

USO DA TERESENTINA NA OBTENÇÃO DE P-CIMENO UTILIZANDO ULTRASSOM COMO FONTE DE ENERGIA

Giulia Oliveira de Meneses¹, Rodrigo Cella²

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI
giulia.demeneses@gmail.com e r.cella@fei.edu.br

Resumo: O projeto consiste na utilização dos terpenos alfa- e beta-pineno, predominantes na terebentina, juntamente do HNO_3 como catalisador e do ultrassom como fonte de energia, para obter o *p*-cimeno. Com o intuito de alcançar a melhor conversão e seletividade da reação, a terebentina foi combinada com diferentes solventes, quantidades de catalisador, diluições e agentes oxidantes para forçar a reação. Ademais, foram analisados os efeitos do ultrassom e de fontes de aquecimento sobre o sistema.

1. Introdução

A industrialização acelerada e o crescimento populacional têm como consequência a escassez dos recursos naturais, uma vez que a elevada demanda por matéria prima sobressai medidas de conservação ambiental. Sendo assim, as indústrias madeireiras estão direcionando investimentos no reflorestamento com espécies de pinus, devido ao seu baixo custo e fácil adaptação no território nacional [1].

Além disso, a resina extraída de árvores coníferas é um recurso de alto interesse econômico. Ela é constituída pelo breu: parte fixa, cujos derivados são utilizados em cola de papel, tintas e lubrificantes; e pela terebentina, parte volátil, aplicada em solventes, resinas terpênicas, na perfumaria e em inseticidas [2].

A terebentina é a matéria prima de partida do projeto, cuja composição consiste principalmente em alfa- e beta-pineno. Devido à dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ e estrutura bi cíclica do pineno essa estrutura pode sofrer oxidação quando exposta a determinadas condições [3]. Um dos produtos que pode ser obtido através dessas transformações é o *p*-cimeno, o qual é o alvo deste estudo.

Posto isso, à medida que esse trabalho tem como ponto de partida um recurso natural, ele propõe uma forma sustentável de obter um recurso de alta versatilidade no mercado. Sendo assim, os experimentos realizados consistem no uso da terebentina na síntese do *p*-cimeno, em reações de hidratação em diferentes ácidos e com diferentes catalisadores. Em adição, foram estudados os efeitos de aparelho de ultrassom e de fontes de calor na conversão e seletividade das amostras, as quais foram analisadas por cromatografia gasosa.

2. Metodologia

Para as reações realizadas sob aquecimento em banho de silicone foram utilizados 2g (14,74 mmol) de terebentina, 5 gotas ($\approx 0,05$ g) de C_{16} (padrão interno para os cálculos de conversão), 1 ml (14,74 mmol) de HNO_3 e 8 gotas ($\approx 0,12$ g) de Ultranax (emulsificante). Foram preparadas duas soluções em balões

volumétricos de 25 ml, os quais foram acoplados a condensadores de refluxo e colados sob agitação magnética, enquanto uma foi submetida a aquecimento em banho de silicone ($\approx 75^\circ\text{C}$) e a outra foi mantida a temperatura ambiente.

As amostras foram retiradas nos tempos 0', 60', 120' e 180', o processo consiste na retirada de uma ponta de pipeta do conteúdo do balão, seguida da neutralização com NaHCO_3 (10% de diluição em água) e da adição de acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) para inibir a continuidade da reação. Por fim, essa mistura é agitada e deixada em repouso até que haja a separação de duas fases, para então ser retirada a fase orgânica (superior), a qual será armazenada e analisada por cromatografia gasosa.

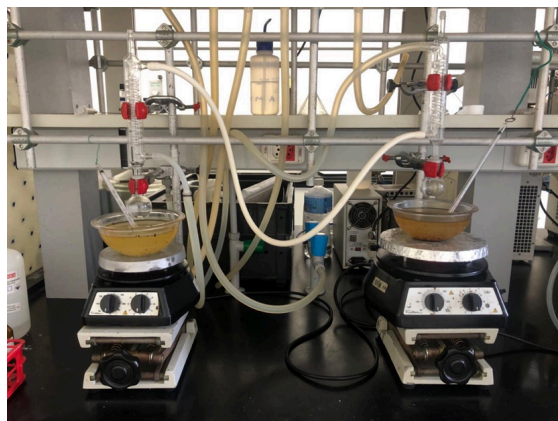


Figura 1 - Reação sob aquecimento em banho de silicone

Para os testes realizados com a sonda ultrassônica, as reações foram montadas com 4 g (29,48 mmol) de terebentina, 8 gotas de C_{16} ($\approx 0,10$ g), 4 ml de água destilada, 8 gotas de Ultranax ($\approx 0,12$ g) e 14,74 mmol do ácido utilizado (foram realizados testes com H_3NO_3 , H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e CCl_3COOH). Após a retirada da amostra em tempo zero, a mistura foi colocada no aparelho de ultrassom (sob potência de 30 Watts e seleção de ponta macro) e foram retiradas amostras nos tempos de 10', 20' e 30' nos primeiros ácidos testados. Esse tempo depois foi adaptado para 15', 30', 45' e 60' nos últimos ácidos, pois os primeiros testes mostraram que aos 30' ainda havia matéria prima não consumida. A coleta, neutralização e teste das amostras ocorreu similarmente aos testes sob aquecimento em banho de silicone.

As amostras coletadas foram analisadas através de um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM), onde elas passam pelo processo de cromatografia gasosa, que combina diversas variações entre a fase móvel e a estacionária. Após a separação

dos constituintes químicos, a fase móvel passa pelo Espectrômetro de massas (EM), que se baseia no movimento de partículas carregadas (íons) por campo elétrico ou magnético, onde os íons em movimento são separados em função de sua razão massa/carga (m/z) [4].

A leitura das amostras é feita através do software GC/MSD ChemStation, que fornece o espectro de massas, através do qual é possível observar o pico de cada substância identificada, além da área de cada uma, a qual é utilizada para os cálculos de conversão e seletividade, possibilitando assim, uma análise detalhada.

3. Resultados e Discussões

O teste que apresentou o melhor desempenho na síntese do cimeno utilizou o ácido nítrico (HNO_3) como catalisador, na proporção de 1:1 da terebentina, com a adição do ultranex, um emulsificante que permite a maior aderência da terebentina com o ácido, visto que essa é um óleo e a água corresponde a 35% da composição do ácido utilizado. Sendo assim, a mistura dessas duas substâncias têm caráter imiscível, por isso a importância do ultranex em promover a aderência entre ambos e intensificar a reação. A amostra de melhor resultado foi a do tempo de 120 minutos (2 horas), sob imersão no banho de silicone a 70°C , que apresentou 94,392% de conversão, logo demonstra o consumo quase completo da matéria prima, 35,322% de seletividade do p-cimeno (produto de interesse) e 33,498% de seletividade do limoneno, o qual pode ser convertido em cimeno pela perda de um hidrogênio da molécula (desidrogenação).

Em outra amostra que apresentou resultados satisfatórios utilizou-se apenas a terebentina e o HNO_3 e foi obtida a conversão de 100%, com 34,520% de seletividade do p-cimeno, na amostra tempo 180' sob temperatura ambiente. Esse teste demonstra a forte capacidade oxidante do ácido nítrico, visto que mesmo sem fonte de energia e sem o auxílio do emulsificante, ele tem a capacidade de converter os pinenos da terebentina no p-cimeno. Além disso, o consumo total dos reagentes mostra um bom aproveitamento da matéria prima utilizada, isso somado ao fato da reação ter ocorrido apenas sob agitação magnética, sem a necessidade de aquecimento, e utilizando apenas dois reagentes enquadram esse teste como o mais viável economicamente.

Quanto aos testes com a sonda ultrassônica, os resultados foram significativamente inferiores em comparação com o banho de silicone, sendo o de melhor eficiência o que utilizou o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) combinado com a água, que apresentou seletividade de 22,601% cimeno, o produto de interesse, e 37,101% do limoneno, que pode ser convertido a cimeno. Esses números foram obtidos com apenas 20 minutos de reação, demonstrando rápida reatividade.

Também foram realizados testes combinando sais com o HNO_3 , pois o ácido tem caráter oxidante e os sais podem atuar como catalisadores. Dentre eles os que apresentaram melhor desempenho foram o Periodato de Sódio, o qual apresentou conversão de 100% na amostra

de tempo 60', mas não ultrapassou a seletividade de 23,762% do cimeno, sob a condição de 75°C de aquecimento. Outro sal combinado com o HNO_3 foi o Dicromato de Sódio, cuja seletividade chegou aos 25,363% e manteve a alta conversão de 97,294%, também no tempo de 60 minutos, aos 65°C .

4. Conclusões

O melhor resultado obtido nos testes foi com o uso do ácido nítrico como catalisador e do ultranex, combinados com a terebentina, o que resultou em 35,322% de seletividade do p-cimeno e uma conversão de 94,392% no tempo de 120 minutos, sob aquecimento a 70°C em banho de silicone. Outra amostra de desempenho satisfatório é a constituída apenas por terebentina e HNO_3 , pela qual foi obtida uma conversão de 100% e 34,520% de seletividade de p-cimeno, aos 180 minutos de reação em temperatura ambiente. Ambos resultados destacam-se pelo uso do HNO_3 como catalisador, o qual mostra-se promissor visando a seletividade do p-cimeno.

Por fim, tendo em vista a aprimoração da reação e a melhora da seletividade do produto de interesse, futuros testes serão direcionados com o uso de catalisadores heterogêneos, característicos por sua capacidade de viabilizar reações termodinamicamente favoráveis, reduzir o dispêndio de energia, permitir maior seletividade nos produtos obtidos e produzir menor quantidade de resíduos [5].

5. Referências

- [1] IPEF – INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. O Pinus elliottii, A GOMA RESINA E SEUS DERIVADOS, 1978.
- [2] Assumpção, R. M. V; Jordão, M. C. S. Qualidade da resina de coníferas. Silvicultura, v. 8, n. 33, p.14-22, 1983.
- [3] Pospisilova et al., Photodegradation of α -Pinene Secondary Organic Aerosol Dominated by Moderately Oxidized Molecules, Environmental Science & Tech., 55, p. 6936-6943, 2021.
- [4] O. Bustillos, A Cromatografia a Gás Acoplada à Espectrometria de Massas – GC/MS. Analytica, vol. Ed 105, 2020.
- [5] G. Medeiros; J. P. Moraes; M. S. Marelli. Caracterização de Catalisadores - PEQ403, 2021.

Agradecimentos

À instituição, Centro Universitário FEI, pela oportunidade.

¹ Aluno de IC do CNPq. Projeto com vigência de 09/2023 a 08/2024.