USO DE RESINAS IÔNICAS MODIFICADAS NA OBTENÇÃO DE CANFENO A PARTIR DA TEREBINTINA

Paulo Gustavo Cardoso Gonçalves[1], Rodrigo Cella[2]
[1,2] Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI

paulogustavocg@gmail.com e r.cella@fei.edu.br

Resumo: Neste trabalho estuda-se a utilização de técnicas de reação (termoquímica e sonoquímica), bem como a resposta das diferentes seletividades de reações envolvidas neste processo frente à aplicação de diferentes catalisadores e solventes em meio reacional. Busca-se ainda determinar um ponto ótimo de operação.

1. Introdução

Os óleos essenciais são conhecidos por manterem um aspecto físico de líquido viscoso à temperatura ambiente, possuírem uma temperatura de ebulição baixa e pressão de vapor alta, qualificando-os como óleos voláteis.

Os terpenos são constituintes de diversas espécies vegetais, desde ervas como o manjericão [1], até grandes árvores como os pinheiros de onde é extraída a terebintina, substância oleosa composta principalmente por terpenos como o alfa e beta pineno [2].

Dentre os terpenos estudados pela comunidade científica, um dos mais desejados é o canfeno, que é encontrado em óleos essenciais como a terebintina, porém sempre em pequenas quantidades.

Devido ao alto valor agregado que este e outros componentes relacionados carregam, torna-se necessário uma rota sintética para a obtenção em larga escala, impossível somente por métodos de extração e purificação destes compostos.

Este trabalho visa apresentar as rotas sintéticas já conhecidas de isomerização de terpenos de forma a gerar os produtos mais estáveis como o canfeno, p-cimeno e limoneno, através de ensaios com diversos catalisadores e solventes, empregando técnicas de ultrassom.

2. Metodologia

Serão utilizados os seguintes equipamentos:

- Processador de Ultrassom QSonica Q700
- Rotaevaporador IKA
- Cromatógrafo a gás acoplado ao Espectrômetro de Massas Shimadzu

2.1 Procedimento para reação em sonda de ultrassom

Em um frasco de vidro, carregam-se 2 gramas de reagente, 1% de hexadecano e uma quantidade tabelada de catalisador. A sonda de ultrassom da marca QSONICA de 700 watts é programada para trabalhar por 20 minutos em uma amplitude igual a 40 de forma que a cada 15 segundos de trabalho têm-se 10 segundos de "descanso".

Em um tubo de ensaio coletam-se 5 gotas do meio reacional, 1 ml de uma solução de carbonato de sódio 10% e 2 ml de acetato de etila. Após a aplicação de um vórtex coleta-se a fase superior em um vial de 2 ml avolumando a quantidade de amostra para 2 ml quando necessário.

Ao tubo de ensaio se adiciona 2 ml de uma solução saturada de NaCl quando necessário para a quebra de emulsão.

2.2 Procedimento para a reação em banho de óleo

Em um balão de fundo redondo são adicionados um agitador magnético, 1 grama de terebintina (7,3 mmol), 1 %m/m de hexadecano (0,05 mmol) e 20 %m/m de catalisador.

O balão é acoplado à um sistema de refluxo refrigerado a água, mantido sob uma atmosfera inerte de nitrogênio e aquecido em banho de óleo de silicone até 110 ºC.

Alíquotas de 1 em 1 horas são coletadas até 3 horas de reação e então, as alíquotas seguintes são coletadas de 2 em 2 horas, até que se complete 8 horas de reação.

Em um tubo de ensaio coletam-se 5 gotas do meio reacional, 1 mL de uma solução de carbonato de sódio a 10 %m/m e 2 mL de acetato de etila. Após a agitação do tubo de ensaio e posterior separação de fases, coleta-se a fase superior em um vial de 2 mL.

Ao tubo de ensaio se adiciona 2 mL de uma solução saturada de NaCl quando necessário para que houvesse a quebra de emulsão.

3. Resultados

De modo a avaliar o desempenho dos catalisadores heterogêneos em alta temperatura, decidiu-se que uma investigação mais especifica com relação à reações em alta temperatura deveria ser conduzida, seguindo o modelo da figura 1.

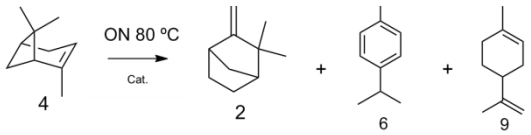

Figura 1 - Reação de isomerização de terebintina sob 80 ºC, overnight, na presença de catalisador.

3.1 Análises em banho de óleo

Foram realizados testes utilizando as resinas PS TEGDMA, PS EGDMA. No entanto, não se pode garantir a veracidade das mesmas, devido a possíveis falhas na produção destas resinas. Sendo assim, optou-se por dar continuidade aos estudos com a resina Purolite CT175, por ser esta uma resina comercial.

Tabela 1 - Resultados da reação desenvolvida em banho de óleo

Catalisador	Solvente	Conversão (%)	Sel. 2 (%)
PS TEGDMA	-	93,44	22,85
PS EGDMA	-	56,06	13,36
PS TEGDMA	Tolueno	45,09	20
PS EGDMA$^{\alpha}$	Etanol	81,36	16,55
Purolite CT175	Isopropanol	100	20,41
Purolite CT175	DMSO	100	10,05

Ensaios realizados com 1 g de reagente, 110ºC, 20 %m/m de catalisador e 9 horas de reação. α Teste realizado em 3 horas.

Apesar dos resultados satisfatórios apresentados utilizando as resinas PS TEGDMA e PS EGDMA, não se pode garantir a veracidade das mesmas, devido a possíveis falhas na produção destas resinas. Sendo assim, optou-se por dar continuidade ao trabalho utilizando reação sonoquímicas.

3.2 Análises em sonda de ultrassom

Análises realizadas para verificação do comportamento da resina Purolite CT175 com utilização de alguns solventes, como demonstrado na tabela a seguir (Tabela II).

Tabela 2 - Resultados em sonda de ultrassom

Catalisador	Solvente	Conversão (%)	Sel. 2 (%)
Purolite CT175$^{\alpha}$	-	12.92	4,38
Purolite CT175	DMSO	99,79	35,02
Purolite CT175	Etanol	40,32	23,67
Purolite CT175	Acetona	53	10,87
Purolite CT175	Isopropanol	50,82	11,09

Ensaios realizados com 1 g de reagente, 2 ml de solvente e 20 %m/m de catalisador, 30 min. $^{\alpha}$Ensaio realizado com 3g de reagente.

Optou-se por seguir com a utilização de DMSO como solvente para o sistema. Outras análises foram feitas para determinação da quantidade de catalisador, solvente e recuperação deste. Definindo como condição ótima para o sistema a utilização de 2ml de solvente (DMSO) e 20% (m/m) de catalisador (Purolite CT175).

4. Conclusões

O presente projeto demonstrou a eficiência do equipamento de sonda de ultrassom, responsável por fornecer energia de forma potente e eficiente para o meio reacional, além de expor resultados significantes a cerca do uso de solventes e catalisadores, modulando a seletividade da reação de maneira a obter os componentes mais desejados.

Pode-se destacar maior eficiência da resina Purolite da série CT (Purolite CT175) em sonda de ultrassom, enquanto que para reações utilizando técnicas termoquímicas os resultados não foram satisfatórios.

O sistema utilizando técnicas sonoquímicas contém 2 ml de DMSO e 20% de catalisador, com conversão de 80,23% e seletividade de 28,24% para canfeno.

5. Referências

[1] TUCKER, ARTHUR O. DEBAGGIO, THOMAS. The encyclopedia of Herbs- A Comprehensive reference to herbs of flavor and fragrance. Timber Press. 2009.

[2] AUGUSTYN, A. et al. Turpentine. Encyclopedia Britannica. 1998.

Agradecimentos

À instituição FEI pela realização das medidas e empréstimo de equipamentos.

[1] Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 09/18 a 08/19.