

## DESIDROGENAÇÃO DO $\beta$ -CITRONELOL SOBRE CATALISADOR Cu/ZrO<sub>2</sub>

C. H. F. da CUNHA<sup>1</sup>, A. G. SATO<sup>1</sup> e W. L. S. FARIA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química  
E-mail: [agsato@ufv.br](mailto:agsato@ufv.br)

**RESUMO:** *A obtenção de citronelal é muito importante para as indústrias, pois este terpeno é utilizado na produção de inúmeros produtos, que vão desde fármacos a produtos da química fina. O presente trabalho objetivou estudar, desenvolver e avaliar sistemas reacionais em catálise heterogênea, em fase vapor e fluxo contínuo, aplicados às reações do  $\beta$ -citronelol, em condições não oxidativas, utilizando catalisador sólido à base de cobre suportado. As amostras reacionais foram analisadas em um cromatógrafo a gás com detector espectrômetro de massas (CG/EM), a fim de determinar os produtos formados. Após as análises, constatou-se a produção de citronelal a partir da desidrogenação catalítica do  $\beta$ -citronelol.*

**PALAVRAS-CHAVE:** Terpenos; Catálise heterogênea; Cobre suportado; Termodinâmica.

---

### 1. INTRODUÇÃO

A substituição dos processos convencionais da indústria de química fina por novos processos catalíticos vem impulsionando pesquisas no campo da catálise. Tais pesquisas objetivam explorar tecnologias que utilizem produtos ou subprodutos de biomassa, que sejam livres do uso de solventes danosos ao meio ambiente e que reduzam as quantidades de efluentes, bem como desenvolver catalisadores sólidos para reações em fase líquida ou fase vapor, que permitam uma fácil recuperação do catalisador. Segundo Chen e Baran (2009) e Corma et. al. (2007), reações que envolvem uso de terpenos como fragmentos químicos básicos (“*chemical building block*”) são importantes para um grande número de processos químicos catalíticos, que vão desde a síntese de fármacos a produtos da química fina. Por serem obtidos de produtos de biomassa, os terpenos são altamente desejáveis em reações que possibilitem transformá-los em compostos de maior valor (ZHANG et. al., 2011). Reações de hidrogenação, desidrogenação, hidratação, desidratação, oxidação, condensação, isomerização, ciclização e contração de anel podem ser utilizadas na síntese de produtos com alto valor agregado a partir de terpenos. Os principais terpenos considerados como fragmentos químicos básicos são: citronelol, citronelal, citral, pineno, geraniol, limoneno, careno e nerol, (LIMA et. al., 2016; SWIFT, 2004).

O citrionelol (3,7-dimetiloct-6-en-1-ol) assim como o seu correspondente aldeído, o citrionelal (3,7-dimetiloct-6-en-1-al), representados na Figura 1, são extratos de óleos essenciais do eucalipto. Esses terpenos são muito utilizados em fármacos, fragrâncias, produtos de limpeza e cosméticos (SRINIVASAN; MURUGANATHAN, 2016).

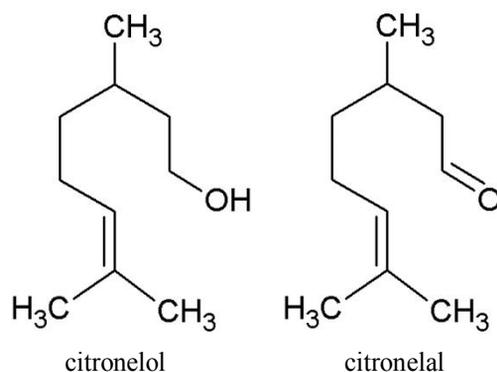


Figura 1 – Citrionelol e citrionelal.

Nos estudos desenvolvidos por Du et. al. (2016), o citrionelal se mostrou um forte repelente contra o mosquito *Aedes aegypti*, que atualmente é transmissor de doenças como dengue, chikungunya e zika, e contra o mosquito *Bemisia tabaci*, que é uma praga de plantações de tomate. Além de suas propriedades como repelente, o citrionelal vem sendo estudado como antioxidante e antidepressivo (VICTORIA et. al., 2014) e sendo usado em pesquisas para redução do hepatocarcinoma (MAßBERG et. al., 2015). A partir do citrionelal pode-se produzir o mentol, que é um insumo muito utilizado nas indústrias de alimentos, cosméticos, higiene e fármacos (CORTÉS et. al., 2011; PLÖBER et. al., 2014).

Através de métodos tradicionais de extração de óleos essenciais é possível obter álcoois e aldeídos terpênicos a partir de fontes naturais. Contudo, alguns aldeídos terpênicos possuem mais aplicações que álcoois terpênicos. Portanto, a busca por métodos sintéticos para obtê-los vem se tornando de grande interesse da indústria. Reações com terpenos utilizando catálise enzimática representa uma nova possibilidade (GUBICZA et. al., 2000). No entanto, a concentração e a produtividade dos produtos são baixas em condições fermentativas (PEDDIE, 1990). Reações diretas com terpenos utilizando lipases também são reportadas na literatura (MELO et. al., 2005; NAKAGAWA et. al., 1997). Contudo, são relativamente caras e exigem um controle rigoroso de temperatura e acidez.

A produção de aldeídos terpênicos em reações catalisadas por sólidos metálicos ou metais suportados representa uma alternativa promissora, pois permite uma fácil recuperação do catalisador (GUIDOTTI et. al., 2002; ROBLES-DUTENHEFNER et. al., 2009). É conhecido da literatura o uso de catalisadores sólidos à base de cobre ativo para a reação de desidrogenação do etanol, na qual mudanças nos parâmetros reacionais levaram a produção de acetato de etila em detrimento de acetaldeído (SATO et. al., 2013; SATO et. al., 2012).  $\beta$ -citrionelal foi produzido a partir da reação de oxigênio e  $\beta$ -citrionelol, utilizando  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{piridina}$  como catalisador, durante as pesquisas de Silva e Carari (2009). Entretanto, mesmo com uma conversão de 69,9%, a reação ocorre em fase líquida, podendo levar a problemas de lixiviação dos íons metálicos (GUIDOTTI et. al., 2002), favorecendo a desativação do catalisador.

A reação catalítica em fase gasosa heterogênea, utilizando reatores de fluxo contínuo de leito fixo, pode auxiliar na resolução e superação desses desafios. Além de contribuir para o conhecimento sobre terpenoquímica, uma vez que relatórios sobre a produção de aldeídos terpênicos em fase vapor, usando rota desidrogenativa, são escassos (GEREZ et. al., 2014). Portanto, se fez necessária a realização desta pesquisa, a fim de aplicar metodologias inovadoras neste ramo tão importante.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação do catalisador

ZrO<sub>2</sub> monoclinica, de grau comercial (Saint-Gobain NorPro) de código SZ31164, foi utilizada como suporte. O catalisador de cobre suportado em zircônia (Cu/ZrO<sub>2</sub>) foi preparado por impregnação via úmida, utilizando-se como precursor a solução de (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 98% Aldrich) dissolvida em metanol (AlphaTec 99,8%) (10 mL.g<sub>suporte</sub><sup>-1</sup>) segundo procedimento descrito na literatura (SATO et. al., 2013; SATO et. al., 2012). O sólido impregnado foi calcinado a 300 °C, por um período de 2 horas em fluxo de ar sintético.

### 2.2. Teste Catalítico

A parte interna do módulo reacional possui materiais que não suportam mais do que 140 °C. Portanto, o aquecimento do módulo não pôde ser superior a 140 °C, e apenas o reator pôde ter temperaturas maiores que essa. Devido ao limite de temperatura, foi necessário dissolver o β-citronelol em etanol para diminuir o ponto de orvalho da mistura reacional e permitir sua vaporização, pois este terpeno possui ponto de ebulição de aproximadamente 224,4 °C, que é maior que o limite do módulo. Para manter a composição da fase vapor igual a da fase líquida, foi necessário avaliar o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (ELV) da solução β-citronelol:etanol. Porém, não havia dados de ELV para tal mistura disponível na literatura, sendo necessário utilizar uma simulação computacional.

Através do programa Aspen Plus® versão 8.8, pôde-se realizar a simulação computacional para obter o diagrama ELV da mistura etanol:citronelol (Figura 2). Foram utilizados os dados do etanol disponíveis na biblioteca do programa e os dados do citronelol foram estimados no próprio programa através de sua estrutura molecular. Baseando-se em Matilha (2001), utilizou-se o pacote termodinâmico Peng-Robinson, uma vez que esse pacote minimiza os erros quando se utiliza terpenos como componentes. Assim, através da análise do diagrama, pôde-se determinar que a composição da mistura reacional deveria ser de 5% de β-citronelol, pois a 140°C e com composição de β-citronelol menor ou igual a 5% a mistura estaria na fase vapor e não na região bifásica de equilíbrio líquido-vapor. Desta forma, a composição da fase vapor seria igual a da fase líquida inserida no vaporizador, permitindo o controle da reação.

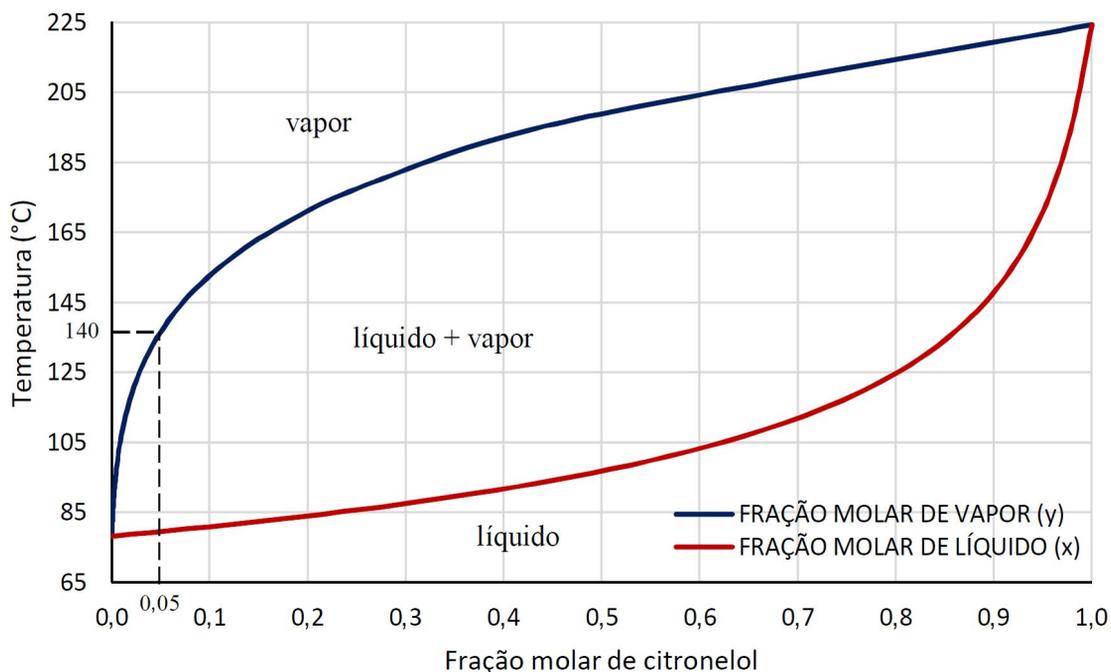


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor da solução de  $\beta$ -citronelol e etanol.

Os testes catalíticos foram realizados em um micro reator tubular de leito fixo em quartzo com temperatura de reação de 250 °C. O reator contendo massa de catalisador de 1,0 g foi ativado sob fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de hidrogênio puro em aquecimento programado com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 250°C, mantendo-se nesta temperatura por 2 h. O vaporizador, a uma temperatura de 140 °C, foi alimentado com uma solução líquida de etanol (AlphaTec 99,7%) e  $\beta$ -citronelol (Aldrich 98%) a 2,0 mL.h<sup>-1</sup>, com auxílio de uma bomba seringa, e com um fluxo de gás hélio de 10 mL.min<sup>-1</sup>. Os produtos de reação foram condensados e analisados por Espectrometria de Massas (Shimadzu MS-QP5050A) acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A (CG/EM). Foi utilizada uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m).

### 2.3. Análises

Utilizando um Espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A (CG/EM), foi possível realizar todas as análises das amostras reacionais. Utilizaram-se métodos de análise no CG/EM capazes de identificar álcoois simples e terpenos. Foi utilizada uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m).

As condições de análise de álcoois simples foram: rampa de temperatura começando em 50 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, até 220 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (200 °C); gás de arraste hélio (fluxo de 1,6 mL.min<sup>-1</sup>); *split* igual a 200. A temperatura da interface CG-EM foi de 240 °C. O detector de massa operou no modo de impacto de elétrons a 70 eV. A varredura de massas foi realizada no intervalo de 30-400m/z.

Para os terpenos, as condições de análise foram as mesmas do método anterior, porém utilizou-se o *split* igual a 30, pois as concentrações de terpenos na amostra reacional eram menores.

As análises das amostras foram feitas a partir da injeção de 0,4 mL de amostra no CG/EM. Desta forma, geraram-se cromatogramas constituídos de diversos picos, que representam os componentes das amostras, que foram identificados pelo espectrômetro de massa (EM).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar as análises da amostra reacional da solução etanol: $\beta$ -citronelol, obtiveram-se os cromatogramas apresentados nas Figuras 3 e 4, onde estão indicados os principais componentes da amostra.

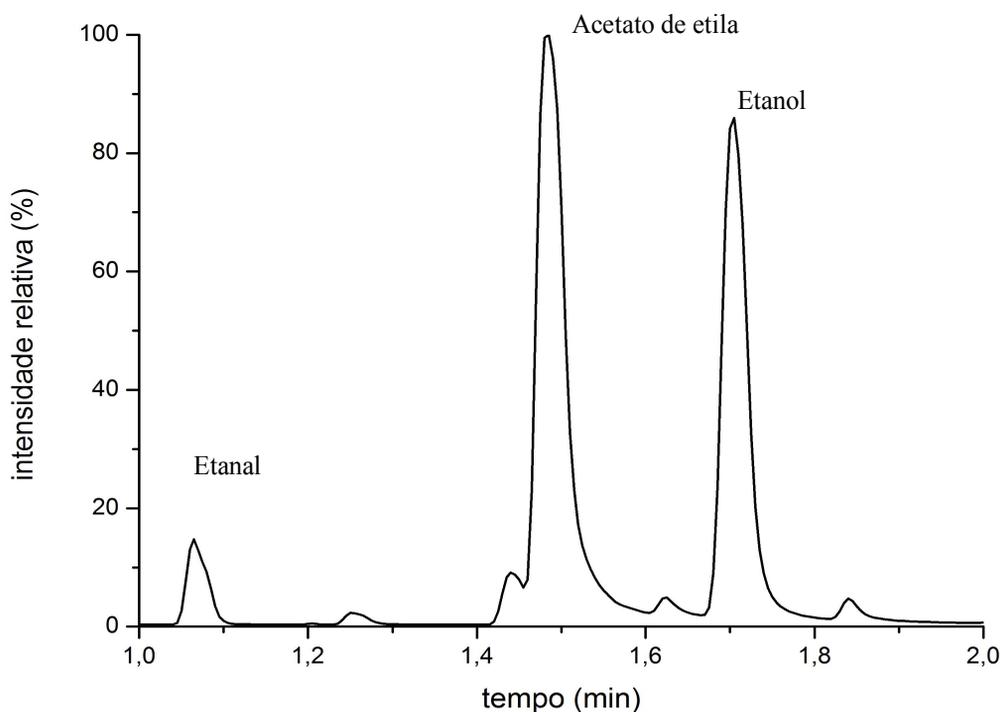


Figura 3 - Cromatograma da reação do  $\beta$ -citronelol, utilizando o método de análise de álcoois simples.

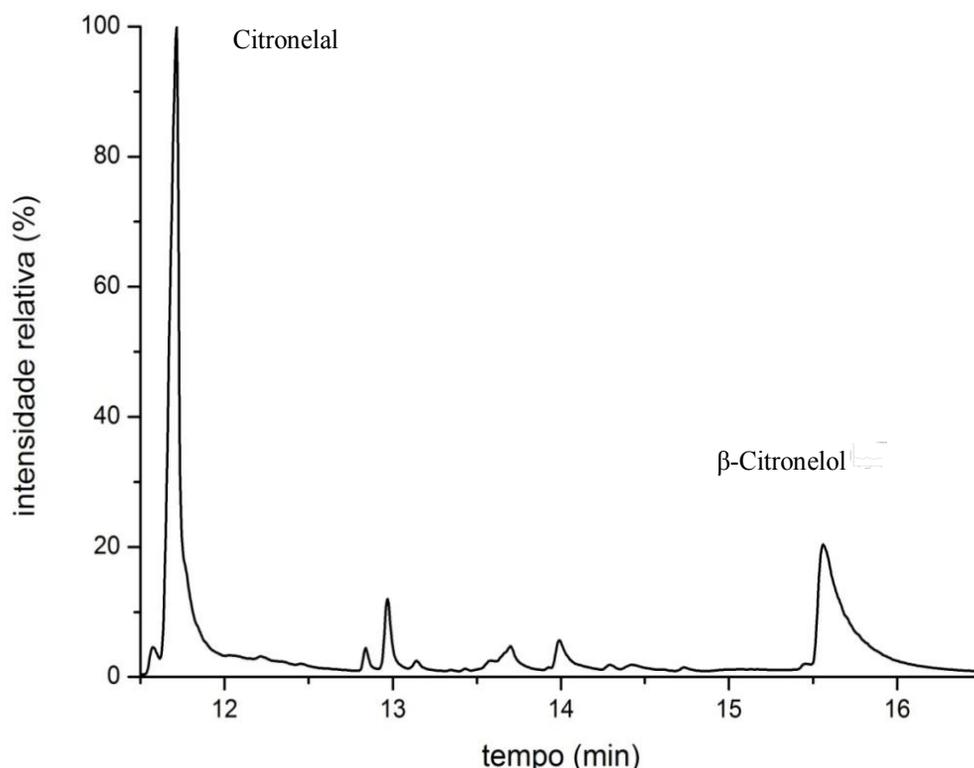
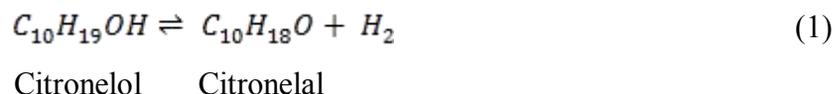
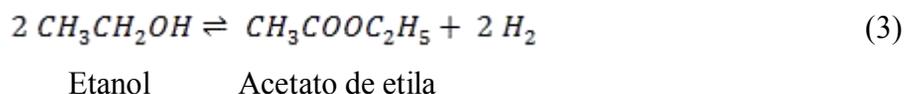
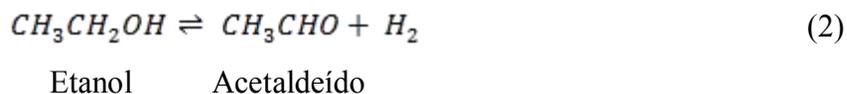


Figura 4 - Cromatograma da reação do  $\beta$ -citronelol, utilizando o método de análise de terpenos.

Portanto, pôde-se comprovar que foi possível obter citronelal a partir da desidrogenação do  $\beta$ -citronelol, utilizando catálise heterogênea em fluxo contínuo e fase vapor, tendo o  $\text{Cu/ZrO}_2$  como catalisador. Observando os cromatogramas da reação, constatou-se a produção dos respectivos aldeídos do etanol e  $\beta$ -citronelol, etanal e citronelal. É possível identificar a presença de acetato de etila devido à reação do etanol. A formação do citronelal ocorre segundo Eq (1):



A rota direta para a formação do acetaldeído e do acetato de etila ocorre segundo Eq (2 e 3), respectivamente:



Em comum, todas as reações levam a coprodução de hidrogênio.

As análises realizadas permitem apenas a observação qualitativa dos resultados, não sendo possível quantificar os produtos obtidos. Porém, no cromatograma da Figura 4, pode-se supor que houve uma conversão significativa do  $\beta$ -citronelol com maior seletividade para a produção de citronelal, através da comparação visual entre os picos presentes nos cromatogramas. Em trabalhos futuros serão realizados estudos quantitativos a fim de determinar a conversão e a seletividade da produção de citronelal a partir do  $\beta$ -citronelol, comprovando os resultados apresentados nas análises qualitativas.

#### **4. CONCLUSÃO**

Nesse trabalho, a propriedade catalítica do Cu/ZrO<sub>2</sub> em desidrogenar etanol e  $\beta$ -citronelol em etanal e citronelal, respectivamente, foi comprovada. Tais resultados implicam que o módulo reacional utilizado nesta pesquisa funcionou como o esperado, possibilitando que as reações fossem conduzidas em fluxo contínuo de reagentes vaporizados, utilizando leito de catalisador sólido (Cu/ZrO<sub>2</sub>) para promover a catálise heterogênea. Não foi necessário utilizar um oxidante para promover a reação, o que reduz os custos e a complexidade do processo de produção. Etanol foi utilizado com solvente na reação, a fim de permitir a vaporização do  $\beta$ -citronelol, e por ser obtido de fontes renováveis, demonstrando que a reação realizada nesta pesquisa possui baixo impacto ao meio ambiente. Desta forma, pode-se dizer que a metodologia reacional utilizada neste trabalho pode ser explorada e aperfeiçoada, podendo ser aplicada industrialmente, uma vez que os produtos obtidos são de grande valor para as indústrias de fármacos, química fina, cosméticos, produtos de limpeza, alimentos e fragrâncias.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem aos professores Marcio José da Silva e Fábio de Ávila Rodrigues pela disponibilização de equipamentos e dos laboratórios LabCat e LaSiP, respectivamente. À Armanda Aparecida Júlio e Lorena Cristina de Andrade Leles pelo auxílio na operação do CG/MS. E a FUNARBE, FAPEMIG e CNPq, pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- CHEN, K.; BARAN, P. S. Total synthesis of eudesmane terpenes by site-selective C-H oxidations. **Nature**, v. 459, n. 7248, p. 824-828, 2009.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.
- CORTÉS, C. B. et. al. One pot synthesis of menthol from (±)-citronellal on nickel sulfated zircônia catalysts. **Catalysis Today**, v. 172, p. 21-26, 2011.
- DA SILVA, M. J.; CARARI, D. M. Oxidação do β-citronelol por dioxigênio catalisada por sistema Pd(OAc)<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/piridina. **33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.
- DU, W. et. al. A Primary Screening and Applying of Plant Volatiles as Repellents to Control Whitefly Bemisia tabaci (Gennadius) on Tomato. **Nature: Scientific Reports**, v. 6, 2016, disponível em <<http://www.nature.com/articles/srep22140>>. Acesso em 28 de out. De 2016.
- GEREZ, T. et al. Catalytic Transfer Dehydrogenation of Geraniol to Geranial Over Palladium and Copper Supported Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 17-20, p. 1498-1504, 2014.
- GUBICZA, L. et al. Large-scale enzymatic production of natural flavour esters in organic solvent with continuous water removal. **Journal of Biotechnology**, v. 84, n. 2, p. 193-196, 2000.
- GUIDOTTI, M. et al. Diastereoselective epoxidation of hydroxy-containing unsaturated terpenes on heterogeneous titanium-catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, n. 0, p. 151-156, 2002.
- LIMA, P. S. S. et. al. Inclusion of terpenes in cyclodextrins: Preparation, characterization and pharmacological approaches. **Carbohydrate Polymers**. v. 151, p. 965-987, 2016.
- MATILHA, A.; CARDOSO FILHO, L.; WOLFF, F. Simulação do processo de desterpenação supercrítica do óleo essencial de laranja. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1433-1437, 2001.
- MAßBERG, D. et. al. Monoterpene (-)-citronellal affects hepatocarcinoma cell signaling via an olfactory receptor. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 566, p. 100-109, 2015.
- MELO, L. L. M. M.; PASTORE, G. M.; MACEDO, G. A. Optimized synthesis of citronellyl flavour esters using free and immobilized lipase from Rhizopus sp. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 10, p. 3181-3185, 2005.
- NAKAGAWA, H. et al. Enzymatic synthesis of terpenyl esters by transesterification with fatty acid vinyl esters as acyl donors by Trichosporon fermentans lipase. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 14, n. 2, p. 219-222, 1997.
- PEDDIE, H. A. B. Ester Formation in Brewery Fermentations. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 96, n. 5, p. 327-331, 1990.
- PLÖBER, J.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Highly selective menthol synthesis by one-pot transformation of citronellal using Ru/H-BEA catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 320, p. 189-197, 2014.
- ROBLES-DUTENHEFNER, P. A. et al. Cobalt-catalyzed oxidation of terpenes: Co-MCM-41 as an efficient shape-selective heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of isolongifolene under solvent-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 1, p. 72-79, 2009.

- SATO, A. G. et al. Effect of the ZrO<sub>2</sub> phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 307, n. 0, p. 1-17, 2013.
- SATO, A. G. et al. Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 122-126, 2012.
- SRINIVASAN, S.; MURUGANATHAN, U. Antidiabetic efficacy of citronellol, a citrus monoterpene by ameliorating the hepatic key enzymes of carbohydrate metabolism in streptozotocin-induced diabetic rats. **Chemico-Biological Interactions**. v. 250, p. 38-46, 2016.
- SWIFT, K. D. Catalytic Transformations of the Major Terpene Feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4, p. 143-155, 2004.
- VICTORIA, F. N. et. al. Antioxidant and antidepressant-like activities of semi-synthetic  $\alpha$ -phenylseleno citronellal. **European Journal of Pharmacology**, v. 742, p. 131-138, 2014.
- ZHANG, K.; DAMATY, S.; FASAN, R. P450 Fingerprinting Method for Rapid Discovery of Terpene Hydroxylating P450 Catalysts with Diversified Regioselectivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 10, p. 3242-3245, 2011.

## **$\beta$ -CITRONELLOL DEHYDROGENATION OVER Cu/ZrO<sub>2</sub> CATALYST**

C. H. F. da CUNHA<sup>1</sup>, A. G. SATO<sup>1</sup> e W. L. S. FARIA<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química  
E-mail: agsato@ufv.br

**ABSTRACT:** *The production of citronellal is very important for the industries, because this terpene is used in the production of numerous products, ranging from pharmaceuticals to fine chemicals. The present work aimed to study, develop and evaluate reactive systems in heterogeneous catalysis, in vapor phase and continuous flow, applied to the reactions of  $\beta$ -citronellol, under non-oxidative conditions, using copper based catalysts. The reactional effluents were analyzed in a gas chromatograph with mass spectrometer detector (GC/MS), in order to determine the products formed. After the analysis, the production of citronellal from the catalytic dehydrogenation of  $\beta$ -citronellol was verified.*

**KEYWORDS:** Terpenes, Heterogeneous catalysis, Supported copper, Thermodynamics.