl ₂ ·2H ₂ O como catalisador	37
4.4.2	Caracterização dos produtos	42
5	CONCLUSÃO	43
6	REFERÊNCIAS	44
7	ANEXOS	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito da temperatura na esterificação do β -citronelol em acetonitrila	20
Tabela 2. Efeito da razão molar entre os reagentes na esterificação do β -citronelol ..	23
Tabela 3. Efeito da concentração de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na esterificação do β -citronelol ...	25
Tabela 4. Efeito da natureza do catalisador na esterificação do β -citronelol	27
Tabela 5. Atribuições das bandas dos espectros obtidos no IV-TF para o β -citronelol e para o acetato de β -citronila	32
Tabela 6. Efeito da temperatura no estudo de velocidade de reação de esterificação do β -citronelol	36
Tabela 7. Reação de esterificação de diferentes álcoois terpênicos	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas dos álcoois terpênicos	2
Figura 2. Mecanismo de ação de ácidos de Brønsted	4
Figura 3. Curva analítica do β -citronelol	9
Figura 4. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do β -citronelol	10
Figura 5. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do geraniol	11
Figura 6. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do nerol	11
Figura 7. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do linalol	12
Figura 8. Reação de esterificação catalítica do β -citronelol com HOAc	19
Figura 9. Efeito da temperatura na esterificação do β -citronelol em acetonitrila	20
Figura 10. Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação do β -citronelol na ausência do catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21
Figura 11. Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação do β -citronelol catalisada por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22
Figura 12. Efeito da concentração do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na esterificação do β -citronelol ..	24
Figura 13. Efeito da natureza do catalisador na esterificação do β -citronelol	26
Figura 14. Mecanismo proposto para catalisadores de estanho (II) na esterificação de álcoois terpênicos, baseado na literatura	28
Figura 15. Espectro de infravermelho do β -citronelol	31
Figura 16. Espectro de infravermelho do acetato de β -citronila	31
Figura 17. Espectro de massas do acetato de β -citronila formado na reação	33
Figura 18. Espectro de massas do acetato de β -citronila obtido pela biblioteca do aparelho	33
Figura 19: Estrutura do acetato de β -citronila	34
Figura 20. Estudo da velocidade de reação de esterificação do β -citronelol	36
Figura 21. Efeito da natureza do substrato na esterificação de diferentes álcoois terpênicos	37
Figura 22. Seletividade das reações de esterificação de diferentes álcoois terpênicos.....	39

Figura 23: Estruturas e seletividade dos produtos formados na reação de esterificação do geraniol com ácido acético	40
Figura 24: Estruturas e seletividade dos produtos formados na reação de esterificação do nerol com ácido acético	40
Figura 25: Estruturas e seletividade dos produtos formados na reação de esterificação do linalol com ácido acético	40
Figura 26: Estrutura do acetato de citronila	48
Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3-d_1) do acetato de citronelol ...	49
Figura 28: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3-d_1) do acetato de citronelol ..	49
Figura 29: Estrutura do α -terpineol e seu espectro de massas	50
Figura 30: Estrutura do acetato de α -terpenila e seu espectro de massas	50
Figura 31: Estrutura do geraniol e seu espectro de massas	51
Figura 32: Estrutura do acetato de geranila e seu espectro de massas	51
Figura 33: Estrutura do nerol e seu espectro de massas	52
Figura 34: Estrutura do acetato de nerila e seu espectro de massas	52
Figura 35: Estrutura do linalol e seu espectro de massas	53

RESUMO

SANTOS, Karine Tennis dos, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2014.
Esterificação de álcoois terpênicos catalisada por compostos de estanho (II).
Orientador: Márcio José da Silva.

Neste trabalho, o objetivo principal foi avaliar a atividade catalítica de sais de estanho (II) na esterificação com ácido acético de álcoois terpênicos (β -citronelol, geraniol, nerol e linalol) como alternativa aos tradicionais ácidos de Brønsted usados nestas reações. Comparativamente aos catalisadores como H_2SO_4 , os sais de estanho (II) apresentam como principais vantagens a menor corrosão e a fácil manipulação por serem sólidos. Foram avaliados sais de estanho (II) comercialmente disponíveis, dentre os quais destacou-se o cloreto de estanho(II) como o catalisador mais ativo. Nestas reações, foram atingidas conversões similares às aquelas das reações catalisadas por ácido sulfúrico ou ácido *p*-toluenossulfônico, ambos ácidos de Brønsted também avaliados neste trabalho. O cloreto de estanho(II) é um catalisador que caracteriza-se por seu baixo custo, elevada acidez de Lewis e boa estabilidade em relação à presença de ar e água. O β -citronelol, um álcool terpênico de bastante interesse em síntese orgânica, foi o substrato-modelo escolhido para avaliar os efeitos dos principais parâmetros de reação, tais como temperatura de trabalho, razão molar dos reagentes, concentração e natureza do catalisador. A possibilidade de recuperação e reuso dos catalisadores de estanho (II) foi também avaliada. Apesar de sua acidez, o ácido acético não foi capaz de promover a esterificação dos álcoois terpênicos na ausência de um catalisador ácido. Vários álcoois terpênicos foram avaliados. Dentre eles, o β -citronelol foi o mais reativo e foi seletivamente convertido em seu éster (acetato de β -citronila). Por outro lado, geraniol e nerol além de sofrerem esterificação, também foram isomerizados e estes isômeros foram também esterificados com alta conversão. Diferentemente destes substratos, nenhum éster do linalol foi obtido. Todavia, este substrato foi isomerizado em outros álcoois terpênicos, os quais foram convertidos nos seus respectivos ésteres. Por tratar-se de um álcool terciário, este foi o substrato terpênico menos reativo. Com este trabalho, foi aberta uma nova perspectiva para síntese de ésteres terpênicos, que são compostos de interesse para indústrias de fragrâncias e química fina, utilizando processos com catalisadores pouco corrosivos, facilmente manipuláveis e potencialmente recicláveis.

ABSTRACT

SANTOS, Karine Tennis dos, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2014. **Esterification of terpene alcohols catalyzed by compounds of tin (II)**. Adviser: Márcio José da Silva.

In this work, the main objective was to evaluate the catalytic activity of tin (II) salts in the acetic acid esterification with terpene alcohols (i.e. β -citronellol, geraniol, nerol and linalool). Tin catalysts are an attractive alternative to the traditional Brønsted acids used in these reactions. Compared to catalysts such as H_2SO_4 , salts of tin (II) have great advantages such as the lower corrosion and easier handling, because they are solid. Commercially available Sn(II) salts were evaluated, among which stood out tin chloride (II) as the more active catalyst. Tin(II) chloride-catalyzed reactions reached similar conversions to those of the reactions catalyzed by sulfuric acid or *p*-toluenesulfonic, which are Brønsted acids also evaluated herein. Tin chloride (II) is an inexpensive, stable and water tolerant Lewis acid catalyst. The β -citronellol is a terpenic alcohol widely used in organic synthesis and it was the model substrate chosen to assess the effects of reaction parameters such as temperature, molar ratio of reactants, concentration and type of catalyst. In addition, we also evaluated the recovery and reuse of the tin (II) chloride catalyst. Despite its acidity, acetic acid is not able to promote the esterification of terpene alcohols in the absence of another acid catalyst. Several terpene alcohols were evaluated herein. Among them, β -citronellol was the most reactive and was selectively converted into β -citronellyl ethyl ester. Conversely, geraniol and nerol were simultaneously converted into the respective esters or isomers, which also undergo esterification; both reactions achieved high conversions. Unlike these substrates, no linalool ester was obtained. However, linalool was isomerized into terpene alcohols, which were converted into their respective esters. Because it is a tertiary alcohol, this was the least reactive terpene substrate. This work opened a new perspective for the synthesis of terpene esters, which are highly attractive compounds for the industries of fragrances or fine chemicals, using process with little corrosive catalysts, easily manipulated and potentially recyclable.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Monoterpenos

Os terpenos são amplamente encontrados na natureza como substâncias naturais ou metabólitos secundários de origem vegetal. Eles possuem odor característico e são os principais componentes dos óleos essenciais, sendo responsáveis pelo seu aroma característico (CRAVEIRO e QUEIROZ, 1993; AGARWAL *et al.*, 2013). Eles são classificados de acordo com o número de carbonos presentes em sua estrutura: monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), triterpenos (C₃₀), tetraterpenos (C₄₀) e politerpenos (acima de C₄₀) (DEGENHARDT *et al.* 2009).

Os monoterpenos são alvo de grande interesse para indústrias, pois são matérias primas renováveis e de baixo custo. Devido ao grande valor agregado de seus derivados oxigenados, eles são muito visados pelas indústrias de fragrâncias e de flavorizantes (BAUER *et al.*, 1997). Aldeídos, álcoois e ésteres monoterpênicos apresentam, em sua maioria, propriedades organolépticas interessantes e são um dos principais grupos de compostos orgânicos usados na síntese de fragrâncias.

Além disso, monoterpenos são importantes para a produção de fármacos, defensivos agrícolas e compostos biologicamente ativos (TAYLOR e SCHRECK, 1985; FDIL *et al.*, 1996; CROWELL, 1997; MURPHY *et al.*, 2000; BARNARD e XUE, 2004; AGARWAL *et al.*, 2013). Monoterpenos puros, por exemplo, podem apresentar atividade antifúngica e/ou antimicrobiana (SKOURIDOU *et al.*, 2003).

Os monoterpenos também são rejeitos industriais, principalmente o α -pineno e o β -pineno, os quais estão presentes no óleo de terebentina, um rejeito da indústria de celulose e papel (YOO e DAY, 2002, APUD JÚNIOR, 2006; MEYLEMANS *et al.*, 2012). Por isso, a sua utilização na forma natural ou após alguma transformação química torna-se economicamente atrativa. A Figura 1 mostra os álcoois terpênicos estudados neste trabalho.

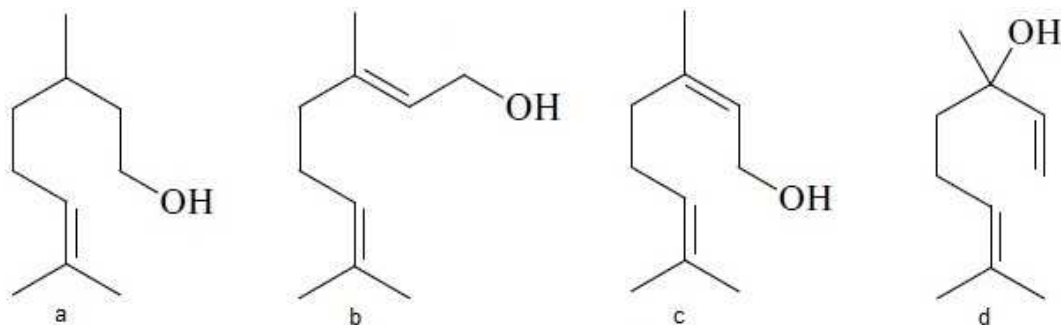


Figura 1. Estruturas dos álcoois terpênicos: (a) β -citronelol, (b) Geraniol, (c) Nerol e (d) Linalol.

1.2 Esterificação e catálise

As reações de interesse industrial devem acontecer com uma velocidade apreciável e com seletividade controlada; normalmente, isto somente ocorre na presença de catalisadores. A escolha criteriosa do catalisador pode determinar o sucesso de todo processo. Ou seja, o uso de catalisadores é considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permitem controlar a velocidade e a seletividade de uma reação química.

No Brasil, é surpreendente constatar que, apesar da catálise estar presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química, somente no início dos anos 70 começaram a surgir as primeiras atividades de Pesquisa em Catálise no País. Essas atividades foram inicialmente realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, em nível acadêmico e industrial, estando ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos. Essa característica se mantém até hoje como a principal atividade na área de catálise (DUPONT, 2002).

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador e o reagente formam uma mistura homogênea (solução). Nos sistemas catalíticos heterogêneos, o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Deve-se destacar que a grande maioria dos Processos Catalíticos Industriais ocorrem em condições de elevada temperatura e pressão, onde os reagentes e produtos são gasosos e os catalisadores são sólidos, como por exemplo nos Processos Petroquímicos. Neste ponto, é importante destacar que catalisadores são utilizados tanto na transformação de “comodities” (produtos de baixo valor agregado produzido em grande escala) quanto na geração de produtos de Química Fina (produtos de maior valor agregado produzidos em menor escala). Em alguns casos, catalisadores de transferência de fase são também usados, e, embora o sistema seja bifásico, o catalisador fica na

mesma fase que o substrato; porém, o produto formado é transferido pelo catalisador para outra fase.

A maioria dos processos químicos industriais envolve compostos metálicos como catalisadores e é crescente o número de processos catalíticos desenvolvidos para diferentes fins, como a produção de combustíveis, polímeros, produtos de química fina, dentre outros. A utilização de catalisadores destaca-se por apresentar vantagens como a maior rapidez das reações e a maior seletividade, além de permitir uma utilização mais racional da matéria prima.

Neste sentido, os atuais processos de esterificação baseiam-se geralmente em (i) catalisadores enzimáticos, que são de elevado custo e facilmente desativáveis quando expostos a mudanças de pH, temperatura e umidade; (ii) em catalisadores ácidos de Brønsted, que são altamente corrosivos, geram grandes quantidades de efluentes de neutralização necessários nas etapas de neutralização dos produtos, não são recicláveis e promovem reações concorrentes como a desidratação dos álcoois.

As reações de esterificação são processos reversíveis que produzem água como subproduto. A presença de água no meio pode deslocar o equilíbrio de formação de ésteres, reduzindo o rendimento da reação e também pode comprometer a atividade do catalisador ácido de Brønsted, devido ao efeito de solvatação do próton do catalisador ácido ionizado. Por este motivo, é desejável que se use catalisadores ácidos de Lewis que sejam estáveis e tolerantes à água formada nessas reações. Neste sentido, compostos de estanho (II), catalisadores que já se mostraram ativos em reações de esterificação de ácidos graxos e também do glicerol (SILVA *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2010), tornam-se potencialmente aplicáveis nas reações de esterificação de álcoois terpênicos.

Em uma reação hipotética envolvendo ácido acético e um álcool, o papel do catalisador ácido de Brønsted é protonar o oxigênio carbonílico do ácido acético, polarizando o carbono ligado a ele e favorecendo seu ataque pelo grupo hidroxila do álcool (Figura 2). Por outro lado, nas reações catalisadas por metais ácidos de Lewis, estes devem atuar coordenando-se à carbonila do ácido, favorecendo assim seu ataque nucleofílico pelo álcool (Figura 14). Conseqüente, por envolver mecanismos que são diferentes, pode se tornar difícil comparar diretamente a atividade de catalisadores ácido de Brønsted com a atividade de catalisadores ácidos de Lewis.

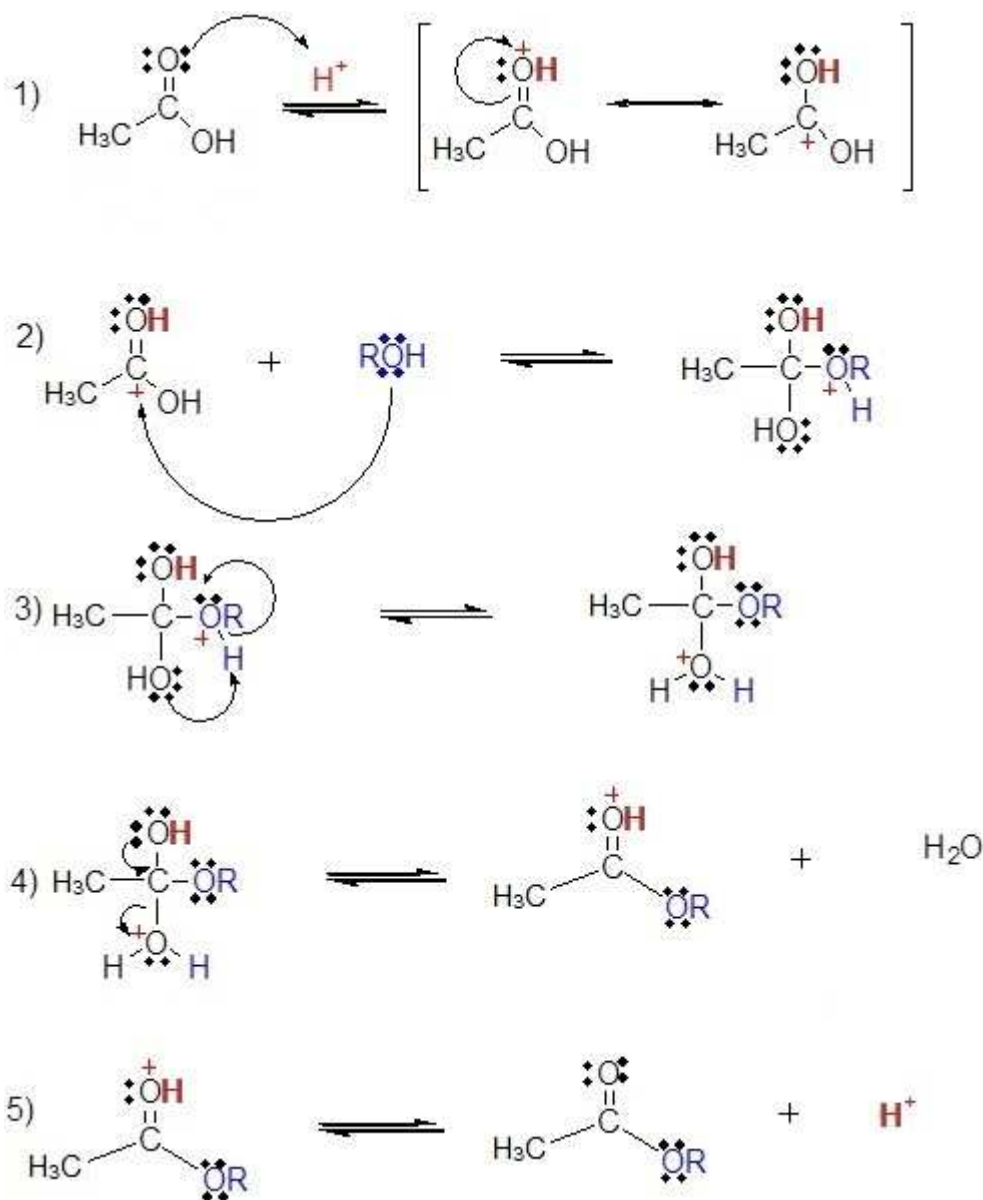


Figura 2. Mecanismo de ação de ácidos de Brønsted baseado na literatura (CARDOSO, 2008).

1) Ataque do ácido acético ao próton; 2) Ataque do álcool terpênico ao carbono polarizado; 3) Rearranjo de próton; 4) Desidratação; 5) Desprotonação e formação do éster do álcool terpênico.

Apesar de seu maior custo, desenvolver processos de esterificação de álcoois terpênicos catalisados por ácidos de Lewis estáveis, facilmente manipuláveis e pouco corrosivos - como os sais de estanho (II) - pode tornar estas reações mais viáveis economicamente, com uma menor geração de resíduos e efluentes e, conseqüentemente, com um menor impacto ambiental.

1.3 Catalisadores de estanho

Diferentes catalisadores ácidos de Lewis têm sido avaliados como alternativa aos catalisadores ácidos de Brønsted, tais como complexos metálicos, aluminossilicatos, sais de metais de transição e óxidos metálicos. Dentre estes, merecem destaque os compostos derivados de estanho (II) tais como pironatos, por exemplo o $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, que apresentou melhor resultado em reações de esterificação de ácidos graxos em condições homogêneas (ABREU *et al.*, 2003; ABREU, *et al.*, 2004). Diferentes autores destacam ainda a capacidade dos pironatos de evitar a formação de emulsões no meio reacional, sem perda de atividade no processo (DI SERIO *et al.*, 2007; FERREIRA *et al.*, 2007).

Neste trabalho, optou-se por avaliar a atividade de compostos comerciais de estanho (II), visando evitar as laboriosas etapas de síntese de compostos alquilestânicos. Avaliou-se a atividade dos catalisadores cloreto de estanho(II) diidratado, fluoreto de estanho(II), brometo de estanho(II) e acetato de estanho(II), os quais foram comparados com o ácido sulfúrico e o ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA).

Os sais de estanho (II) são ácidos de Lewis tolerantes a água, estáveis ao ar e mais fáceis de manipular comparativamente aos ácidos líquidos corrosivos comumente usados, como o H_2SO_4 . Além disso, sua maior vantagem nas reações de esterificação de álcoois terpênicos é a possibilidade de recuperação. De fato, apesar dos sais de estanho serem solúveis em ácido acético (HOAc), eles podem ser separados por destilação dos produtos ou por métodos de extração, procedimentos a serem avaliados neste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a atividade de sais de estanho (II) como catalisadores em reações de esterificação de álcoois terpênicos em fase homogênea.

2.2 Objetivos específicos

1) Otimizar os principais parâmetros de reação (temperatura, razão molar entre reagentes, concentração do catalisador) nas reações de esterificação do β -citronelol utilizando cloreto de estanho(II) diidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como catalisador.

2) Avaliar a atividade catalítica de diferentes sais de Sn(II) nas reações de esterificação do β -citronelol.

3) Avaliar os processos de recuperação e reutilização do catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na reação de esterificação do β -citronelol.

4) Avaliar a atividade catalítica do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas reações de esterificação de diferentes álcoois terpênicos (geraniol, nerol e linalol).

5) Isolar e identificar os principais produtos formados nas reações.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos a partir de fontes comerciais. Os substratos terpênicos β -citronelol (95 % m/m), geraniol (98 % m/m), (-) linalol (99 % m/m) e o nerol (97% m/m) foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich e utilizados sem tratamento prévio. Para a esterificação destes álcoois, foi utilizado o ácido acético glacial (99 % m/m) adquirido da IMPEX.

Os sais de estanho (II) utilizados como catalisadores foram: cloreto de estanho diidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 95% m/m), fluoreto de estanho (SnF_2 , 99% m/m), brometo de estanho e acetato de estanho (SnBr_2 e $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, respectivamente, ambos puros). Também foram utilizados outros catalisadores, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (95,0-98,0% m/m) e o PTSA (ácido *p*-toluenossulfônico 98% m/m, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$). O $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi adquirido da Química Fina Ltda, o H_2SO_4 concentrado, da Proquimios e os demais foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich. Todos os catalisadores foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Como solvente foi utilizada a acetonitrila (99,8 % m/m) adquirido junto a Sigma-Aldrich e usado sem nenhum tratamento prévio.

3.2 Parte Instrumental

3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Foram utilizados dois cromatógrafos diferentes:

i) CG Varian 450, equipado com uma coluna capilar carbowax 20 m (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização de chama (FID). As condições de análise foram: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min, até 240 °C (15 min); injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H_2 .

ii) CG Shimadzu modelo 2010, equipado com uma coluna capilar carbowax 30 m (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min, até 200 °C (15 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 .

As conversões foram calculadas a partir das análises de alíquotas retiradas periodicamente das reações, as quais foram feitas por CG e levaram em consideração as curvas analíticas realizadas em cada respectivo equipamento.

3.2.2 Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

O produto principal formado na esterificação do β -citronelol foi separado por cromatografia em coluna utilizando-se sílica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. Foi realizada uma eluição com o seguinte gradiente de polaridade: (i) hexano; (ii) hexano/diclorometano (1:1); (iii) diclorometano; (iv) diclorometano/acetato de etila (1:1); (v) acetato de etila; (vi) metanol. Todos os eluentes foram obtidos junto a Sigma- Aldrich e usados sem tratamento.

Foram coletadas frações em frascos de penicilina, sendo três frascos por eluente. As frações coletadas foram analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando placas prontas de sílica sobre alumínio (Merck). A visualização dos compostos foi verificada após a pulverização com permanganato de potássio, seguida de aquecimento. O controle de pureza das frações foi realizado através de CCD. Todas as frações que apresentaram um produto com o mesmo fator de retenção (R_f) foram reunidas e posteriormente submetidas a análises de RMN e IV-TF.

3.2.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

Foi utilizado um Cromatógrafo a Gás Shimadzu, modelo 2010 ultra, com detector espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP, modelo 2010 plus. As condições usadas foram similares àquelas empregadas nas análises de CG. O Hélio foi o gás de arraste (fluxo de $1,6 \text{ mL min}^{-1}$). As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram 260°C e 270°C , respectivamente. O detector operou no modo de impacto de elétrons (70 eV), com uma varredura de massas feita na faixa de 50 a 400 m/z .

3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

A análise foi realizada em nujol utilizando FT-IR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconfield Bucks, Inglaterra), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) foram obtidos utilizando-se um espectrômetro VARIAN MERCURY 300, tendo como solvente o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

3.3 Preparo da curva analítica

Foram preparadas soluções de diferentes concentrações dos álcoois terpênicos (0,05 a 0,1 mol/L) em acetonitrila. Posteriormente, foram coletadas alíquotas destas soluções, analisando-as por CG nas mesmas condições descritas no item 3.2.1. A partir das áreas do pico dos álcoois obtidas de cada solução, foi possível plotar as curvas analíticas, correlacionando estas áreas com suas respectivas concentrações. A Figura 3 mostra uma curva analítica típica preparada para determinar a conversão do β -citronelol.

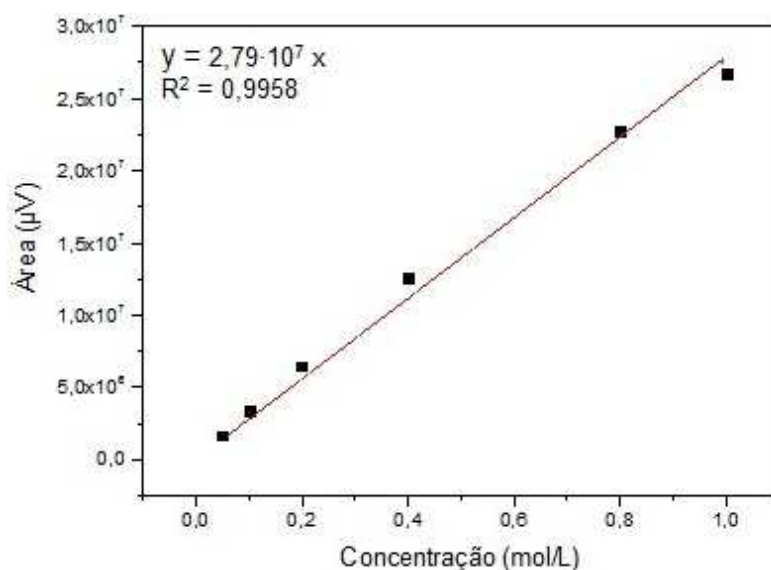


Figura 3. Curva analítica do β -citronelol.

3.4 Monitoramento das reações

Todas as reações foram monitoradas por análise de cromatografia gasosa (CG) de alíquotas retiradas periodicamente das reações. As alíquotas das reações com solvente foram diretamente analisadas no CG. As alíquotas das reações sem solvente, por sua vez, precisaram ser diluídas para que a concentração do β -citronelol se ajustasse à faixa de concentração usada na construção da curva. Assim, diluiu-se então cada alíquota em volume conhecido de acetonitrila, de forma que a concentração inicial do β -citronelol se encontrasse dentro da faixa em que foi realizada a curva. As Figuras 4, 5, 6 e 7 mostram um exemplo de cromatograma obtido nas reações com cada álcool terpênico estudado.

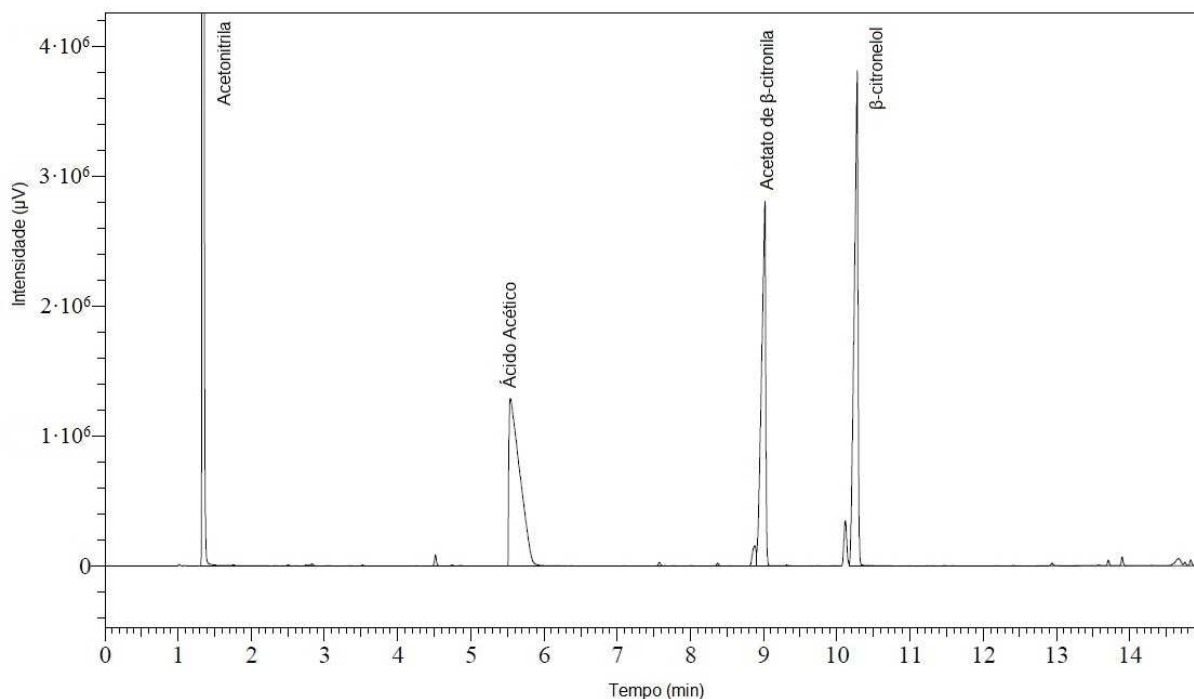


Figura 4. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do β -citronelol. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), ácido acético (78,48 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mol%), 25 °C, 5 h.

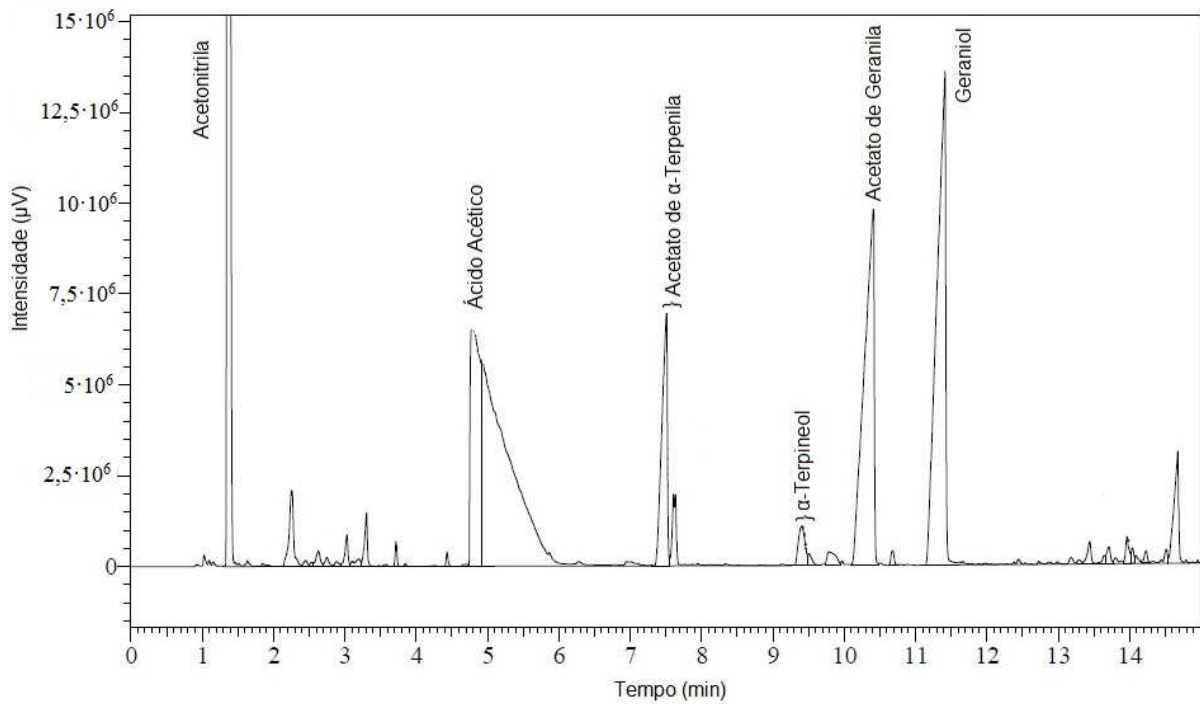


Figura 5. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do geraniol. Condições de reação: geraniol (13,96 mmol), ácido acético (83,76 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 3 h.

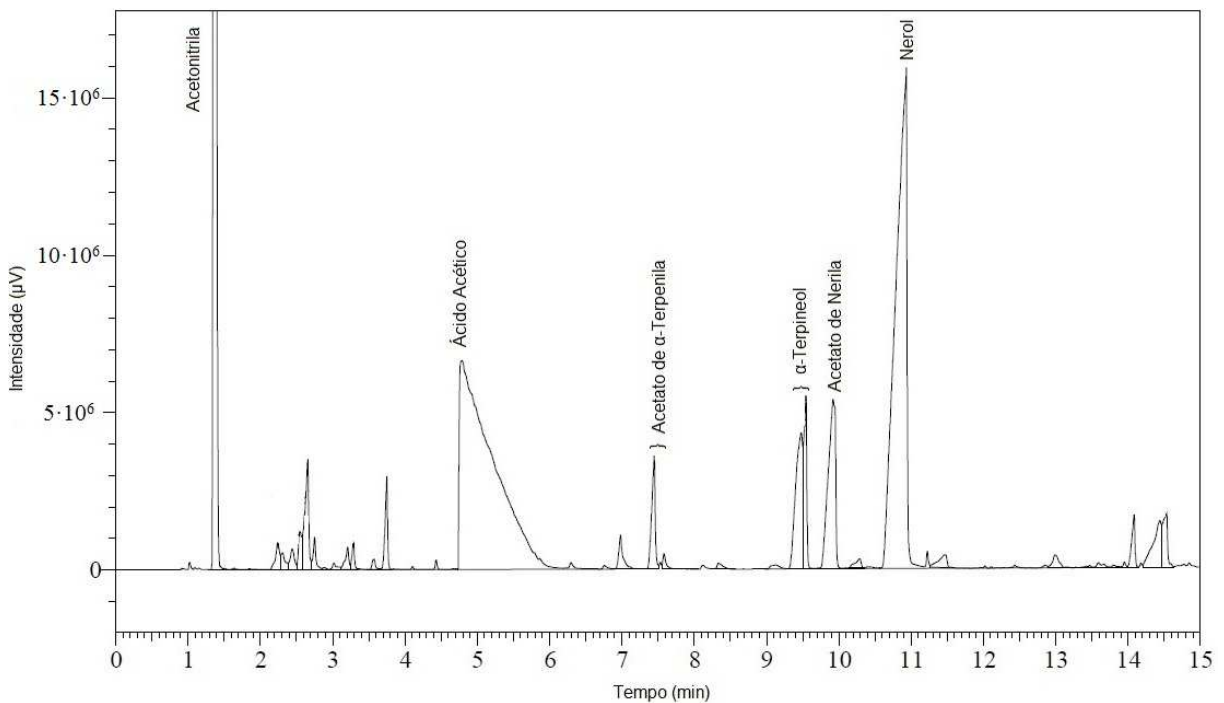


Figura 6. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do nerol. Condições de reação: nerol (13,79 mmol), ácido acético (82,73 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 3 h.

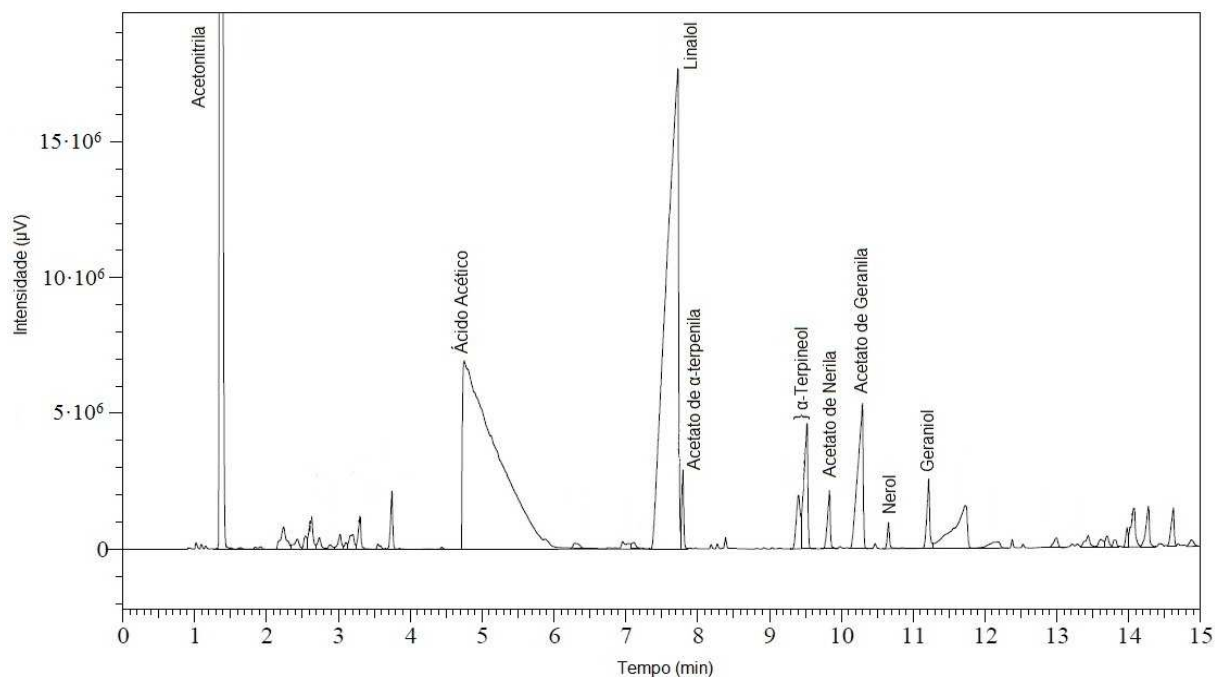


Figura 7. Cromatograma representativo obtido após análise por CG da reação de esterificação do linalol. Condições de reação: linalol (13,97 mmol), ácido acético (82,82 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 3 h.

3.4.1 Cálculo da porcentagem de conversão das reações de esterificação dos álcoois terpênicos

O cálculo de conversão foi realizado de duas formas diferentes, denominadas Método 1 e Método 2, a fim de verificar se houve formação de produtos não identificados no CG.

Método 1 para cálculo da conversão

No Método 1, emprega-se a equação da reta obtida na curva analítica para cada álcool terpênico. Esta forma de cálculo de conversão será utilizada no cálculo das conversões de todas as reações.

Tem-se que a equação da reta é dada por:

$$A_s = a + bC_f \quad \text{Equação 1}$$

Em que A_s : área do álcool terpênico (β -citronelol, geraniol, linalol ou nerol);

a : coeficiente linear da reta;

b : coeficiente angular da reta e;

C_f : concentração final do substrato.

Verificou-se que, ao considerar que todas retas passavam pela origem (ou seja, para ausência de substrato a área seria zero), os coeficientes de linearidade (R^2) não foram afetados; todos valores de R^2 obtidos continuaram acima de 99,9%. Conseqüentemente o termo “a” (coeficiente linear) da Equação 2 foi zero para todos os substratos. Daí tem-se que a concentração final será:

$$C_f = \frac{A_s}{b} \quad \text{Equação 2}$$

Conseqüentemente, pode-se calcular a porcentagem de conversão usando a Equação 3:

$$\% \text{ Conversão total} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Nesta equação, C_i é a concentração inicial do álcool terpênico introduzido na reação e C_f é a concentração final do álcool terpênico em cada cromatograma, determinado pela Equação 2.

Método 2 para cálculo da conversão

Por outro lado, uma segunda forma (Método 2) foi também utilizada para calcular a conversão das reações. Neste método, calcula-se a conversão com base nas áreas dos picos dos álcoois terpênicos remanescentes em cada cromatograma e na soma da área total de produtos formados de acordo com a Equação 4:

$$\% \text{ Conversão total} = \left(\frac{A_p}{A_s + A_p} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que A_p : Área do total de produtos formados visualizados no cromatograma e;

A_s : Área do álcool terpênico (β -citronelol, geraniol, linalol ou nerol) visualizado no cromatograma.

Usando-se esta forma para calcular a conversão, ignora-se a curva analítica e pressupõe-se que o “balanço de massa” da reação foi 100% (quantidade de massa de reagentes que entrou na reação será a mesma quantidade de massa de produtos que foi detectada via CG).

Entretanto, nessas reações é possível que produtos não detectáveis por CG se formem (denominados PND), tais como oligômeros, que são compostos não voláteis e de alta massa molar, formados a partir da união de duas ou mais moléculas do álcool

terpênico. Isso provocaria o consumo do substrato, porém não haveria a visualização dos produtos oligomerizados nos cromatogramas, fazendo com que o balanço de massa não fosse correto.

Pode-se observar que o segundo método é menos adequado para calcular a conversão, entretanto, ele nos fornece uma importante informação: comparando-se as duas conversões calculadas pelos dois modos diferentes pode-se verificar a existência da formação de produtos não detectados pelo CG, ou seja, verificar se o balanço de massa nas reações foi ou não mantido.

A formação de produtos não detectados (PND) irá afetar o cálculo da seletividade como será mostrado na próxima seção, e é, por este motivo, um fator importante a ser determinado.

3.4.2 Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados no processo de esterificação dos álcoois terpênicos

Comparando-se as conversões calculadas pelas duas formas descritas no item 3.4.1, foi possível constatar que, em algumas reações de esterificação catalítica dos álcoois terpênicos (discutidas na Seção Resultados e Discussão), houve a formação de produtos não detectáveis por CG (PND). Isto foi observado devido ao fato de que, em certas reações, os valores de conversão calculados usando-se os dois procedimentos foram diferentes, ou seja, verificou-se uma conversão maior (calculada via curva analítica, Equação 3), e uma formação de produtos não condizente com a área de substrato consumida.

Nestas circunstâncias, conclui-se que houve a conversão dos álcoois terpênicos em produtos não visualizados nos cromatogramas e que, devido a isto, não entraram no cálculo da conversão pelo segundo método de cálculo (Equação 4).

Os produtos não detectados devem ser considerados, pois afetam o cálculo da seletividade da reação, uma vez que sua existência faz com que a porcentagem de conversão de produtos detectados (PD) no CG não seja 100%. Essa porcentagem foi calculada da seguinte maneira:

$$\%PD = \frac{C_1}{C_2} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Observando-se a Equação 5, define-se que C_1 é a % conversão calculada com base na área do pico do álcool terpênico remanescente e da soma das áreas dos

produtos formados (Método 2, Equação 4) e C_2 é a % conversão calculada de acordo com curva analítica do álcool terpênico (Método 1, Equação 3).

Assim, foi possível estimar a porcentagem de conversão em produtos não detectáveis (PND) pelo CG, sendo ela a diferença entre 100 e % de PD.

$$\%PND = 100 - \%PD \quad \text{Equação 6}$$

O cálculo de seletividade de cada produto individual foi realizado através da equação abaixo:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{px}}{\sum A_{produtos}} \right) \times \%PD \quad \text{Equação 7}$$

Em que A_{px} = Área do produto "x" e;

$\sum A_{produtos}$ = Soma das áreas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma.

3.5 Esterificação do β -citronelol com HOAc

As reações foram realizadas em um reator de vidro tritubulado de 50 mL, com septo de amostragem, aquecimento e agitação magnética. Devido à volatilidade do HOAc, todas as reações foram realizadas em sistema fechado.

Os parâmetros foram otimizados utilizando apenas o β -citronelol. A quantidade de catalisador expressa em mol% é relativa à quantidade inicial de β -citronelol presente na reação.

3.5.1 Efeito da temperatura

As quantidades dos reagentes utilizados, bem como a concentração do catalisador, foram definidas de acordo com estudos anteriores do Grupo de Catálise.

Em cada reação, foram adicionados ao reator (contendo 12,60 mL de acetonitrila) 7,83 mmol de β -citronelol, 15,67 mmol de ácido acético (HOAc) e 9,6 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador. A mistura ficou sob agitação por 5 horas, sendo retirada uma alíquota a cada hora. Foram realizadas reações a 25 e a 60 °C, sendo que esta última foi realizada sob refluxo. Para verificar a possibilidade do próprio HOAc catalisar a reação, foram realizadas reações-branco na ausência do catalisador, seguindo o mesmo procedimento.

3.5.2 Efeito da razão molar dos reagentes

Desse parâmetro em diante, as reações foram realizadas sem adição de solvente, pois, além de ser economicamente mais viável, também é favorável ambientalmente.

As reações foram estudadas usando razões molares de β -citronelol:HOAc iguais a 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10, utilizando-se 13,08 mmol de β -citronelol. Em geral, os reagentes foram adicionados ao reator, juntamente com 10 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador, a 25 °C por 3 h, retirando-se uma alíquota a cada 30 minutos. Para cada razão estequiométrica entre os reagentes, foram realizados os brancos na ausência do catalisador, com alíquotas retiradas de hora em hora.

3.5.3 Efeito da concentração de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A razão molar foi mantida em 1:6 (β -citronelol:HOAc), sendo 13,08 mmol de β -citronelol e as reações realizadas a 25 °C. As concentrações de catalisador utilizadas nas reações foram 10, 5, 2,5 e 0,1 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Após adicionar os reagentes ao reator, introduziu-se o catalisador e monitorou-se a reação por 3 h, retirando-se uma alíquota a cada 30 minutos para análise por CG.

3.5.4 Efeito da natureza do catalisador

Nesta etapa, avaliou-se a atividade catalítica de diferentes sais de estanho (II) e, para comparação, dos ácidos de Brønsted H_2SO_4 e PTSA. Os sais de estanho (II) utilizados como catalisadores foram: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnF_2 , SnBr_2 e $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. A razão molar foi mantida em 1:6 (β -citronelol:HOAc), sendo 13,08 mmol de β -citronelol. Todos os catalisadores foram usados com concentração igual a 10 mol% e todas as reações foram conduzidas a 25 °C por 3 h, monitoradas por CG como anteriormente.

3.5.5 Caracterização do produto

O produto da reação de esterificação do β -citronelol foi caracterizado empregando as técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e ressonância magnética

nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C) e identificado como acetato de β -citronila.

3.6 Recuperação e reutilização do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Estudou-se a possibilidade de recuperação e reciclo do catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A razão molar de β -citronelol:HOAc foi de 1:6, utilizando 13,08 mmol de β -citronelol e 10 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador, a 25 °C por 3 h, retirando-se uma alíquota ao final da reação. Terminada a reação, o HOAc foi removido por evaporação sob aquecimento e vácuo em rota-vapor. A mistura restante foi então colocada em um tubo de ensaio apropriado e com a massa previamente medida, sendo centrifugada a 3000 rpm por 20 minutos, a fim de se precipitar o catalisador. O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e o precipitado foi lavado três vezes com hexano. O precipitado teve sua massa medida em uma balança analítica e, com isso, foi possível calcular a porcentagem de recuperação, de acordo com a massa inicial de catalisador na reação. O catalisador recuperado seria utilizado em uma nova reação, repetindo todo o procedimento por três vezes, a fim de avaliar a sua atividade catalítica. Isto não foi possível devido ao que será discutido no item 4.2.

3.7 Efeito da temperatura na ausência de solvente nas reações de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O efeito da temperatura na ausência de solvente nas reações de esterificação do β -citronelol foi avaliado a 25 e a 60 °C. A razão molar de β -citronelol:HOAc foi de 1:6, utilizando 13,08 mmol de β -citronelol. Os reagentes foram adicionados ao reator, e após adição de 5 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as reações foram monitoradas por 2 horas, retirando-se alíquotas em intervalos de 15 minutos durante a primeira hora e em intervalos de 30 minutos durante a segunda hora.

3.8 Esterificação de outros álcoois terpênicos

O efeito da natureza do álcool terpênico foi avaliado utilizando-se como substratos o geraniol, o nerol e o linalol, a fim de comparar os resultados com aqueles obtidos nas reações com o β -citronelol. Foram utilizadas condições similares: razão

molar álcool terpênico:HOAc igual a 1:6, (13,96 mmol de geraniol, 13,79 mmol de nerol e 13,97 mmol de linalol), 10 mol% de SnCl₂·2H₂O, e 25 °C por 2 horas de reação. Foram retiradas 4 alíquotas na primeira hora, com intervalos de 15 minutos, e 2 alíquotas na segunda hora, com intervalo de 30 minutos.

Para estes álcoois terpênicos, as reações não foram seletivas como para o β-citronelol e não foi feito o isolamento dos produtos formados. Porém, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas, a fim de propor as estruturas dos compostos formados de acordo com os dados existentes nas bibliotecas do Equipamento de CG-EM (Wiley e NIST foram as consultadas).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Esterificação do β -citronelol

O β -citronelol foi o substrato-modelo selecionado para avaliar a atividade do catalisador cloreto de estanho(II) nas reações de esterificação com HOAc. Em todos os testes catalíticos realizados sob diferentes condições, o acetato de β -citronila foi o produto majoritariamente formado. Na Figura 8 tem-se a reação de esterificação do β -citronelol.

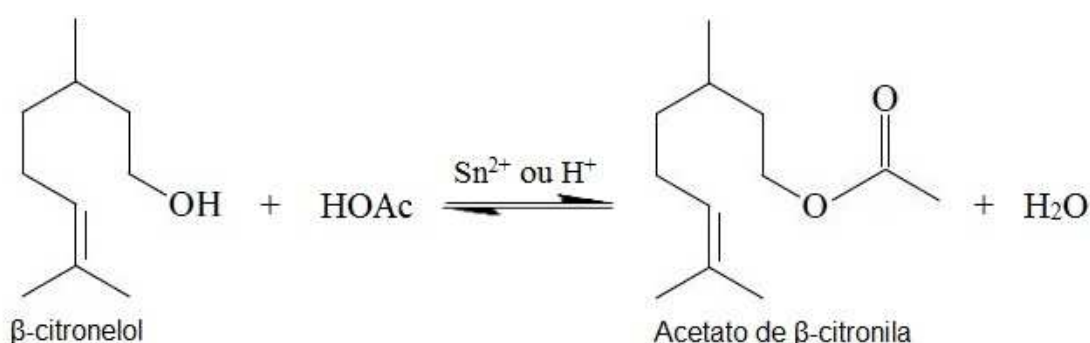


Figura 8. Reação de esterificação catalítica do β -citronelol com HOAc

Os parâmetros da reação de esterificação do β -citronelol foram otimizados e analisados de acordo com os valores de conversão total e seletividade para o acetato de β -citronila, cuja caracterização está descrita no item 4.1.5.

4.1.1 Efeito da temperatura

Inicialmente, investigou-se o efeito da temperatura na conversão da reação, visando-se realizar o processo sob condições de menor consumo de energia. Então, uma comparação foi realizada entre as reações com uma razão molar de 1:2 (β -citronelol:HOAc) a 25 e a 60 °C, cada uma com e sem catalisador, na presença de acetonitrila como solvente.

A Figura 9 mostra a porcentagem de conversão total (ou seja, a soma dos produtos detectáveis (PD) e não detectáveis (PND), calculados como descrito na seção 3.4.2), em relação ao tempo de reação. Na Tabela 1 estão mostrados os dados de seletividade e a conversão das reações.

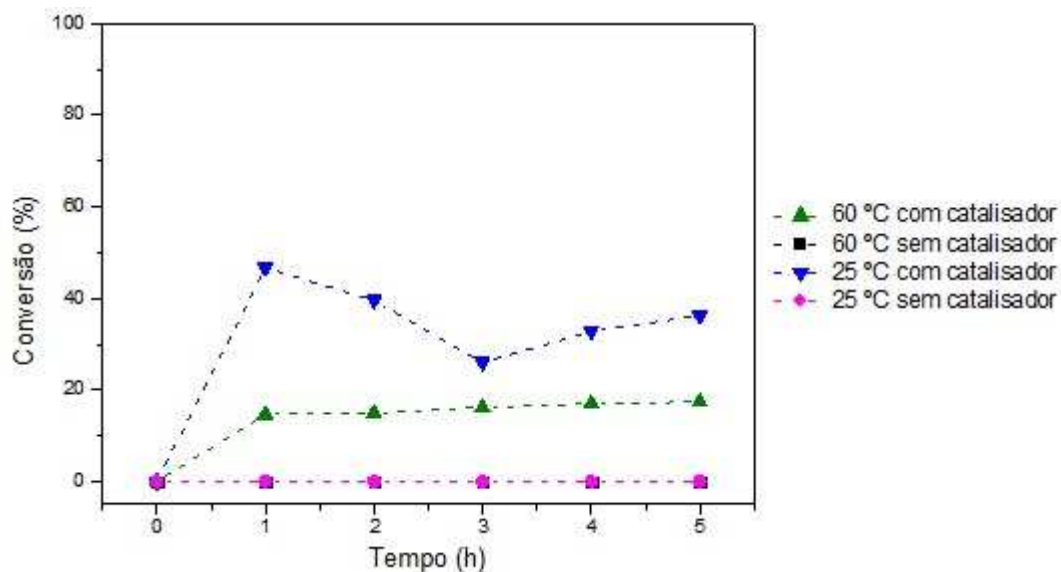


Figura 9. Efeito da temperatura na esterificação do β -citronelol em acetonitrila. Condições de reação: β -citronelol (7,83 mmol), HOAc (15,67 mmol), acetonitrila (12,60 mL), 5 h.

Na ausência de catalisador, independentemente da temperatura da reação, a conversão do β -citronelol foi nula. Por outro lado, em presença de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a temperatura mostrou-se um fator chave nessas reações. Quando realizadas sob temperaturas mais baixas (25 °C), a esterificação do β -citronelol foi nitidamente favorecida, com sua conversão em acetato de β -citronila chegando a 36%. (Reação 3, Tabela 1). Este resultado, embora não descrito na literatura, evidencia o caráter exotérmico da reação.

Tabela 1. Efeito da temperatura na esterificação do β -citronelol em acetonitrila.

Nº da Reação	T (°C)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol%)	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)		
				(1)	Outros	PND
1	25	0	0	0	0	0
2	60	0	0	0	0	0
3	25	9,6	36	85	2	13
4	60	9,6	17	40	2	58

Condições de reação: β -citronelol (7,83 mmol), HOAc (15,67 mmol), Acetonitrila (12,60 mL), 5 h.

(1) = acetato de β -citronila.

Para a reação com catalisador na temperatura de 60 °C (Reação 4, Tabela 1), uma menor conversão foi atingida. Além disso, a formação de oligômeros (PND), calculados como mostrado na seção 3.4.2., fez com que o balanço de massa de 100 % não fosse atingido. Consequente, obteve-se uma menor seletividade para o acetato de β -citronila (40 %, Reação 4, Tabela 1). Já na reação realizada à temperatura ambiente, foram obtidos praticamente o dobro de conversão e de seletividade (Reação 3, Tabela 1) e a formação de oligômeros foi consideravelmente menor. Diante das maiores conversão e seletividade obtidas nas reações a 25 °C e do melhor balanço de massa, esta temperatura foi selecionada para as demais etapas do estudo dos parâmetros de reação.

4.1.2 Efeito da razão molar dos reagentes

Como dito anteriormente, a partir do estudo deste parâmetro, as reações foram realizadas sem adição de solvente, pois, além de serem economicamente mais viáveis, também são mais favoráveis ambientalmente e industrialmente mais atrativas.

As reações foram estudadas usando as razões molares de β -citronelol:HOAc iguais a 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10, todas com e sem catalisador, a 25 °C. As Figuras 10 e 11 mostram a porcentagem de conversão total em relação ao tempo de reação na ausência e na presença catalisador, respectivamente.

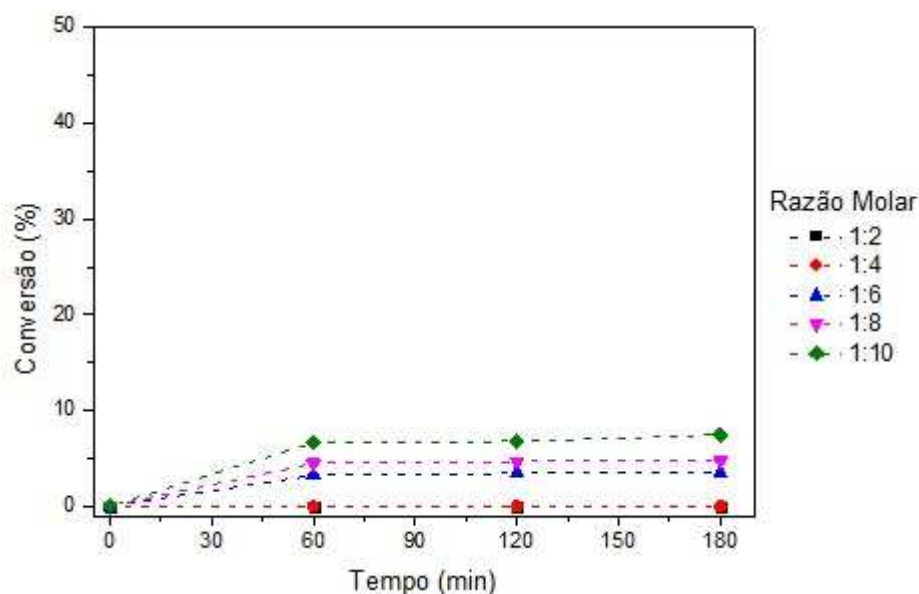


Figura 10. Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação do β -citronelol na ausência do catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (variando proporcionalmente em relação à quantidade de β -citronelol), 25 °C, 3 h.

Na ausência de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pode-se observar que, embora a reação de esterificação do β -citronelol seja um processo reversível, uma baixa conversão (menor que de 8 %, Figura 10) foi obtida, independente do excesso de ácido acético utilizado. Além disso, pode-se perceber que as reações atingiram suas respectivas conversões máximas após um tempo de 60 minutos, independentemente do excesso de HOAc utilizado nos experimentos.

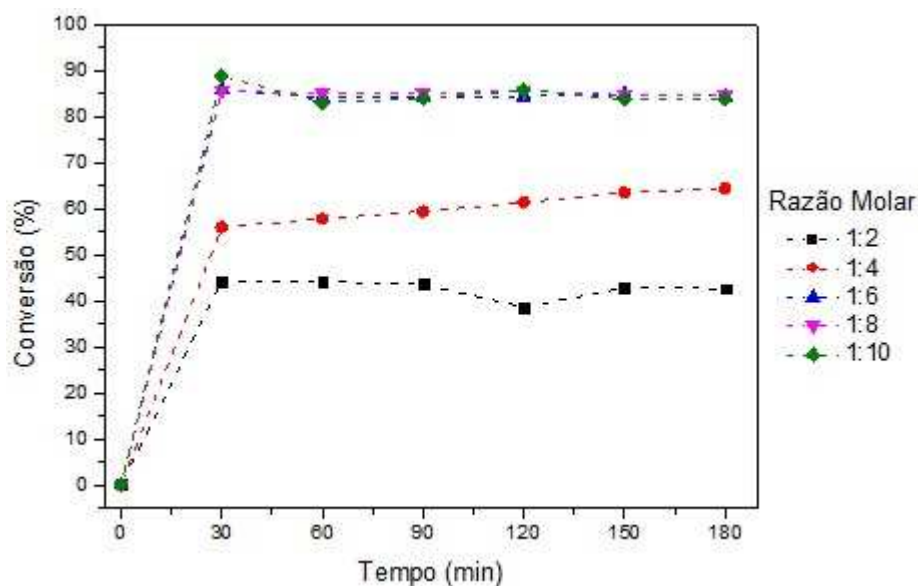


Figura 11. Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação do β -citronelol catalisada por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (variando proporcionalmente em relação à quantidade de β -citronelol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 3 h.

Na presença de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a reação tornou-se catalítica. De fato, diferentemente do que foi observado na ausência de cloreto de estanho(II) (Figura 10), é notável que um aumento na proporção β -citronelol:HOAc resultou em um aumento na conversão das reações quando o catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estava presente. Observa-se que até a razão molar igual a 1:6 entre β -citronelol:HOAc, um aumento na quantidade de HOAc provocou um aumento na conversão final (Figura 11).

Na Tabela 2, além das conversões, são mostradas as seletividades das reações.

Tabela 2. Efeito da razão molar entre os reagentes na esterificação do β -citronelol.

Nº da Reação	β - citronelol: HOAc	SnCl ₂ ·2H ₂ O (mol%)	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)		
				(1)	Outros	PND
1	1:2	10	43	99	1	0
2	1:4	10	64	95	2	3
3	1:6	10	85	99	1	0
4	1:8	10	85	99	1	0
5	1:10	10	84	99	1	0
6	1:2	0	0	0	0	0
7	1:4	0	0	0	0	0
8	1:6	0	3	99	1	0
9	1:8	0	5	99	1	0
10	1:10	0	7	99	1	0

Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (variando proporcionalmente em relação à quantidade de β -citronelol), SnCl₂·2H₂O (0 ou 10 mol%), 25 °C, 3 h.

(1) = acetato de β -citronila.

É possível notar uma diferença significativa das conversões das reações com catalisador (Reações 1 a 5) em relação aos brancos (Reações 6 a 10), mostradas na Tabela 2. Nota-se que, nas reações com SnCl₂·2H₂O, as conversões atingidas vão de 43% para 85%, enquanto nos brancos este valor não atinge 10%. Em razões molares menores, a porcentagem de conversão para os brancos foi nula (Reações 6 e 7).

O balanço de massa nessas reações realizadas à temperatura ambiente foi altamente satisfatório; os cálculos realizados como descrito na seção 3.4.2 mostraram que produtos não detectados não foram formados.

Além disso, observa-se também que a seletividade para o acetato de β -citronila na presença ou na ausência de catalisador foi próxima de 100%. Todavia, na ausência

de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ somente pobres valores de conversão (máximo de 7 % com a maior razão molar de β -citronelol:HOAc: igual a 1:10) foram atingidos.

Nas reações catalisadas por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, observou-se ainda que, a partir da proporção de 1:6 (β -citronelol:HOAc) tanto a conversão quanto a seletividade foram praticamente máximas. Sendo assim, manteve-se esta proporção nos estudos seguintes, sem a necessidade da realização de outros brancos.

4.1.3 Efeito da concentração de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

As concentrações de catalisador estudadas foram 10, 5, 2,5 e 0,1 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em relação ao β -citronelol. As reações foram realizadas na razão molar de 1:6 (β -citronelol:HOAc) a 25 °C por 3 horas.

A Figura 12 mostra a porcentagem de conversão total em relação ao tempo de reação. A Tabela 3 mostra também a seletividade das reações.

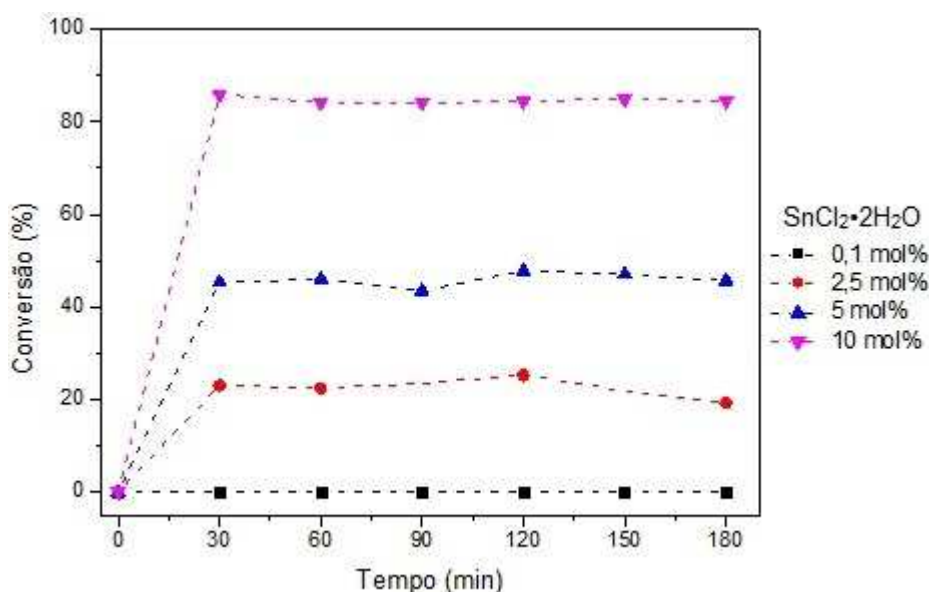


Figura 12. Efeito da concentração do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na esterificação do β -citronelol. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (78,45 mmol), 25 °C, 3 h.

O aumento da concentração do catalisador não deve afetar a constante de equilíbrio de uma reação. Portanto, se as reações forem conduzidas até um ponto em que este equilíbrio fosse atingido, os valores de conversão obtidos deveriam ser, no mínimo, próximos. Porém, pode-se perceber que este fato não ocorreu aqui; um aumento na concentração do cloreto de estanho aumentou a conversão das reações

dentro do período de tempo estudado (Figura 12). Isto sugere que o equilíbrio não foi atingido nestas reações.

A velocidade inicial das reações foi bastante afetada pelo aumento da concentração de catalisador; os primeiros valores de conversão medidos foram marcadamente diferentes para cada concentração de cloreto de estanho. Por outro lado, independentemente da concentração do catalisador utilizada, as reações atingiram uma conversão máxima, dentro de um curto período de tempo (30-60 minutos).

Tabela 3. Efeito da concentração de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na esterificação do β -citronelol.

Nº da Reação	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol%)	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)		
			(1)	Outros	PND
1	10	85	99	1	0
2	5	47	96	1	3
3	2,5	20	99	1	0
4	0,1	0	0	0	0

Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (78,45 mmol), 25 °C, 3 h.

(1) = acetato de β -citronila.

Ao diminuir-se a concentração do catalisador e, conseqüentemente, sua proporção em relação ao β -citronelol, pode-se observar que a seletividade para o acetato de β -citronila continuou elevada. Todavia, a conversão total foi drasticamente reduzida. Logo, para as análises dos efeitos dos parâmetros de reação nos tópicos seguintes, foi mantida a proporção de 10 mol% de catalisador.

4.1.4 Efeito da natureza do catalisador

Nesta etapa, avaliou-se o efeito da natureza do catalisador, visando-se verificar se os diferentes ligantes aniônicos poderiam ou não afetar a acidez de Lewis do Sn(II) e, conseqüentemente, afetar sua atividade catalítica. Além disso, para efeito de comparação, foram também avaliados dois catalisadores ácidos de Brønsted (i.e.

H₂SO₄ e PTSA), sob as mesmas condições de reação.

Os sais de estanho (II) utilizados como catalisadores foram: SnCl₂·2H₂O, SnF₂, SnBr₂ e Sn(CH₃COO)₂. As reações foram realizadas na razão molar de 1:6 (β-citronelol:HOAc) a 25 °C, com 10 mol% de catalisador durante 3 horas.

A Figura 13 mostra a porcentagem de conversão total em relação ao tempo de reação. A Tabela 4 mostra também a seletividade das reações.

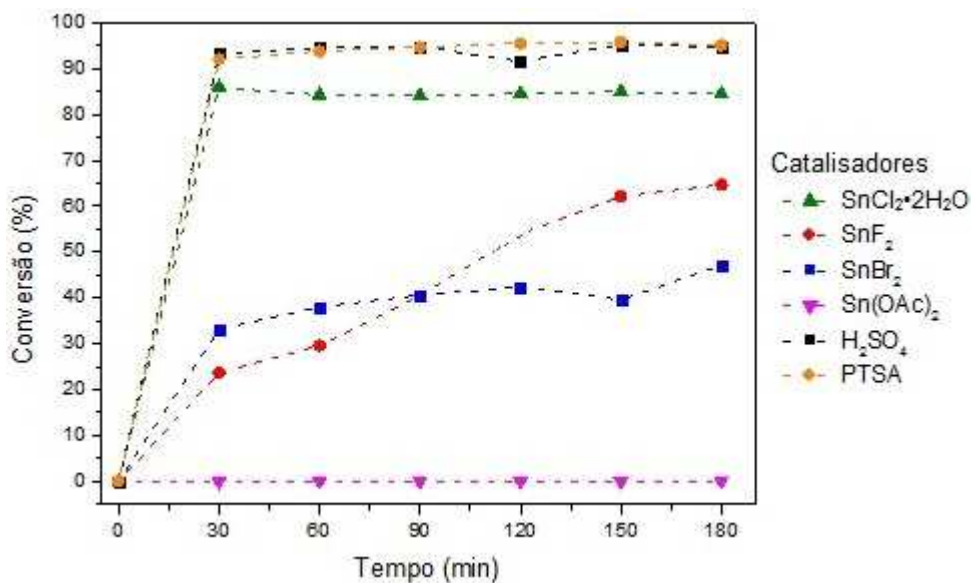


Figura 13. Efeito da natureza do catalisador na esterificação do β-citronelol. Condições de reação: β-citronelol (13,08 mmol), HOAc (78,45 mmol), catalisador (10 mol%), 25 °C, 3 h.

Tabela 4. Efeito da natureza do catalisador na esterificação do β -citronelol.

Nº da Reação	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)		
			(1)	Outros	PND
1	H ₂ SO ₄	95	99	1	0
2	PTSA	95	99	1	0
3	SnCl ₂ ·2H ₂ O	85	99	1	0
4	SnF ₂	65	99	1	0
5	SnBr ₂	47	99	1	0
6	Sn(CH ₃ COO) ₂	0	0	0	0

Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (78,45 mmol), catalisador (10 mol%), 25 °C, 3 h.

(1) = acetato de β -citronila

Como já mencionado, há diferentes mecanismos envolvidos nessas reações devido às diferenças entre os catalisadores ácidos de Lewis ou Brønsted. Porém, para uma melhor comparação da performance destes catalisadores, torna-se necessário ressaltar outros importantes aspectos observados durante a realização dos testes catalíticos. Para facilitar, vamos enumera-los a seguir:

- 1) O brometo e o acetato de estanho(II) atuaram como catalisadores heterogêneos, pois apresentaram uma baixa solubilidade. Então, as alíquotas foram submetidas a centrifugação por 15 minutos. O sobrenadante foi levado para análise no CG;
- 2) Para o fluoreto de estanho(II), notou-se que, apesar de atuar como catalisador homogêneo, quanto maior o tempo, mais turva a reação ficava. Apenas as duas primeiras alíquotas estavam translúcidas. As outras quatro alíquotas estavam turvas e foram centrifugadas, mas só as duas últimas apresentaram precipitado e tiveram seus sobrenadantes analisados via CG. Logo, as alíquotas intermediárias (90 e 120 minutos) não puderam ser analisadas, pois permaneceram turvas mesmo após a centrifugação.
- 3) Finalmente, como já destacado, o mecanismo de ação dos catalisadores

não é o mesmo para todos, uma vez que o ácido sulfúrico e o ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA) são ácidos de Brønsted e os sais de estanho (II) são ácidos de Lewis. A Figura 14 mostra um possível mecanismo de ação do Sn(II).

Como descrito na Introdução (Figura 2), em uma reação envolvendo ácido acético e um álcool, o papel do catalisador ácido de Brønsted ionizado é protonar o carbono carbonílico do ácido acético, favorecendo o ataque pelo grupo hidroxila do álcool. Entretanto, para os sais de estanho (II), o mecanismo de ação ocorre com o Sn²⁺ se coordenando ao oxigênio da carbonila do ácido acético, polarizando a ligação dupla do carbono carbonílico e facilitando o ataque pela hidroxila do álcool terpênico.

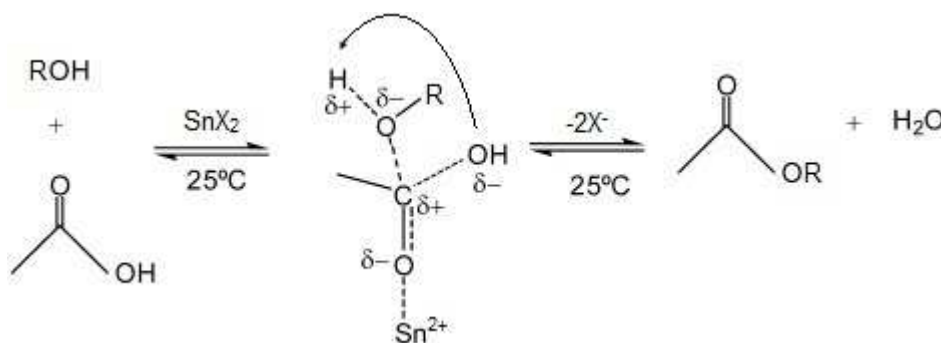


Figura 14. Mecanismo proposto para catalisadores de estanho (II) na esterificação de álcoois terpênicos, baseado na literatura (MENEZES *et al.*, 2013). X⁻ = F⁻, Cl⁻, Br⁻ ou ⁻OAc.

Então, pode-se esperar que os catalisadores ácidos de Brønsted solúveis pudessem ser mais eficientes na ativação da carbonila se comparados aos catalisadores ácidos de Lewis. Supondo não haver o efeito nivelador do solvente, pode-se esperar que a ordem de acidez e, conseqüentemente, a atividade dos ácidos de Brønsted deve seguir a tendência: H₂SO₄ > PTSA.

De fato, os ácidos de Brønsted se mostraram mais eficientes que os ácidos de Lewis, pois foram os que apresentaram maior conversão (Reações 1 e 2, Tabela 4). Porém, o SnCl₂·2H₂O também se mostrou eficiente (Reação 3, Tabela 4), pois, apesar de alcançar uma conversão um pouco menor que aquelas do H₂SO₄ e do PTSA, ela pode ser ainda considerada satisfatória, principalmente se forem levadas em conta as vantagens dos ácidos de Lewis sobre os ácidos de Brønsted, já descritas na introdução deste trabalho.

É importante considerar alguns aspectos para avaliar a atividade dos

catalisadores de estanho nestas reações de esterificação. Em geral, efeitos estéricos e eletrônicos de ligantes coordenados ao metal são cruciais para tornar o catalisador menos ou mais ativo. Aspectos tais como a labilidade (facilidade do ligante em se descoordenar do metal) do ligante aniônico e sua estabilidade em solução (quando ocorre dissociação), a hapticidade (número de sítios de coordenação do ligante ao metal) e a solubilidade dos sais no meio reacional parecem ter também afetado a eficiência dos catalisadores de Sn(II). Para melhor entendimento, vamos enumerar e exemplificar com resultados da literatura.

-Labilidade e estabilidade do ânion:

Deve-se destacar que, em estudos anteriores envolvendo a esterificação de ácidos graxos, observou-se que nas reações em presença de catalisadores de estanho (II) contendo o ligante menos lábil (F^-) e com maior caráter retirador de elétrons (^-OAc) as menores conversões foram atingidas. Por outro lado, os catalisadores contendo ligantes mais volumosos (Cl^- e Br^-), e conseqüentemente ligantes aniônicos mais lábeis e estáveis, as maiores conversões foram obtidas. Estes resultados sugerem o envolvimento de um mecanismo em que os ânions são completamente liberados em reação (FERREIRA *et al.*, 2013). Então, no trabalho citado, observou-se que a atividade seguiu a tendência $Br^- > Cl^- > F^- > ^-OAc$.

No entanto, muitos trabalhos sugerem que na maioria das reações de esterificação catalisadas por Sn(II), com ânions tanto orgânicos quanto inorgânicos, estes ligantes permanecem coordenados ao estanho durante toda a reação (WARDELL, 1994; LOTERO *et al.*, 2006). Assim, levando-se em conta o caráter retirador de elétrons dos ligantes aniônicos, pode-se prever que a atividade dos haletos deve seguir a seqüência: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

-Hapticidade:

Comparando-se os sais de estanho estudados no presente trabalho, o acetato é o único ligante bidentado (bi-hapto), enquanto os haletos são todos monodentados (mono-hapto); ou seja, a coordenação do estanho ao acetato é mais forte, fazendo com que o Sn^{2+} esteja menos disponível para ativar o ácido acético. Isto pode ser observado em trabalhos anteriormente citados (FERREIRA *et al.*, 2013; MENEZES *et*

al., 2013), em que o acetato de estanho(II) foi o catalisador menos ativo.

-Solubilidade:

A literatura também mostra que a solubilidade do catalisador pode ou não afetar sua atividade. Por exemplo, CASAS *et al.* descreveram que a atividade catalítica de compostos organoestânicos em reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais ácidos foi notavelmente afetada pela solubilidade destes no meio reacional, sendo que os catalisadores mais solúveis foram sempre os mais ativos.

Por outro lado, em reações de cetalização do glicerol, também catalisadas por sais de estanho, foi notado que a baixa solubilidade do SnF₂ não prejudicou nem a conversão e nem a seletividade das reações (MENEZES *et al.*, 2013).

No presente trabalho, pôde-se observar que atividade dos catalisadores de estanho seguiu a sequência: Cl⁻ > F⁻ > Br⁻ > ⁻OAc. Porém, deve-se recordar que ambos brometo e acetato de estanho(II) foram somente parcialmente solúveis no meio de reação de esterificação dos álcoois terpênicos. Então, a despeito dos diferentes resultados descritos na literatura, concluiu-se que para as reações estudadas neste trabalho a solubilidade é um fator determinante da atividade catalítica, pois os catalisadores solúveis foram mais ativos (Cl⁻ e F⁻), enquanto os insolúveis atingiram conversões menores (Br⁻ e ⁻OAc).

Dentre os sais de estanho solúveis, o cloreto de estanho(II) foi quem demonstrou ser mais ativo, o que pode ser atribuído tanto à sua completa solubilidade durante a reação, quanto à maior labilidade do ânion cloreto, pois, quanto mais lábil é o ligante, mais favorecida é a coordenação do HOAc ao Sn²⁺ (uma etapa chave na sua ativação). Já dentre os sais de estanho insolúveis, o acetato é um ligante bidentado, enquanto o brometo é monodentado. Logo, percebe-se que a hapticidade também influencia na atividade catalítica dos sais de estanho aqui estudados, pois a conversão na reação com o Sn(OAc)₂ foi praticamente nula, enquanto o SnBr₂ atingiu 47%.

4.1.5 Caracterização dos produtos

A reação de esterificação do β-citronelol foi seletiva para todos os

catalisadores, formando apenas um produto detectável no CG: o acetato de β -citronila. Após a separação via coluna de sílica, este produto foi caracterizado empregando as técnicas de espectroscopia no infravermelho (IV-TF), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C). Os espectros no IV-TF foram realizados tanto para o β -citronelol (Figura 15) quanto para o produto isolado (Figura 16). De forma comparativa, foi possível notar bandas características para cada composto. A Tabela 5 mostra algumas das atribuições de ambos os espectros.

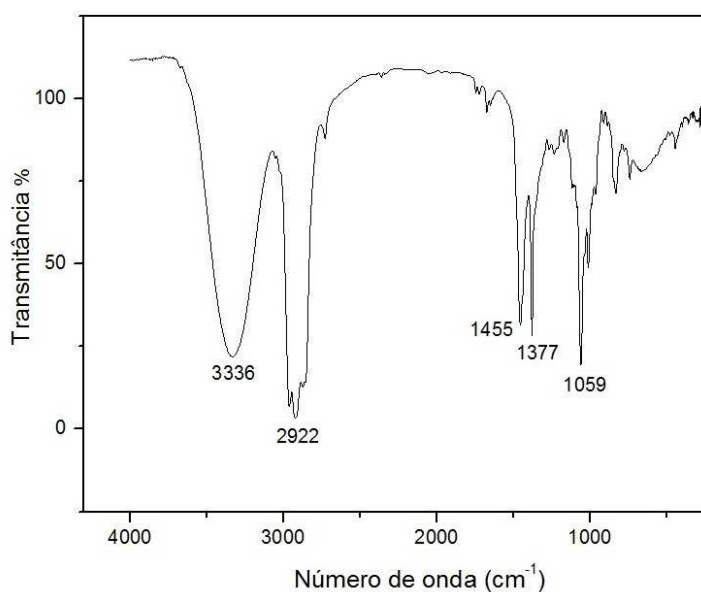


Figura 15. Espectro de IV-TF do β -citronelol.

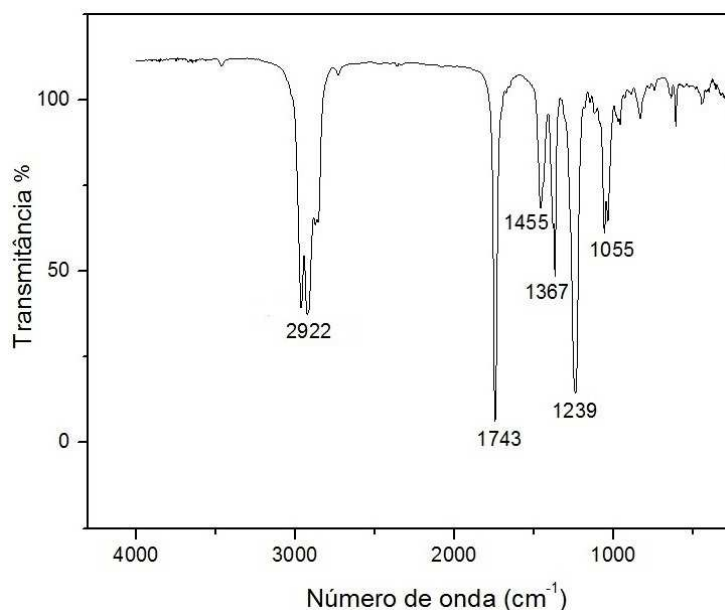


Figura 16. Espectro de IV-TF do acetato de β -citronila.

Tabela 5. Atribuições das bandas dos espectros obtidos no IV-TF para o β -citronelol e para o acetato de β -citronila.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	
	β -Citronelol (Figura 15)	Acetato de β -citronila (Figura 16)
ν O-H	3336	-
ν C_{sp^3} -H	2922	2922
ν C=O	-	1743
δ CH_2	1455	1455
δ CH_3	1377	1367
ν O=C-O	-	1239
ν C-O	1059	1055

δ : deformação angular no plano

ν : estiramento

No espectro de IV-TF do β -citronelol (Figura 15), nota-se uma banda larga por volta de 3336 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Esta banda não se encontra presente no espectro de IV-TF do seu acetato (Figura 16). Porém, é possível observar o surgimento de duas novas bandas na Figura 16: uma em torno de 1743 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C=O e outra por volta de 1239 cm^{-1} referente ao estiramento C-O do carbono carbonílico. As demais atribuições permaneceram similares em ambos os espectros.

O espectro de massas mostrado na Figura 17 refere-se ao acetato de β -citronila, formado na reação de esterificação do β -citronelol, que foi separado como descrito no item 3.3.2. Já a Figura 18, refere-se ao espectro obtido através dos dados existentes nas bibliotecas do Equipamento de CG-EM (Wiley e NIST foram as consultadas).

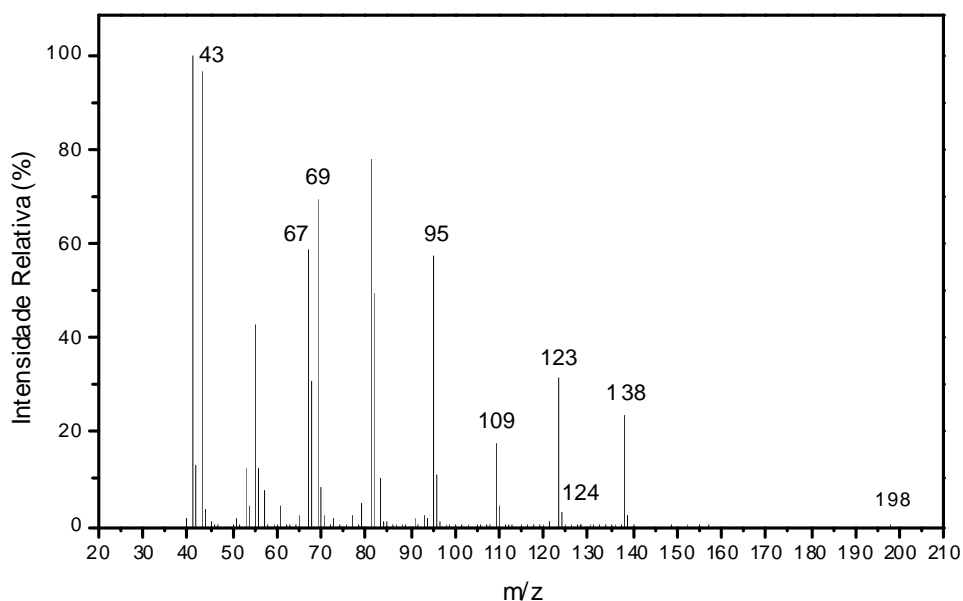


Figura 17. Espectro de massas do acetato de β -citronila formado na reação.

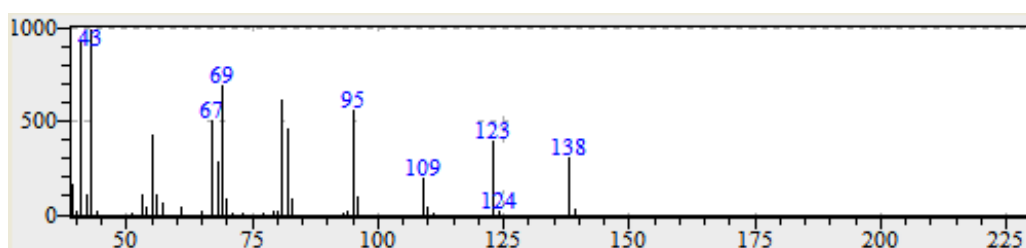


Figura 18. Espectro de massas do acetato de β -citronila obtido pela biblioteca do aparelho.

Comparando-se ambos os espectros de massas, obteve-se 98% de similaridade. É possível observar que a única diferença entre os espectros é o pico do íon molecular (198), presente no espectro do produto isolado (Figura 17) e ausente no da Figura 18.

A análise de RMN de ^1H e ^{13}C confirmou a estrutura do acetato de β -citronila, mostrada na Figura 19. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C encontram-se em anexo, Figuras 27 e 28, respectivamente.

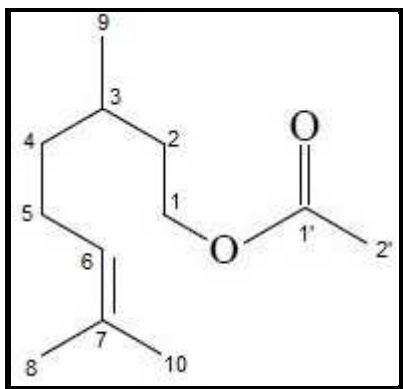


Figura 19: Estrutura do acetato de β -citronila.

Foi observado no RMN de ^{13}C um importante sinal em 63 ppm, o qual se refere ao carbono 1 ligado ao oxigênio. O sinal do carbono da carbonila do éster (1'), que aparece em 171 ppm, foi fundamental para proposta da estrutura. Outros importantes sinais são os do carbono 6 em 124 ppm e do carbono 7 em 131 ppm, referentes aos carbonos insaturados. Também foram observados sinais em 17 e 19 ppm, referentes aos carbonos 10 e 8, respectivamente; em 21 ppm referente ao carbono 9; em 26 e 27 ppm referentes aos carbonos 5 e 2', respectivamente; em 29 ppm referente ao carbono 3; e em 36 e 39 ppm referentes aos carbonos 2 e 4, respectivamente.

No espectro de RMN de ^1H também observaram-se sinais de ressonância importantes para a proposta da estrutura. Notou-se simpletos em 2,04 ppm, em 1,68 ppm e em 1,60 ppm, todos integrados para três hidrogênios, que correspondem aos hidrogênios dos carbonos 2', 8 e 10 respectivamente. Um multiplete foi observado em 5,06 – 5,10 ppm, integrado para um hidrogênio, que corresponde ao hidrogênio do carbono 6 insaturado.

Com as observações feitas em todas as técnicas de caracterização aqui descritas, pode-se afirmar que o produto formado na esterificação do β -citronelol é mesmo o acetato de β -citronila.

4.2 Recuperação e reutilização do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Como o cloreto de estanho foi o que apresentou melhores resultados dentre os sais de estanho (II) avaliados neste trabalho, estudou-se a possibilidade de sua recuperação e reutilização.

Ao final do procedimento descrito no item 3.6 para a primeira reação desta

etapa, obteve-se uma recuperação de 37% do catalisador. A intenção era reutilizar este catalisador, repetindo o procedimento por mais duas vezes, a fim de se avaliar uma possível perda de atividade catalítica. O hexano foi o solvente utilizado na lavagem do sólido, porém, além de não solubilizar o catalisador, também não solubilizava o β -citronelol remanescente e nem o produto acetato. Logo, esta porcentagem de recuperação obtida pode ser ainda menor. Sendo assim, optou-se por não realizar o reciclo, pois a porcentagem de recuperação não foi significativa o suficiente.

Conseguiu-se identificar dois fatores que causaram esta porcentagem baixa de recuperação: (i) a perda de catalisador durante a transferência da mistura de reação do reator para o tubo de ensaio apropriado da centrífuga; (ii) parte do catalisador ainda permanecia solúvel na mistura. O primeiro fator pode ser resolvido facilmente, uma vez que o reator possa ser levado diretamente na centrífuga, sem precisar transferir a mistura. O grande desafio aqui é fazer com que o cloreto de estanho(II) precipite completamente, encontrando um solvente capaz de solubilizar tanto o β -citronelol restante como o seu acetato, mas que, ao mesmo tempo, mantenha o cloreto insolúvel. Assim, também se resolveria o problema do solvente de lavagem do catalisador.

Devido a essas dificuldades, pretende-se avaliar a atividade catalítica do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suportando-o em sílica via impregnação ou método sol-gel e calcinando-o sob diferentes temperaturas. Estas atividades serão alvos de um próximo trabalho do Grupo de Catálise.

4.3 Efeito da temperatura na ausência de solvente nas reações de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

As reações de esterificação do β -citronelol na ausência de solvente foram realizadas na razão molar de 1:6 (β -citronelol:HOAc) com 5 mol% de catalisador, a temperaturas de 25 e 60 °C. O objetivo neste estudo foi avaliar a possibilidade de se determinar a energia de ativação da reação na presença do catalisador. Por isso, a reação foi realizada sem solvente, a concentração de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi menor que a otimizada e os intervalos de retirada das alíquotas foram menores.

A Figura 20 mostra a porcentagem de conversão total em relação ao tempo de reação e a Tabela 6 mostra a seletividade das reações.

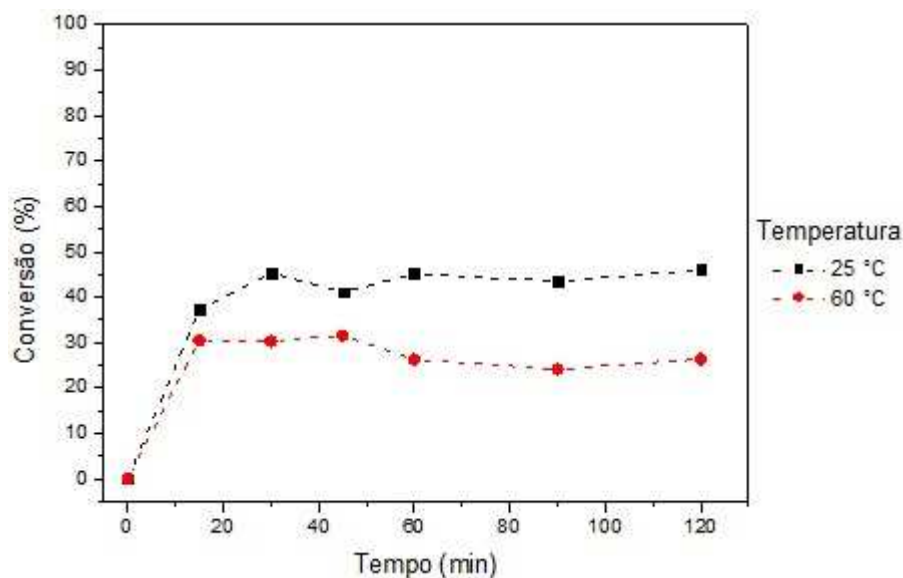


Figura 20. Estudo da velocidade de reação de esterificação do β -citronelol. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (78,45 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mol%), 2 h.

Tabela 6. Efeito da temperatura no estudo de velocidade de reação de esterificação do β -citronelol.

Nº da Reação	T (°C)	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)		
			(1)	Outros	PND
24	25	46	99	1	0
25	60	26	59	1	40

Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), HOAc (78,45 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mol%), 2 h.

(1) = acetato de β -citronila.

Caso a diminuição da concentração do catalisador para 5 mol% e a ausência de solvente fossem suficientes para fazer com que a conversão total a 60 °C fosse maior que a 25 °C, seriam realizadas reações em, pelo menos, três temperaturas intermediárias a estas. Porém, a Figura 20 revela que, para todas as alíquotas, os valores de conversão foram maiores a 25 que a 60 °C. Sendo assim, as reações nas temperaturas intermediárias não foram realizadas, pois não seria possível encontrar a constante de velocidade (k) para nenhuma destas temperaturas e nem a energia de ativação da reação na presença do catalisador.

Uma alternativa seria realizar experimentos com concentrações ainda menores

de catalisador, ou utilizar um excesso menor de HOAc em relação ao terpeno. Todavia, como o cloreto de estanho não pôde ser efetivamente reciclado, tais procedimentos serão realizados com outros catalisadores reutilizáveis em trabalhos futuros.

4.4 Efeito da natureza do substrato na esterificação de álcoois terpênicos

Os álcoois estudados foram o geraniol, o nerol e o linalol, a fim de comparar os resultados obtidos com o β -citronelol, considerando as mesmas condições reacionais.

As reações com todos os álcoois foram realizadas na razão molar de 1:6 (álcool terpênico:HOAc) a 25 °C, utilizando 10 mol% de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador.

4.4.1 Esterificação utilizando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalisador

Para estes álcoois terpênicos, as reações não foram tão seletivas como para o β -citronelol e não foi feito o isolamento dos produtos formados. Porém, foram realizadas análises usando a técnica de CG-EM a fim de propor as estruturas dos compostos formados de acordo com o arquivo contido na base de dados do equipamento. Na Figura 21 tem-se a porcentagem de conversão total em relação ao tempo de reação e a Tabela 7 mostra a seletividade das reações.

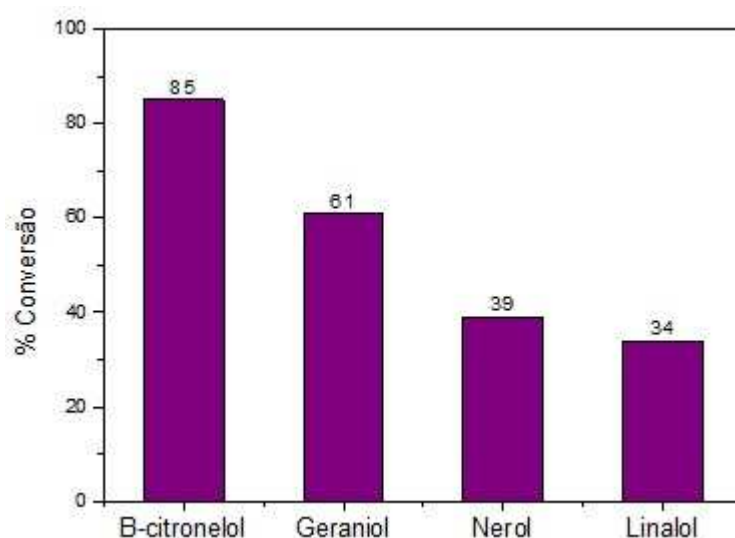


Figura 21. Efeito da natureza do substrato na esterificação de diferentes álcoois terpênicos. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), Geraniol (13,96 mmol), Nerol (13,79 mmol), Linalol (13,97 mmol), proporção álcool terpênico:HOAc (1:6), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 2 h.

Tabela 7. Reação de esterificação de diferentes álcoois terpênicos.

Nº da Reação	Álcool Terpênico	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)									
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
1	β -citronelol	85	99	-	-	-	-	-	-	-	1	0
2	Geraniol	61	-	21	54	-	5	-	-	-	10	10
3	Nerol	39	-	11	-	36	41	-	-	-	10	2
4	Linalol	34	-	6	32	7	29	8	2	-	15	1

Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), Geraniol (13,96 mmol), Nerol (13,79 mmol), Linalol (13,97 mmol), proporção álcool terpênico:HOAc (1:6), SnCl₂·2H₂O (10 mol%), 25 °C, 2 h.

(1) = acetato de β -citronila

(2) = acetato de α -terpenila

(3) = acetato de geranila

(4) = acetato de nerila

(5) = α -terpineol

(6) = geraniol

(7) = nerol

(8) = outros

(9) = PND (produtos não detectáveis no CG).

A Figura 21 mostra que o β -citronelol foi o álcool terpênico que apresentou maior conversão, além da excelente seletividade (Reação 1, Tabela 7). Isto porque o β -citronelol não sofre isomerização durante sua esterificação, o que não vale para os demais álcoois.

A Figura 22 ilustra seletividade das reações de esterificação dos álcoois terpênicos, com os dados da Tabela 7.

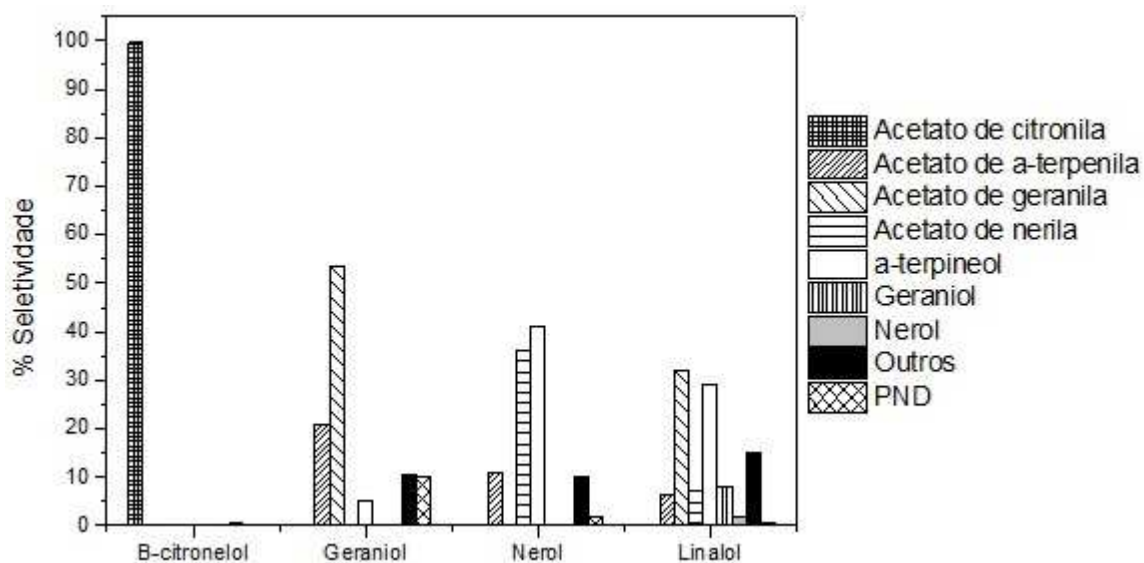


Figura 22. Seletividade das reações de esterificação de diferentes álcoois terpênicos. Condições de reação: β -citronelol (13,08 mmol), Geraniol (13,96 mmol), Nerol (13,79 mmol), Linalol (13,97 mmol), proporção álcool terpênico:HOAc (1:6), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 2h.

As Figuras 23, 24 e 25 representam as estruturas dos produtos formados em cada reação de esterificação, juntamente com suas respectivas seletividades.

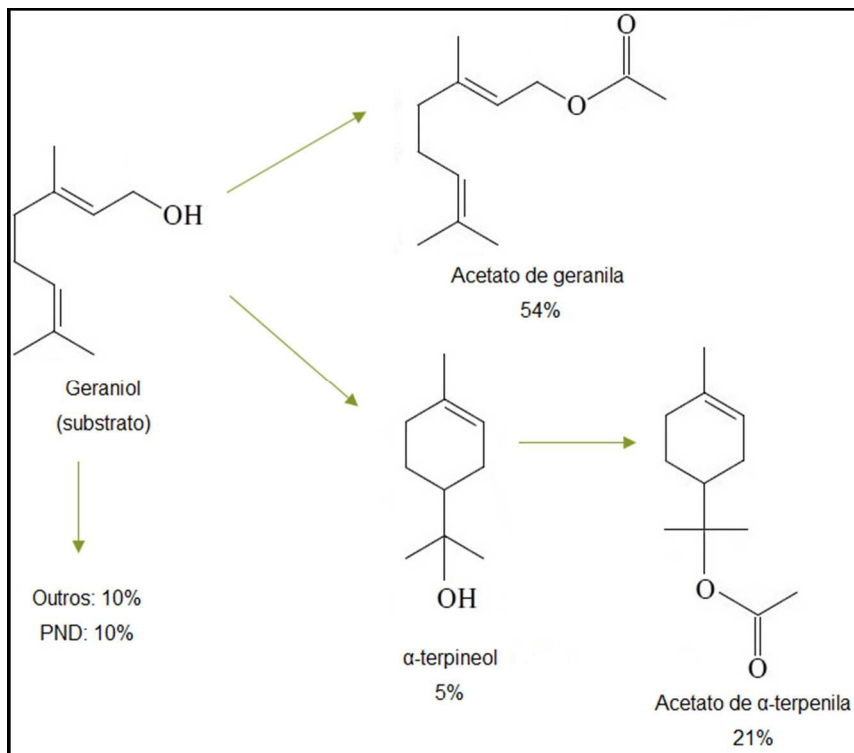


Figura 23: Estruturas e seletividade dos produtos formados na reação de esterificação do geraniol com ácido acético. Condições de reação: Geraniol (13,96 mmol), proporção álcool terpênico:HOAc (1:6), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 2 h.

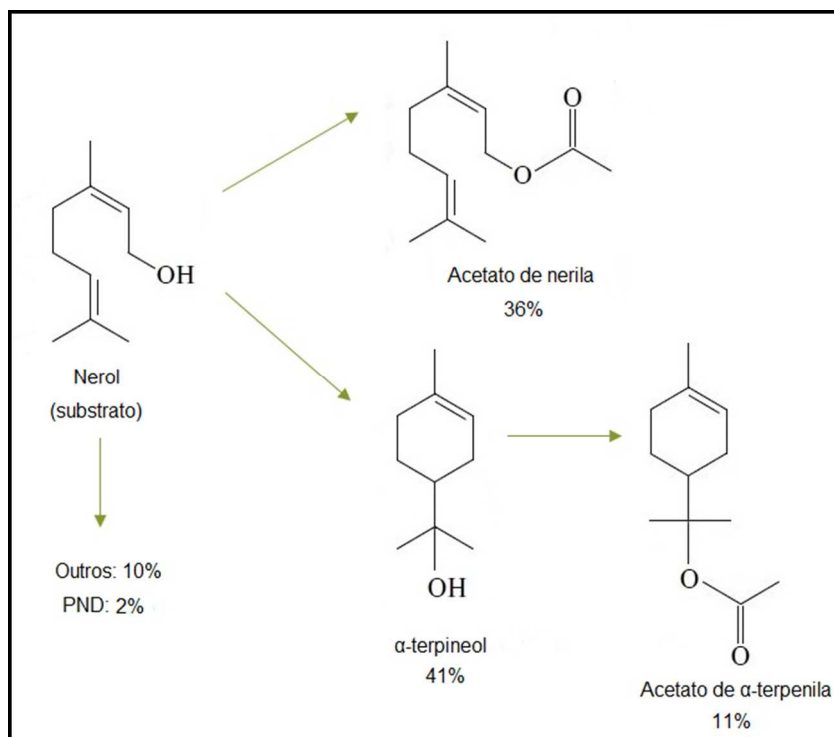


Figura 24: Estruturas e seletividade dos produtos formados na reação de esterificação do nerol com ácido acético. Condições de reação: Nerol (13,79 mmol), proporção álcool terpênico:HOAc (1:6), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 2 h.

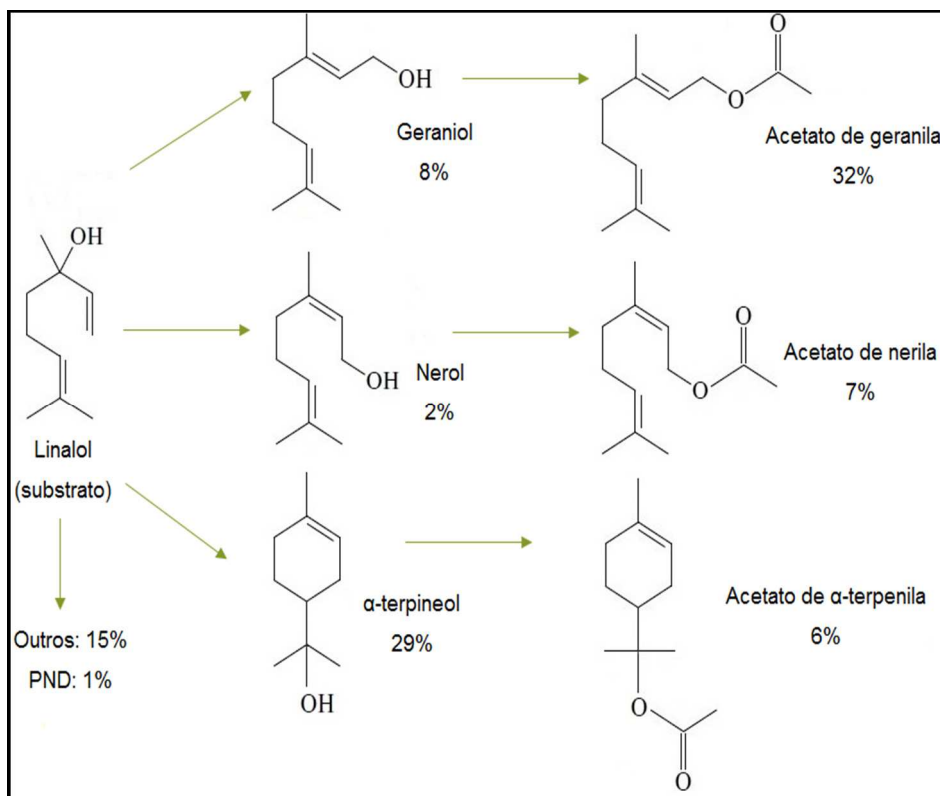


Figura 25: Estruturas e seletividade dos produtos formados na reação de esterificação do linalol com ácido acético. Condições de reação: Linalol (13,97 mmol), proporção álcool terpênico:HOAc (1:6), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 25 °C, 2 h.

Analisando-se apenas os álcoois que sofreram isomerização, o geraniol e o nerol foram isomerizados em α -terpineol e todos foram esterificados (Figuras 23 e 24, respectivamente). Já no caso do linalol, este foi isomerizado não só em α -terpineol como também em nerol e geraniol, sendo que só houve formação dos ésteres dos isômeros formados (Figura 25). Sendo assim, de acordo com a Tabela 7, pode-se afirmar que o geraniol foi o único que teve como produto principal o seu respectivo acetato (54%); entretanto, ele foi quem mais formou produtos não identificáveis no CG (PND).

É possível observar também que o linalol foi o álcool que apresentou a menor conversão e a pior seletividade, com muitos produtos formados. No entanto, o acetato de linalila não foi um produto relevante na esterificação do linalol (Reação 4).

Aspectos estéricos e eletrônicos podem ser utilizados para explicar alguns destes resultados. A não formação do acetato de linalila na esterificação do linalol pode ser atribuída ao fato de que este álcool é terciário, ou seja, tem uma hidroxila

que sofre um maior impedimento estérico.

Por outro lado, o geraniol e o nerol são álcoois homoalílicos e podem sofrer ciclização intramolecular através da interação da sua hidroxila com a dupla ligação na posição β , formando o α -terpineol. Embora tal processo pudesse também ter acontecido com o β -citronelol, provavelmente a velocidade da reação de esterificação deve ser maior que das etapas de ciclização, o que fez com que ele fosse esterificado sem se ciclizar.

Comparando-se estes resultados com alguns estudos realizados pelo Grupo de Catálise, em que heteropoliácidos foram usados como catalisadores destas reações, é possível observar alguns aspectos importantes. Por exemplo, foi realizado um estudo da esterificação do β -citronelol com ácido acético, catalisada pelo heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, que mostrou que este catalisador favorece a formação de produtos não detectáveis no CG (PND), com seletividade abaixo de 40% para o acetato de β -citronila (FREITAS, 2012).

Já para o linalol, alguns heteropoliácidos oferecem processos eficientemente limpos e seletivos, tanto homogêneos quanto heterogêneos, para sua esterificação. Vale ressaltar que, inclusive neste caso, houve formação de acetatos dos isômeros, tais como os acetatos do geraniol e do α -terpineol (MESQUITA *et al.* 2012).

4.4.2 Identificação dos produtos

A identificação dos produtos obtidos na esterificação do geraniol, do nerol e do linalol foi realizada através da técnica de CG-EM, a fim de propor as estruturas dos compostos formados de acordo com o arquivo contido na base de dados do equipamento, pois não foi realizado o isolamento dos mesmos.

Em anexos, as Figuras 29 a 35 mostram os espectros de massas dos produtos obtidos em todas as reações através dos dados existentes nas bibliotecas do Equipamento de CG-EM (Wiley e NIST foram as consultadas), bem como suas respectivas estruturas.

5. CONCLUSÃO

A esterificação do β -citronelol com ácido acético, catalisada por diferentes sais de estanho (II) foi estudada. Estas reações resultaram em um único produto: o acetato de β -citronila. Os maiores resultados de conversão foram obtidos nas reações em presença de catalisadores ácidos de Brønsted (H_2SO_4 e PTSA) e do ácido de Lewis cloreto de estanho(II). Estes resultados são promissores, pois os sais de estanho tem como vantagens a maior tolerância à água, serem facilmente manipuláveis e serem pouco corrosivos, o que pode tornar as reações de esterificação de álcoois terpênicos mais viáveis economicamente e de menor impacto ambiental.

Dentre os catalisadores de estanho avaliados, pode-se perceber que a seletividade foi praticamente a mesma para todos, porém, o $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ foi o mais ativo, chegando em conversões próximas às dos ácidos de Brønsted (acima de 85 %) com seletividades próximas de 99 %. Outros catalisadores de estanho mostraram-se potencialmente aplicáveis, como o $SnBr_2$, que apesar de ter alcançado uma conversão de apenas 47%, pode ser um estímulo para estudos que melhorem este resultado. Isto porque, por se tratar de um catalisador heterogêneo, espera-se que seu reciclo seja fácil e sua reutilização seja relevante. Além disso, ainda há a possibilidade de suportar o cloreto de estanho em sílica e usá-lo como um catalisador heterogêneo. Estudos nestes sentido estão sendo desenvolvidos no Grupo de Catálise.

Na esterificação do geraniol e do nerol, além de formarem seus acetatos como produtos, houve formação de isômeros e de seus respectivos acetatos. A conversão do geraniol foi acima de 60%, enquanto as do nerol e do linalol não ultrapassaram 40%. Além disso, na esterificação do linalol, não se observou a formação do acetato de linalila, mas muitos isômeros e seus respectivos acetatos, o que acarretou uma menor seletividade. Estas diferentes reatividades, incluindo a do β -citronelol, foram atribuídas ao diferente impedimento estérico dos grupos hidroxila dos álcoois e aos tipos de álcoois estudados (homoalílicos e não alílico).

Em geral, foi desenvolvido um processo de esterificação eficiente e seletivo para o β -citronelol, baseado no uso de um catalisador de baixa toxicidade e de menor impacto ambiental, se comparado com sistemas tradicionais de esterificação. Porém, para os demais álcoois é necessário realizar mais estudos, a fim de melhorar tanto a conversão quanto a seletividade.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 601-604, 2003.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.

AGARWAL, S.; GANGULI, J. N. Selective hydrogenation of monoterpenes on Rhodium (0) nanoparticles stabilized in Montmorillonite K-10 clay. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 44– 50, 2013.

BAUER, K., GARBE, D., SURBURG, H., **Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses**, Wiley: New York, 1997.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brønsted para produção de biodiesel**. 2008. 52f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUEZ, J. F.; PÉREZ, A. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 321-325, 2013.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v.16, p. 224-228, 1993.

CROWELL, P. L. Monoterpenes in breast cancer chemoprevention. **Breast Cancer Research and Treatment**, v. 46, p. 191-197, 1997.

DEGENHARDT, J.; KÖLLNER, T. G.; GERSHENZON, J. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. **Phytochemistry**, v. 70, p. 1621–1637, 2009.

DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 6379-6384, 2007.

DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos Últimos 25 Anos: Uma História de Sucesso. **Química Nova**, v. 25, sup. 1, p. 12-13, 2002.

FDIL, N.; ROMANE, A.; ALLAUD, S.; KARIM, A.; CASTANET, A.; MORTREUX, A. Terpenic olefin epoxidation using metals acetylacetonates as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 108, p. 15-21, 1996.

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; SILVA, M. J. Novel and highly efficient SnBr₂-catalyzed esterification reactions of fatty acids: The notable anion ligand effect. **Catalysis Letters**, v. 143, p. 1240-1246, 2013.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v 317, p. 58-61, 2007.

FREITAS, N. S., **Esterificação do β-citronelol com ácido acético catalisada por H₃PW₁₂O₄₀**. 2012. 23f. Trabalho de conclusão de curso (especialização) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2012.

JÚNIOR, M. R. M. **Biotransformação de terpenos para a produção decompostos de aroma e funcionais**. 2006. 182 f. Tese (Doutorado em ciências de alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

LOTERO, E.; GOODWIN JUNIOR, J. G., BRUCE D. A.; SUWANNAKARN, K.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E. The Catalysis of Biodiesel Synthesis. **Catalysis**, vol. 19, ed. by J. Spivey, Royal Chemistry Society, p.41-83, London, 2006.

MENEZES, F. D. L.; GUIMARAES, M. D. O.; SILVA, M. J. Highly selective SnCl₂-catalyzed solketal synthesis at room temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 16709–16713, 2013.

MESQUITA, R. A., COSTA, V. V., ROCHA, K. A. S., KOZHEVNIKOV, I. V., GOUSSEVSKAIA, E. V. **Esterificação do linalol catalisada por heteropoliácido H₃PW₂₀O₄₀: obtenção de produtos de química fina**. Em: 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 35^a Reunião Anual da SBQ, 2012.

MEYLEMANS, H. A.; QUINTANA, R. L.; HARVEY, B. G. Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels. **Fuel**, v. 97, p. 560– 568, 2012.

MURPHY, E. F.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Allylic oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 57, p. 115-126, 2000.

PARSHALL, G.W., ITTEL, S.D., **Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes**, John Willey & Sons Inc., (1992).

SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; NEVES, S.C.G. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. **Energies**, v.1, p. 79-92, 2008.

SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; NEVES, S.C.G. Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v.23, p.1718-1722, 2009.

SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; NATALINO, R. Bioenergy II: Tin Catalysed Esterification of Free Fatty Acids. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, p. 1-12, 2010.

SKOURIDOU, V.; STAMATIS, H.; KOLISIS, F.N. Lipase-mediated epoxidation of α -pinene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 21, p. 67-69, 2003.

TAYLOR, W. G.; SCHRECK, C. E. Chiral-phase capillary gas chromatography and mosquito repellent activity of some oxazolidine derivatives of (+)- and (-)-citronellol. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 74, p. 534-539, 1985.

WARDELL, J. L. Tin: Inorganic Chemistry. In: KING, R. B. (ed). **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, v.8, John Wiley & Sons, New York, 1994.

7. ANEXOS

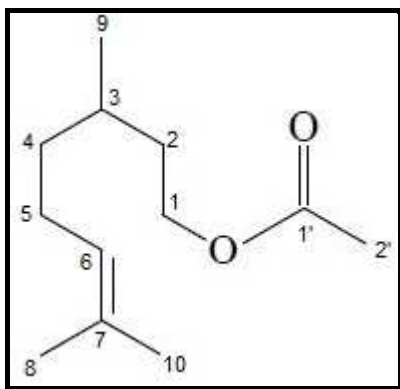


Figura 26: Estrutura do acetato de citronila

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento e atribuição); 0,90 (d, 3H, 9 – CH_3); 1,13 – 1,53 (m, 5H, 2 – CH_2 , 3 – CH e 4 – CH_2); 1,60 (s, 3H, 10 – CH_3); 1,68 (s, 3H, 8 – CH_3); 1,92 – 2,04 (m, 2H, 5 – CH_2); 2,04 (s, 3H, 2' – OCCH_3); 4,06 – 4,12 (m, 2H, 1 – OCH_2); 5,05 – 5,10 (m, 1H, 6 – CH).

RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento e atribuição) 17,63(C10); 19,38(C2'); 21,05 (C9); 25,35 (C5); 25,71 (C8); 29,42 (C3); 32,37 (C2); 36,94 (C4); 63,02 (C1); 124,52 (C6); 131,34 (C7); 171,26 (C1').

IV-TF ν (cm^{-1}): 2962; 2922; 1743; 1455; 1367; 1239; 1055.

CG-EM (m/z /intensidade relativa): 198/0,05; 138/23; 123/31; 109/17; 95/57; 81/77; 69/69; 55/42; 41/100.

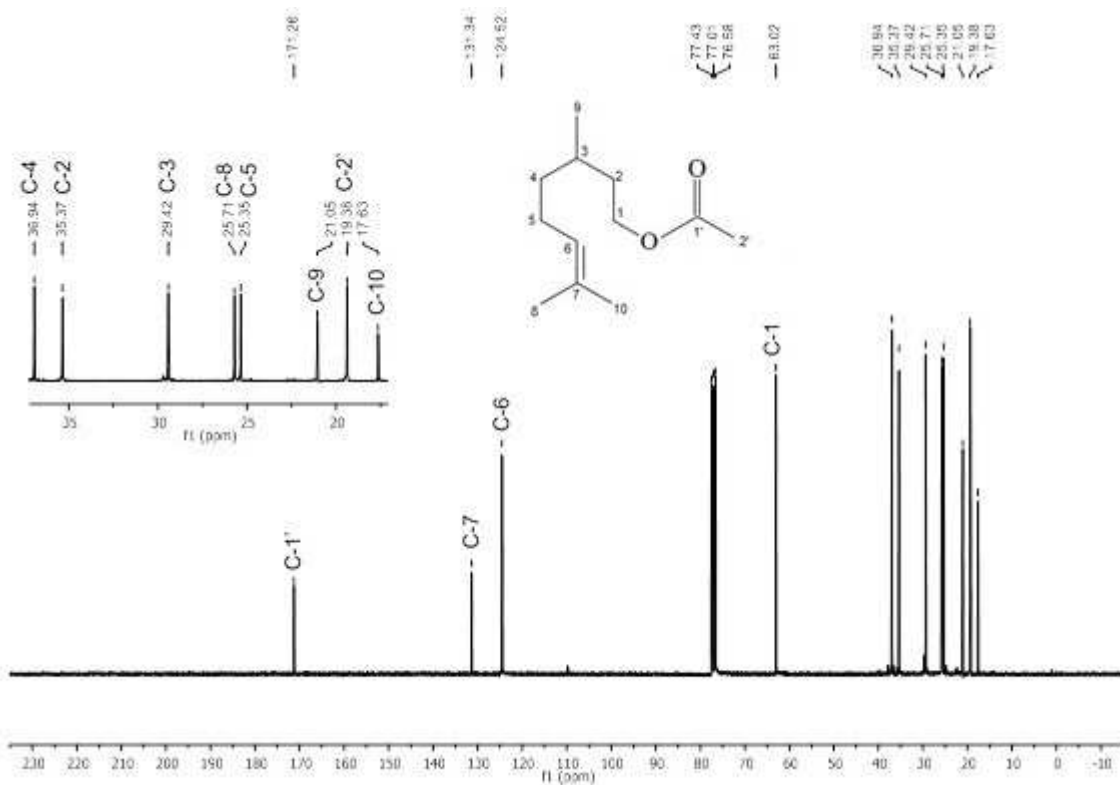


Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$) do acetato de citronelol.

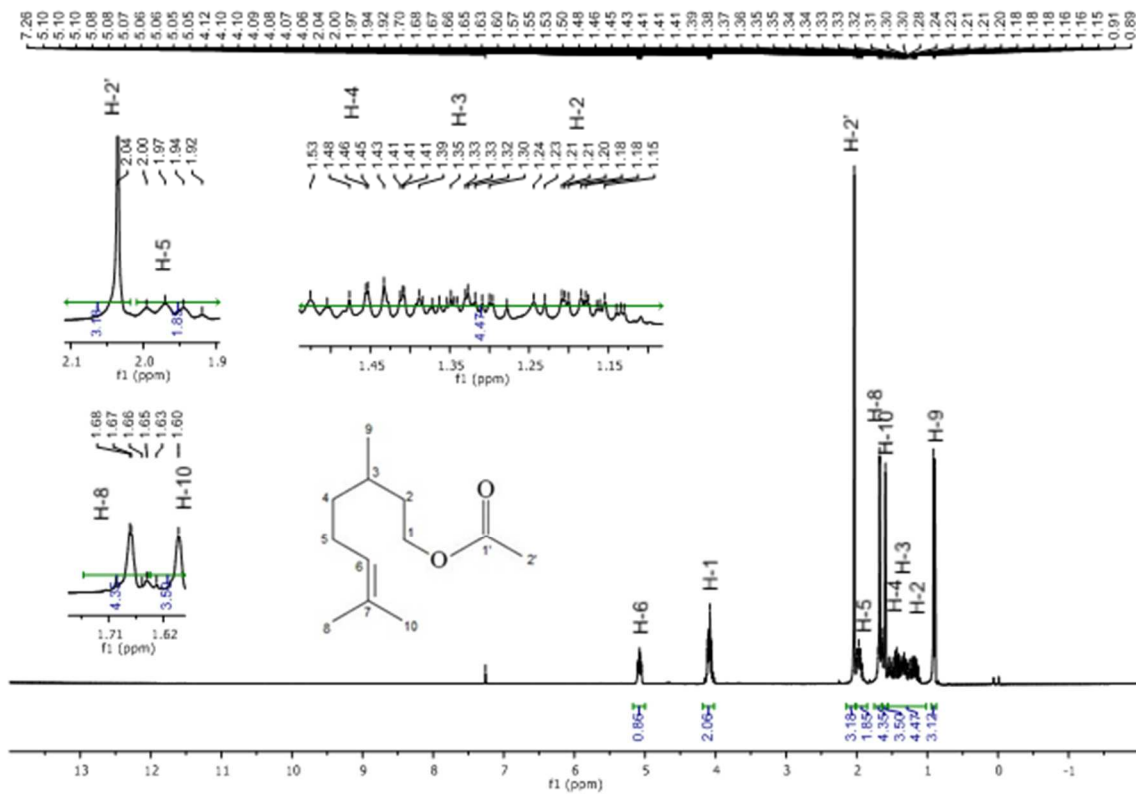


Figura 28: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$) do acetato de citronelol.

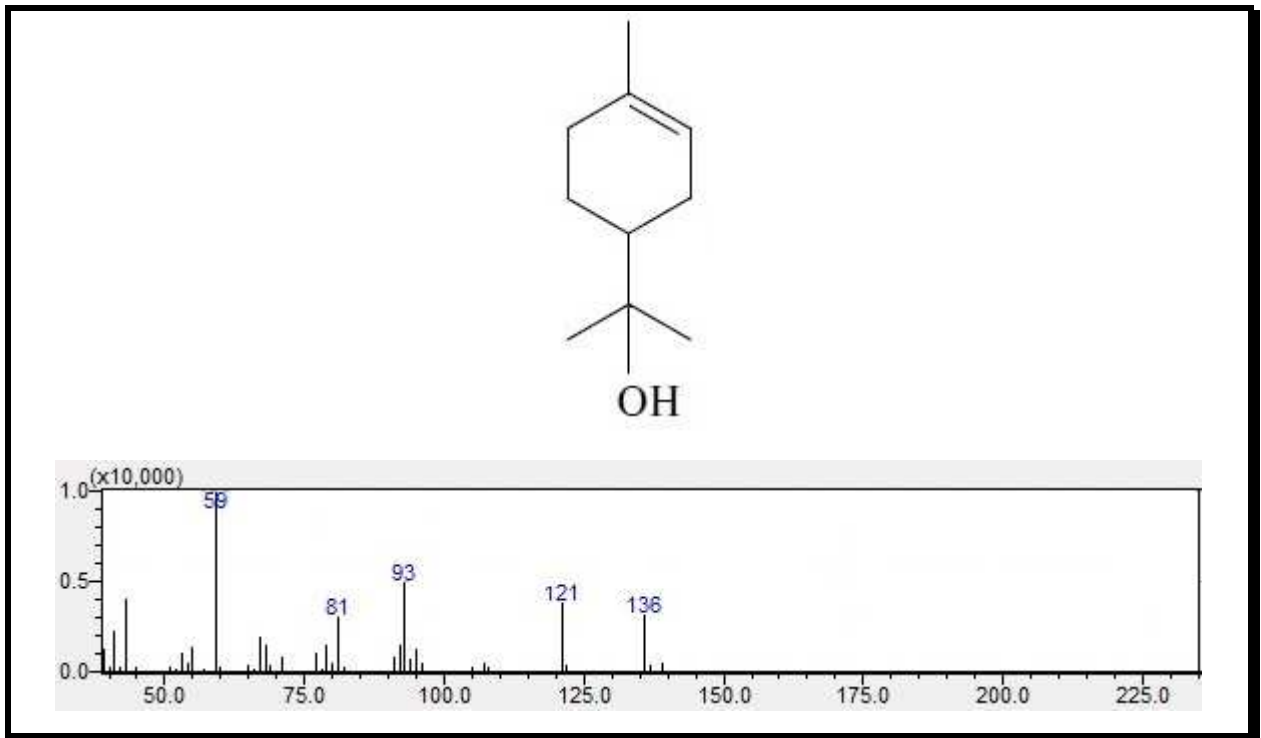


Figura 29: Estrutura do α -terpineol e seu espectro de massas.

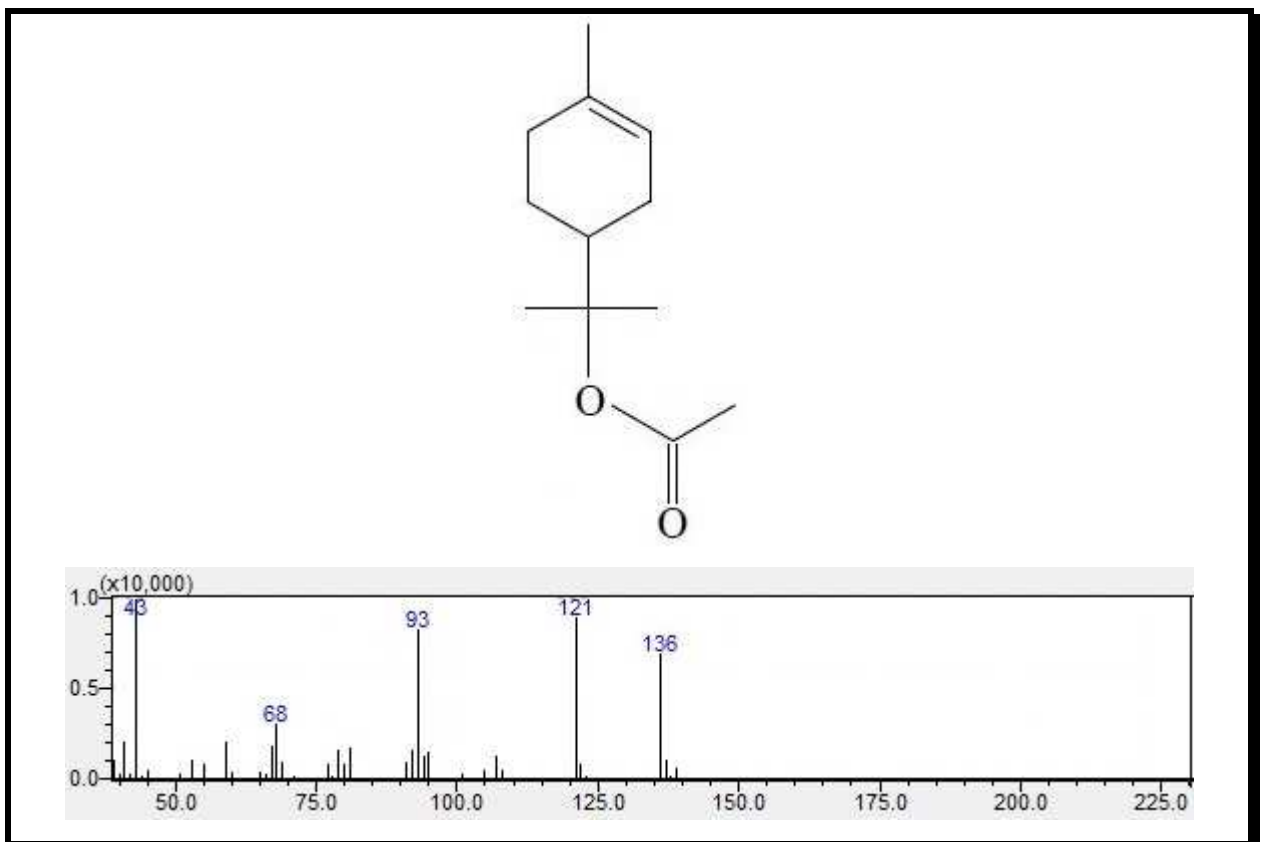


Figura 30: Estrutura do acetato de α -terpenil e seu espectro de massas.

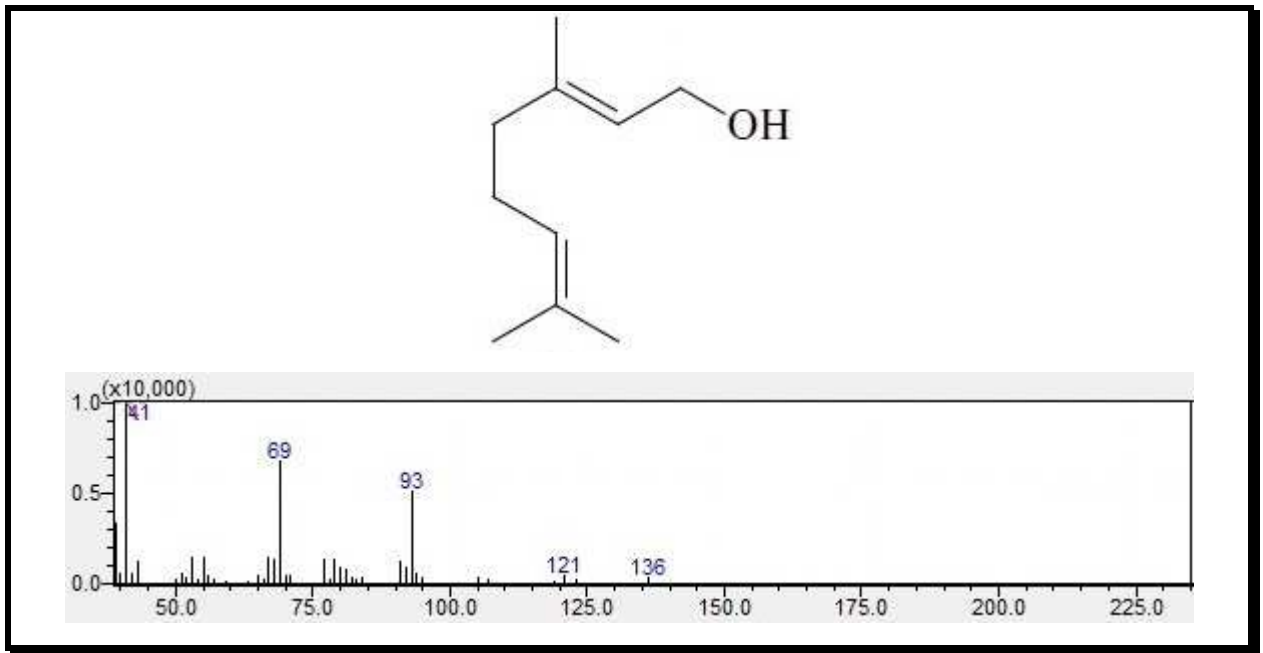


Figura 31: Estrutura do geraniol e seu espectro de massas.

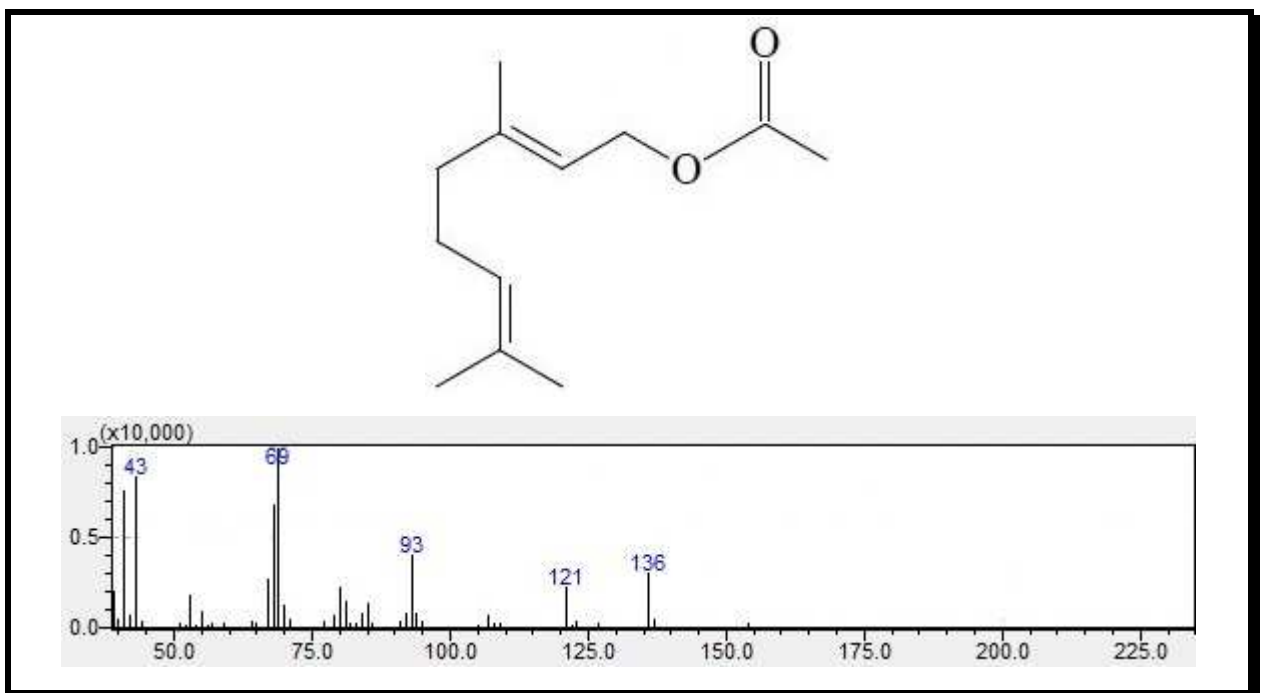


Figura 32: Estrutura do acetato de geranila e seu espectro de massas.

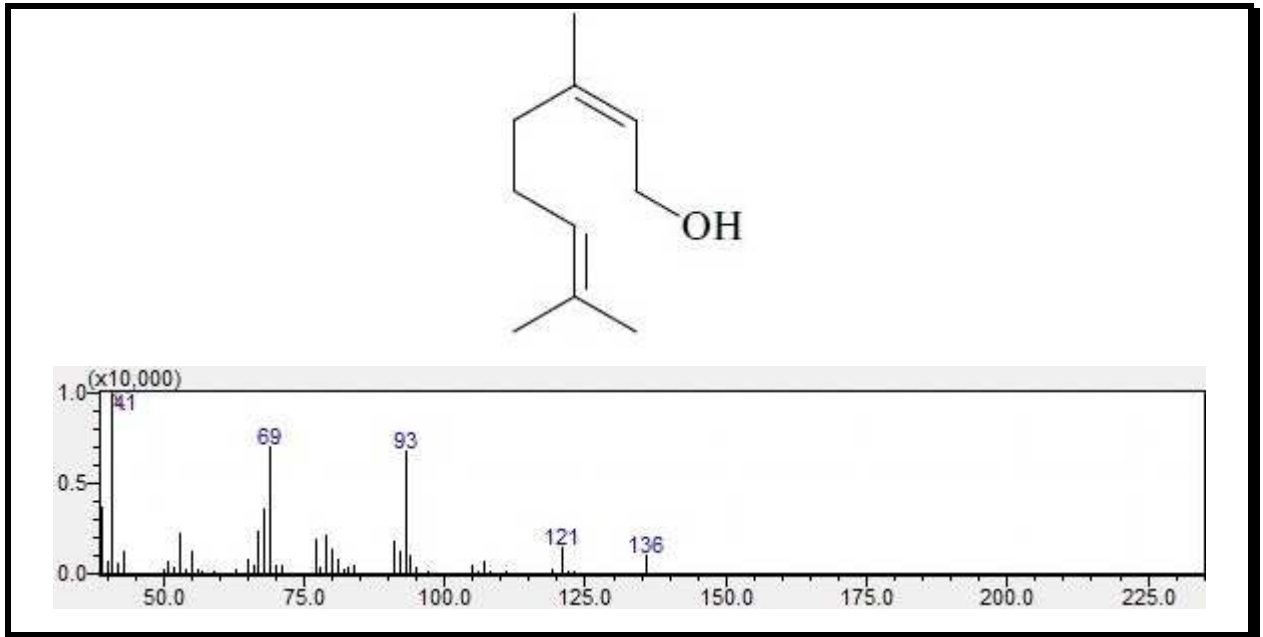


Figura 33: Estrutura do nerol e seu espectro de massas.

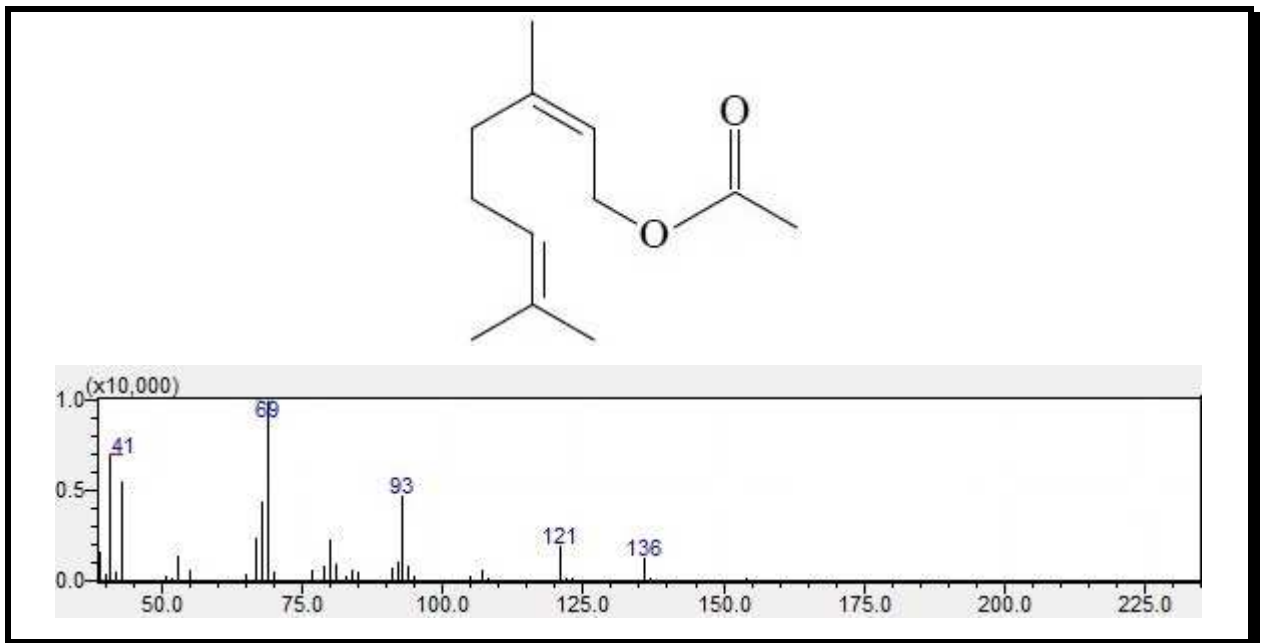


Figura 34: Estrutura do acetato de nerila e seu espectro de massas.

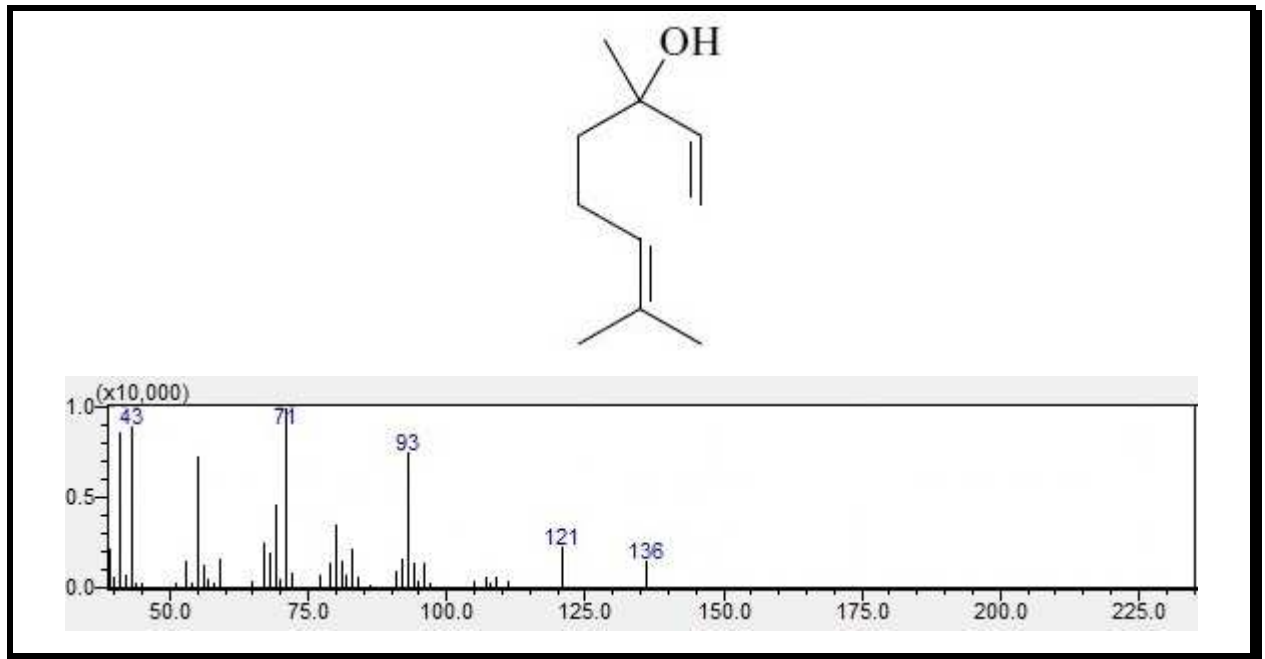


Figura 35: Estrutura do linalol e seu espectro de massas.