

DIEGO ALEJANDRO MOSQUERA AYALA

**ESTERIFICAÇÃO DE COMPOSTOS TERPÊNICOS CATALISADA
POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS –BRASIL
2016

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

T

M912e
2016

Mosquera Ayala, Diego Alejandro, 1986-
Esterificação de compostos terpênicos catalisada por sais de
metais de transição / Diego Alejandro Mosquera Ayala. –
Viçosa, MG, 2016.
xv, 78f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Marcio Jose da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.65-71.

1. Reações químicas. 2. Esterificação. 3. Terpenos.
4. Catálise homogênea. 5. Metais de transição. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.39

DIEGO ALEJANDRO MOSQUERA AYALA

**ESTERIFICAÇÃO DE COMPOSTOS TERPÊNICOS CATALISADA
POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

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

APROVADA: 23 de fevereiro de 2016

Lígia Maria Mendonça Vieira

Renata Pereira Lopes Moreira

Márcio José da Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir chegar até aqui.

Ao Prof. Márcio José, pela oportunidade, atenção, confiança, e, principalmente, pelos ensinamentos.

À minha família por sempre me apoiar em todos os momentos mesmo desde a distância. A meus pais Orfilia e Vicente por nunca me negar apoio e sempre me apoiar, a minha irmã Yancy pelo carinho e ajuda nesta etapa.

Aos amigos do Laboratório de Catálise pela convivência, as risadas e pelo aprendizado durante nossos dias de trabalho. Em especial a Lilian, Armanda, Diêgo, Lorena, que desde o início foram muito legais, ajudando em tudo.

A todos meus amigos colombianos em Viçosa, principalmente Nelson, Darío, Sandra, que fizeram destes dois anos algo maravilhoso. Obrigada pela amizade.

À minha namorada Lina Maria pelo carinho e apoio.

Ao professor Luciano Moura do departamento de física e o técnico chico do departamento de solos pelos análises realizados.

A Capes, pela bolsa concedida.

Muito obrigado!

CONTEÚDO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vi
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO	xii
ABSTRACT.....	xiv
Capítulo I	1
Reações de esterificação do β -citronelol catalisada por nitratos metálicos em fase homogênea e heterogênea	1
1. Introdução	2
1.1. O β -citronelol	2
1.2. Reações de esterificação	2
1.3. Catálise	4
1.4. Processo sol-gel	5
2. Objetivos	7
2.1. Objetivo geral	7
2.2. Objetivos específicos.....	7
3. Parte Experimental	8
3.1. Reagentes	8
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do β -citronelol	9
3.3. Equipamentos utilizados.....	9
3.3.1. Cromatografia à gas (CG)	9
3.3.2. Espectroscopia na de absorção moléculas na região do infravermelho (IV)	9
3.3.3. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	9
3.3.4. Cromatografia à gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM)	10

3.3.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C	10
3.3.6. Difração de raios-X.....	10
3.4. Separação dos produtos	10
3.5. Quantificação do β -citronelol e do acetato de β -citronila.....	11
3.6. Cálculo da porcentagem de conversão na reação de esterificação do β -citronelol	11
3.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de esterificação. .	12
3.8. Estudo cinético: cálculo da energia de ativação	13
3.9. Síntese dos catalisadores	13
4. Resultados e Discussão	14
4.1. Esterificação do β -citronelol.	14
4.2. Efeito na variação do catalisador ácido de Lewis.....	14
4.2.1. Discussão sobre a ação do catalisador ácidos de Lewis nas reações de esterificação do β -citronelol catalisada por nitratos metálicos	16
4.2.2. Efeito dos cátions metálicos na ionização do HOAc e suas consequências na esterificação do β -citronelol	18
4.2.3. Efeito dos ânions presentes nos sais catalisadores.....	22
4.2. Efeito da razão molar do reagente	25
4.3. Efeito na concentração do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	28
4.4. Efeito da temperatura: um estudo cinético para determinar energia de ativação.	31
4.5. Efeito na natureza do ácido carboxílico.....	34
4.6. Caracterização dos produtos da reação.....	37
4.7. Uso da catálise Heterogênea na reação de esterificação do β -citronelol.	39
4.7.2. Caracterização dos catalisadores de ferro suportados pelo método sol-gel	40
4.7.3. Efeito do catalisador de ferro suportado em SiO_2	42

5. Conclusões.....	47
Capítulo II:	48
Esterificação de monoterpenos e álcoois monoterpênicos com HOAc catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em fase homogênea.....	48
1. Introdução	49
2. Objetivos	51
2.1. Objetivo geral	51
2.2. Objetivos específicos.....	51
3. Parte Experimental	51
3.1. Reagentes	51
3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação dos álcoois...51	
3.3. Equipamentos utilizados.....	52
3.3.1. Cromatografia à gás (CG)	52
3.3.2. Cromatografia à gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG /EM)	52
3.4. Quantificação dos produtos.....	52
3.5. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de esterificação dos álcoois terpênicos.	53
3.6. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de esterificação. .53	
4. Resultados e Discussão	54
4.1. Efeito da variação do substrato nas reações de esterificação de álcoois monoterpênicos catalisadas por nitrato de ferro em presença e ausência de solvente	54
4.2. Esterificação de monoterpenos catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	59
5. Conclusões.....	64
6. Referências bibliográficas	65
ANEXOS	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CC = Cromatografia líquida em coluna de sílica

CH₃CN = Acetonitrila

CG = Cromatografia a gás

CG-EM = Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

DRX = Difração de raios-x

FID = Detector de ionização de chama

HOAc = Ácido acético

IV = Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

RMN de ¹H = Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de ¹³C = Espectroscopia Ressonância magnética nuclear de carbono
13

TG = Análise termogravimétrica

δ = Deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

Capítulo I

Esquema 1. Etapas no processo sol-gel.....	6
Esquema 2. Mecanismo de esterificação de álcoois com ácido de Brønsted ..	17
Esquema 3. Reação catalisadas por cátions ácidos de Lewis	17
Esquema 4. Hidrolise do cátion metálico Ferro (III)	18
Esquema 5. Equação da catalise metálica na esterificação do álcool com HOAc.	19
Figura 1. Variação da velocidade da reação sem e com o uso do catalisador ...	4
Figura 2. Curva padrão de CG do β -citronelol	11
Figura 3. Cromatograma típico da reação de esterificação do β -citronelol com HOAc	12
Figura 4. Reação de esterificação do β -citronelol com HOAc.....	14
Figura 5. Efeito na variação do catalisador na reação de esterificação do β - citronelol com HOAc. em CH_3CN	15
Figura 6. Ciclo catalítico da esterificação do citronelol catalisada por M^{n+} com ácido acético	21
Figura 7. Efeito dos ânions nas reações de esterificação do sais de ferro na esterificação do β -citronelol com HOAc	22
Figura 8. Efeito da natureza do ânion presente no sal de ferro na seletividade de éster obtido na esterificação do β -citronelol.....	24
Figura 9. Efeito na estequiometria dos reagentes a 25°C na reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	25

Figura 10. Efeito na estequiometria dos reagentes a 60°C na reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	26
Figura 11. Efeito na concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na esterificação do β -citronelol com HOAc	29
Figura 12. Efeito da temperatura na reação de esterificação do β -citronelol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	31
Figura 13. Gráfico de Arrhenius da reação de esterificação catalisada pelo nitrato de ferro com ácido acético	34
Figura 14. Conversão do β -citronelol nas reações de esterificação catalisadas com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com diferentes ácidos em CH_3CN	35
Figura 15. Esterificação do β -citronelol com o ácido ciclobutanocarboxílico.....	36
Figura 16. Cromatograma do β -citronelol com condições otimizadas.....	37
Figura 17. Espectro de absorção molecular na região do infravermelho acetato de β -citronila	38
Figura 18. Acetato de β -citronila	39
Figura 19. Espectro de massa do Acetato de β - citronila.....	39
Figura 20. Espectros infravermelhos catalisadores suportados a diferentes temperaturas. a) Sol-gel puro, b)100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 700°C	40
Figura 21. Espectros Raman dos catalisadores suportados	41
Figura 22. Difrátogramas dos catalisadores submetidos a processos térmicos	42
Figura 23. Curva cinética da reação de esterificação do β -citronelol em fase heterogênea pelo método sol-gel com CH_3CN	43

Figura 24. Curva cinética da reação de esterificação do β -citronelol em fase heterogênea pelo método sol-gel sem CH_3CN	43
---	----

Capítulo II

Figura 1. Estrutura de monoterpenos encontrados na turpentina	49
--	----

Figura 2. Transformações químicas dos compostos principais da turpentina...	50
--	----

Figura 3. Curva de calibração do Geraniol.....	53
---	----

Figura 4. Esterificação de álcoois monoterpênicos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em soluções de CH_3CN	54
--	----

Figura 5. Esterificação de álcoois monoterpênicos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na ausência de solvente	55
--	----

Figura 6. Estruturas dos álcoois terpênicos A) Geraniol, B) Nerol, C) Linalol, D) α -Terpineol, E) Borneol.....	55
---	----

Figura 7. Seletividade das reações com diferentes substratos a) sem solvente, b) branco sem solvente, c) com solvente, d) branco com solvente.....	57
---	----

Figura 8. Amida do α -terpineol.....	59
--	----

Figura 9. Curvas cinéticas das reações de esterificação dos terpenos catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	61
--	----

Figura 10. Conversão e seletividade dos monoterpenos na reação de esterificação.....	62
---	----

Figura 11. Acetoxilação do canfeno pelo rearranjo wagner-merwein.....	63
--	----

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1. Efeito da natureza do catalisador na esterificação do β -citronelol com HOAc	16
Tabela 2. Efeito da adição de sais nitrato metálicos ácidos de Lewis nos valores de pH iniciais em soluções de acetonitrila	18
Tabela 3. pH das reações de esterificação do β -citronelol catalisadas com sais de ferro	23
Tabela 4. Razão molar do reagente na reação de esterificação do β -citronelol a 25°C catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	27
Tabela 5. Razão molar do reagente na reação de esterificação do β -citronelol a 60°C catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	28
Tabela 6. Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na conversão e seletividade da esterificação do β -citronelol	30
Tabela 7. Seletividade para o efeito na temperatura na esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	32
Tabela 8. Valores de k obtidos em diferentes temperaturas	33
Tabela 9. Conversão do β -citronelol e seletividade dos produtos obtidos nas reações de esterificação catalisadas com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com diferentes ácidos carboxílicos com CH_3CN em solução.	35
Tabela 10. Conversão e seletividades das reações realizadas com os catalisadores sintetizados por sol-gel na presença de solvente	45
Tabela 11. Conversão e seletividades das reações realizadas com os catalisadores sintetizados por sol-gel na ausência de solvente.....	45

Capítulo II

Tabela 1. Seletividade reação-branco da reação de esterificação dos monoterpenos com HOAc.....	60
---	----

RESUMO

MOSQUERA Ayala, Diego Alejandro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2016. **Esterificação de compostos terpênicos catalisada por sais de metais de transição**. Orientador: Márcio José da Silva.

Compostos terpênicos estão presente em várias espécies de plantas aromáticas, que tem propriedades medicinais importantes, sendo também usado na indústria cosmética como precursor de acetatos, os quais são úteis como fragrâncias e flavorizantes. Neste trabalho foram estudadas reações de esterificação do β -citronelol com ácido acético em fase homogênea e heterogênea, catalisadas por diferentes sais de nitrato de cátions metálicos (i.e, Fe(III), Al(III), Mn(II), Zn(II), Cu(II), Li(I), Co(II), Ni(II)). Inicialmente, foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de reação em fase homogênea (i.e., efeito do tipo de cátion presente no catalisador, da concentração dos reagentes, da temperatura de reação, do tipo de ácido carboxílico, da concentração do catalisador mais ativo, e o efeito da presença ou ausência do solvente CH_3CN). Dentre os catalisadores avaliados, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi o mais ativo, e forneceu o éster com maior seletividade. Conversões maiores que 80 % com seletividade acima de 70 % para o acetato de β -citronila foram obtidas nas reações catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Nas reações de esterificação do β -citronelol com outros ácidos carboxílicos catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, obteve-se conversões entre 75-90% e seletividades entre 45-65 % para ésteres. Por ser o mais ativo, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi avaliado como catalisador em fase heterogênea, sendo suportado em uma matriz de sílica usando o método sol-gel, e submetido a tratamento térmico a temperaturas de 100 a 700 °C. Cada catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SiO}_2$ foi caracterizado por análises de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, de espalhamento Raman e de difração de raios-x. A atividade dos catalisadores heterogêneos foi avaliada em presença e em ausência de solvente. Foi verificado que a taxa de conversão do substrato foi afetada pelo solvente o qual contribuiu para a lixiviação da fase ativa do catalisador. Na ausência de solvente, as reações em fase heterogênea atingiram conversões acima de 50 %, com seletividades de 70 %. Foi verificado que o aumento da temperatura de tratamento térmico dos catalisadores suportados fez com que sua atividade fosse diminuída. Isto pode ser atribuído à oxidação do Fe disponível na estrutura da sílica para óxidos de ferro, os quais

são menos ativos frente às reações de esterificação que os cátions Fe(III) na forma de nitratos. Este trabalho abriu perspectivas para o desenvolvimento de processos de esterificação de outras matérias primas usando catalisadores heterogêneos de Fe(III), os quais são de baixo custo e geram menos efluentes. Na segunda parte do trabalho foi avaliada a eficiência do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na esterificação com HOAc dos monoterpenos β -pineno, α -pineno, canfeno, limoneno, juntamente com álcoois terpênicos geraniol, linalol, nerol, α -terpineol, e borneol em presença e ausência de acetonitrila como solvente obtivendosem conversões de 100%

ABSTRACT

MOSQUERA Ayala, Diego Alejandro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Esterification of terpenic compounds catalyzed by metallic salts transitions** Adviser: Márcio José da Silva.

Terpenic compounds are present in several species of aromatic plants, which has important medicinal properties and is also used in the cosmetic industry as acetates precursor, which are useful as flavors and fragrances. In this work, esterification reactions of β -citronellol were studied with acetic acid in homogeneous and heterogeneous phase, catalyzed by various metal cations nitrate salts (e.i, Fe (III), Al (III), Mn (II), Zn (II), Cu (II) Li (I), Co (II), Ni (II)). Initially, were evaluated the effects of key reaction parameters in homogeneous phase (i.e, effect the type of cation present in the catalyst, the concentration of reagents, reaction temperature, kind of carboxylic acid, the concentration of the most active catalyst, and The effect of the presence or absence of CH_3CN solvent). Among the evaluated catalysts, the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was the most active and selective to ester. Conversions greater than 80% with selectivity greater than 70% for ethyl β -citronila were obtained in the reactions catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. In reactions catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ with other acids, obtained conversions of 75-90% and selectivities of 45-65%. As the most active, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was evaluated as a catalyst in heterogeneous phase, being supported on a silica matrix by using the sol-gel method, and subjected to heat treatment at temperatures of 100, 200, 300, 400 and 700°C. Each catalyst $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SiO}_2$ was characterized by spectroscopy in the infrared, Raman scattering and diffraction of X-rays. The activity of heterogeneous catalysts was assessed in the presence and absence of solvent. It was found that the conversion rate was affected by the presence of the solvent which contribute to leaching of the active phase. In solvent-free conditions the reactions reached above 50% conversion with selectivities of 70%. It was found that increasing the temperature of the supported catalysts made their activity was diminished. This can be attributed to the oxidation of Fe available in the silica framework for oxides of iron, which are less active against the esterification reactions cations Fe(III) in the form of nitrates. These work opened perspective for developmentof esterification process the raw material using heterogeneous catalyst Fe(III) witch one are more chip and less contaminants

The second part we assessed the efficiency of the catalyst $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in the esterification with HOAc of monoterpenes β -pinene, α -pinene, camphene, limonene, along with terpenic alcohols, geraniol, linalool, nerol, α -terpineol and borneol. The reactions were performed in the absence and presence of acetonitrile as solvent. For terpenic alcohols, conversions of 100% were obtained

.

Capítulo I

Reações de esterificação do β -citronelol catalisada por nitratos metálicos em fase homogênea e heterogênea

1. Introdução

1.1. O β -citronelol

Óleos essenciais vêm se tornando uma alternativa importante para a economia global não só pelas suas propriedades na medicina mais também pelos seus usos na química e na indústria^[1]. Eles são metabólitos secundários derivados principalmente de plantas aromáticas, mas também podem ser encontrados em alguns insetos, organismos marinhos e fungos. Eles são constituídos por uma variedade de compostos orgânicos principalmente monoterpenos^[2, 3].

Dentro deste grupo encontra-se presente o β -citronelol, um álcool monoterpênico acíclico, que em sua estrutura possui 10 átomos de carbono. Está presente em várias espécies de plantas aromáticas como a *cymbopogon citratus*, *pelargonium sp*, *Monarda citriodora* e *artemisia scoparia*^[1, 4, 5].

No campo da medicina o β -citronelol tem sido usado por suas propriedades como agente anticonvulsivante, em tratamentos para a hiperalgésia é um vasorelaxante, além de atuar como analgésico, anti-inflamatório, antifúngico e antiespasmódico^[5-9].

Industrialmente, o β -citronelol é usado como ingrediente de fragrâncias, cosméticos e fitossanitários, sendo produzido mundialmente na faixa de 100 toneladas por ano^[10].

Porém, derivados do β -citronelol têm maior valor agregado que ele próprio. Seus epóxidos são usados na síntese de fragrâncias e seus ésteres na síntese de flavorizantes ^[4].

1.2. Reações de esterificação

A produção em grande escala de acetatos por meio de bioprocessos (i.e., extração de plantas ou via fermentativa) é de alto custo porque requer várias etapas de purificação^[11]. Portanto, o uso de processos catalíticos químicos como as reações de esterificação catalisadas por metais tornam-se uma opção atrativa.

As reações de esterificação de ácidos com álcoois são processos reversíveis que resultam em éster e água como subproduto, todavia, requerem geralmente a presença de um catalisador o qual pode ser também um ácido de Brønsted [12, 13].

As reações de esterificação são normalmente catalisadas por ácidos de Brønsted comuns como ácido sulfúrico H_3PO_4 , HF, HCl, e líquidos iônicos. Ácidos de Brønsted sólidos como heteropolíácidos de Keggin (i.e, $H_3PW_{12}O_{40}$) também têm sido usados com sucesso nestas reações em escala de laboratório, no entanto, estes ácidos são extremamente corrosivos e, além disso, devem ser neutralizados ao final dos processos, resultando em sais que devem ser dispostos adequadamente e também em etapas de purificação dos produtos. [14-16]. Além disso, o fato de serem catalisadores solúveis torna difícil a recuperação e reuso destes catalisadores.

Lipases são biocatalisadores ainda comumente usados na produção de ésteres. Muitas lipases são obtidas dos fungos como *Candida antarctica*, *thermomyces lanuginosus*, enquanto outras podem ser encontradas em animais e microrganismos. Em alguns casos as bactérias (*staphylococcus aureus*, *pseudomonas sp.*)^[17] servem como biocatalisadores. Estas enzimas têm a vantagem de ser quimio, régio e enantioseletivas, características atraentes para um potencial catalisador em processos químicos industriais. No entanto elas são sensíveis às condições de reação, tais como o tipo de solvente, a temperatura dos processos (i.e 20-40°C) e variações de pH^[18, 19].

Além disso, elas têm alto custo se comparado a ácidos como o sulfúrico e também operam em condições homogêneas, dificultando seu reuso. Por isso, processos de imobilização de lipases têm uma importância crucial no desenvolvimento de reações de esterificação enzimáticas. Todavia, além de serem processos dispendiosos, a instabilidade da enzima suportada ao longo da reação dificulta a recuperação do catalisador, comprometendo sua aplicação em grande escala [20].

Portanto, o uso de ácidos de Lewis como catalisadores torna-se potencialmente atraente para a síntese de ésteres. Alguns ácidos de Lewis são pouco corrosivos e não requerem etapas de neutralização após o processo, o que minimiza a geração de sais e efluentes^[21]. Dentre estes catalisadores ácidos de Lewis, destacam-se os haletos de estanho(II), que são eficientes na produção

de ésteres provenientes de substratos de origem natural como o glicerol, ácidos graxos e triglicerídeos^[22-24]. Recentemente também foi demonstrado que eles são ativos em processos de esterificação de álcoois terpênicos e processos de cetalização do glicerol com acetona^[12, 22].

Neste sentido, metais ácidos de Lewis na forma de sais de nitratos são catalisadores potencialmente atraentes pelo fato de serem menos corrosivos que os ácidos de Brønsted líquidos, são mais estáveis que as enzimas, têm um menor custo comercial, e têm ainda a vantagem de poderem ser facilmente suportados em sólidos de grande área superficial, podendo potencialmente serem usados como catalisadores em fase heterogênea.

1.3. Catálise

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido ao final da mesma^[25]. Como o uso de catalisadores afeta a velocidade da reação, isso implica que a barreira de energia, denominada energia de ativação (E_a) é diminuída, o que altera o mecanismo da reação fornecendo um caminho alternativo para a que ela ocorra^[26-28] (figura 1).

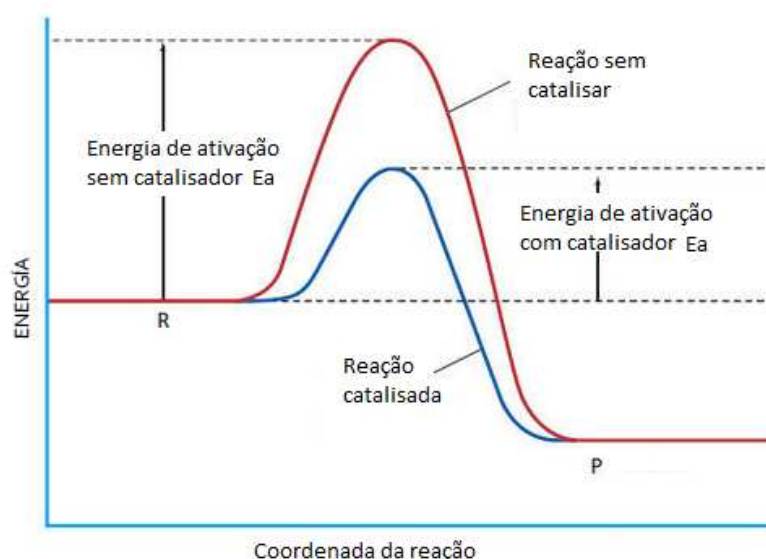


Figura 1. Variação da velocidade da reação sem e com o uso do catalisador

A catálise tem grande importância para as indústrias, visto que a maioria dos processos químicos industriais envolve o uso de catalisadores em pelo

menos uma etapa da produção^[29]. Nesse contexto, os metais constituem a maioria dos catalisadores utilizados industrialmente em diversas reações.

Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. O processo homogêneo caracteriza-se pela presença do substrato e do catalisador na mesma fase; diferentemente, nos processos heterogêneos, o substrato e o catalisador estão em fases distintas^[25]

Um processo catalítico homogêneo, ideal para ser objeto de estudo, deve satisfazer os seguintes requisitos: todas as moléculas do catalisador devem estar dispersas na mesma fase; estas devem ter características químicas e espectroscópicas inequívocas; a reação deve proceder por caminhos cinéticos claros e bem definidos; o processo deve prover um ciclo catalítico onde as etapas possam ser separadamente apreciadas, permitindo a melhor caracterização possível dos intermediários; e, finalmente, permitir adaptações no catalisador para propósitos especiais (i.e., troca de ligantes em complexos organometálicos visando avaliar efeitos eletrônicos e ou estereoquímicos)^[30].

Estes aspectos ao lado da maior seletividade, o melhor controle dos sítios ativos e as condições de reação mais brandas fazem da catálise homogênea um alvo de interesse tanto industrial quanto acadêmico.

Por outro lado, a maioria dos processos industriais ocorre via catálise heterogênea. Nestes processos, reagentes e catalisador estão em diferentes fases onde, tipicamente, o reagente está em estado gasoso ou líquido enquanto o catalisador é um material sólido. Estas reações catalisadas por sólidos acontecem na superfície do catalisador, o qual está normalmente suportado em um material poroso e com uma alta área superficial^[31]. A vantagem em comparação com os processos homogêneos consiste na facilidade para separar os produtos, além da alta estabilidade térmica.

1.4. Processo sol-gel

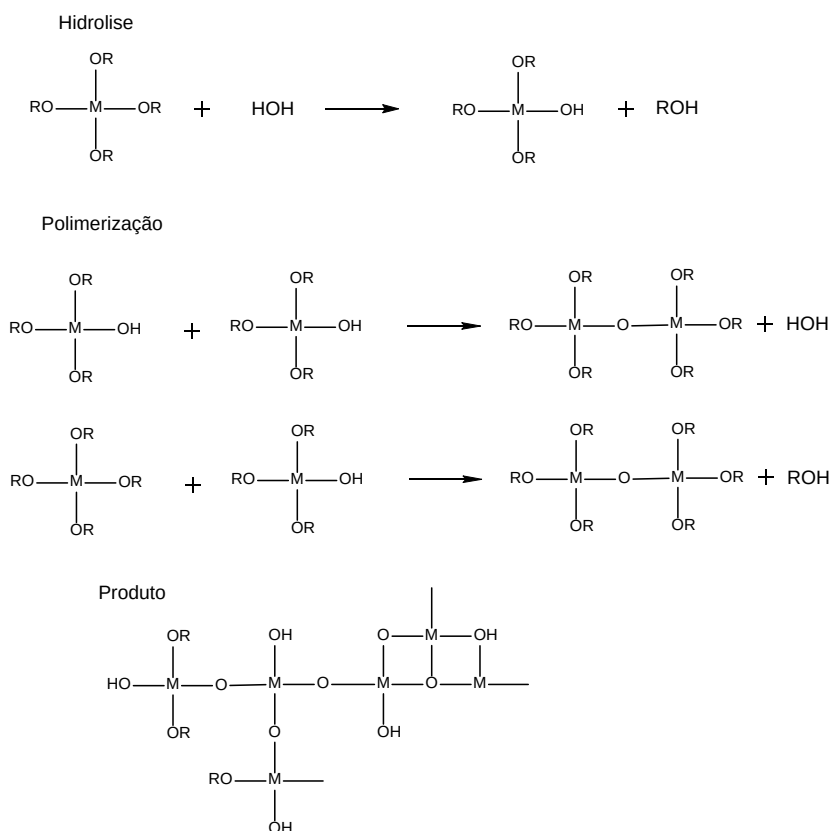
Existem vários tipos de catalisadores sólidos (i.e., mássicos, amorfos, suportados em sólidos, ancorados quimicamente). Entretanto, os catalisadores internamente organizados se destacam por serem mais ativos, seletivos e robustos. Normalmente, estes catalisadores (ou materiais) são classificados de

acordo com o tamanho dos poros: (nano 0,2-2 nm; meso 2-50nm e macro > 50 nm).

Em geral, estes materiais porosos são usados como suporte, devido as suas propriedades como alta área superficial, distribuição homogênea e forma adequada dos poros. [32].

Existem diversas metodologias para sintetizar os catalisadores suportados, dentre as quais podemos destacar a impregnação húmida ou seca, a ancoragem, a deposição-precipitação^[33] e o método sol-gel.

O método sol-gel é um processo muito usado na preparação de diversos tipos de materiais porosos. Este processo se baseia na formação de uma suspensão coloidal chamada sol. Após a dissolução do precursor nessa fase, ocorrem reações de hidrólise e condensação, resultando na formação do gel. Este gel é constituído por uma rede sólida ramificada, onde um líquido preenche o sistema poroso. Através de secagem, realiza-se a remoção da fase líquida^[34](Esquema 1).



Esquema 1. Etapas no processo sol-gel.

Os precursores mais empregados são alcóxidos de metais devido a facilidade com que reagem com a água; o tetraetilortosilicato (TEOS) e tetrametilortosilano (TMOS) são os mais usados^[34, 35].

No processo sol-gel podem-se controlar importantes parâmetros de síntese como o tamanho, tempo de formação e a distribuição dos poros. Muitos estudos avaliam o efeito das variações na relação água/ alcóxido usados na síntese, os quais afetam o grau de polimerização (i.e., depende da quantidade de água)^[35]. Em condições de excesso de água, formam-se produtos mais ramificados, portanto, com uma maior porosidade e área superficial.

Por outro lado o solvente participa na dissolução do alcóxido com água para formar a fase homogênea. Além disso, solventes próticos favorecem a etapa de hidrólise.

O pH do meio também pode aumentar a velocidade de reação diminuindo o tempo de gelificação. Assim a estrutura do sol-gel pode ser nano dependendo do pH. Em meio básico, são formadas estruturas com meso e macro poros; o meio neutro favorece partículas de tamanho uniforme. Quando em meio ácido, formam-se partículas uniformes com alta porosidade^[36].

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica de nitratos metálicos na reação de esterificação do β -citronelol em condições homogênea e heterogênea.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a atividade catalítica dos sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ na reação de esterificação do β -citronelol com ácido acético
- Avaliar o efeito das variáveis da reação (concentração dos reagentes e do catalisador mais ativo, da natureza do catalisador, da temperatura, da presença e ausência do solvente.) em fase homogênea.

- Selecionar o catalisador metálico mais ativo para a reação de esterificação do β -citronelol.
- Sintetizar matrizes de alta área superficial como sílica (i.e. processo sol-gel) contendo o catalisador metálico mais eficiente
- Caracterizar o catalisador suportado contendo o metal mais ativo utilizando técnicas de espectroscopia no IV e Raman, difração de Raios-X;
- Avaliar a atividade catalítica do catalisador suportado contendo o metal mais ativo em reações de esterificação do β -citronelol em fase heterogênea.
- Separar por cromatografia em coluna (CC) e caracterizar os principais produtos obtidos nas reações, usando técnicas espectroscópicas absorção molecular no infravermelho (IV), de RMN de ^1H e de ^{13}C e cromatografia à gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os catalisadores são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem tratamento prévio. O solvente acetonitrila grau HPLC e os reagentes β -citronelol (95 %), ácido acético (99,7 %), tetrametilortosilicato (98 %), etanol (96 %) foram adquiridos da sigma-aldrich, o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 %) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 %) foram obtidos de Dinâmica, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Neon), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98%), (Êxodo Científica), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 %), LiNO_3 (95 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 %), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98 %) e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 %) da Vetec.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação do β -citronelol

Todas as reações foram realizadas em um reator tritubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, em banho termostatizado com agitação magnética e condensador de refluxo. Tipicamente, as reações foram preparadas dissolvendo-se o álcool terpênico (4,79 mmol) em acetonitrila. Após atingir a temperatura da reação, adicionou-se a quantidade necessária de catalisador. Após sua dissolução, adicionou-se o ácido carboxílico (76,74 mmol) e iniciou-se a reação. O volume final da solução de reação foi 15 mL. O progresso das reações foi monitorado por análises de CG de alíquotas retiradas em intervalos pré-determinados durante 6 horas.

3.3. Equipamentos utilizados

3.3.1. Cromatografia à gas (CG)

As análises cromatográficas foram realizadas em um CG Varian 450, equipado com uma coluna capilar RTX-5 m (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), 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; injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H₂ (2 mL/min).

3.3.2. Espectroscopia na de absorção moléculas na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho (IV) dos produtos foram medidos na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ por meio da técnica de reflectância total atenuada (ATR) no equipamento Varian 660-IR.

3.3.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

Análises de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizados num micro Raman InVia Renishaw com microscópio com focal, com linha de

excitação de 514 nm. Com potência de 300 mW e spot de 150 microns. Do departamento da física na UFV.

3.3.4. Cromatografia à gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo à gás acoplado a espectrômetro de Massas, Shimadzu GCMS-QP2010, com coluna capilar carbowax 20M (30 m x 0,25mm x 0,25µm). As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises por CG (FID). Hélio como gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min⁻¹). As temperaturas da interface CG – EM e do detector de massas foram 260°C e 270°C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi feita no intervalo de 30-400m/z.

3.3.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C

Os espectros de RMN de ¹H (300 MHz) e de ¹³C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. Os solventes usados foram clorofórmio deuterado (CDCl₃) ou metanol deuterado (CD₃OD), adquiridos junto a Sigma Aldrich.

3.3.6. Difração de raios-X

As análises de difração de raios-x foram realizadas em um X-ray Diffraction system modelo X'pert pro (PANanalytical) utilizando filtro de Ni e radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular 10;80 (2 θ) método de difração em pó. Do Departamento do solos da UFV.

3.4. Separação dos produtos

Antes de serem submetidos a CC (cromatografia em coluna de sílica), os produtos de esterificação do β -citronelol foram separados do catalisador por centrifugação (450 RPM), seguida por uma etapa de extração líquido-líquido com água/ acetato de etila (70/30), que separou o ácido acético dos produtos. Então, a mistura foi submetida a CC utilizando sílica gel 60G da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. Os eluentes usados foram hexano e acetato de

etila, na proporção estequiométrica 1:3 e 2:3 e 3:1. Após o isolamento dos produtos, suas estruturas foram confirmadas através de técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , IV e CG – EM.

3.5. Quantificação do β -citronelol e do acetato de β -citronila

A quantificação do β -citronelol e do acetato de β -citronila foi realizada da mesma forma, pois os dois tinham o mesmo fator de resposta. As porcentagens foram calculadas com base nos parâmetros da curva analítica do β -citronelol remanescente. A curva analítica foi construída na faixa de concentração de 0,039 a 0,319 mol L⁻¹. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico no CG do substrato com sua concentração, como mostra a Figura 2.

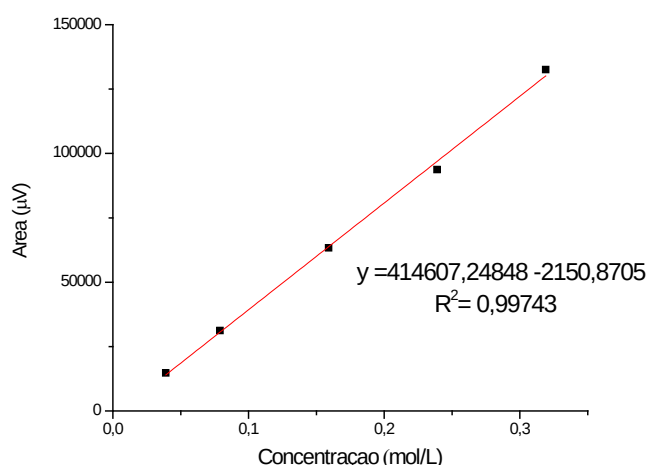


Figura 2. Curva padrão de CG do β -citronelol

3.6. Cálculo da porcentagem de conversão na reação de esterificação do β -citronelol

O cálculo da conversão do substrato foi feito utilizando a curva analítica, que leva em consideração a área remanescente do substrato em cada cromatograma e a área total dos produtos formados, segundo a equação 1:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_f é a concentração final do álcool obtida através da equação da reta da curva analítica do álcool.

C_i é a concentração inicial do álcool terpênico

3.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de esterificação.

Para o cálculo da seletividade dos produtos formados foi utilizada a equação 2:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi} \times 100}{\sum A_{produtos}} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde A_{pi} é a área dos produtos de interesse, $\sum A_{produtos}$ é a soma das áreas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma típico da figura 3.

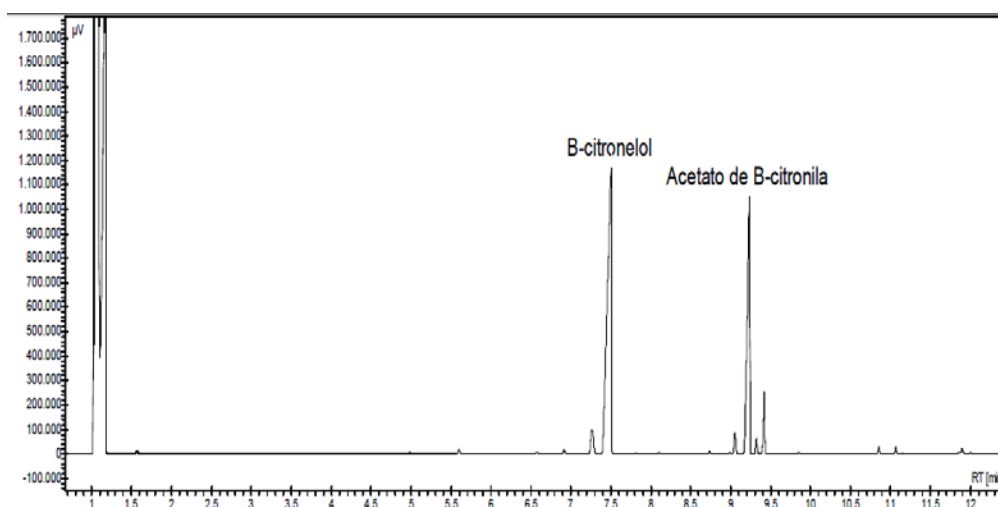


Figura 3. Cromatograma típico da reação de esterificação do β-citronelol com HOAc

O cálculo da seletividade para os oligômeros foi utilizada a equação 3:

$$\% \text{ Oligômero} = \sum_{sel \text{ pro}} - 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde $\sum_{sel \text{ pro}}$ é a soma dos porcentagens de seletividades dos produtos menos 100.

3.8. Estudo cinético: cálculo da energia de ativação

O cálculo da energia de ativação foi realizado usando a equação 4 linearizada de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \text{ Equação 4}$$

$$y = mx + b$$

Com esta equação pode-se construir um gráfico de $\ln A$ versus $1/T$ onde a inclinação da reta é $-E/R$, e $\ln A$ o intercepto

Sendo:

E = energia de ativação

R = constante dos gases ideais.

A = constante pre-exponencial

k = constante de velocidade

3.9. Síntese dos catalisadores

O catalisador heterogêneo sólidos Fe(III)/SiO_2 foi sintetizado pelo método sol-gel, como se descreve na literatura^[34, 37]. Baseados na síntese do SiO_2 puro utilizou-se, 1,44 gramas de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para obter um teor de ferro de 20 mol%. Este precursor foi agitado e dissolvido em 2,3 mL de etanol. Lentamente, adicionou-se ao sistema 2,4 mL de água e 3,03 mL de TEOS. A razão molar TEOS/ etanol/ água foi de 1/ 3/10.

O sistema foi agitado constantemente até a formação do gel. O gel formado permaneceu em repouso por 24 horas. Posteriormente, foi seco ao ar e depois, em estufa a 100°C , durante 24 horas. Logo após a secagem, o catalisador foi submetido ao tratamento térmico adequado em mufla por 2 horas a cada temperatura (i.e., 200, 300, 400 e 700°C).

4. Resultados e Discussão

4.1. Esterificação do β -citronelol.

Em geral, a esterificação do β -citronelol com ácido acético catalisada por sais de nitratos metálicos sob diferentes condições resultou no acetato de β -citronila e água (figura 4).

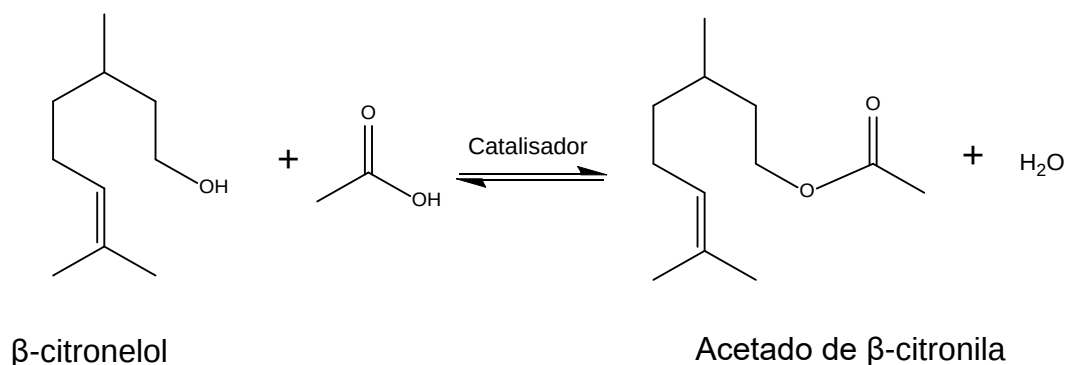


Figura 4. Reação de esterificação do β -citronelol com HOAc.

Entretanto, dependendo das condições de reação, uma quantidade variável de oligômeros foi também formada.

4.2. Efeito na variação do catalisador ácido de Lewis

A escolha dos cátions metálicos a serem avaliados foi feita de acordo com sua elevada acidez de Lewis. Foram avaliados os sais hidratados Al(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂. O sal Li(NO₃) foi também avaliado para uma comparação, por tratar-se de um cátion com baixa acidez de Lewis.

As curvas cinéticas obtidas estão mostradas na figura 5. Destacadamente, as reações catalisadas pelos cátions com maior acidez de Lewis (i.e., Fe(III), Al(III) e Cu(II)) tiveram as maiores velocidades iniciais e atingiram as maiores conversões após 3 h de reação. Por outro lado, ácidos de Lewis fracos como Co²⁺ e Li⁺ foram os menos eficientes.

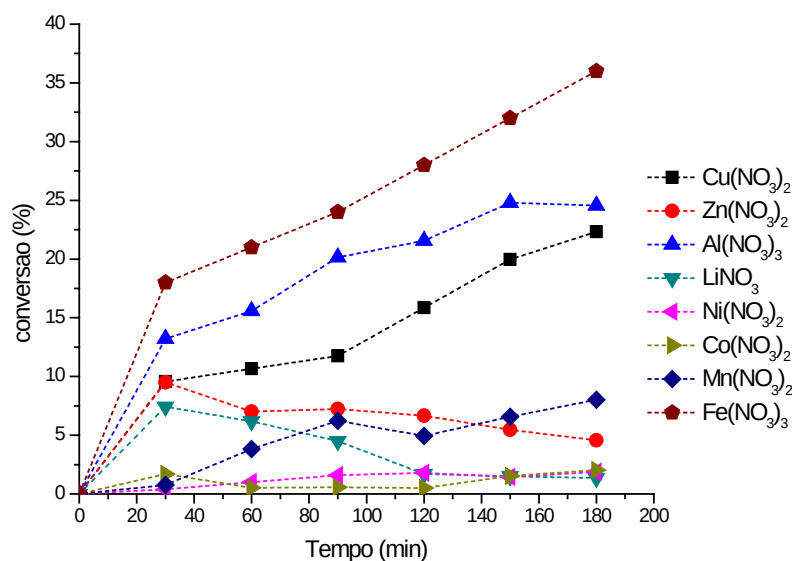


Figura 5. Efeito na variação do catalisador na reação de esterificação do β -citronelol com HOAc. em CH_3CN^a

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), HOAc (19,16 mmol), catalisador (10 mol %), 60°C, acetonitrila, 3h.

A tabela 1 apresenta os principais dados de conversão e seletividade obtidos nas reações com diferentes catalisadores. Na ausência de catalisador, uma mínima conversão foi obtida, apesar do excesso de HOAc (Exp. 1, Tabela 1). Similarmente, nas reações em presença de metais com baixa acidez de Lewis, uma baixa conversão e seletividade para éster foram também obtidas (tabela 1). Por outro lado, pode-se observar que as reações catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ atingiram a maior seletividade para éster, com a menor formação de oligômeros.

A literatura descreve que tanto ácidos de Lewis quanto de Brønsted podem promover a oligomerização dos monoterpenos, a qual foi a principal reação paralela^[38, 39]. De fato, nas reações estudadas temos a presença de ambos (i.e., catalisador metálico e HOAc). Além disso, o simples aquecimento de compostos terpênicos pode também favorecer sua oligomerização.

Por outro lado, ácidos de Lewis podem ativar carbonilas de ácidos carboxílicos via polarização e favorecer a conversão do β -citronelol em acetato. Portanto, nas condições de reação estudadas, estas transformações competiram pelo governo da seletividade da reação.

Tabela 1. Efeito da natureza do catalisador na esterificação do β -citronelol com HOAc^a

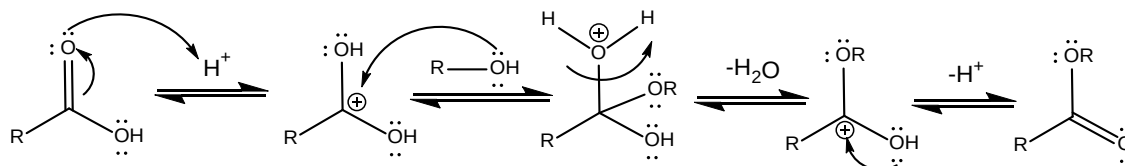
Exp	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Éster	PNI	Olig.
1	-	3	10	0	90
2	Fe(NO ₃) ₃	38	70	15	15
3	Al(NO ₃) ₃	27	50	14	36
4	Cu(NO ₃) ₂	25	26	14	60
5	Zn(NO ₃) ₂	6	46	10	44
6	LiNO ₃	3	35	10	55
7	Ni(NO ₃) ₂	3	39	10	51
8	Co(NO ₃) ₂	3	27	10	63
9	Mn(NO ₃) ₂	8	18	10	72

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), HOAc (19,16 mmol), catalisador (10 mol %), 60°C, acetonitrila, 3h.

^bEster = acetato de β -citronila; PNI = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa.

4.2.1. Discussão sobre a ação do catalisador ácidos de Lewis nas reações de esterificação do β -citronelol catalisada por nitratos metálicos

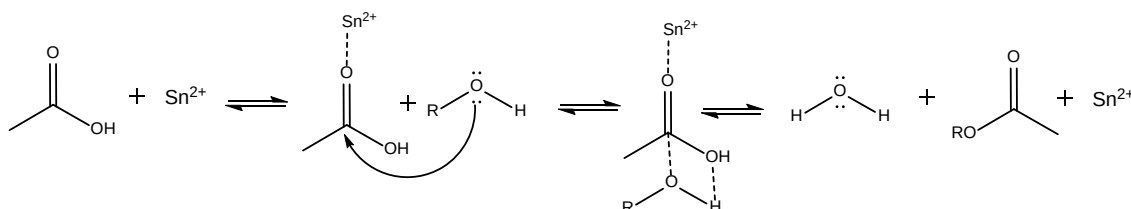
As reações de esterificação de ácidos com álcoois catalisadas por ácidos de Brønsted tem seu mecanismo estabelecido na literatura (esquema 2) Após a protonação do oxigênio carbonílico do ácido carboxílico pelo ácido de Brønsted, um carbocátion terciário é gerado, o qual sofre então o ataque nucleofílico da hidroxila do álcool. Este intermediário sofre um prototropismo (i.e. rearranjo), seguido de eliminação de uma molécula de água. Posteriormente, o carbocátion terciário formado recebe o par de elétrons liberado pela eliminação de H⁺, regenerando o catalisador e originando o éster.



Esquema 2. Mecanismo de esterificação de álcoois com ácido de Brønsted^[40]

Por outro lado, as reações catalisadas por cátions metálicos ácidos de Lewis não tem seus mecanismos totalmente elucidados, devido a dificuldades na detecção dos intermediários metálicos. No esquema 3, está descrito uma proposta feita por nosso grupo com base na literatura^[41].

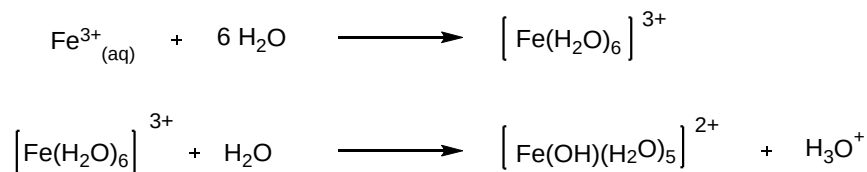
Nós propusemos que metais como Sn(II) podem ativar o grupo carbonila via coordenação ao átomo de oxigênio carbonílico, o que provoca uma polarização na ligação dupla. Ziani et al^[42] investigaram reações catalisadas por Sn(II) e detectaram intermediários organoestânicos usando espectrometria de massas com ionização a pressão atmosférica eletrospray^[42, 43]. Isto aumenta a densidade de carga positiva no carbono carbonílico, tornando-o mais susceptível ao ataque nucleofílico do álcool.



Esquema 3. Reação catalisadas por cátions ácidos de Lewis^[41]

No entanto, nós supomos que as reações estudadas aqui poderiam acontecer por outro mecanismo, no qual, ao invés do metal se coordenar a carbonila do HOAc e favorecer seu ataque pelo álcool, ele poderia promover a ionização do HOAc. Ou seja, na presença de cátions ácidos de Lewis, o ácido acético se comportaria como um ácido mais forte, liberando maior quantidade de cátions H^+ , que poderiam também catalisar a reação. Esta suposição baseou-se no fato de que nosso grupo estudou reações de oxidação em metanol catalisadas por $Fe(NO_3)_3$ e constatou que produtos contendo metoxila foram detectados, sugerindo que o $Fe(III)$ havia clivado a ligação hidrogênio oxigênio do álcool e liberado H^+ em solução^[44].

Tal fenômeno, porém envolvendo água como fonte de prótons, acontece na hidrólise de cátions metálicos derivados de bases fracas^[45]. Um exemplo é mostrado a seguir para hidrólise aquosa de cátions Fe^{3+} (esquema 4)



Esquema 4. Hidrólise do cátion metálico Ferro (III)

Então, para verificar se a ionização do ácido acético é favorecida pela presença do metal, foram realizadas medições de pH das soluções destes cátions. Estes resultados serão discutidos no próximo item (seção 4.2.2.).

4.2.2. Efeito dos cátions metálicos na ionização do HOAc e suas consequências na esterificação do β -citronelol

A Tabela 2 apresenta o efeito produzido nos valores de pH quando 20 mol % de catalisador metálico (ca. 0,958 mmol) foram adicionados a uma solução de 15 mL.

Tabela 2. Efeito da adição de sais nitrato metálicos ácidos de Lewis nos valores de pH iniciais em soluções de acetonitrila^a

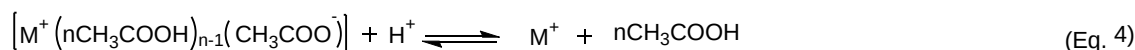
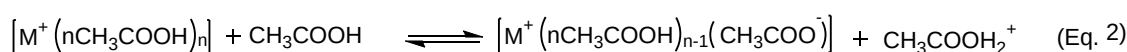
Exp	Catalisador	pH
1	-	2,73
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-1,81
3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-0,73
4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,04
5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,38
6	LiNO_3	1,90
7	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1,43
8	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1,28
9	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0,08

^aCondições: β-citronelol (4,79mmol), HOAc(19,16 mmol), catalisador (20 mol%), solvente :CH₃CN, volume de reação (15 mL).

A tendência em termos de acidez decrescente foi: Fe(NO₃)₃ > Al(NO₃)₃ > Cu(NO₃)₂ > Zn(NO₃)₂ > Mn(NO₃)₂ > Co(NO₃)₂ > Ni(NO₃)₂ > LiNO₃. As soluções que apresentaram os três menores valores de pH (i.e., mais ácidos) foram aquelas que continham os catalisadores que atingiram as maiores conversões; Fe(NO₃)₃ > Al(NO₃)₃ > Cu(NO₃)₂. Igualmente, os três valores de pH mais altos (i.e., menos ácidos) coincidem com os catalisadores que atingiram as menores conversões (Co(NO₃)₂ > Ni(NO₃)₂ > LiNO₃).

Com base nestes resultados, propusemos que na esterificação do β-citronelol com ácido acético, em presença de sais de nitratos metálicos, acontece um processo onde o metal atua como ácido de Lewis, ao formar um aduto com o ácido acético, o qual, como mostrado no esquema 5, irá se ionizar gerando H⁺.

O esquema 5 é geral, por isso, não podemos determinar um valor para o n (número de moléculas de ácido coordenada ao metal). Além disso, diferentemente dos processos de hidrólise de cátions, onde a coordenação ao metal se dá via grupos hidroxila, aqui a coordenação deve ocorrer pelos elétrons não ligantes do oxigênio carbonílico, conforme sugere a literatura^[41]



Esquema 5. Equação da catalise metálica na esterificação do álcool com HOAc.

É importante ressaltar que o HOAc é um ácido fraco (pK_a = 4,75), ou seja, sua ionização não fornece quantidade elevada de íons H⁺ para catalisar a reação (pH do branco = 2,73). Isto foi confirmado pela baixíssima conversão (ca. < 3 %) alcançada nas condições da reação-branco (tabela 1).

Diferentemente quando em presença de metais ácidos de Lewis, os íons H^+ em solução são gerados mais significativamente, como se pode observar nos valores medidos do pH (tabela 2).

Portanto o mecanismo proposto para esta reação apresentado na figura 6 é similar ao que acontece na hidrólise ácida com cátions metálicos onde o cátion metálico é coordenado com um número de moléculas de água promovendo a liberação de H^+ resultando em espécies H_3O^+ [46].

No mecanismo proposto da figura 6, na etapa 1 o ácido acético é coordenado ao cátion metálico via grupo carbonila, obtendo se um intermediário que na etapa 2, sofre uma reação ácido-base de Brønsted com uma molécula de HOAc, que recebe um próton. A força de ácido de Lewis dos cátions metálicos exerce um papel importante, já que a coordenação do metal ao ácido acético depende do caráter do ácido de Lewis para receber o par de elétrons do oxigênio da carbonila do HOAc.

Na etapa 3 acontece o ataque nucleofílico por parte da hidroxila do β -citronelol sobre o carbono carbonílico protonado do ácido acético, gerando água, íons H^+ e o éster terpênico. Nesta etapa, a reação ocorreria por processos tipicamente catalisados por ácidos de Brønsted. Este cation H^+ pode então reagir com o intermediário metálico remanescente formado na etapa de protonação do ácido acético (etapa 2), reconstituindo o catalisador metálico, completando o ciclo catalítico (etapa 4).

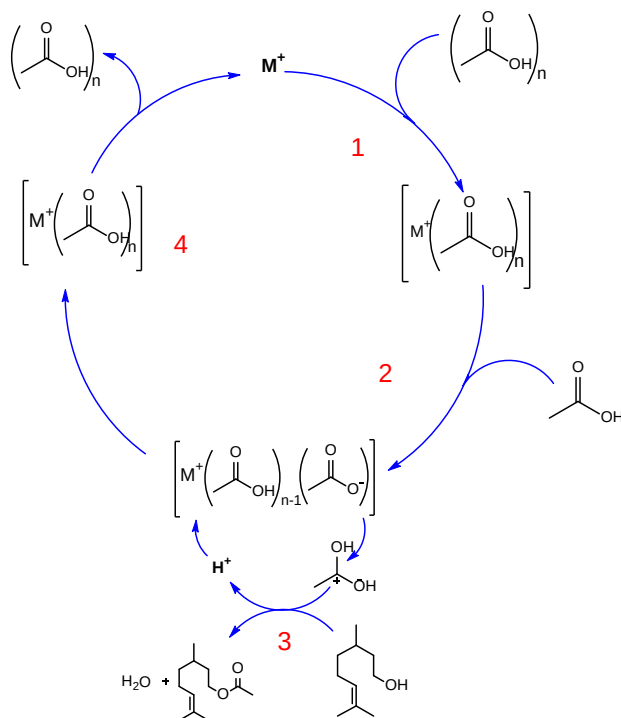


Figura 6. Ciclo catalítico da esterificação do citrônio catalisada por M^{n+} com ácido acético

Metais de transição e metais representativos foram avaliados nestas reações. Dentre os metais representativos, cátions como o lítio(I), devido a sua pouca capacidade para receber densidade eletrônica, foram menos eficientes para a ativação do grupo carbonila do ácido acético na etapa 2 da reação.

Por outro lado, cátions de Al(III) que são conhecidos por serem ácidos de Lewis fortes foram eficientes na reação, sendo o segundo catalisador mais ativo dentre todos avaliados. Os cátions Al(III) têm orbitais de valência “s” e “p”, estes últimos com vacâncias e energia compatível para aceitar densidade eletrônica do oxigênio carbonílico^[47].

No caso dos metais de transição, a acidez de Lewis de elementos que pertencem ao mesmo período da Tabela Periódica depende da energia e do nível de preenchimento dos orbitais “d” de valência.

Há ainda outro aspecto importante a ser considerado. Em uma interação ácido-base de Lewis, o ácido é a espécie receptora de par de elétrons e a base de Lewis é a espécie que doa o par de elétrons ao ácido. De acordo com a teoria de Pearson, adicionalmente à teoria de Lewis, os ácidos e base podem ser classificados como “duros” e “macios”, o princípio HSAB, *Hard and Soft Acids and Bases*. Os ácidos duros tendem a se coordenar às bases duras e ácidos

macios se coordenam preferencialmente á bases macias [48] Por isso, outro aspecto importante é a dureza do cátion metálico, a qual dependerá de sua densidade de carga, que por sua vez será afetada pelo raio iônico.

Os cátions Mn(II) e Zn(II) foram pouco ativos. Isto pode ser atribuído ao semi (d^5) ou total (d^{10}) preenchimento de seus orbitais de valência “d”, que faz estes orbitais estáveis. Os cátions de Fe(III), também (d^5) foram os mais ativos, entretanto, pode-se argumentar que a dureza do Fe(III) favoreceu sua interação com o também átomo “duro” oxigênio carbonílico. Este caráter duro-macio também pode explicar a atividade dos cátions Al(III). O segundo cátion de transição mais ativo foi o Cu(II). Estes cátions, que tem o número atômico mais alto dentre os cátions de metais com orbitais “d” vazios analisados (Cu (Z) = 29), são os que têm o menor raio iônico. Consequentemente, são cátions duros o que favorece a interação duro-duro com o átomo de oxigênio carbonílico do HOAc^[43].

4.2.3. Efeito dos ânions presentes nos sais catalisadores

Fatores estereoquímicos e eletrônicos dos ânions podem afetar a atividade catalítica dos cátions ácidos de Lewis. Para avaliar este efeito, reações de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisadas por diferentes sais de ferro (II) e ferro (III) foram realizadas. As curvas cinéticas obtidas estão mostradas na Figura 7.

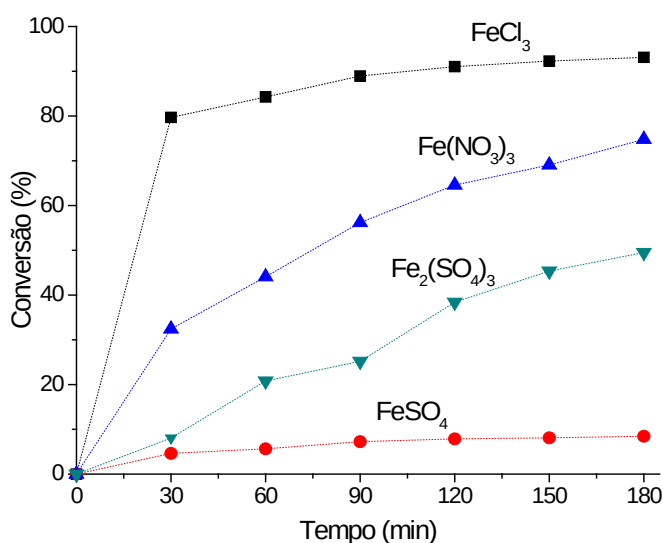


Figura 7. Efeito dos ânions nas reações de esterificação do sais de ferro na esterificação do β -citronelol com HOAc^a

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador (20 mol%), 60°C, acetonitrila, 3h.

Note-se que As curvas cinéticas da figura 7 para as reações catalisadas por sais ferro apresentam a seguinte tendência crescente com respeito às conversões: $\text{FeSO}_4 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{FeCl}_3$.

Previamente Noboru *et al* tinham avaliado a esterificação de ácidos de cadeia longa com diferentes álcoois em presença de nitratos, cloretos e acetatos de diferentes metais. Estes autores verificaram que o FeCl_3 foi o catalisador mais ativo. Segundo eles, um cluster catiônico formado pela hidrólise do cátion férrico seria a espécie cataliticamente ativa naquelas reações^[49]

Fazendo uma analogia com o estudo realizado na esterificação ácidos de cadeia longas de Sugi e colaboradores, percebe-se que a reação catalisada com FeCl_3 , atinge conversões maiores (i.e. 80%) num menor tempo de reação a diferentemente das sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Como feito anteriormente, nós medimos os valores de pH destas soluções antes da reação (tabela 3). Observamos que a tendência crescente de acidez ($\text{FeSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3$) foi ligeiramente diferente comparada às conversões finais $\text{FeSO}_4 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{FeCl}_3$.

Tabela 3. pH das reações de esterificação do β -citronelol catalisadas com sais de ferro^a

Exp	Catalisador	pH
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-1,81
2	FeCl_3	-2,47
3	FeSO_4	-1,77
4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-2,10

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador (20 mol % e 10 mol% para o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 60°C, acetonitrila, 3h.

De acordo com a tendência apresentada nas tabelas 1 e 2, poderia se esperar que por ter a segunda maior acidez, a reação catalisada pelo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

resultaria na segunda maior conversão. Não obstante, a conversão atingida foi mais baixa que para a reação catalisada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Devemos ressaltar que os sulfatos de ferro (II) e ferro (III) foram apenas parcialmente solúveis, o que certamente contribuiu para que fossem os menos ativos. Isto pode significar que o catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a pesar de poder gerar uma maior concentração de íons H^+ em comparação ao $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sua atividade catalítica se vê afetada devido à baixa solubilidade.

A figura 8 apresenta as seletividades da reação de esterificação a qual mostra um comportamento similar com aquele observado nas medições de acidez: $\text{FeSO}_4 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

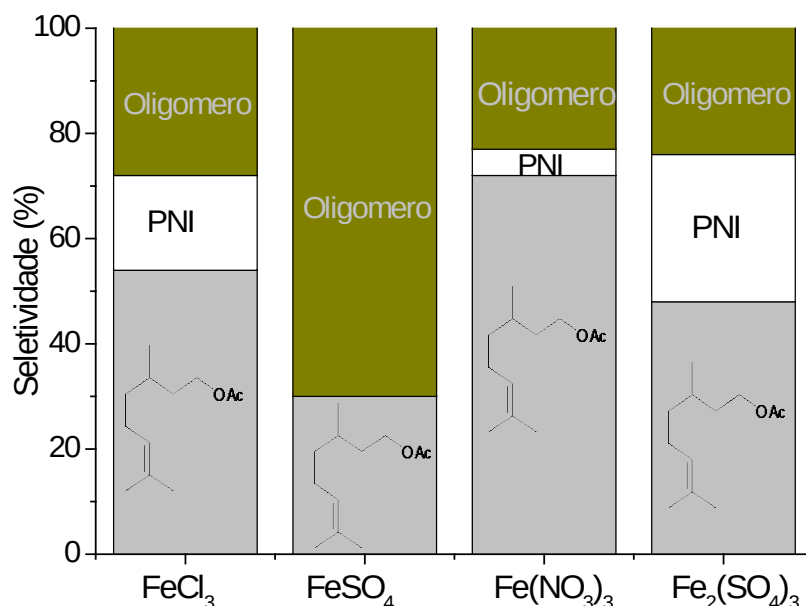


Figura 8. Efeito da natureza do ânion presente no sal de ferro na seletividade de éster obtido na esterificação do β -citronelol^a.

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador (20 mol % e 10 mol% para o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 60°C, acetonitrila, 3h

A figura 8 mostra que a seletividade da reação catalisada pelo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, atingem 54 e 27 % para o acetato de β -citronila e oligômeros, respectivamente, enquanto a reação catalisada pelo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ atingiu 73 e 23 % de seletividade para os mesmos produtos. Isto sugere que estas duas reações simultâneas (i.e.

oligomerização e esterificação) são diferentes dependendo da concentração de cátions Fe^{+3} e H^{+} disponíveis em solução.

4.2. Efeito da razão molar do reagente

Visando avaliar o efeito da razão molar álcool/ácido nas reações de esterificação, foram realizadas reações com diferentes razões molares. Duas temperaturas foram escolhidas: 25 e 60°C (Figuras. 9 e 10).

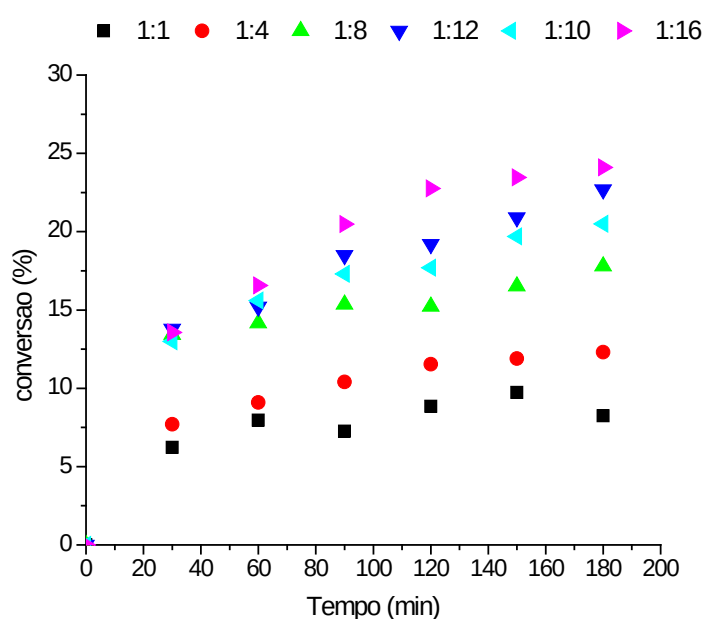


Figura 9. Efeito na estequiometria dos reagentes a 25°C na reação de esterificação do β-citronelol com HOAc catalisada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

^aCondições de reação: β-citronelol (4,79mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), 25°C, 3h, acetonitrila, HOAc.

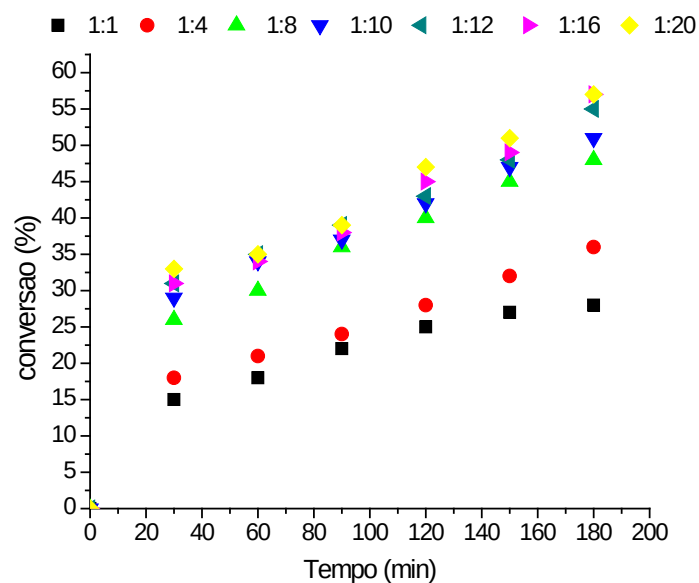


Figura 10. Efeito na estequiometria dos reagentes a 60°C na reação de esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), 60°C, 3h, acetonitrila, HOAc.

Comparando as figuras 9 e 10 vimos que com o incremento na razão molar do ácido acético para a esterificação do citronelol, nos estados iniciais e finais das reações resultam num aumento nas conversões. Note-se que à temperatura de 25°C os valores de conversão das reações foram significativamente mais baixos (entre 8-24 %), enquanto as reações realizadas a 60 °C, as conversões variaram de 28-57%. Isto sugere que as velocidades das reações assim como suas conversões são favorecidas por maiores temperaturas.

Nas tabelas 4 e 5 são mostrados os valores de seletividade e conversão para as reações de esterificação do β -cintronelol catalisadas por nitrato de ferro (III) com diferentes razões molares nas temperaturas de 25 e 60°C

Tabela 4. Razão molar do reagente na reação de esterificação do β -citronelol a 25°C catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

Exp	Razão	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Ester	PNI	Olig
1	1:1	8	15	0	84
2	1:4	12	58	0	42
3	1:8	17	29	0	71
4	1:10	20	62	0	38
5	1:12	23	52	0	48
6	1:16	24	53	0	46

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), 25°C, 3h, acetonitrila, HOAc.

^bEster = acetato de β -citronila; PNI = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa

Com o aumento na razão molar a uma temperatura de 25°C (tabela 4) vemos, que as seletividades com respeito a formação de produtos não identificados é zero. Por outro lado, a seletividade para o éster aumentou apenas até a proporção de 1:10; razões molares maiores que esta não favoreceram a formação do éster.

Provavelmente, em grande excesso de HOAc os cations H^+ presentes favorecem também a formação de oligômeros, como mostra os dados de seletividade da Tabela 4.

Tabela 5. Razão molar do reagente na reação de esterificação do β -citronelol a 60°C catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

Exp	Razão	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Ester	PNI	Olig
1	1:1	28	94	1	6
2	1:4	37	70	15	15
3	1:8	48	71	6	22
4	1:10	51	73	9	18
5	1:12	55	67	14	18
6	1:16	57	64	15	22
7	1:20	57	59	19	21

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), 60°C, 3h, acetonitrila, HOAc.

^bEster = acetato de β -citronila; PNI = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa

Nas reações a 60°C, um fato similar ocorreu; aumentar a razão molar citronelol/HOAc favoreceu a formação de éster somente até a proporção de 1:10. Razões molares maiores não tiveram efeito benéfico na reação.

Por tanto as reações realizadas a 60°C com uma razão molar de 1:16 foi escolhida como a melhor devido a seu maior conversão, não entanto seus valores de seletividade para o éster sejam um pouco mais baixos que aqueles obtidos para a razão 1:10.

4.3. Efeito na concentração do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

O efeito da concentração do catalisador na velocidade, conversão e seletividade da reação foi estudado na faixa de 1 mol % a 20 mol % e os resultados estão apresentados na figura 11 e tabela 6.

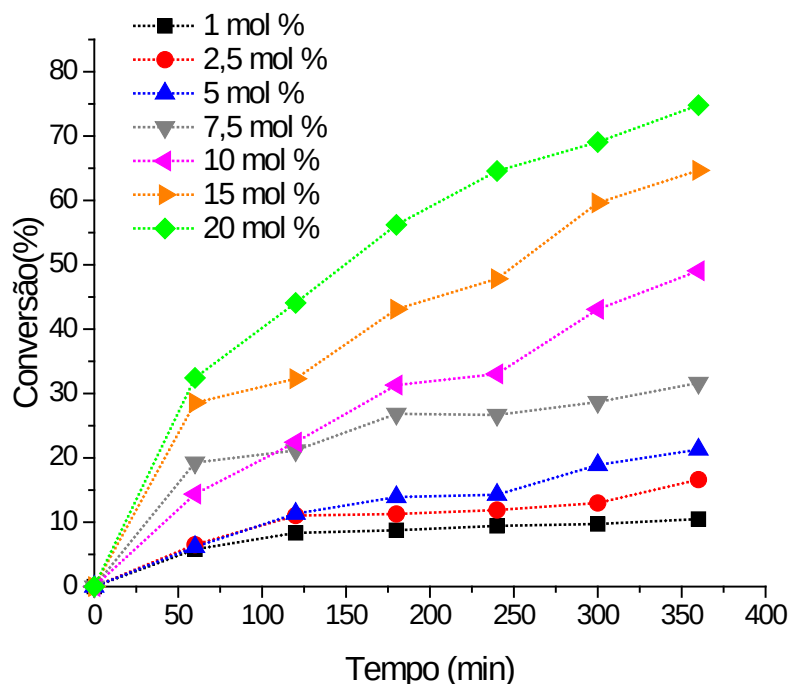


Figura 11. Efeito na concentração de Fe(NO₃)₃ na esterificação do β-citronelol com HOAc

Condições de reação: β-citronelol (4,79 mmol), HOAc (38,32 mmol), catalisador Fe(NO₃)₃, 60°C, acetonitrila, 6h.

Em princípio, a concentração do catalisador não afeta o equilíbrio da reação. Entretanto como podemos ver a concentração do catalisador tem efeito positivo na conversão do β-citronelol indicando que as reações não alcançaram o equilíbrio (figura 11).

Este efeito concorda com a observação experimental de que uma alta quantidade de catalisador metálico promove uma alta concentração de íons H⁺, fazendo que aconteça a protonação da carbonila do ácido acético e favoreça a formação do acetato de β-citronila.

Além de aumentar a velocidade e a conversão das reações, o aumento na concentração do catalisador Fe(NO₃)₃ também afetou marcadamente a seletividade de formação dos oligômeros e do acetato de β-citronila. A tabela 6 resume os principais resultados obtidos nas reações realizadas a temperatura de 60 °C e em soluções de CH₃CN.

Tabela 6. Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na conversão e seletividade da esterificação do β -citronelol^a

Exp	Quantidade $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ mol%	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Ester	PNI	Olig
1	-	< 3	0	0	100
2	1	10	30	0	70
3	2,5	16	42	0	38
4	5	21	64	3	32
5	7,5	32	68	5	27
6	10	48	72	6	21
7	15	67	68	10	23
8	20	80	70	7	24

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79mmol), HOAc (38,32mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 60°C, acetonitrila, 6h.

^bEster = acetato de β -citronila; PNI = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa.

Em geral, um incremento na concentração do catalisador aumentou tanto a conversão quanto a seletividade com respeito ao acetato. Para concentrações maiores que 10 mol% não houve nenhum aumento significativo na seletividade. Somente as conversões foram aumentadas. (Tabela 6). Pode-se atribuir o aumento da conversão a maior seletividade de oligômeros, cuja formação depende da quantidade de H^+ no meio, que como vimos, será maior se tivermos mais cátions Fe^{3+} em solução.

É importante ressaltar que a melhor condição de reação para a síntese de acetato de β -citronelil foi com 20 mol% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ obtendo-se conversões do 80% e seletividade do 70% depois de 6 horas de reação

Em comparação com os processos de esterificação do β -citronelol catalisado por lipases, as reações catalisadas por ferro foram mais seletivas e ocorreram com menores tempos de reação (3h versus 48h reportadas na literatura)^[50].

4.4. Efeito da temperatura: um estudo cinético para determinar energia de ativação.

Foi avaliado na reação de esterificação numa faixa de temperatura entre 298-338K. Na figura 12 estão mostradas as curvas cinéticas.

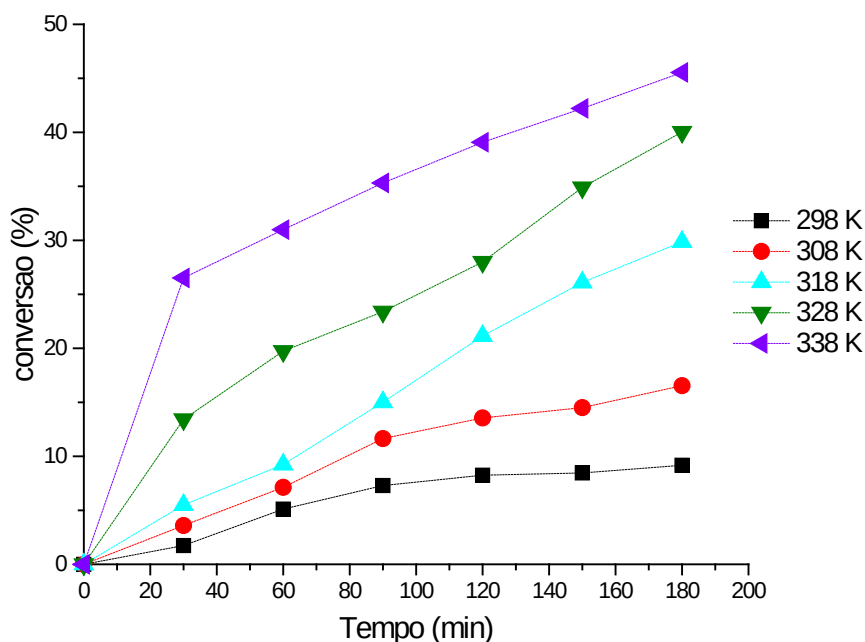


Figura 12. Efeito da temperatura na reação de esterificação do β -citronelol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Condições de reação: β -citronelol (4,79mmol), HOAc (38,32), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), acetonitrila, 3h

Aumentar a temperatura da reação aumentou tanto os valores de conversão como as velocidades iniciais de reação. Este efeito pode ser atribuído ao aumento na energia cinética das moléculas, o que leva ao aumento da frequência de colisões efetivas entre elas. Assim, se têm uma maior probabilidade de que as moléculas atinjam a energia necessária para superar a energia de ativação.

Comparando o efeito da temperatura das reações catalisadas por Fe(III) com aquele observado na reação desenvolvida com Sn(II)^[12], onde a 25°C foram atingidos os maiores valores de conversão; em nosso caso ocorreu o inverso.

Isto significa que provavelmente apesar de serem ambos metais, nestas reações estes catalisadores operam por mecanismos diferentes.

A tabela 7 apresenta as seletividades para as reações de esterificação catalisadas com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Tabela 7. Seletividade para o efeito na temperatura na esterificação do β -citronelol com HOAc catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Exp	Temp. K	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Ester	PNI	Olig
1	298	11	51	0	49
3	308	18	57	6	37
4	318	30	58	7	36
5	328	43	65	7	28
6	338	48	72	6	22
7 ^c	338	5	10	0	90

^aCondições de reação: β -citronelol (4,79mmol), HOAc (38,32), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), acetonitrila, 3h

^bEster = acetato de β -citronila; PNI = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa

^creação em ausência do catalisador de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Note-se que as condições de reação não foram otimizadas para atingirem altas conversões pois o interesse foi verificar o efeito da temperatura na velocidade, conversão e seletividade da reação dentro de tempos de reação curtos.

Foi verificado que um incremento na temperatura leva a um aumento nas conversões, no entanto a seletividade muda para o acetato de β -citronila devido à diminuição dos oligômeros (tabela 7). De fato a formação indesejável de oligômeros foi mais notável em ausência de catalisador (c.a. 90% seletividade tabela 7 exp 7).

Os maiores valores de conversões obtidos nas reações com maiores temperaturas sugere uma característica endotérmica para este processo.

Reações de esterificação envolvendo álcoois e ácidos graxos também têm um comportamento endotérmico^[51].

A partir dos dados obtidos com os estudos cinéticos, pode-se determinar a energia de ativação e a constante de reação para cada temperatura^[52].

A literatura descreve que na maioria das reações de esterificação existe uma dependência de primeira ordem^[34] em relação ao citrônolol. Assume-se que a reação é de pseudo-ordem zero em relação ao ácido acético já que se encontra em excesso na reação. Sendo assim, foi construído o gráfico de $\ln[\beta\text{-citrônolol}]_t / [\beta\text{-citrônolol}]_{t=0}$ versus tempo para os três primeiros pontos estabelecidos nos primeiros 90 minutos de reação. Neste período assume-se que a reação é de pseudo ordem zero em relação à concentração do ácido acético, pois está em grande excesso ao início da reação.

Na tabela 8 se apresentam os valores da constante (k) para cada temperatura indicando sua correlação linear (R^2) o qual deve ter um comportamento linear para garantir a pseudo-primeira ordem.

Tabela 8.Valores de k obtidos em diferentes temperaturas^a

Temp. (K)	Coeficiente linear (R^2)	1/T ($\times 10^3$)	ln k	k $10^{-5}(\text{s}^{-1})$
298	0,987	3,36	10,85	1,62
308	0,981	3,25	10,62	2,95
318	0,993	3,14	10,43	2,42
328	0,982	3,05	10,29	3,39
338	0,998	2,96	10,15	3,59

^aCondições de reação: β -citrônolol (4,79mmol), HOAc (38,32), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10 mol%), acetonitrila, 90min

A partir dos dados obtidos, usou-se a equação linearizada de Arrhenius para construir a curva de Arrhenius cujo coeficiente angular de Arrhenius é $-E/R$ (figura13). Fazendo os cálculos o valor encontrado foi de $17,39 \text{ KJ mol}^{-1}$.

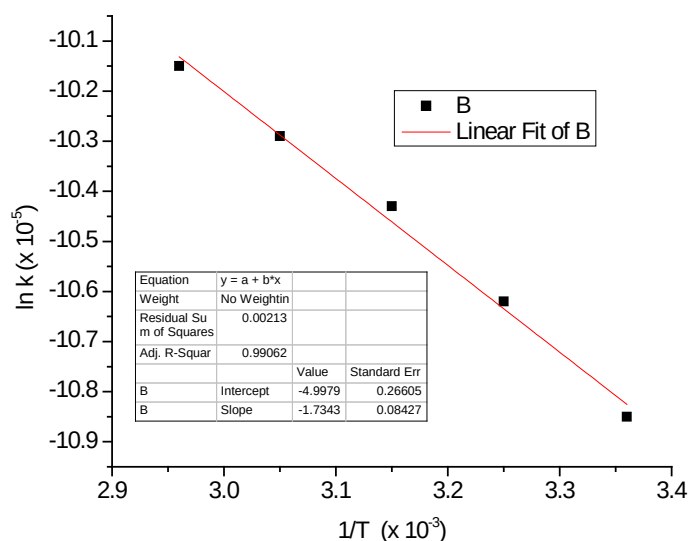


Figura 13. Gráfico de Arrhenius da reação de esterificação catalisada pelo nitrato de ferro com ácido acético

Baseados nestes resultados a temperatura de 65°C (338 K) foi escolhida como a temperatura de trabalho.

4.5. Efeito na natureza do ácido carboxílico.

O efeito na natureza do ácido carboxílico na esterificação do β -citronelol em acetonitrila foi determinada usando 5 ácidos (acético, propanóico, ciclobutanocarboxílico, valérico e benzóico). As reações com o álcool terpênico foram realizadas com uma razão de 1:4, as curvas cinéticas se apresentam na figura 14.

Na curvas cinéticas da figura 14, pode-se observar, em seus estados iniciais de conversão (i.e. 1 hora) que a medida que aumenta o número de átomos de carbono na estrutura às velocidades da reação diminuem, este comportamento pode ser atribuído possivelmente a fatores eletrônicos ou estéricos os quais tem uma papel chave na esterificação do β -citronelol.

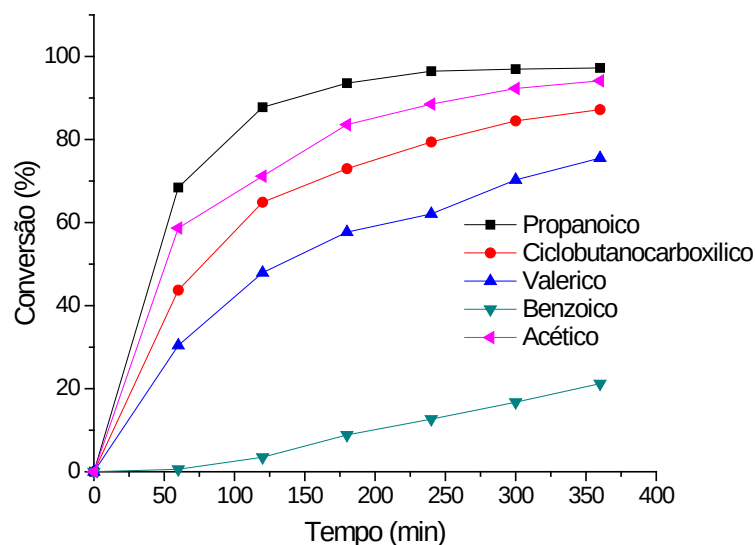


Figura 14. Conversão do β -citronelol nas reações de esterificação catalisadas com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com diferentes ácidos em CH_3CN .

Condições de reação: β -Citronelol (4,79 mmol), reagente (19,16 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, 6 h.

Os valores de conversão e seletividade obtidas nas reações de esterificação catalisadas com nitrato de ferro e diferentes ácidos carboxílicos estão mostrados na tabela 9. Como pode ser observado, o ácido propanóico apresentou uma conversão de 97% mais uma seletividade de 52% isto pode ser atribuído à formação do produto secundário propionato de dihidromircenil.

Tabela 9. Conversão do β -citronelol e seletividade dos produtos obtidos nas reações de esterificação catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com diferentes ácidos carboxílicos com CH_3CN em solução^a.

Exp	Reagente (19,16mmol)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Ester	Outros	Olig
1	Ac. Propanoico	97	52	28	20
2	Ac. Acético	94	70	7	24
3	Ac. Ciclobutanocarboxílico	87	52	24	24
4	Ac. Valérico	77	41	30	29
5	Ac. Benzoico	21	0	68	32

^aCondições de reação: β -Citronelol (4,79mmol), reagente (19,16mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, 6 h.

^bEster = acetato do ácido carboxílico do β -citronelil acetato; Outros^b: PNI = mistura complexa de produtos identificados por CG-MS; olig = oligômeros determinados via balanço de massa

O terceiro com maior valor de seletividade e conversão é o ácido ciclobutanocarboxílico, mas a reação de esterificação não forma o do ciclobutanocarboxilato de β -citronila, mas sim o 2-metil-2-butenato de β -citronilla (figura15), este produto foi identificado por CG-MS.

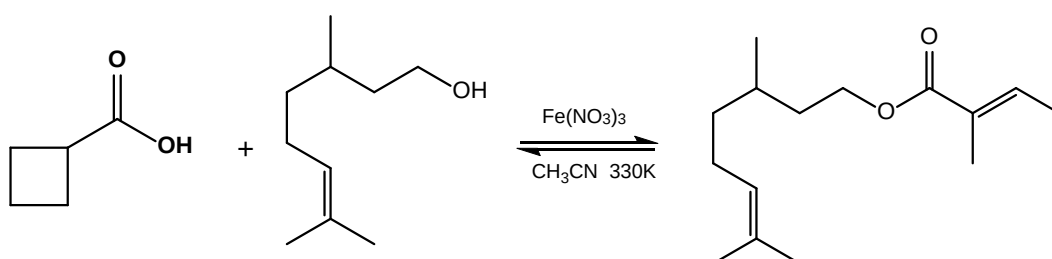


Figura 15. Esterificação do β -citronelol com o ácido ciclobutanocarboxílico

Previamente foi encontrado que os cátions de ferro (III) têm a capacidade de provocar rearranjos na cadeia carbônica em compostos cíclicos onde ligações carbono-carbono são inicialmente quebradas para originar um composto mais estável^[53], por isto o nitrato de ferro (III) promove a abertura do anel do ácido ciclobutanocarboxílico gerando um ácido carboxílico insaturado o qual é convertido em éster na presença do β -citronelol em acetonitrila.

Na reação de esterificação com ácido valérico, observou-se uma seletividade de 41% valerato de β -citronila, além de gerar como produto secundário dihidromircenil valerato.

O ácido benzóico foi o único que não gerou produtos de esterificação com o β -citronelol; para explicar o porquê esta reação não aconteceu analisamos a etapa determinante na reação.

Depois da protonação da carbonila do ácido carboxílico este requer que o ataque da hidroxila do álcool seja ao átomo de carbono carbonílico o qual tem um caráter eletrofílico^[50, 54]. No entanto o átomo de carbono atacado pode incrementar ou diminuir essa electrofilicidade através do efeito doador ou retirador de elétrons, já que o grupo etila têm uma maior capacidade de doação

de elétrons comparado com o grupo metila. Quando é analisado o efeito do grupo benzila, percebe que além do impedimento estérico que impede o ataque do grupo hidroxila do álcool sobre o átomo de carbono da carbonila, o sistema π fornece densidade eletrônica ao carbocátion tornando-o menos eletrofílico dificultando o ataque do álcool^[54].

4.6. Caracterização dos produtos da reação

Uma vez obtidas as melhores condições de reação foi realizada a caracterização dos produtos majoritários, os quais foram separados segundo o item 3.4.

Como se observa no cromatograma da figura 16 a reação de esterificação apresentou um produtos principal com tempo de retenção 9,22 (acetato de β -citronila).

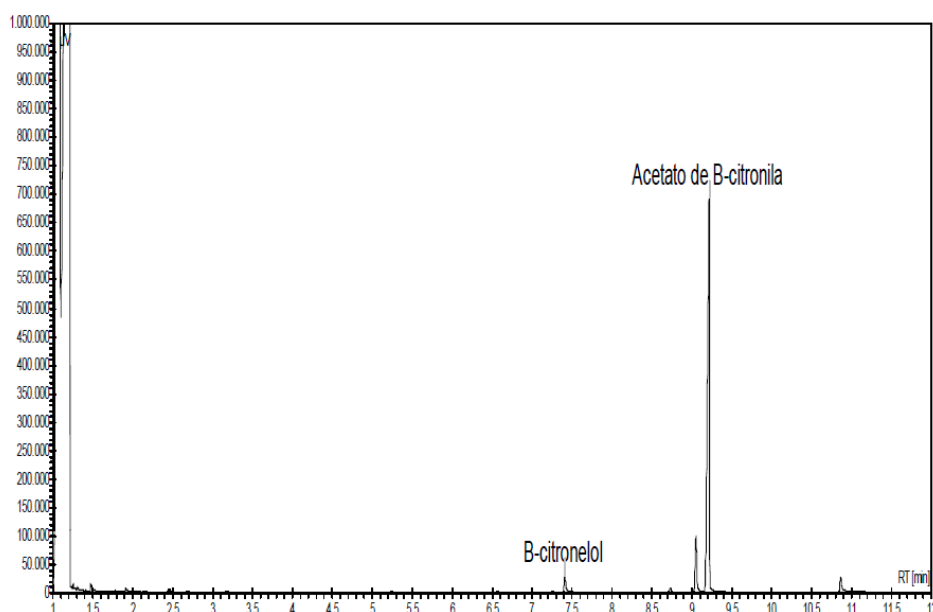


Figura 16. Cromatograma do β -citronelol com condições otimizadas

Para conferir os grupos funcionais do produto 1 correspondente ao acetato de β -citronila foi empregada a técnica espectroscópica de análise de absorção molecular no infravermelho (figura 17) apresentando uma série de frequências de estiramento.

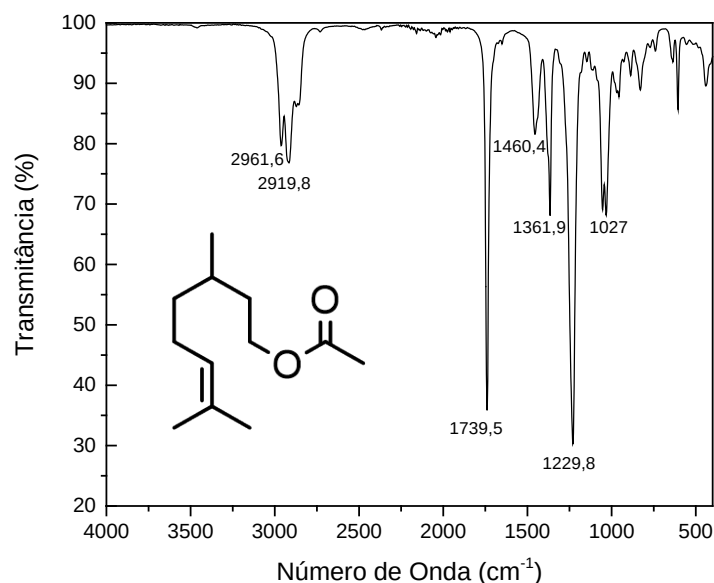


Figura 17. Espectro de absorção molecular na região do infravermelho acetato de β -citronila

As primeiras frequências de estiramento encontram-se na região de 2961 e 2919 cm^{-1} e são correspondentes aos estiramentos simétricos típicos da ligação C-H com hibridação sp^3 . A seguinte em 1730 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento simétrico do grupo carbonila de um éster. Em 1460 e 1361 cm^{-1} , as bandas correspondentes aos estiramentos de deformação para ligações CH_2 e CH_3 respetivamente. Segundo a literatura, carbonila de ésteres tem as bandas características no IV. Como pode-se ver, foram encontradas estiramentos assimétricos nas regiões 1229 e 1027 cm^{-1} produto das ligações C-O e C-C-O de ésteres [55, 56].

A análise de RMN de ^1H e de ^{13}C apresentam os dados espectroscópicos a continuação: **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1):** δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento e atribuição); 0,90 (d, 3H, 9 – CH_3); 1,18 – 1,45 (m, 5H, 2 – CH_2 , 3 – CH e 4 – CH_2); 1,58 (s, 3H, 10 – CH_3); 1,66 (s, 3H, 8 – CH_3); 1,96 – 2,04 (m, 2H, 5 – CH_2); 2,02 (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, CDCl_3 -*d*1): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento e atribuição) 17,59(C10); 19,36(C2'); 20,97 (C9); 25,34 (C5); 25,66 (C8); 29,43 (C3); 35,38 (C2); 36,93 (C4); 62,98 (C1); 124,52 (C6); 131,26 (C7); 171,14 (C1').

A interpretação destes resultados (ver espectros em anexos), leva a formação da estruturado acetato de β -citronila apresentado na figura 18

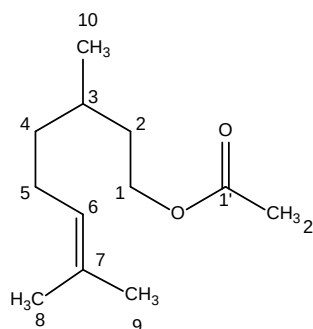


Figura 18. Acetato de β -citronila

Um análise por CG-EM foi feita para o produto 1 e seu espectro de massas (Figura19) comparado com a biblioteca do instrumento (Wiley e NIST) como o qual se confirma a estrutura do acetato de β -citronila.

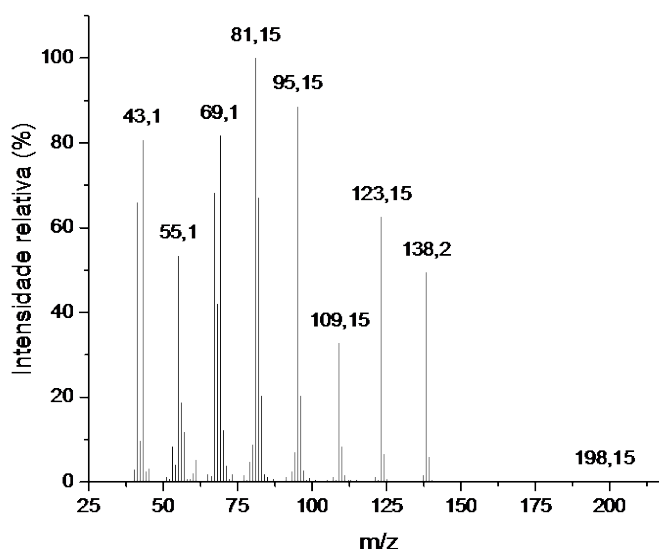


Figura 19.Espectro de massa do Acetato de β - citronila

4.7. Uso da catálise Heterogênea na reação de esterificação do β -citronelol

A catálise heterogênea têm sido muito usada em reações de esterificação, portanto com o intuito de verificar se o catalisador de ferro suportado pode atingir (ou melhorar) os resultados até agora obtidos na catálise homogênea para a reação de esterificação do citronelol, foi utilizada como suporte sílica e o preparo do catalisador foi feito utilizando-se o método sol-gel.

4.7.2. Caracterização dos catalisadores de ferro suportados pelo método sol-gel

Foram obtidos espectros IV dos catalisadores de ferro suportado pelo método de sol gel os quais foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e comparados com o sol-gel sem catalisador (figura 20). No espectro da figura 20 a) que pertence ao sol-gel puro, apresenta bandas características de estiramento e deformação em 3350 e 1662cm^{-1} devido as moléculas de H_2O , que podem interagir através de ligações de hidrogênio com os grupos silanos. Em 1052 e 793cm^{-1} aparecem estiramentos assimétricos e simétricos atribuídas ao Si-O-Si , e em 434cm^{-1} deformação das ligações O-Si-O ^[57].

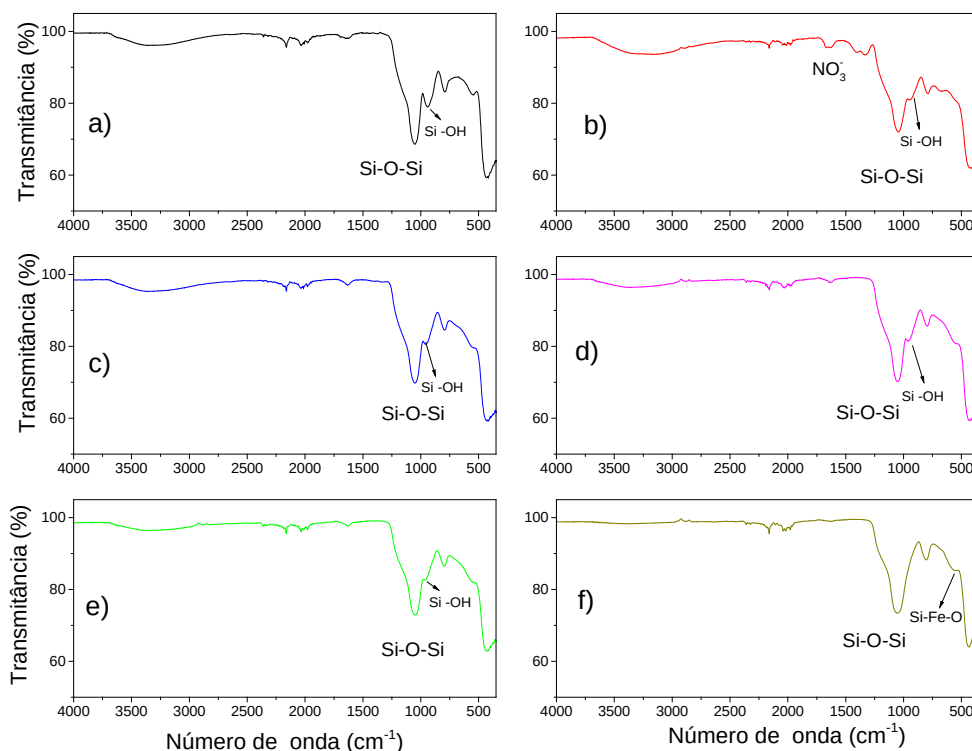


Figura 20. Espectros infravermelhos catalisadores suportados a diferentes temperaturas. a) Sol-gel puro, b) 100°C , c) 200°C , d) 300°C , e) 400°C , f) 700°C

Nos espectros com o ferro suportado submetido a diferentes temperaturas além de apresentar as bandas características das ligações Si-O-Si , O-Si-O em

1038, 793, 430 cm^{-1} , em 935 cm^{-1} exibe um ombro correspondente a vibrações de estiramento da ligação Si-OH^[57, 58], que vai desaparecendo com o incremento na temperatura, o que indica a ocorrência de processos de policondensação, o qual se confirma com o aumento na intensidade da banda a 793 cm^{-1} atribuída à formação de ligações Si-O-Si^[59].

A presença das vibrações do Si-O-Fe sugerem interações entre íons Fe^{+3} isolado na matriz de sílica. A presença desta ligação é evidenciada com uma banda pouco intensa em 557 cm^{-1} . No espectro da figura 20 b) foi percebida uma pequena banda em 1366 cm^{-1} diretamente relacionada a vibrações assimétricas dos grupos nitrato residuais^[58]

A espectroscopia Raman também foi usada como técnica de caracterização do catalisador suportado a diferentes tratamentos térmicos. Na figura 21 tem-se uma banda intensa em 1048 cm^{-1} do estiramento NO_3^- ^[60], que vai desaparecendo pela decomposição dos nitratos com o incremento na temperatura. A banda em 700 cm^{-1} é atribuída a ligação Si-O-Si, da matriz de sílica^[61, 62].

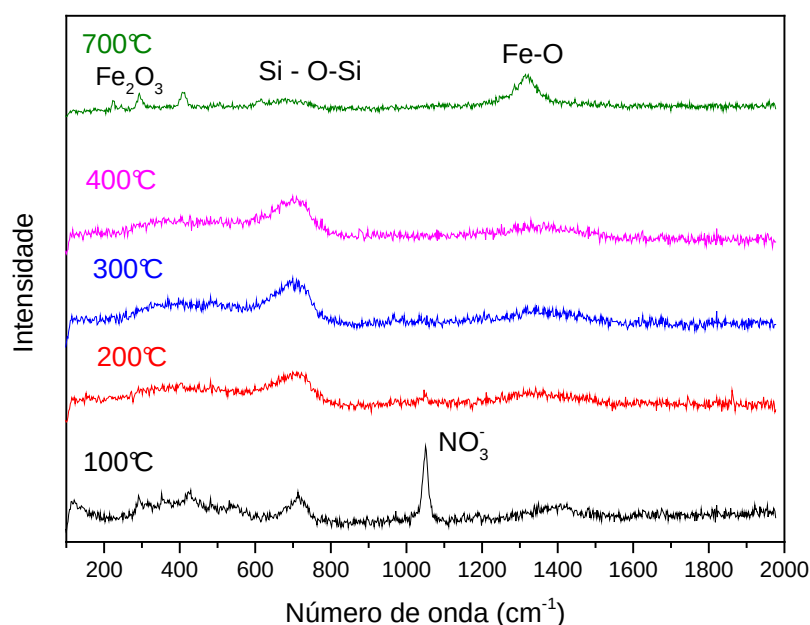


Figura 21. Espectros Raman dos catalisadores suportados

As frequências de estiramentos referentes as ligações Fe-O encontra-se em 1329 cm^{-1} . Para a temperatura de 700°C o espectro apresentam bandas de estiramento em 228, 301, 418 cm^{-1} , estiramentos que indicam a presença de

óxidos de ferro como Fe_2O_3 . Estas bandas foram descritas em estudos realizados com óxidos de ferro suportados pelo método sol-gel usando como precursor nitrato de ferro com temperaturas acima de 700°C ^[63-65].

A última parte da caracterização correspondeu ao análises de difração de raios-x. Os difratogramas apresentados na figura 22 apresentam uma banda ancha em $2\theta = 26$ que corresponde a estruturas a base de óxidos de silício^[66], no entanto o difratogramas à 700°C apresenta dois picos de muita pouca intensidade em $2\theta = 38$ e 40 , correspondentes a óxidos de ferro^[63, 67, 68].

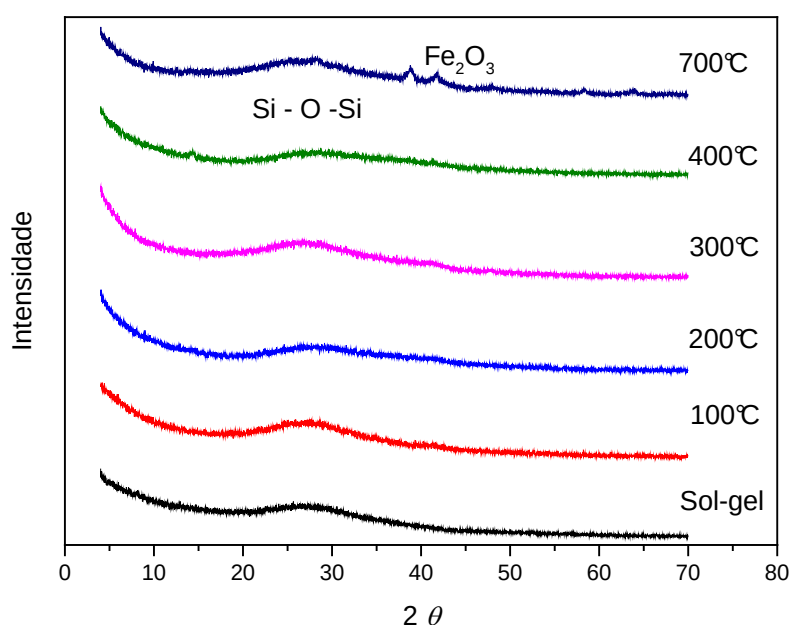


Figura 22. Difratogramas dos catalisadores submetidos a processos térmicos

4.7.3. Efeito do catalisador de ferro suportado em SiO_2

Foi feito um estudo sobre o efeito do tratamento térmico no catalisador de ferro suportado em SiO_2 . Este aumento na temperatura proporcionou perda de massa nos catalisadores a exceção do catalisador a 100°C . esta perda de massa pode estar associada com a eliminação dos resíduos orgânicos presentes na estrutura, perda de água e etanol dessorção e evaporação que não foram eliminados durante a secagem.

Na carga de Ferro suportado nos catalisadores obtiveram-se teores de ferro de 22, 18, 17, 16 e 15% em massa, para aqueles tratados termicamente a 100, 200, 300, 400 e 700°C respectivamente.

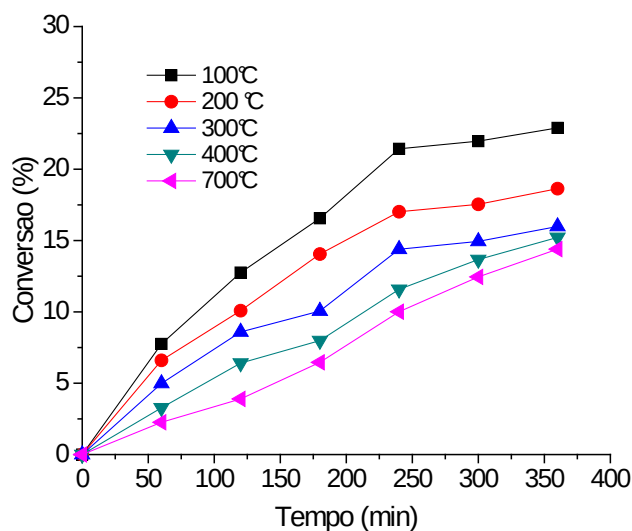


Figura 23. Curva cinética da reação de esterificação do β -citronelol em fase heterogênea pelo método sol-gel com CH_3CN^a

a) Condições de reação: citronelol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, acetonitrila, 6h

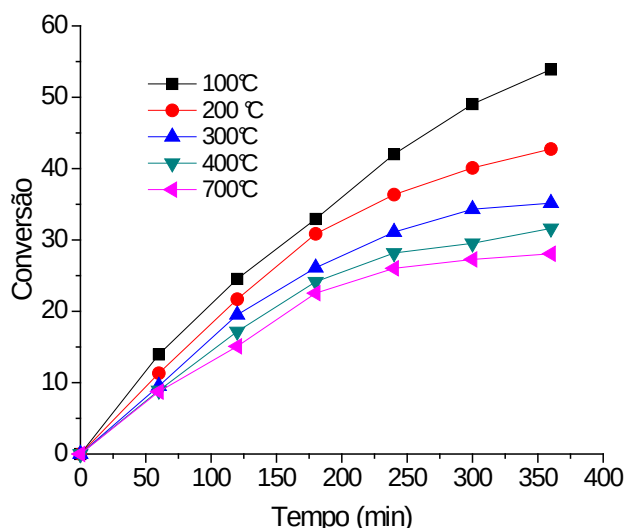


Figura 24. Curva cinética da reação de esterificação do β -citronelol em fase heterogênea pelo método sol-gel sem CH_3CN^a

a) Condições de reação: citronelol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, 6h

Nas figuras 23 e 24 se apresentam as curvas cinéticas para os catalisadores tratados termicamente em presença e ausência de solvente. De modo geral as reações sem solvente foram mais eficientes. Note-se que o catalisador tratado termicamente a 100°C apresentou maior atividade, e que o aumento na temperatura de tratamento foi acompanhado por uma diminuição na conversão (tabela 10 e 11).

Este comportamento pode ser explicado pela perda de massa que aconteceu ao incrementar a temperatura gerando uma diminuição do diâmetro dos poros, reduzindo a área superficial do catalisador. Outra possível causa pode ser aquela produzida pela mudança da fase ativa. Percebe-se que na caracterização dos catalisadores, o espectro Raman apresentou uma banda em 1366 cm^{-1} proveniente do grupo $(\text{NO}_3)^-$ o qual vai desaparecendo com o aumento na temperatura; consequentemente a aparição de bandas em 228, 301, 418 cm^{-1} são sinais típicas de óxidos de ferro, que são confirmadas com os picos nos difratogramas nas regiões $2\theta = 38$ e 40 . O que infere a mudança da fase ativa.

Em termos de seletividade para a reação de esterificação com o catalisador de ferro em presença e ausência de solvente, observa-se nas tabelas 10 e 11 como a seletividade para o éster, e a quantidade de produto não detectado decresce com o aumento na temperatura de tratamento.

Tabela 10. Conversão e seletividades das reações realizadas com os catalisadores sintetizados por sol-gel na presença de solvente

Com solvente			Seletividade (%)		
Exp	Temp. °C	Conversão (%)	Ester	Outros	Olig
1	Branco	6	57	0	43
3	100	23	69	0	31
4	200	19	41	0	59
5	300	16	33	0	67
6	400	15	29	0	71
7	700	14	21	0	79

a) Condições de reação: citrônolol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador Fe(NO₃)₃ (20 mol%), 65°C, acetonitrila, 6h

^bEster = acetato de β-citronila; Outros = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa

Tabela 11. Conversão e seletividades das reações realizadas com os catalisadores sintetizados por sol-gel na ausência de solvente

Sem solvente			Seletividade (%)		
Exp	Temp. °C	Conversão (%)	Ester	Outros	Olig
1	Branco	6	51	0	49
3	100	54	71	0	28
4	200	43	57	0	36
5	300	35	49	0	51
6	400	31	36	0	64
7	700	28	30	0	70

a) Condições de reação: citrônolol (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador Fe(NO₃)₃ (20 mol%), 65°C, 6h

^bEster = acetato de β-citronila; Outros = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa.

Um fato importante é que a solução que continha o catalisador a 100°C tornou-se alaranjado, entanto, as outras soluções com os catalisadores restantes foram ficando mais claras, o que indica a queda na disponibilidade do ferro para catalisar a reação, enquanto o catalisador foi submetido ao tratamento térmico.

As reações catalisadas em ausência de solvente apresentaram melhores valores maiores de conversão e seletividade para o éster em relação às catalisadas com solvente (tabelas 10 e 11), devido que a presença do solvente a atividade do ferro diminui.

A catálise heterogênea em termos de conversão e seletividade é menos eficiente comparada com a catalise homogênea já que, ao ferro está menos disponível para catalisar a reação de esterificação. Além a tratamento térmico também reduz a atividade do catalisador.

5. Conclusões

Os resultados mostraram que entre os sais de nitrato avaliados, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi o mais seletivo com respeito à formação de acetato como produto. A comparação com outros catalisadores mostram a seguinte ordem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{Al}(\text{NO}_3)_3 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ni}(\text{NO}_3)_3 > \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 > \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 > \text{Co}(\text{NO}_3)_3 > \text{Li}(\text{NO}_3)_3$.

Foi descoberto que os sais de nitratos metálicos promovem a ionização do ácido acético aumentando a concentração de íons H^+ em solução. Em geral, sais que geraram soluções mais ácidas foram mais eficientes.

Propôs-se que a reação acontece através de dois mecanismos de catálise ácida (catálise com ácidos de Lewis e principalmente ácidos de Brønsted). Verificou-se que a atividade dos sais de ferro depende de sua solubilidade. Sais insolúveis em acetonitrila (FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) foram muito menos ativos que o íon nitrato; inversamente o outro catalisador de ferro totalmente solúvel (FeCl_3) foi mais ativo (maior conversão) que o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. No entanto, ele foi menos seletivo para formação do éster.

O catalisador de ferro é adequado para esterificação de alquil ácidos com β -citronelol, porém, a esterificação com ácido benzoico fracassou como resultado da baixa eletroficidade atribuída ao carbocátion intermediário pelo efeito eletro doador do anel aromático.

A reação de esterificação do β -citronelol via catálise heterogênea empregando catalisador suportado Fe/SiO_2 pelo método sol gel e submetido a tratamento térmico foi estudada. Conversão entre 28 e 53% em reações sem solvente foram obtidas. Se comparados estes valores com os obtidos na catálise homogênea os resultados para o Fe/SiO_2 foram mais baixos devido à pouca disponibilidade do ferro na reação. Foi verificado que um aumento na temperatura de calcinação reduziu a atividade do catalisador devido a mudança da fase ativa.

Capítulo II:

**Esterificação de monoterpenos e álcoois
monoterpênicos com HOAc catalisadas por
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em fase homogênea**

1. Introdução

Os terpenos são os principais compostos encontrados nos óleos essenciais, sendo classificados de acordo com o número de carbonos. Eles são denominados como hemiterpenos (C₅), monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), triterpenos (C₃₀) e politerpenos (C₅)_n.

Os monoterpenos são as moléculas mais representativas nos óleos essenciais (perto do 90%), podendo ser cíclicos, acíclicos bi ou tricíclicos [53, 69, 70]. Kekulé foi o primeiro a isolar e identificar terpenos a partir do óleo turpentina extraído das árvores de pino. Esta resina é constituída principalmente por α -pineno, β -pineno, canfeno, 3-careno e, em menor proporção, o limoneno^[39] figura 1.

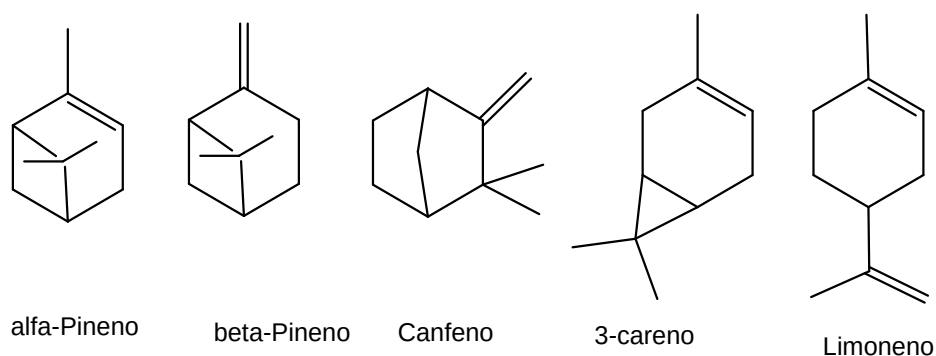


Figura 1. Estrutura de monoterpenos encontrados na turpentina

A maioria dos terpenos contém carbonos assimétricos, sendo alguns catalisadores quirais, os quais abarca muitas transformações químicas que incluem reações de isomerização, ciclização, hidratação, condensação, hidrogenação, desidratação, oxidação, rearranjos, aromatização, esterificação, hidroformilação, e alquilação. Muitas destas reações são desenvolvidas pelos terpenos α -pineno, β -pineno, 3-careno e limoneno^[71] como se ilustra na figura 2.

Além destes processos os terpenos podem polimerizar formando resinas de baixo peso molecular e copolímeros, por diversas técnicas como a polimerização radicalar, catiônica^[72, 73].

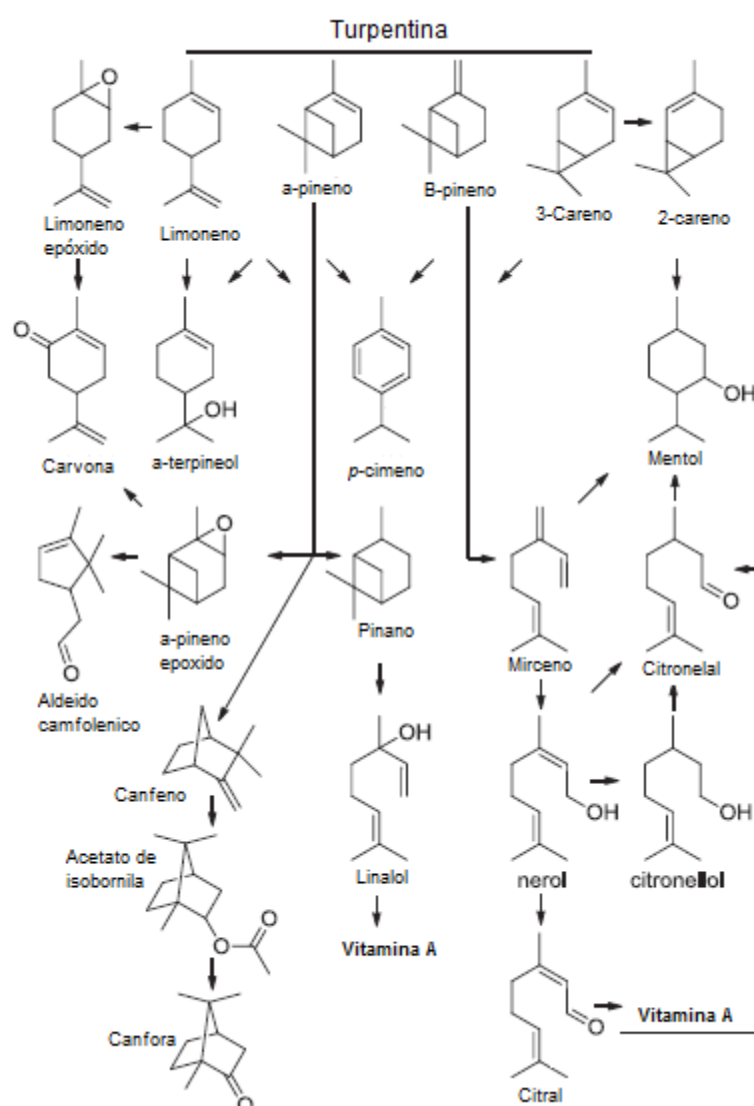


Figura 2. Transformações químicas dos compostos principais da turpentina^[71]

Em geral os monoterpenos e seus derivados são de grande interesse na produção industrial de perfumes, fragrâncias e fármacos ao ser uma importante matéria prima renovável.^[74] Um exemplo claro são os álcoois monoterpênicos que podem ser encontrados naturalmente em frutas, legumes e tem aplicação industrial como ingredientes de produtos fitossanitários^[75].

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estender o escopo da reação de esterificação catalisada por nitrato de ferro (III) a outros álcoois monoterpênicos (i.e. geraniol, linalol, nerol, borneol, α -terpineol) e monoterpênicos (i.e. α -pineno, β -pineno, 3-careno e limoneno) em fase homogênea.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a atividade catalítica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, na reação de esterificação dos álcoois monoterpênicos com ácido acético com, e sem solvente em fase homogênea.
- Avaliar a atividade catalítica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, na reação de esterificação dos monoterpênicos (i.e. α -pineno, β -pineno, Canfeno e Limoneno), com ácido acético em ausência e presença de solvente em fase homogênea.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os catalisadores são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem tratamento prévio. O solvente acetonitrila anidra grau HPLC e os reagentes Geraniol (98%), Linalol (95%), α -terpineol (95%), Nerol (97%), (-)-Borneol (97%), Canfeno(95%), α -pineno (99%), β -pineno (98%), Limoneno (95%) e ácido acético(99,7%) foram adquiridos da sigma-aldrich, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%), da Vetec.

3.2. Procedimento geral utilizado nas reações de esterificação dos álcoois

Todas as reações foram realizadas em um reator tritubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, realizadas em banho termostaticado com agitação magnética e condensador de refluxo. Tipicamente, as reações foram preparadas dissolvendo-se o ácido acético (76,74 mmol) em acetonitrila. Após atingir a temperatura da reação, adicionou-se a quantidade necessária de

catalisador. Após sua dissolução, adicionou-se o monoterpene ou o álcool terpenico (4,79 mmol) e iniciou-se a reação. O volume final da solução de reação foi 15 mL. O progresso das reações foi monitorado por análises de CG de alíquotas retiradas em intervalos pré-determinados durante 6 horas

3.3. Equipamentos utilizados

3.3.1. Cromatografia à gás (CG)

As análises foram realizadas em um CG Varian 450, equipado com uma coluna capilar RTX-5 m (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), 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 ; injetor (250 °C); detector (260 °C); gás de arraste H₂ (2 mL/min).

3.3.2. Cromatografia à gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG /EM)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo à gás acoplado a espectrômetro de Massas marca Shimadzu GCMS-QP2010 com coluna capilar carbowax 20M (30 m x 0,25mm x 0,25 μ m). As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises foram: hélio como gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min⁻¹). As temperaturas da interface CG – EM e do detector de massas foram 260 °C e 270 °C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi feita no intervalo de 30-400 m/z.

3.4. Quantificação dos produtos

As reações foram monitoradas por análises de cromatografia a gás com alíquotas de 1,5 mL retiradas periodicamente. As porcentagens de conversão foram estimadas com base na área do pico cromatográfico do terpeno remanescente e foi comparada com as áreas obtidas na curva analítica construída com soluções preparadas dissolvendo-se o álcool em acetonitrila na faixa de concentração de 0,039 a 0,319 mol L⁻¹. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico no CG do substrato com sua concentração, como mostra a Figura 3. (ver anexo)

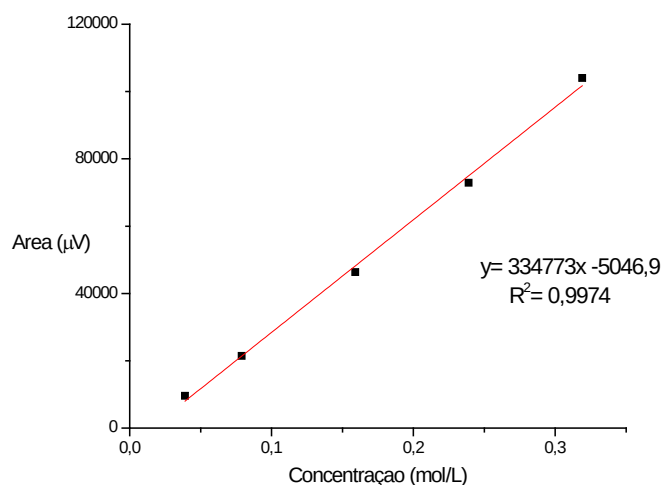


Figura 3. Curva de calibração do Geraniol

3.5. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de esterificação dos álcoois terpênicos.

O cálculo da conversão do substrato foi realizado utilizando a curva analítica, que leva em consideração a área remanescente do substrato em cada cromatograma e a área total dos produtos formados, segundo a equação 1:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_f é a concentração final do álcool obtida através da equação da reta da curva analítica do álcool.

C_i é a concentração inicial do álcool terpênico

3.6. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de esterificação.

Para o cálculo da seletividade dos produtos formados foi utilizada a equação 2:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi} \times 100}{\sum A_{produtos}} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde A_{pi} é a área do produto de interesse, $\sum A_{produtos}$ é a soma das áreas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma.

4. Resultados e Discussão

4.1. Efeito da variação do substrato nas reações de esterificação de álcoois monoterpênicos catalisadas por nitrato de ferro em presença e ausência de solvente

Para avaliar o efeito dos diferentes álcoois terpênicos nas reações de esterificação catalisadas com nitrato de ferro (III) foram realizados os testes baseados nas melhores condições obtidas para o β -citronelol as curvas cinéticas estão apresentadas nas figuras 4 e 5.

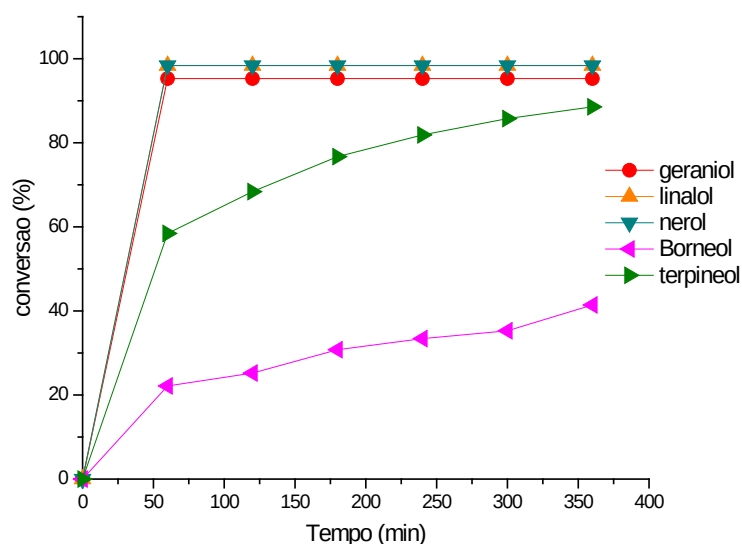


Figura 4. Esterificação de álcoois monoterpênicos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em soluções de CH_3CN ^a

^aCondições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, acetonitrila, 6h

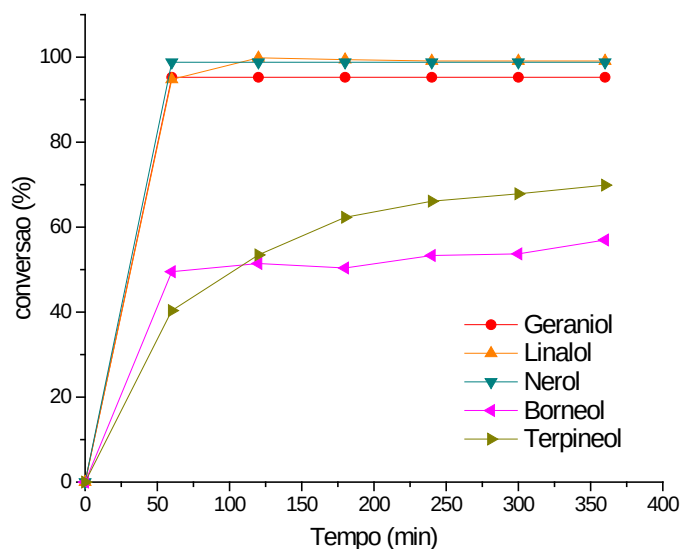


Figura 5. Esterificação de álcoois monoterpênicos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na ausência de solvente ^a.

^aCondições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, 6h

As reações de esterificação do geraniol, linalol, e nerol na ausência ou na presença de solvente atingiram elevadas conversões após uma hora de reação. No entanto, α -terpineol e borneol reagiram mais lentamente.

Este fato pode ser atribuído ao tipo de estrutura de cada um dos substratos (Figura 6). Os álcoois terpênicos têm grupos hidroxilas com diferentes reatividades. Hidroxilas primárias, secundárias ou terciárias reagem diferentemente devido a fatores de impedimento estereoquímico. Além disso, fatores eletrônicos podem também afetar sua reatividade. Alguns compostos possuem duas duplas ligações carbono-carbono em posição alílica as hidroxilas, afetando sua reatividade.

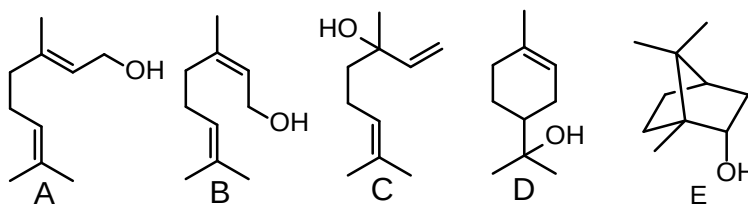


Figura 6. Estruturas dos álcoois terpênicos A) Geraniol, B) Nerol, C) Linalol, D) α -Terpineol, E) Borneol

Na análise destas reações, é preciso levar em conta dois fatores fundamentais; o primeiro, o comportamento da reação com e sem catalisador; o segundo, a diferença das seletividades dos produtos. Isto porque mesmo que as reações atinjam altas conversões, não significa que os ésteres tenham sido os principais produtos. Na verdade, para álcoois diferentes do β -citronelol, várias transformações concorrentes podem também estar consumindo os substratos.

Os produtos foram identificados por CG-EM comparando seus fragmentogramas com aqueles da biblioteca do aparelho (i.e., Wiley e NIST; ver nos anexos).

Na figura 7 são mostrados os gráficos de conversão e seletividades para as reações dos álcoois e suas reações branco em ausência e presença de solvente. Em termos gerais, a conversão das reações com solvente foram mais elevadas comparadas com aquelas realizadas em ácido acético puro (sem solvente) seja na ausência ou presença de catalisador.

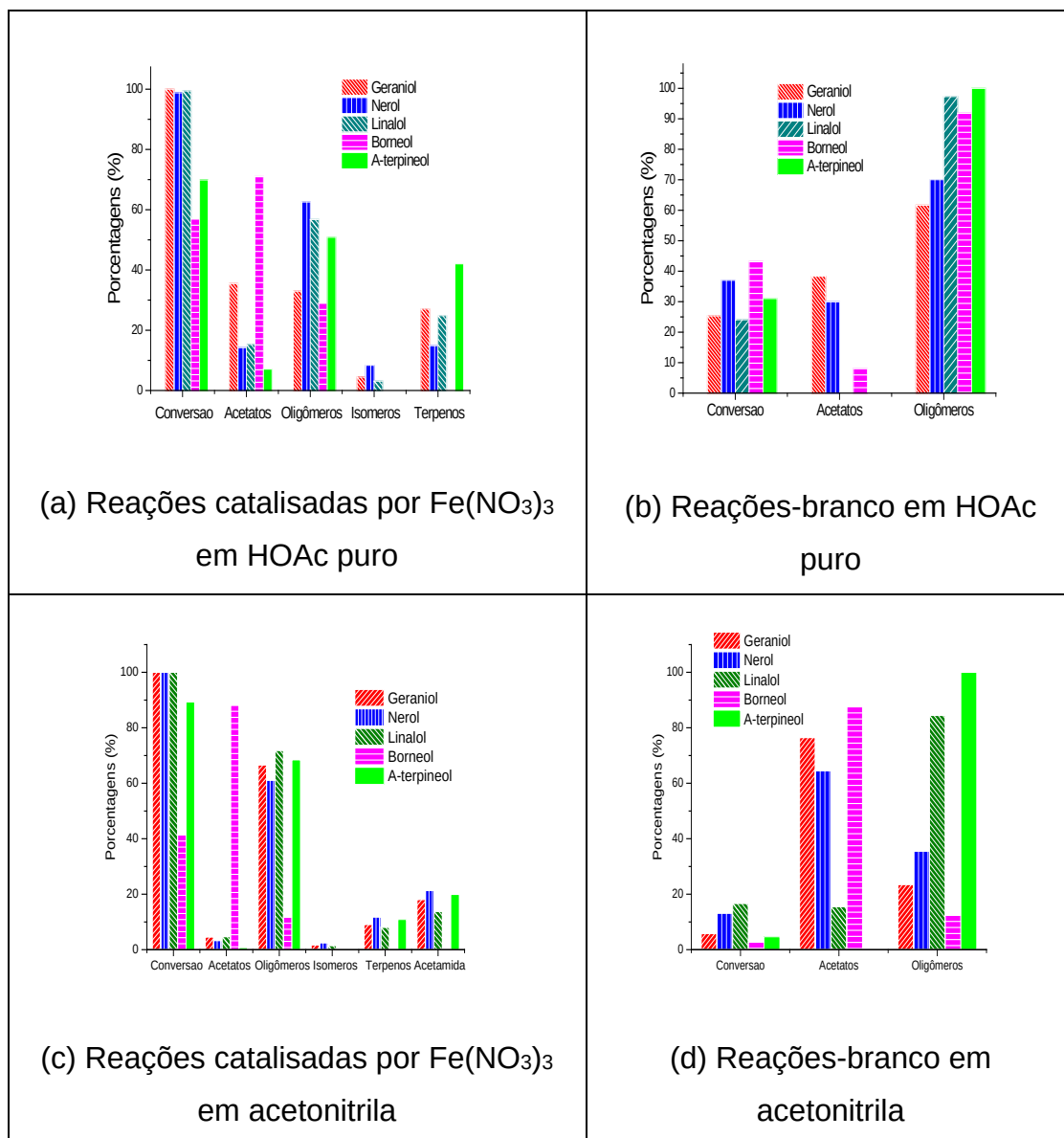


Figura 7. Seletividade das reações com diferentes substratos a) sem solvente, b) branco sem solvente, c) com solvente, d) branco com solvente

(a) Condições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol %), 65°C, 6h

(b) Condições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), 65°C, 6h

(c) Condições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol %), 65°C, Acetonitrila, 6h

(d) Condições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), 65°C, acetonitrila, 6h

Nas reações-branco (i.e. sem catalisador) foi formada uma menor quantidade de oligômeros a 25°C (23% geraniol, 35% nerol 84% linalol, 12% borneol, 98% α -terpineol), em comparação com a reação a 60°C (geraniol 62%, nerol 70%, linalol 97%, borneol 91%, α -terpineol 100%) . Isto condiz com a literatura, que descreve ser a oligomerização uma reação favorecida pelo aumento de temperatura. Então, a oligomerização foi a principal reação que ocorre na ausência do catalisador independentemente do álcool terpênicos. Isto reforça a importância do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para aumentar a seletividade de formação de acetatos.

Em geral, a adição do catalisador de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ provoca um efeito positivo em termos de formação de acetatos em reações com álcoois terpênicos, no entanto promove a formação de outros produtos, como isômeros (i.e. de outros álcoois terpênicos), os quais são gerados principalmente pelos substratos geraniol, linalol e nerol, produtos de desidratação como monoterpenos, (c.a. formados por linalol, geraniol, nerol e α -terpineol) em alguns casos geração de amidas formadas pelos substratos linalol, geraniol, nerol e α -terpineol.

Espera-se que os substratos que contém álcoois primários ou grupos hidróxi alílicos possam reagir com ácido acético muito mais rápido que com álcoois secundários já que tem um menor impedimento estérico, o que favorece a reação de $\text{S}_\text{N}2$ sobre a carbonila. Por sua vez, os álcoois terciários poderiam até não reagir. Geraniol e nerol (i.e. álcoois alilícos) reagiram rapidamente em comparação com o borneol (i.e. álcool secundário). De fato, a hidroxila do borneol está menos acessível a reação.

O linalol (i.e, álcool terciário) foi consumido rapidamente (primeira hora de reação). O contrário ocorre com o α -terpineol que é consumido lentamente, isto devido a que o α -terpineol possui uma dupla ligação a qual pela sua conformação não se encontra muito disponível para reagir; em comparação como no linalol que têm uma dupla ligação em posição alílica ao grupo hidroxila.

Em presença ou ausência de catalisador, a formação de acetatos foi obtida somente com substratos terpênicos que promovem álcoois alílicos e secundários (figuras 7a e 7c), apresentando a seguinte ordem de reatividade com respeito à seletividade para os acetatos: borneol > geraniol > nerol.

Além da oligomerização e esterificação, os álcoois alílicos (i.e, geraniol e nerol) forneceram isômeros (i.e, α -terpineol, linalol) os quais logo depois, foram

convertidos em seus respectivos acetatos. Por simplificação foram apresentados o total de porcentagens dos isômeros obtidos na reação em cada substrato. Isto significa que não foram incluídos os acetatos formados depois do processo de isomerização. De fato este ponto tem um mínimo impacto nos resultados gerais.

Em presença do catalisador de nitrato de ferro (III) e sem solvente (figura 7a), o geraniol sofreu isomerização para α -terpineol, (ca 7%), similarmente em outro experimento, o nerol também isomeriza para α -terpineol, (ca 12 %). Por outro lado, as análises de CG-EM revelaram que o geraniol e nerol sofreram desidratação seguida de uma ciclização resultando em uma mistura equimolar de monoterpenos (i.e. limoneno, δ -terpinoleno ca.34 % de seletividade).

Álcoois terciários como o linalol e α -terpineol não formaram ésteres como produtos. Neste caso, embora as reações de isomerização do linalol geram α -terpineol (ca. < 5%) os produtos maioritários foram limoneno e δ -terpinoleno (através de processos de desidratação/ciclização) em relação de 3:1 respectivamente (ca. 28% de seletividade). Inversamente o α -terpineol, sofreu principalmente reações de desidratação, resultando na formação dos monoterpenos limoneno e δ -terpinoleno em relação 1:1 (ca.50% seletividade).

Na reação catalisada por nitrato de ferro em presença solvente acetonitrila (figura 7c) além dos produtos de hidratação e ciclização se obtém também a amida do α -terpineol, N-[1-metil-1)4-metilciclohexen-3-enil] Acetamida (figura 8).

Este produto foi formado com os álcoois alílicos e terciários (i.e, geraniol, nerol, linalol e α -terpineol ca.18, 21,13, 20 % seletividades)

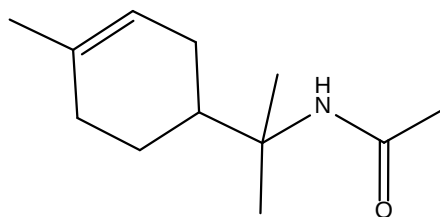


Figura 8. Amida do α -terpineol

4.2. Esterificação de monoterpenos catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Com o intuito de estender o escopo das reações de esterificação foram testados outros substratos monoterpênicos (i.e, α -pineno, β -pineno, canfeno,

Limoneno). Inicialmente foram realizadas as reações na ausência do catalisador (tabela 1)

Tabela 1. Seletividade reação-branco da reação de esterificação dos monoterpenos com HOAc^a

Exp	Substrato	Conversão (%)	Seletividade (%) ^b		
			Ester	PNI	Olig
1	α -pineno	5	0	0	100
3	β -pineno	7	0	0	100
4	Canfeno	5	0	0	100
7 ^a	Limoneno	8	0	0	100

^aCondições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), (20 mol %), 65°C, 6 h, acetonitrila

^bEster = acetato de β -citronila; PNI = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; olig = oligômeros determinados via balanço de massa

Comparando os dados de conversão e seletividade da tabela 1 com aqueles obtidos para os álcoois terpênicos na ausência do catalisador (figura 7d) percebe-se que os monoterpenos são muito pouco reativos, e somente conversões de 5 a 8% foram obtidas.

Por outro lado, a presença do catalisador na solução alterou drasticamente o perfil das reações, tanto em termos de conversão quanto seletividade. As curvas cinéticas das reações catalíticas estão mostradas na figura 9

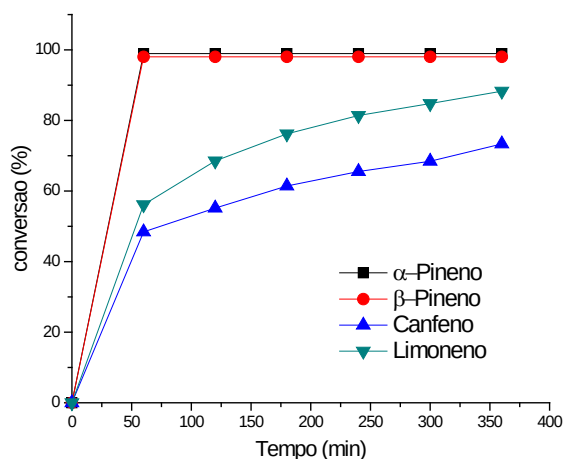


Figura 9. Curvas cinéticas das reações de esterificação dos terpenos catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

^aCondições de reação: álcool (4,79 mmol), HOAc (76,64 mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, 6 h, acetonitrila

O α -pineno e β -pineno, reagiram muito rapidamente (1 hora) em comparação ao canfeno e limoneno. Os valores de conversão para os quatro substratos foram altos, em especial para o α e β -pineno os quais atingiram 100 % de conversão com uma hora de reação. Para o limoneno e o canfeno em 6 horas de reação a conversão foi um pouco mais baixa atingindo conversões de 88 e 73 % respectivamente. Isto se deve às diferentes reatividades das duplas ligações destes compostos assim como aos possíveis carbocátions formados durante o processo de oligomerização e ou isomerização

Na figura 10 são mostrados os valores de seletividade para os produtos das reações com os monoterpêneos.

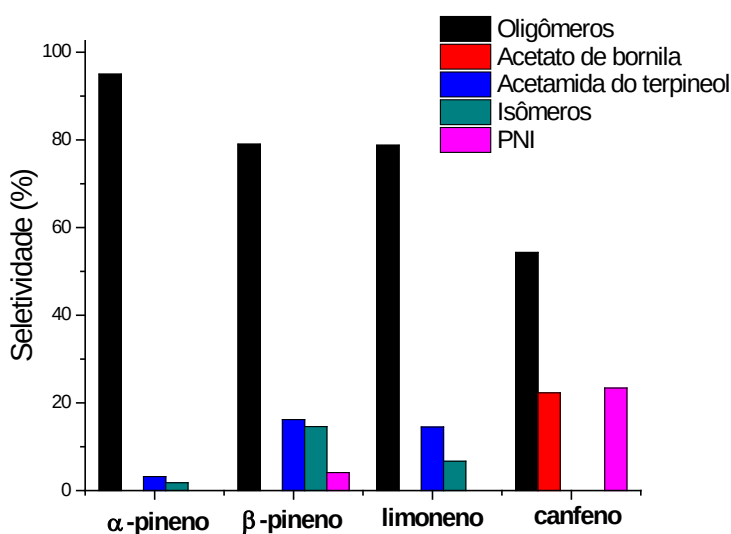


Figura 10. Conversão e seletividade dos monoterpênos na reação de esterificação

Condições de reação: álcool (4,79mmol), HOAc (76,64mmol), catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20 mol%), 65°C, 6 h, acetonitrila.

Os quatro substratos α -pineno, β -pineno, limoneno e canfeno apresentaram seletividades significativas relacionadas com a formação de oligômeros com valores de 95, 79, 78, 54% respectivamente (figura 10). Isto concorda com informações descritas por (*Gandini et al*) onde a formação de produtos de oligomerização para os terpenos é favorecida na presença de ácidos de Lewis [72, 76, 77].

Os monoterpênos α -pineno, β -pineno, limoneno geraram produtos de isomerização (ca. 2, 14, 6 % seletividade), além da formação do N-[1-metil-1)4-metilcicloexen-3-enil)etil]Acetamida com (ca, 3, 16, 14 % seletividade) (figura 10).

Na reação do canfeno, o produto principal foi o acetato de bornila, segundo os resultados obtidos no CG-EM. Este pode ser explicado pelo rearranjo de wagner-meerwein sofrido pelo canfeno, onde um carbocátion terciário altamente reativo foi formado, seguido de adição nucleofílica do solvente HOAc [78](figura 11).

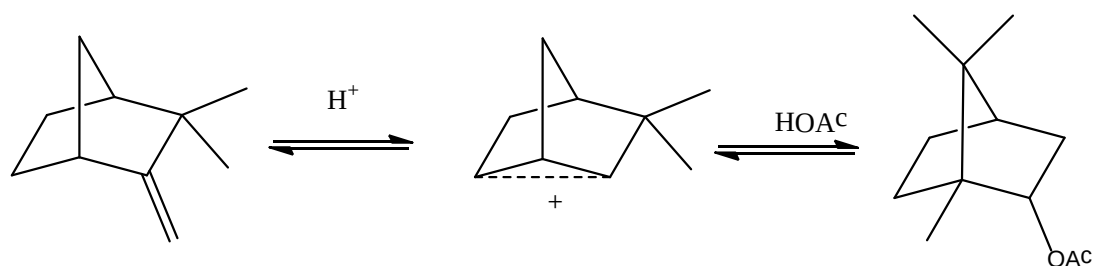


Figura 11. Acetoxilação do canfeno pelo rearranjo wagner-merwein

Este processo de acetoxilação do canfeno com o ácido acético também foi descrito por (da Silva, K et al) num meio muito ácido em presença de um catalisador sólido^[79, 80].

5. Conclusões

O escopo da reação de esterificação foi estendido a outros álcoois monoterpênicos e olefinas terpênicas em fase homogênea.

Foi verificado que em ausência de solvente, a formação de oligômeros compromete significativamente a seletividade da reação. Isto se deve ao excesso de ácido acético no meio.

Álcoois terpênicos primários e secundários foram eficientemente convertidos em acetatos. Álcoois terpênicos terciários foram muito menos seletivos a esterificação, sofrendo reações competitivas como isomerização e oligomerização.

Na esterificação de monoterpenos, somente o canfeno foi convertido em acetato. Sua reação de acetoxilação resultou no acetato de bornila, produto de rearranjo seguido de adição do HOAc.

6. Referências bibliográficas

- [1.] Li, H., Han, Y., Huang, C., and Yang, C., *(Liquid+liquid) equilibria for (water+1-propanol or acetone+ β -citronellol) at different temperatures*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015. **86**: p. 20-26.
- [2.] Gomide, M.d.S., Lemos, F.d.O., Lopes, M.T.P., Alves, T.M.d.A., Viccini, L.F., and Coelho, C.M., *The effect of the essential oils from five different Lippia species on the viability of tumor cell lines*. Revista Brasileira de Farmacognosia, 2013. **23**(6): p. 895-902.
- [3.] Perez-Lopez, P., Jeffryes, C., Agathos, S.N., Feijoo, G., Rorrer, G., and Moreira, M.T., *Environmental life cycle optimization of essential terpene oils produced by the macroalga Ochtodes secundiramea*. Sci Total Environ, 2016. **542**(Pt A): p. 292-305.
- [4.] da Silva, J.M.R. and Nascimento, M.d.G., *Chemoenzymatic epoxidation of citronellol catalyzed by lipases*. Process Biochemistry, 2012. **47**(3): p. 517-522.
- [5.] Brito, R.G., Dos Santos, P.L., Quintans, J.S., de Lucca Junior, W., Araujo, A.A., Saravanan, S., Menezes, I.R., Coutinho, H.D., and Quintans-Junior, L.J., *Citronellol, a natural acyclic monoterpene, attenuates mechanical hyperalgesia response in mice: Evidence of the spinal cord lamina I inhibition*. Chem Biol Interact, 2015. **239**: p. 111-7.
- [6.] de Sousa, D.P., Goncalves, J.C., Quintans-Junior, L., Cruz, J.S., Araujo, D.A., and de Almeida, R.N., *Study of anticonvulsant effect of citronellol, a monoterpene alcohol, in rodents*. Neurosci Lett, 2006. **401**(3): p. 231-5.
- [7.] Bastos, J.F.A., Moreira, I.J.A., Ribeiro, T.P., Medeiros, I.A., Antonioli, A.R., V., P.D.S.a.M.R., and Santos, *Hypotensive and Vasorelaxant Effects of Citronellol, a Monoterpene Alcohol, in Rats*. Nordic Pharmacological Society. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology, 2009(106): p. 331-337.
- [8.] Santos, M.R.V., Moreira, F.V., Fraga, B.P., Souza, D.P.d., Bonjardim, L.R., and Quintans-Junior, L.J., *Cardiovascular effects of monoterpenes: a review*. Revista Brasileira de Farmacognosia, 2011. **21**(4): p. 764-771.
- [9.] Brito, R.G., Guimaraes, A.G., Quintans, J.S., Santos, M.R., De Sousa, D.P., Badaue-Passos, D., Jr., de Lucca, W., Jr., Brito, F.A., Barreto, E.O., Oliveira, A.P., and Quintans, L.J., Jr., *Citronellol, a monoterpene alcohol, reduces nociceptive and inflammatory activities in rodents*. J Nat Med, 2012. **66**(4): p. 637-44.
- [10.] Lapczynski, A., Bhatia, S.P., Letizia, C.S., and Api, A.M., *Fragrance material review on l-citronellol*. Food Chem Toxicol, 2008. **46 Suppl 11**: p. S110-3.

- [11.] Claon, P.A. and Akoh, C.C., *Effect of reaction parameters on SP435 lipase-catalyzed synthesis of citronellyl acetate in organic solvent*. Enzyme Microb Technol, 1994. **16**(10): p. 835-838.
- [12.] Santos, K.T.d., *Esterificação de Álcoois Terpênicos Catalisada por Compostos de Estanho (II)*, in *Departamento de Química*. 2014, Universidade Federal de Viçosa: p. 53.
- [13.] Hasan, Z., Yoon, J.W., and Jhung, S.H., *Esterification and acetylation reactions over in situ synthesized mesoporous sulfonated silica*. Chemical Engineering Journal, 2015. **278**: p. 105-112.
- [14.] Mazumder, N.A., Rano, R., and Sarmah, G., *A green and efficient solid acid catalyst from coal fly ash for Fischer esterification reaction*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **32**: p. 211-217.
- [15.] Vafaezadeh, M. and Hashemi, M.M., *Efficient fatty acid esterification using silica supported Brønsted acidic ionic liquid catalyst: Experimental study and DFT modeling*. Chemical Engineering Journal, 2014. **250**: p. 35-41.
- [16.] Leng, Y., Jiang, P., and Wang, J., *A novel Brønsted acidic heteropolyanion-based polymeric hybrid catalyst for esterification*. Catalysis Communications, 2012. **25**: p. 41-44.
- [17.] Zarski, A., Ptak, S., Siemion, P., and Kapusniak, J., *Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid*. Carbohydr Polym, 2016. **137**: p. 657-663.
- [18.] Goswami, A. and Stewart, J.D., *Introduction, Types of Reactions, and Sources of Biocatalysts*, in *Organic Synthesis Using Biocatalysis*. 2016. p. 1-38.
- [19.] Contesini, F.J., Lopes, D.B., Macedo, G.A., Nascimento, M.d.G., and Carvalho, P.d.O., *Aspergillus sp. lipase: Potential biocatalyst for industrial use*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2010. **67**(3-4): p. 163-171.
- [20.] Rodrigues, R.C. and Fernandez-Lafuente, R., *Lipase from Rhizomucor miehei as a biocatalyst in fats and oils modification*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2010. **66**(1-2): p. 15-32.
- [21.] López, D.E., Goodwin, J.G., Bruce, D.A., and Lotero, E., *Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. **295**(2): p. 97-105.
- [22.] da Silva, M.J., de Oliveira Guimaraes, M., and Julio, A.A., *A Highly Regioselective and Solvent-Free Sn (II)-Catalyzed Glycerol Ketals Synthesis at Room Temperature*. Catalysis Letters, 2015. **145**(3): p. 769-776.

- [23.] Gonçalves, C.E., Laier, L.O., and Silva, M.J.d., *Novel Esterification of Glycerol Catalysed by Tin Chloride (II): A Recyclable and Less Corrosive Process for Production of Bio-Additives*. Catalysis Letters, 2011. **141**(8): p. 1111-1117.
- [24.] Ferreira, A.B., Cardoso, A.L., and da Silva, M.J., *Novel and Highly Efficient SnBr₂-Catalyzed Esterification Reactions of Fatty Acids: The Notable Anion Ligand Effect*. Catalysis Letters, 2013. **143**(11): p. 1240-1246.
- [25.] Atkins, S.a., *Inorganic Chemistry*. Fifth Edition ed. 2010: Oxford University Press.
- [26.] Dias, F.R., Ferreira, V.F., and Cunha, A.C., *Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica*. Revista Virtual de Química, 2012. **4**(6): p. 840-871.
- [27.] CRABTREE, R.H., *THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS*. 2014: John Wiley & Sons, Inc. .
- [28.] Cornils, B. and Herrmann, W.A., *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Vol. 2. 1996: VCH Weinheim etc.
- [29.] Parreira, L.A., *Oxidação aeróbica de olefinas alil aromáticas catalisada por paládio e do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro*. 2010.
- [30.] Boy Cornils, W.A.H. and Chi-HueyWong, a.H.-W.Z., *Catalysis from AtoZ*, W.A.H. Boy Cornils and a.H.-W.Z. Chi-HueyWong, Editors. 2013.
- [31.] Nørskov, J.K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., and Bligaard, T., *Fundamental Concept in Heterogeneous Catalysis*. Wiley. 2014: John Wiley & Sons, Inc. 196.
- [32.] Niemantsverdriet, J.W. and Schlögl, R., *Heterogeneous Catalysis: Introduction*. 2013: p. 1-6.
- [33.] Zhong, C.J. and Regalbuto, J.R., *Metal Nanoparticle Synthesis*. 2013: p. 75-102.
- [34.] Batista, A., *Avaliação da atividade de catalisadores homogêneos e heterogêneos de estanho em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.*, in *Departamento de Química*, 2013, Universidade Federal de Viçosa: p. 76.
- [35.] Gonzalez, R.D., Lopez, T., and Gomez, R., *Sol-Gel preparation of supported metal catalysts*. Catalysis Today, 1997. **35**: p. 293-317.
- [36.] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 2013: Academic press.

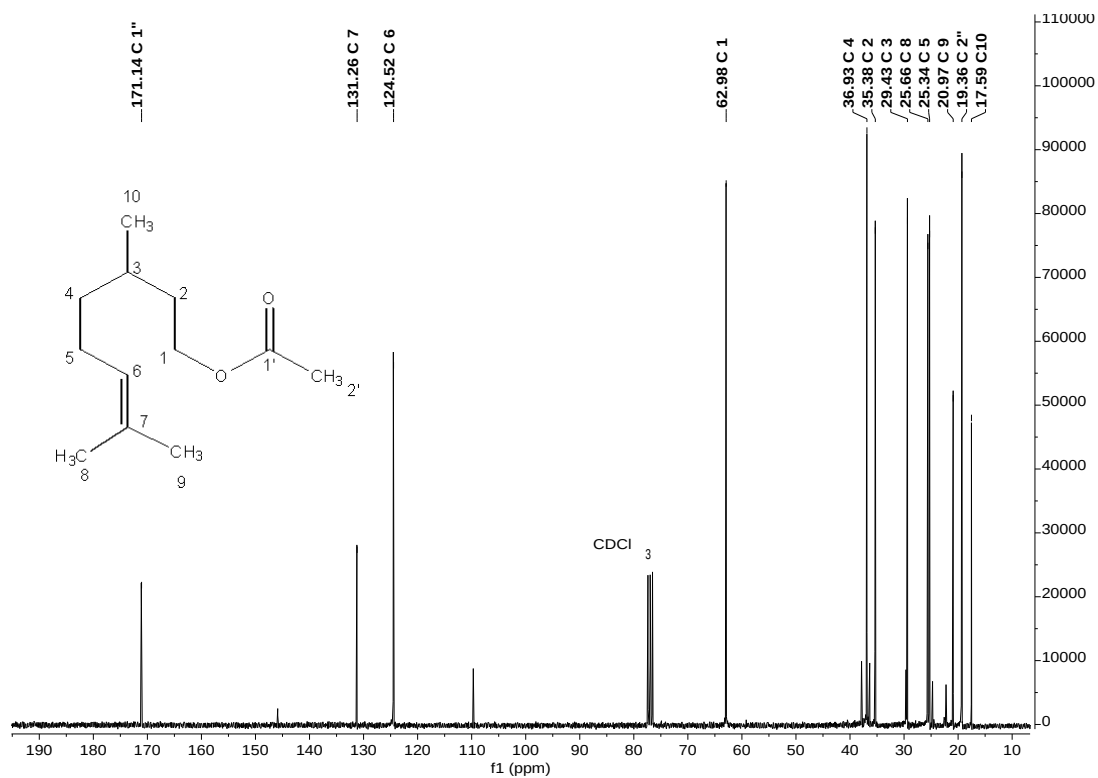
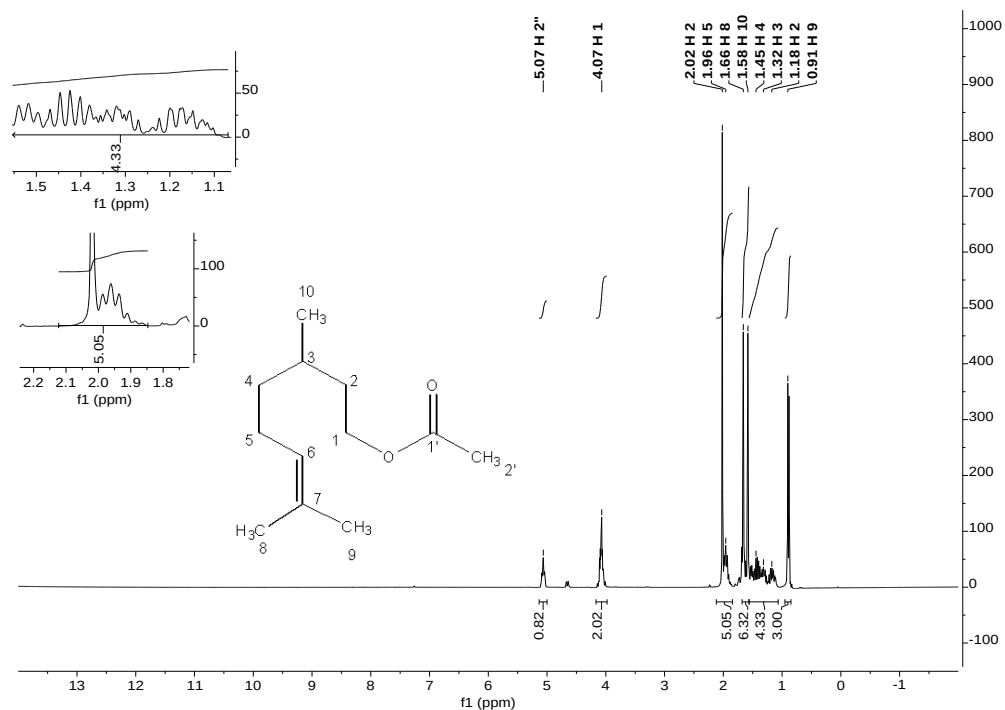
- [37.] Robles-Dutenhefner, P.A., Brandão, B.B., De Sousa, L.F., and Gusevskaya, E.V., *Solvent-free chromium catalyzed aerobic oxidation of biomass-based alkenes as a route to valuable fragrance compounds*. Applied Catalysis A: General, 2011. **399**(1): p. 172-178.
- [38.] Sharma, S. and Srivastava, A.K., *Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile: Kinetics and Mechanism*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2003. **42**(3): p. 485-502.
- [39.] Silvestre, A.J., Gandini, A., Mohamed, N., and Gandini, A., *Terpenes: major sources, properties and applications*. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 2008. **1**: p. 17-38.
- [40.] Kulkarni, M.G., Gopinath, R., Meher, L.C., and Dalai, A.K., *Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification*. Green Chemistry, 2006. **8**(12): p. 1056.
- [41.] Casas, A., Ramos, M.J., Rodríguez, J.F., and Pérez, Á., *Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils*. Fuel Processing Technology, 2013. **106**: p. 321-325.
- [42.] Abreu, F.R., Alves, M.B., Macêdo, C.C.S., Zara, L.F., and Suarez, P.A.Z., *New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **227**(1-2): p. 263-267.
- [43.] Ferreira, A.B., Lemos Cardoso, A., and da Silva, M.J., *Tin-catalyzed esterification and transesterification reactions: a review*. ISRN Renewable Energy, 2012. **2012**.
- [44.] da Silva, M., Carari, D., and da Silva, A.M., *Fe (iii)-catalyzed α -terpinyl derivatives synthesis from β -pinene via reactions with hydrogen peroxide in alcoholic solutions*. RSC Advances, 2015. **5**(14): p. 10529-10536.
- [45.] Marc Henry, Jean Pierre Jolivet, and Livage, J., *Aqueous Chemistry of Metal Cations: Hydrolysis, Condensation and Complexation*.pdf>. Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, 2005. **77**: p. 153-206.
- [46.] Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Nowrouzi, F., and Amani, K., *Aluminium dodecatungstophosphate (AIPW₁₂O₄₀) as a highly efficient catalyst for the selective acetylation of –OH, –SH and –NH₂ functional groups in the absence of solvent at room temperature*. Chemical Communications, 2003(6): p. 764-765.
- [47.] Cornils, B. and A.Herrmann, W., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis Concepts and Applications*. Second edition ed. 2004: WILEY-VCH. 740.
- [48.] Atkins, P., *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Fifth Edition ed. 2010: Oxford University Press.

- [49.] Noboru Ieda, Kshudiram Mantri, Yasuyuki Miyata, Akiyoshi Ozaki, K.K., and Sugi, Y., *Esterification of Long-Chain Acids and Alcohols Catalyzed by Ferric Chloride Hexahydrate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**: p. 8631-8638.
- [50.] Lozano, P., Bernal, J.M., and Navarro, A., *A clean enzymatic process for producing flavour esters by direct esterification in switchable ionic liquid/solid phases*. Green Chemistry, 2012. **14**(11): p. 3026.
- [51.] Clinton, N.A. and Kochi, J.K., *I. The catalytic decomposition of tetraethyllead by copper (I). Acetolysis of alkylcopper (I) intermediates*. Journal of Organometallic Chemistry, 1972. **42**(1): p. 229-240.
- [52.] House, E.J., *Principles of Chemical Kinetics*. 2007. 337.
- [53.] Carari, D.M., *Oxifuncionalização de Monoterpenos catalisada por nitrato de Ferro (III)*, in *departamento de química*. 2014, Universidade Federal de Viçosa: p. 96.
- [54.] Fernandes, S.A., Natalino, R., Gazolla, P.A.R., da Silva, M.J., and Jham, G.N., *p-Sulfonic acid calix[n]arenes as homogeneous and recyclable organocatalysts for esterification reactions*. Tetrahedron Letters, 2012. **53**(13): p. 1630-1633.
- [55.] Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., and Simon, W., *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*. 2013: Springer Science & Business Media.
- [56.] Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., and Vyvyan, J., *Introduction to spectroscopy*. 2008: Cengage Learning.
- [57.] A. Venkateswara Rao, P.B. Wagh, D. Haranath, P.P. Risbud, and Kumbhare, S.D., *Influence of Temperature on the Physical Properties of TEOS Silica Xerogels*. Ceramics International, 1999. **25**: p. 505-509.
- [58.] Li, L., Li, G., R. L. Smith, J., and Inomata, H., *Microstructural Evolution and Magnetic Properties of NiFe₂O₄ Nanocrystals Dispersed in Amorphous Silica*. Chemistry of Materials, 2000. **12**: p. 3705-3714.
- [59.] Bruni, S., Cariati, F., Casu, M., Lai, A., A. Musinu, Piccaluga, G., and Solinas, S., *IR AND NMR Study of Nanoparticle-Support Interactions in a Fe₂O₃-SiO₂ Nanocomposite Prepared by a Sol-gel Method*. NanoStructured Materials, 1999. **11**(05): p. 573-586.
- [60.] Klopogge, J.T., David Wharton, Leisel Hickey, and Frost, R.L., *Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Alhydrotalcite*. American Mineralogist, 2002. **87**: p. 623-629,.
- [61.] Bersani, D., Lottici, P.P., and Montenero, A., *Micro-Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol-Gel Syntheses*. Journal of Raman Spectroscopy, 1999. **30**: p. 355-360.

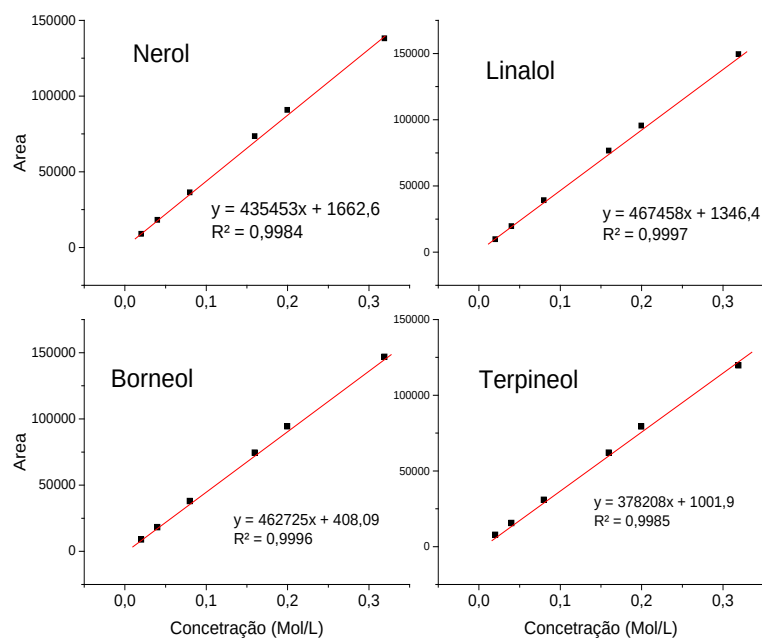
- [62.] Lipper, J.L., Melpolder, S.B., and Kelts, L.M., *Raman Spectroscopy Determination of the pH Dependence of Intermediates in Sol-gel Silicate Formation* Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **104**: p. 139-147
- [63.] Ennas, G., Musinu, A., Piccaluga, G., and Zedda, D., *Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ Composite Prepared by a Sol-Gel Method*. Chemistry of Materials, 1998. **10**: p. 495-502.
- [64.] Sartoratto, P.P.C., Caiado, K.L., Pedroza, R.C., da Silva, S.W., and Morais, P.C., *The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using X-ray diffraction and Raman spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **434-435**: p. 650-654.
- [65.] Salehizadeh, S.A., Graça, M.P.F., and Valente, M.A., *Effect of iron on the dielectric properties of silicate glasses prepared by sol-gel*. physica status solidi (c), 2014. **11**(9-10): p. 1455-1458.
- [66.] Carlos Alberto Guerrero Fajardo, N'Guyen, Y., Claire Courson, and Roger, A.-C., *Catalizadores Fe/SiO₂ para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído*. Revista Ingenieria e Investigacion, 2006. **26**(2): p. 37-44.
- [67.] Zhang, X., Guo, H., Chi, N., Wang, S.C., Yang, N.-L., and Akins, D.L., *Self-aligned magnetic dipole moments of Fe₂O₃ formed within sol-gel matrix*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **98**(2-3): p. 207-211.
- [68.] Zhang, S., Dong, D., Sui, Y., Liu, Z., Wang, H., Qian, Z., and Su, W., *Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **415**(1-2): p. 257-260.
- [69.] Pavela, R., *Essential oils for the development of eco-friendly mosquito larvicides: A review*. Industrial Crops and Products, 2015. **76**: p. 174-187.
- [70.] Breithmaier, E., *Terpenes Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, ed. WILEY-VCH. 2006: 2006. 214.
- [71.] Schwab, W., Fuchs, C., and Huang, F.-C., *Transformation of terpenes into fine chemicals*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013. **115**(1): p. 3-8.
- [72.] Fink, J.K., *Terpene Resins*. 2013: p. 303-315.
- [73.] Norström, E., *Terpenes as renewable monomers for biobased materials*, in *Chemical Science and Engineering*. 2011, Kungliga Tekniska Högskolan: p. 61.
- [74.] Vieira, C.G., dos Santos, E.N., and Gusevskaya, E.V., *Synthesis of fragrance compounds from acyclic monoterpenes: Rhodium catalyzed hydroformylation and tandem hydroformylation/acetalization of linalool and β -citronellene*. Applied Catalysis A: General, 2013. **466**: p. 208-215.

- [75.] Belsito, D., Bickers, D., Bruze, M., Calow, P., Greim, H., Hanifin, J.M., Rogers, A.E., Saurat, J.H., Sipes, I.G., and Tagami, H., *A toxicologic and dermatologic assessment of cyclic and non-cyclic terpene alcohols when used as fragrance ingredients*. Food and Chemical Toxicology, 2008. **46**(11, Supplement): p. S1-S71.
- [76.] Gandini, A. and Lacerda, T.M., *From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances*. Progress in Polymer Science, 2015. **48**: p. 1-39.
- [77.] Wilbon, P.A., Chu, F., and Tang, C., *Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin*. Macromol Rapid Commun, 2013. **34**(1): p. 8-37.
- [78.] Salakhutdinov, N. and Barkhash, V., *Heterogeneous catalytic transformations of natural camphene*. Chemistry of natural compounds, 2001. **37**(6): p. 495-514.
- [79.] Kelly A. da Silva a, Ivan V. Kozhevnikov, and Gusevskaya, E.V., *Hydration and acetoxylation of camphene catalyzed by heteropoly acid*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003(192): p. 129-134.
- [80.] Castanheiro, J.E., Fonseca, I.M., Ramos, A.M., and Vital, J., *Acetoxylation of camphene catalysed by beta zeolite*. Catalysis Communications, 2008. **9**(13): p. 2205-2208.

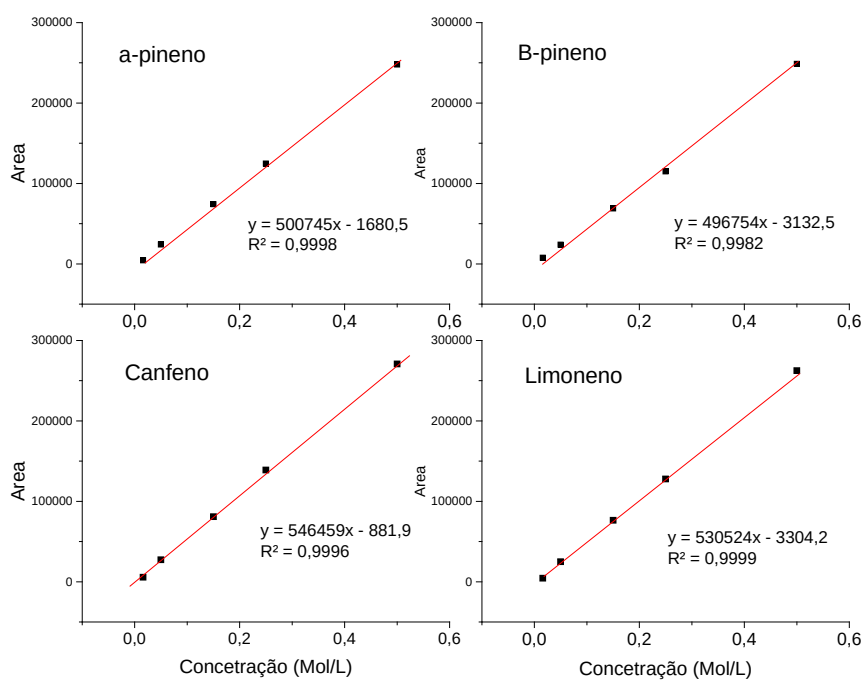
ANEXOS



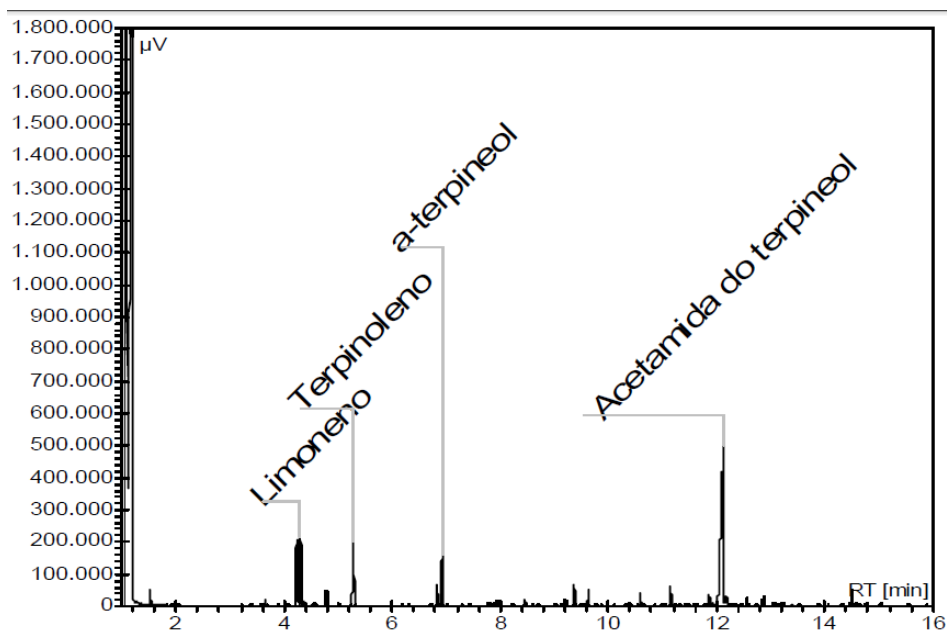
Anexo 1. Espectros de RMN ¹H e ¹³C do β-citronelol



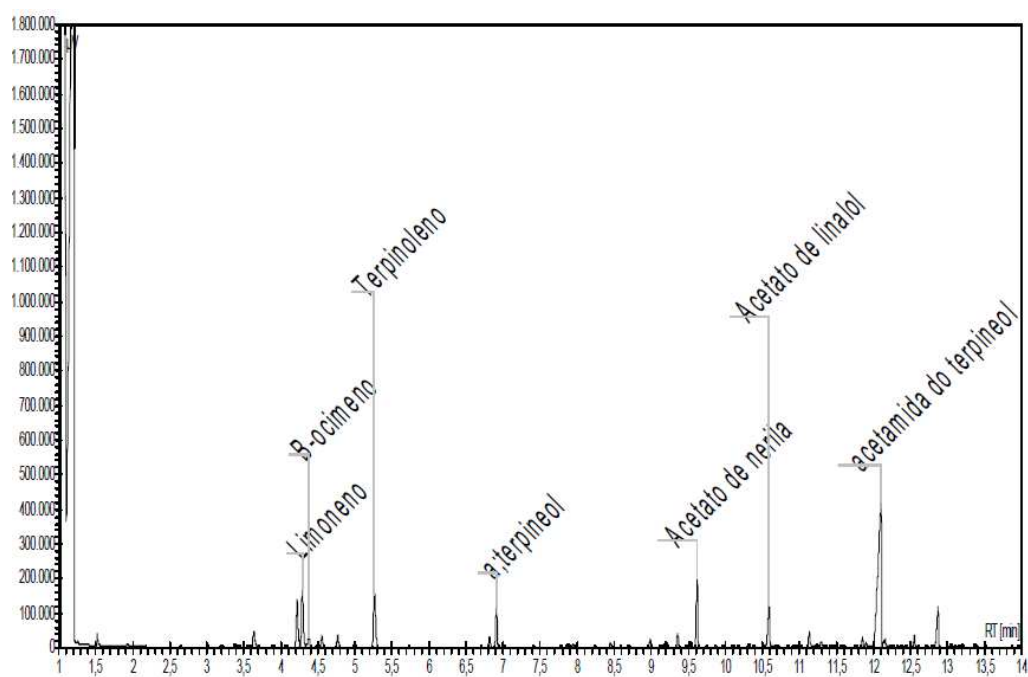
Anexo 2. Curvas de calibração álcoois terpênicos



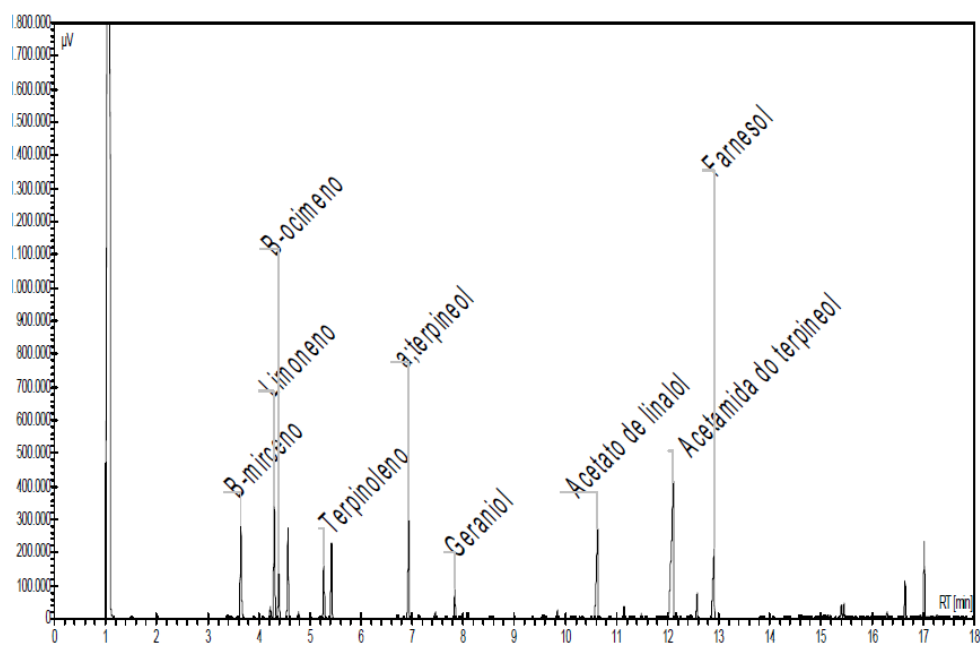
Anexo 3. Curvas de calibração terpenos



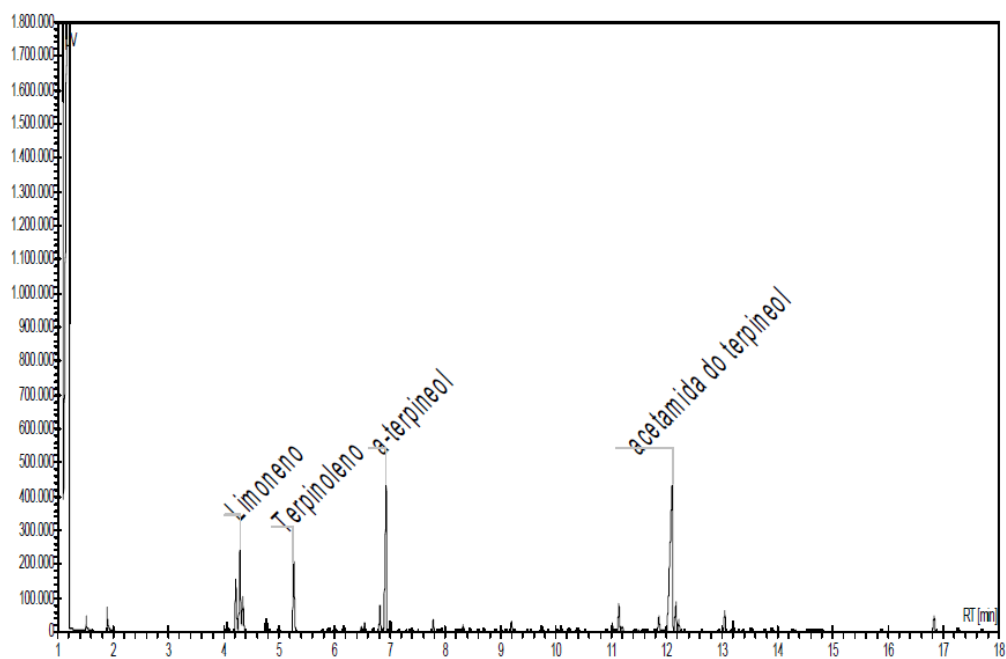
Anexo 4. Cromatograma Nerol



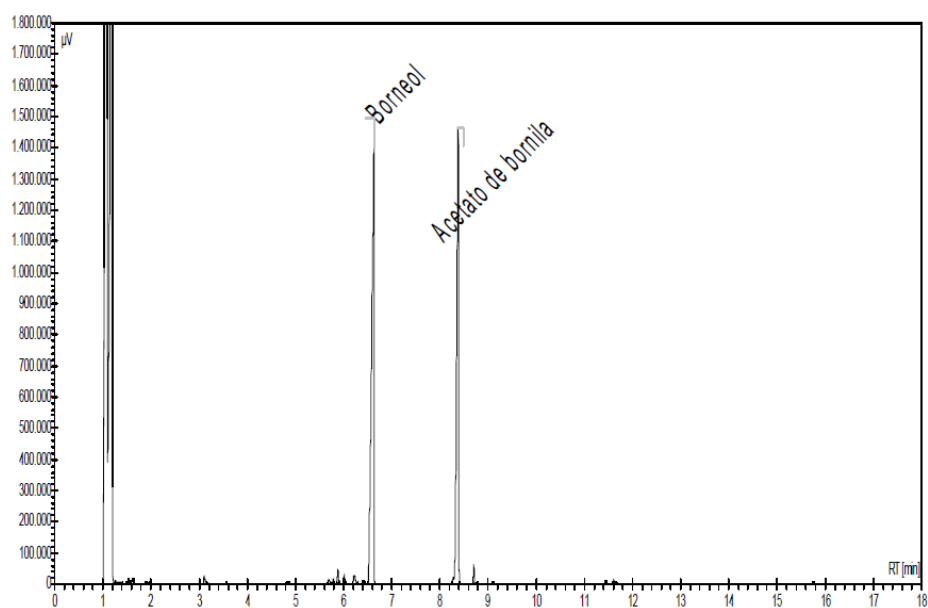
Anexo 5. Cromatograma Linalol



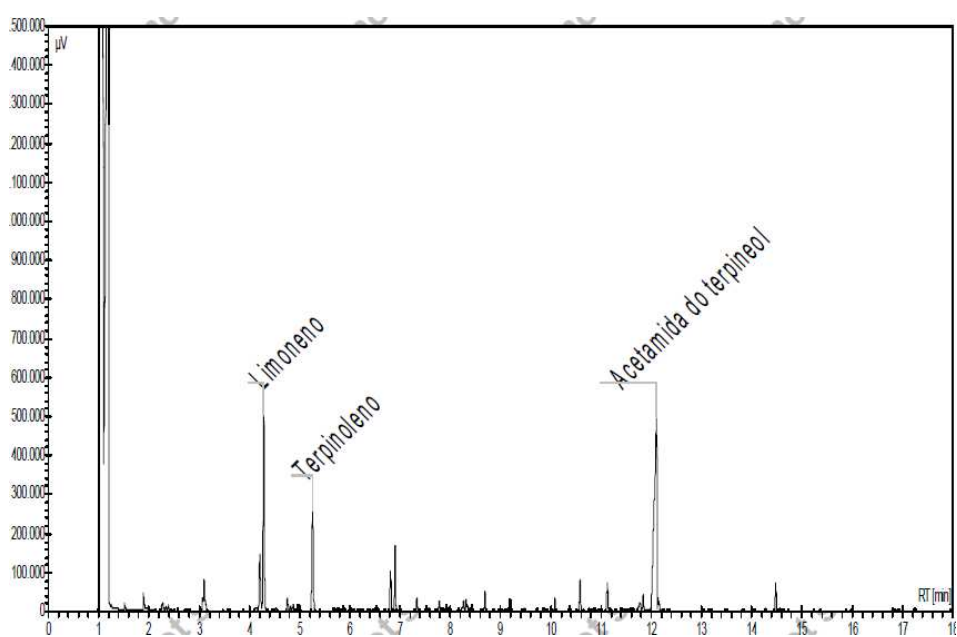
Anexo 6. Cromatograma Geraniol



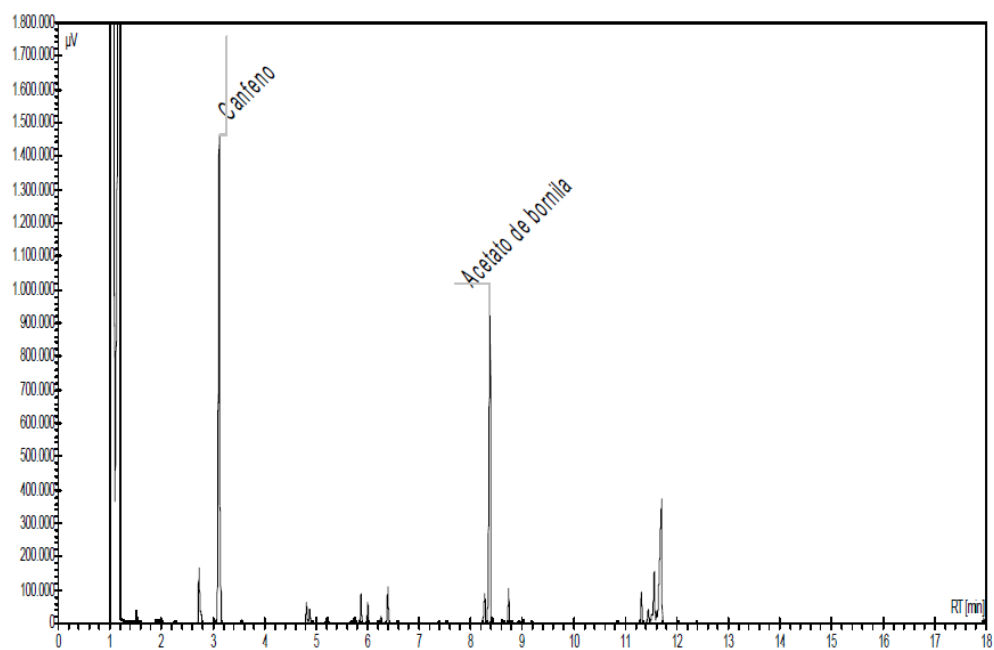
Anexo 7. Cromatograma α -terpineol



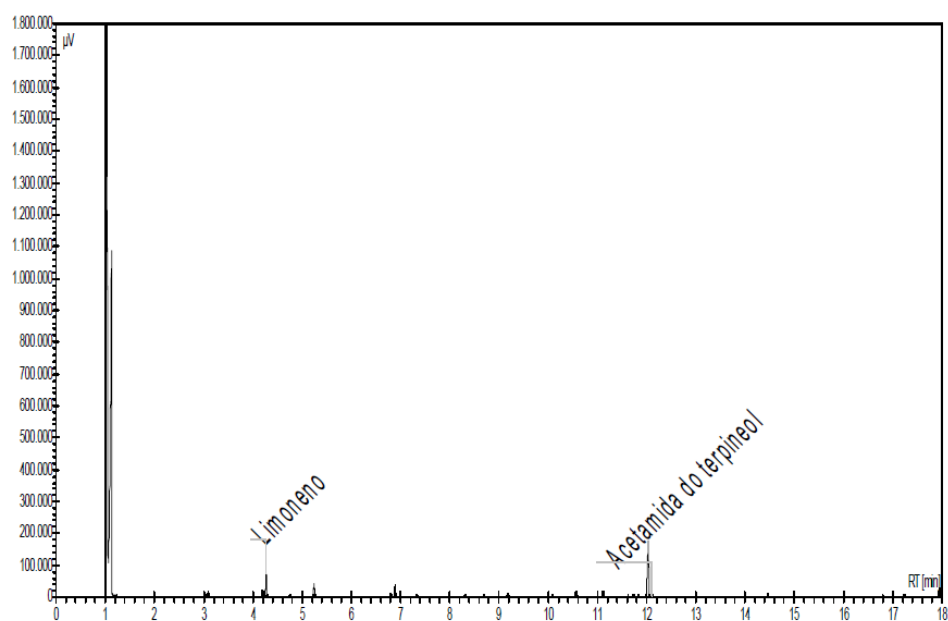
Anexo 8. Cromatograma Borneol



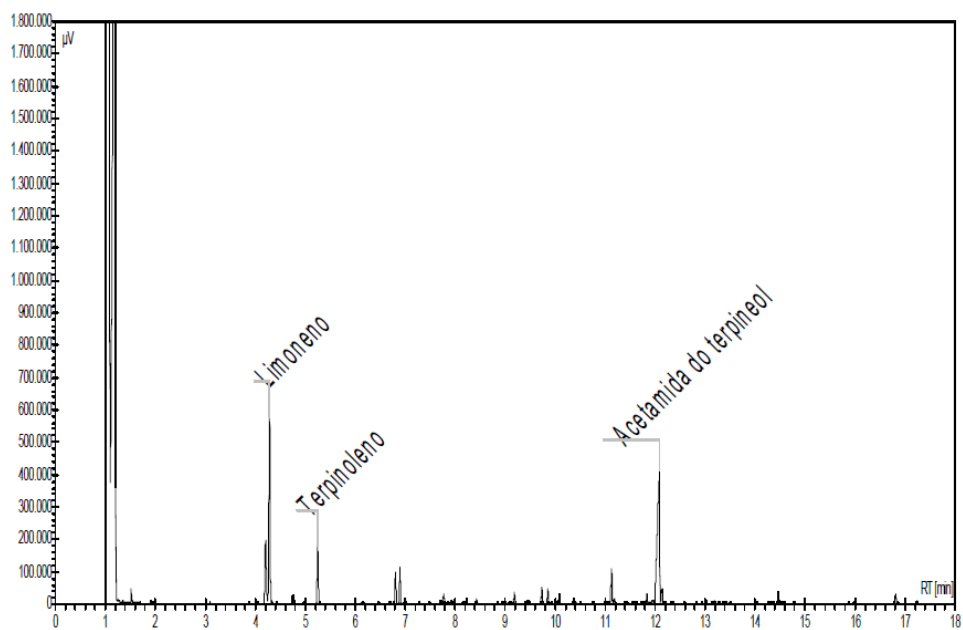
Anexo 9. Cromatograma β -pineno



Anexo 10. Cromatograma Canfeno



Anexo 11. Cromatograma α-pineno



Anexo 12. Cromatograma Limoneno