

Acetalização de aldeídos terpênicos com 1,3-propanodiol catalisada por $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em solventes verdes

Izadora Martins Costa^{1*}, Núbia L. Lataliza-Carvalho¹, Kelly A. da S. Rocha², Elena F. Kozhevnikova³, Ivan V. Kozhevnikov³ e Elena V. Gussevskaya¹.

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil.

³Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK.

*Autor para correspondência: izadoramc.quimica@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho descreve a acetalização de aldeídos terpênicos (isovaleraldeído, citronelal e citral) com 1,3-propanodiol, utilizando o sal de heteropoliácido $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW) como catalisador heterogêneo. As reações foram conduzidas em solventes considerados verdes (dimetilcarbonato e dietilcarbonato), avaliando-se o efeito da quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação no desempenho dos processos. O sistema se mostrou eficiente para os diferentes substratos avaliados, alcançando conversões superiores a 60% e seletividade acima de 80% para os acetais cíclicos de interesse. Os resultados demonstram o potencial da metodologia desenvolvida como rota sustentável para a valorização de terpenos, contribuindo para o desenvolvimento de processos alinhados à Química Verde e com aplicabilidade na indústria de biorrefinaria.

Palavras-chave: terpenos, acetalização, solventes verdes.

ABSTRACT - This work describes the acetalization of terpene aldehydes (isovaleraldehyde, citronellal, and citral) with 1,3-propanediol, using the heteropolyacid salt $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW) as a heterogeneous catalyst. The reactions were carried out in solvents considered green (dimethylcarbonate and diethylcarbonate), evaluating the effect of catalyst amount, temperature, and reaction time on process performance. The system proved to be efficient for the different substrates evaluated, achieving conversions above 60% and selectivity above 80% for the cyclic acetals of interest. The results demonstrate the potential of the developed methodology as a sustainable route for the valorization of terpenes, contributing to the development of processes aligned with Green Chemistry and with applicability in the biorefinery industry.

Keywords: terpenes, acetalization, green solvents.

Introdução

Os terpenos e derivados constituem uma importante classe de compostos obtidos a partir de fontes naturais, de modo que são abundantes, acessíveis e economicamente viáveis. Esses compostos podem ser aplicados em diversas reações químicas visando à obtenção de produtos de maior valor agregado, de interesse à indústria farmacêutica, indústria de química fina ou ainda à indústria de biorrefinaria (1). Entre os exemplos, se destacam o isovaleraldeído, o citronelal e o citral (mistura dos isômeros geranial e neral), aldeídos presentes, respectivamente, em óleos essenciais de laranja, limão e capim-limão (2).

Dentre as estratégias de valorização dos terpenos, destaca-se a reação de acetalização, envolvendo a condensação entre compostos carbonílicos e álcoois na presença de catalisador ácido, a fim de promover inserção e proteção de átomos de oxigênio nos terpenos, conferindo maior estabilidade aos compostos frente a condições oxidativas ou térmicas (3). Acetais têm sido estudados como potenciais aditivos para combustíveis, por contribuírem com a melhoria da combustão e redução de emissões nocivas (4).

Alinhada aos princípios da Química Verde, o uso de álcoois também de origens biorrenováveis no processo torna-o ambientalmente mais responsável. O 1,3-propanodiol, por exemplo, que pode ser obtido por rotas mais sustentáveis a partir do glicerol, configura-se como uma opção promissora para este fim (5).

De forma complementar, uma alternativa ainda mais sustentável é a utilização de heteropoliácidos (HPAs) como catalisadores. Esses compostos possuem elevada acidez, boa estabilidade térmica e baixa toxicidade, configurando-se como uma opção mais limpa e eficiente em comparação aos catalisadores ácidos convencionais. Entre os HPA's, destaca-se o sal de heteropoliácido $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW), o qual apresenta alta acidez e possui elevada área superficial, o que o torna eficaz em uma ampla gama de reações químicas (6,7).

Assim, neste trabalho o objetivo foi avaliar a síntese de acetais a partir de compostos carbonílicos terpênicos e do álcool 1,3-propanodiol, que pode ser obtido de fontes biorrenováveis, empregando CsPW como catalisador heterogêneo e solventes sustentáveis como o dimetilcarbonato (DMC) e o dietilcarbonato (DEC) (8).

Experimental

Os testes catalíticos foram conduzidos utilizando frascos de vidro de 4 mL posicionados sobre chapa de aquecimento com agitador magnético. Em um experimento típico, a mistura reacional contendo dodecano (0,3 mmol, padrão interno), aldeído (0,45mmol), 1,3-propanodiol (0,90 mmol), CsPW (5-10 mg) e o solvente de reação (volume total = 3,0 mL), foi mantida à 25-40 °C e sob agitação constante durante tempo determinado. O progresso das reações foi monitorado por Cromatografia a Gás (CG) a partir da retirada de alíquotas no decorrer das reações. Os produtos foram caracterizados por meio de Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

Resultados e Discussão

Resultados representativos de acetalização entre aldeídos terpênicos (**1**) e o 1,3-propanodiol (**2**) utilizando CsPW como catalisador e dimetilcarbonato (DMC) como solvente estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Acetalização de aldeídos terpênicos com 1,3-propanodiol^a

Exp	Terpenos	CsPW (mg)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	
					Acetal	Outros*
1	Isovaleraldeído	5	1	80	94	6
			2	94	96	4
2		10	1	83	100	0
			2	97	100	0
3	Citronelal	5	1	95	91	9
			2	100	91	9
4		10	1	100	93	7
			2	100	93	7
5	Citral	5	1	50	78	22
			2	56	67	33
6		10	1	57	100	0
			2	60	100	0

^aCondições reacionais: 1= 0,45 mmol; 2= 0,90mmol, temperatura= 25°C, solvente DMC; volume total = 3,0 mL. Conversões e seletividades determinadas por CG. *Outros = produtos de isomerização dos aldeídos decorrentes de reações paralelas.

Os principais produtos obtidos foram acetais cíclicos com anel de seis membros (**3**) derivados da condensação entre os aldeídos terpênicos (**1**) e o 1,3-propanodiol (**2**), apresentados na Figura 1.

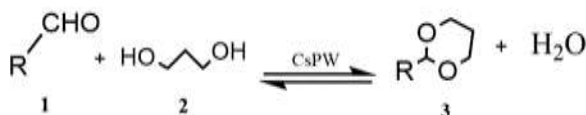


Figura 1. Reação de acetalização de aldeídos terpênicos (**1**) com 1,3-propanodiol (**2**).

A otimização da quantidade de catalisador para obtenção de melhores conversões e seletividades foi realizada usando DMC como solvente (Tabela 1, exp. 1-6). Para o isovaleraldeído e citronelal, o aumento de 5 para 10 mg de CsPW não resultou em mudanças significativas na conversão dos substratos e seletividade para os acetais. Por outro lado, o uso de 10 mg de CsPW na acetalização do citral, embora não tenha alterado a conversão do substrato, contribuiu para o aumento da seletividade para os acetais, minimizando a formação de outros produtos indesejáveis.

Em seguida avaliou-se o efeito do dietilcarbonato (DEC), um outro solvente classificado como verde nos guias de sustentabilidade, conforme apresentado na Tabela 2.

Verificou-se durante os experimentos que a polaridade reduzida do DEC ($\epsilon=2,8$) dificultou a solubilização do 1,3-propanodiol ($\epsilon=35$) à 25 °C, reduzindo a velocidade das reações de acetalização quando comparadas ao DMC (Tabela 2, exp. 1,3 e 5). Por esse motivo, foi necessário o aumento da temperatura de reação para 40°C (exp. 2, 4 e 6), que possibilitou conversões similares às obtidas ao se utilizar DMC como solvente. Entretanto, foi observada uma redução na seletividade dos acetais derivados

do citronelal e do citral, quando utilizado DEC a 40 °C (Tabela 2, exp. 4 e 6), provavelmente devido à sensibilidade térmica desses substratos, o que favoreceu reações paralelas de isomerização dos mesmos.

Tabela 2 Acetalização de aldeídos terpênicos com 1,3-propanodiol: efeito do solvente^a.

Exp	Terpenos	CsPW (mg)	T (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	
						Acetal	Outros*
1	Isovaleraldeído	5	25	1	66	98	2
				2	93	100	0
2			40	1	97	100	0
				2	100	100	0
3	Citronelal	5	25	1	7	0	100
				2	14	0	100
4			40	1	76	88	12
				2	95	87	13
5	Citral	10	25	1	45	100	0
				2	45	100	0
6			40	1	56	83	17
				2	64	66	34

^aCondições reacionais: 1= 0,45 mmol; 2= 0,90mmol; solvente DEC; volume total = 3,0mL. Conversões e seletividades determinadas por CG. *Outros = produtos de isomerização dos aldeídos decorrentes de reações paralelas.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que a reação de acetalização de aldeídos terpênicos com 1,3-propanodiol pode ser eficientemente catalisada por heteropolíácido $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW) e realizada em solventes verdes como DMC e DEC. A escolha da temperatura e do solvente foi crucial para garantir a solubilidade do álcool e, consequentemente, a velocidade razoável do processo e seletividade dos produtos. Os resultados apresentados que a reação de acetalização de aldeídos terpênicos é uma rota sustentável para a valorização de compostos originados da biomassa, com obtenção de produtos com potencial aplicabilidade industrial.

Agradecimentos

ANP, CAPES, UFMG.

Referências

- Cotta, R. F.; Martins, R. A.; da Silva Rocha, K. A.; Kozhevnikov, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. *Catalysis Today*, **2021**, 381, 254–260.
- Corma A., Iborra S. e Velt A., *Chem.Rev.* **2007**,107,2411–2502.
- Dong, JJ., Yu L. e Xie, JW. *ACS Omega* **2018**, 3, 4974–4985.
- CENTI, G. et al. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**. p 19-255.
- Ruy A. D. S. et al, *Catalysis Today*, **2021**,381, 243–253.
- Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171–198.
- Meireles, A. L. P.; Costa, M. dos S.; da Silva Rocha, K. A.; Kozhevnikov, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. *ChemCatChem* **2014**,6, 2706 – 2711.
- Alder, C. M. et al. *Green Chem.*, **2016**, 18, 3879.