MARLENE GUEVARA DOS SANTOS

REFINO DA TEREBINTINA SULFATADA DESODORIZADA POR DESTILAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE α-TERPINEOL

FLORIANÓPOLIS
2005

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REFINO DA TEREBINTINA SULFATADA DESODORIZADA POR DESTILAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE α-TERPINEOL

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Ayres Ferreira Morgado.

Marlene Guevara Dos Santos

Florianópolis-SC, Fevereiro de 2005.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ayres Ferreira Morgado pela orientação, amizade e confiança que me possibilitou realizar o trabalho à minha maneira.

A professora Julieta Monteiro pelos ensinamentos sobre TLC e CG.

Ao funcionário Renato da Central de Análises pela presteza nas análises de Cromatografia Gasosa.

Ao Professor Haiko Hense por ceder espaço físico no LATESC para a montagem da coluna de destilação.

Aos alunos da graduação Paulo e Elise que me auxiliaram nos experimentos na fase inicial do trabalho.

Aos colegas de curso e amigos que fiz neste período, cada um deles sempre será uma lembrança boa da época do mestrado.

Aos professores do CPGENQ dos quais tive a honra de ser aluna pelos ensinamentos; e a secretaria do curso, em especial ao secretario Edvilson que sempre se mostrou atencioso e prestativo.

A CAPES pelo suporte financeiro através de concessão de bolsa de mestrado.

A minha família; minha mãe Mirelha, meu pai Newton e minha irmã Graciela pelo carinho e por sempre acreditar em mim e me incentivar a buscar meus objetivos; e em especial ao meu eterno companheiro, meu amado Daniel, que mesmo por um tempo à distância sempre soube estar presente e me dar o apoio. A vocês eu dedico este trabalho.

“Quando alguém encontra seu caminho, precisa ter coragem suficiente para dar passos errados.

As decepções, as derrotas, os desânimos são ferramentas que Deus utiliza para mostrar a estrada.”.

Paulo Coelho

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS..... iii
LISTA DE FIGURAS..... iv
LISTA DE SÍMBOLOS..... vi
RESUMO..... viii
ABSTRACT..... ix
1. INTRODUÇÃO..... 01
2. REVISÃO DA LITERATURA..... 04
2.1 Função Biológica..... 04
2.2 Composição..... 04
2.3 Características Físico-Químicas..... 05
2.4 Tipos De Terebintina..... 06
2.5 Terpenóides..... 08
2.6 Sistema De Recuperação De Terebintina Sulfatada..... 11
2.7 Mercado De Terebintina..... 12
2.8 Estabilidade Do Setor..... 13
2.9 Importância Dos Terpenos De Terebintina..... 14
2.10 Destilação De Terebintina..... 17
2.11 Sínteses A Partir Dos Componentes Da Terebintina..... 19
3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 24
3.1 Destilação..... 24
3.2 Simulação Computacional..... 27
3.3 Síntese..... 32
3.4 Métodos De Análise Utilizados..... 36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 38
4.1 Destilação..... 38
4.2 Simulação Computacional..... 44
4.3 Síntese..... 50
4.3.1 Avaliação Do Tempo De Reação Na Síntese..... 52
4.3.2 Avaliação Da Temperatura De Reação..... 57
4.3.3 Efeito Da Concentração Dos Reagentes..... 60
4.3.4 Comparação Dos Resultados Com A Literatura..... 62

5. CONCLUSÕES E SUGESTOES..... 64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 67
ANEXO1 Relatório das Analises de CG-MS..... 6
ANEXO 2 Cromatogramas das amostras..... 7
ANEXO 3 Rotinas utilizadas nas simulações..... 8

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Características físico químicas da terebintina..... 05

Tabela 2.2: Classificação dos terpenóides..... 09

Tabela 4.1: Dados experimentais da destilação..... 38

Tabela 4.2: Resultados das análises das amostras de destilação..... 39

Tabela 4.3: Resultados da cromatografia gasosa..... 40

Tabela 4.4: Percentual molar de α-pineno obtido nas análises de polarimetria, refratometria e cromatografia gasosa para o sistema binário α-β-pineno..... 41

Tabela 4.5: Constantes da equação de Antoine utilizadas no cálculo de pressão de vapor..... 44

Tabela 4.6: Parâmetros dos modelos de iteração binários..... 46

Tabela 4.7: Resultados das simulações..... 49

Tabela 4.8: Condições experimentais e propriedades dos produtos..... 52

Tabela 4.9: Resultados da análise de cromatografia gasosa..... 53

Tabela 4.10: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos..... 54

Tabela 4.11: Condições experimentais e propriedades dos produtos..... 57

Tabela 4.12: Resultados da análise de cromatografia gasosa..... 57

Tabela 4.13: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos..... 58

Tabela 4.14: Condições experimentais e propriedades dos produtos..... 60

Tabela 4.15: Resultados da análise de cromatografia gasosa..... 60

Tabela 4.16: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos..... 61

Tabela 4.17: Comparação dos resultados..... 63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura química o isopreno..... 7

Figura 2.2: Reações de isomerização do α-pineno..... 23

Figura 3.1: Refervedor..... 26

Figura 3.2: sistema de aquecimento externo por resistência..... 26

Figura 3.3 Condensador e sistema de coleta de destilado..... 27

Figura 3.4 Experimento de síntese..... 33

Figura 3.5: Lavagem da fração aquosa..... 35

Figura 3.6: Óleo de pinho sintetizado..... 35

Figura 4.1: Evolução das temperaturas de ebulição e topo ao longo do tempo. 42

Figura 4.2: Placa de CCD das amostras do experimento D11..... 43

Figura 4.3: Placa de CCD das amostras do experimento D5..... 44

Figura 4.4: Curvas de equilíbrio entre o α e β-pineno à 8 KPa..... 47

Figura 4.5: Curvas de equilíbrio entre o α e β-pineno à 15 KPa..... 47

Figura 4.6: Curvas de equilíbrio entre o α e β-pineno à 21 KPa..... 48

Figura 4.7: Variação da volatilidade Relativa com a pressão..... 48

Figura 4.8: Variação da composição do destilado ao longo da destilação..... 50

Figura 4.9: Placa de CCD das amostras de síntese..... 51

Figura 4.10: Evolução da conversão dos reagentes com o tempo..... 55

Figura 4.11: Evolução da seletividade dos produtos com o tempo utilizando o primeiro corte de destilado..... 56

Figura 4.12: Evolução da seletividade dos produtos com o tempo utilizando o

segundo corte de destilado..... 56

Figura 4.13: Efeito da Temperatura na seletividade do α-terpineol..... 60

Figura 4.14: Efeito da temperatura na conversão dos reagentes..... 60

Figura 4.15: Efeito do material de partida na seletividade dos produtos..... 62

LISTA DE SÍMBOLOS

%v/v- Percentual em volume;

Patm- Pressão atmosférica;

%M/M- Percentual em massa;

DBO- Demanda bioquímica de oxigênio;

DBO_5 - Demanda bioquímica de oxigênio em cinco dias;

(+)- ângulo de rotação ótica positivo;

(-)- ângulo de rotação ótica negativo;

NRTL- Modelo para cálculo de parâmetro de iteração binário- *Non Random Two Liquids;*

Uniquac- Modelo para cálculo de parâmetro de iteração binário;

Unifac- Modelo para cálculo de parâmetro de iteração binário;

$\bar{f}_i^v$ - Fugacidade do componente i na fase vapor;

$\bar{f}_i^l$ - Fugacidade do componente i na fase líquida;

$\bar{\phi}_i^v$ - Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

$\bar{\phi}_i^l$ - Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

y_i- Fração molar do componente i no vapor;

x_i- Fração molar do componente i no líquido;

Pt- Pressão Total;

$\bar{\gamma}_i^l$ - Coeficiente de atividade do componente i;

$\overset{0}{f}_i^{\,l}$ - Fugacidade Standard do componente i na fase líquida;

P_i^0 - Pressão de vapor do componente i

Ki= Constante de equilíbrio entre fases do componente i;

F-Taxa molar de alimentação;

D- Taxa molar de destilado;

B- taxa molar de produto de fundo;

x_i^D - Fração molar do componente i no destilado;

x_i^B - Fração molar do componente i no produto de fundo;

x_i^F - Fração molar do componente i na alimentação;

V- Taxa molar de vapor;

L- Taxa molar de líquido;

X_n- Fração molar do componente i no líquido no estágio n.

Y_n- Fração molar do componente i no vapor no estágio n.

CCD- Cromatgrafia em camada delgada.

CG- Cromatografia gasosa;

CG-MS- Cromatografia gasosa com espectroscopia de massa;

n_D- Índice de refração;

[α]- ângulo de rotação óptico;

Di-j- Experimento de destilação número i amostra j.

A, B ,C- Constantes de Antoine.

A_{12}, A_{21}, α_{12}, α_{21}, r_1,r_2, q_1,q_2- Parâmetros dos modelos para o cálculo de iteração binário.

iA, iB, iC, Experimentos de Síntese número i, amostras A, B e C.

RESUMO

A terebintina sulfatada é um subproduto do processo Kraft gerado pela indústria de papel, composto de terpenos e terpenóides de grande importância industrial, pois seus principais componentes, o α-pineno e o β-pineno, são materiais de partida para a síntese de uma enorme gama de terpenóides componentes de produtos de higiene, cosméticos, farmacêuticos, alimentícios, entre outros. No Brasil esta não é utilizada com estes fins devido a apresentar compostos de enxofre inerentes ao processamento Kraft da madeira de pinus que causam uma coloração escura e odor forte. Neste trabalho apresentam-se os resultados da destilação da terebintina sulfatada desodorizada, e a sua utilização na síntese de α-terpineol.Determinou-se que a destilação da terebintina sulfatada desodorizada é um processo eficaz de refino, sendo que o α-pineno e o β-pineno são obtidos no destilado e as substâncias contaminantes permanecem no produto de fundo da destilação. A hidratação do produto destilado utilizando o ácido sulfúrico como catalisador em meio de excesso de acetona produziu uma série de terpenos, sendo o principal, o α-terpineol, com uma seletividade máxima de 70%. A conversão alcançada para os pinenos foi superior a 99% no tempo de 4 horas de reação e temperatura do meio reacional de 85ºC. O produto assim obtido apresentou excelente pureza, tendo potencialidade para ser utilizado no mercado de intermediários para a síntese química, além de usos diretos como produtos de limpeza entre outros. Com este trabalho procurou-se demonstrar a possibilidade de sínteses realizadas com a terebintina sulfatada no Brasil, demonstrando que a purificação pode ser feita com tecnologia simples e acessível, incentivando o desenvolvimento de tecnologia adequada à sua utilização.

ABSTRACT

The sulphate turpentine is a by-product of the Kraft process generated by the paper industry composed of terpenoids and terpenes of great industrial importance, therefore its main components the α-pinene and the β-pinene are start material for the synthesis of terpenoids components of fine chemicals. In Brazil is not used with these objectives due to sulphur components present, inherent of the Kraft processing of the pinus wood that cause a dark coloration and strong odor. In this work the distillation results of the deodorized sulphate turpentine, and its use in the α-terpineol synthesis are presented. It was determined that the distillation of the deodorized sulphate turpentine is an efficient process of refining, being the α-pinene and β-pinene obtained in the distilled and the contaminants substances remain in the botton product. The hidration of distilled product using the sulfuric acid as catalist in excess of acetone produced a serie of terpenes, being the α-terpineol the main with a maximum selectivity of 70%. The conversion reached for the pinenes was up 99% in time of 4 hours of reaction and temperature of reacional medium of 85ºC. The product obtained presented excellent quality, having potentiality to be used as intermediate for the chemical synthesis or uses in cleanness products and others. With this work it was demonstrated the possibility of synthesis carried through with the sulphate turpentine in Brazil, demonstrating that the purification can be made with simple and accessible technology, stimulating the development of adequate technology for its use.

1. INTRODUÇÃO

O termo “terebintina” se refere ao óleo volátil (óleo essencial) contido em árvores das coníferas (pináceas). A família das árvores pináceas contém em sua estrutura lenhosa grande quantidade de resinas. Estas resinas do tipo resinoico-resinas originam a terebintina (ORTUÑO, 1980). Nas árvores vivas, a terebintina se origina da oleoresina produzida na fina parede de células parenquimáticas. A terebintina comporta várias denominações a seguir:

- Terebintina de goma ou de resina é a fonte de terpenos para as indústrias de síntese de aromas para fins alimentares e essências na forma de terpenóides para fragrâncias de perfumes de *Griffe*. É a mais cara, pois o seu custo de extração é alto. Requer muita mão de obra, pois é um trabalho parecido com a extração do látex da *Hevea brasiliensis*. Devido empregar muita mão de obra e, pela forma de extração, a sua oferta no mercado Mundial é muito cíclica, bem como o seu preço. A tendência é para custos crescentes.

- Terebintina destilada de madeira ou terebintina destilada a vapor é obtida da destilação por arraste a vapor da madeira.

- Terebintina sulfito, obtida na produção de papel pelo processo sulfito.
- Terebintina Kraft ou terebintina sulfatada bruta é obtida como subproduto na polpação pelo processo Kraft de pinus na produção de papel. Esta contém impurezas de enxofre inerentes ao processamento, sendo inviável a sua utilização na forma bruta. Sendo desodorizada e purificada subseqüentemente, gera a terebintina ao sulfato desodorizada ou refinada.

A produção mundial de terebintina é de aproximadamente 330000 toneladas. Destas, estima-se que 100000 toneladas são terebintina de goma e o restante, 230000 toneladas, terebintina sulfatada (COPPEN e HONE, 1995).

Na terebintina predomina uma mistura de hidrocarbonetos monoterpênicos bicíclicos $C_{10}H_{16}$, sendo os principais componentes o α-pineno (50 a 60%) e o β-pineno (15 a 25 %) e de 10 a 15 % de terpenos mononucleares e outros compostos (silvestreno, dipenteno). Os óleos de terebintina brutos (terebintina sulfatada), além dos terpenos contém impurezas inerentes ao processo de cozimento Kraft consistindo de dissulsulfetos de metila e mercaptanas, além de outros compostos de enxofre provocando no produto uma cor escura e odor desagradável.

Os terpenos contidos na terebintina podem ser isolados e servem de material de partida para a síntese de uma enorme gama de terpenos utilizados em produtos como fragrâncias, aromas, vitaminas e resinas de politerpenos, formando a base de um substancial e crescente ramo da indústria química. A utilização da terebintina sulfatada para tais fins é prejudicada pelos seus contaminantes, por este motivo, no Brasil é utilizada somente como solvente industrial e exportada para paises que dominam a tecnologia de refino.

Dentre os principais produtos produzidos a partir de compostos da terebintina está o α-terpineol, que tem várias aplicações, entre elas, a fabricação de fragrâncias, solventes, ceras, aromas, tintas, solventes, desinfetantes e sabões. É usado também como agente espumante na flotação mineral, agente bactericida em produtos veterinários e agente umectante na indústria têxtil.

O objetivo deste trabalho é estudar o refino da terebentina sulfatada desodorizada pelo processo de destilação, verificando sua eficácia quanto à separação do α-pineno e do β-pineno assim como a purificação destes em relação aos compostos orgânicos de enxofre; testar a eficiência dos parâmetros de equilíbrio apresentados pela literatura para a simulação da destilação da terebentina e reaizar a hidratação do destilado composto de α-pineno e β pineno para produzir α-terpineol testando as condições ideais da hidratação dos pinenos relatados na literatura.

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos, conforme descrito a seguir.

No capítulo 2 apresenta-se uma revisão da literatura sobre a terebintina, o que ela é, onde se forma e com que função; de que é composta, seus diferentes tipos e métodos de obtenção; a situação do mercado mundial assim como sua importância na industria química atual.

No capítulo 3 apresenta-se os equipamentos e materiais utilizados nos experimentos de destilação e de síntese, as condições operacionais utilizadas, os métodos de análise dos resultados e a modelagem matemática realizada para a destilação.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nos experimentos de destilação, de síntese e os resultados das simulações computacionais dos experimentos de destilação. Apresenta-se também uma discussão detalhada de cada resultado obtido.

No capítulo 5 apresenta-se as conclusões a que se chegou assim como sugestões de trabalhos futuros que possam complementar este estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Função Biológica

Segundo PHILLIPS et al. (1999), a oleoresina das árvores é uma complexa mistura de terpenóides constituído de terebintina (monoterpenos, C_{10} e sesquiterpenos C_{15}) e breu (diterpenos C_{20}). A fração terebintina contém uma ampla faixa de terpenos que são toxinas para insetos e micróbios, como o limoneno, α-terpineol e outros agentes biologicamente ativos que freqüentemente atuam sinergisticamente para desencorajar através de odores a ação de insetos predadores.

A terebintina também atua como solvente no transporte dos diterpenos de alto peso molecular do breu até o local onde ocorreu um ferimento na árvore.
Quando exposta à atmosfera, a terebintina volatiliza deixando uma massa semicristalina que polimeriza oxidativamente para formar uma dura barreira que sela o ferimento, ás vezes aprisionando insetos invasores e micróbios patogênicos.

Segundo SIMÕES (2001), a terebintina presente nas coníferas tem também a função de causar inibição de germinação de outras plantas, dominando o território, e também está associada à proteção contra perda de água e aumento da temperatura.

2.2 Composição

Quimicamente a terebintina é predominantemente uma mistura de hidrocarbonetos monoterpênicos bicíclicos $C_{10}H_{16}$. Esta Classe de hidrocarbonetos pertencente ao grupo dos terpenóides será detalhada mais adiante. Os principais componentes são o α-pineno (50 a 60%) e o β-pineno (15 a 25 %). O α-pineno está presente em todos os tipos de terebintina como componente majoritário. Além destes há uma mistura complexa de outros

monociclo-terpenos, compostos aromáticos, compostos oxigenados e materiais poliméricos, todos em concentrações muito baixas.

A variação no tipo e concentração dos componentes da terebintina depende primeiramente da espécie de árvore que está sendo utilizada, localidade e tipo de solo onde estas árvores cresceram, proporção de cerne da árvore, estação do corte, idade da árvore e tratamento durante o refino. Dentre estes o fator que mais influencia na composição é a espécie da árvore que está sendo processada.

2.3 Características Físico-químicas

Segundo a *International Organization for Standardization* (ISO), a terebintina deve ter as características apresentadas na tabela 2.1, estas podem variar dentro de determinados limites para cada país e dependendo da composição.

Tabela 2.1: Características fisicoquímicas da terebintina segundo a ISO.

Densidade Relativa (20/20ºC)	0,862-0,872
Índice de refração (20ºC)	1,465-1,478
Destilação (% V/V Patm.)	Max 1 (abaixo de 150ºC) Min 87 (abaixo de 170ºC)
Resíduo de evaporação (%M/M)	Max 2,5
Resíduo após polimerização (%V/V)	Max 12
Valor ácido	Max 1
Ponto de fulgor (ºC)	Min 32

O ângulo de rotação óptica e o índice de refração dos terpenos podem fornecer valores aproximados da concentração de α-pineno e β-pineno. Estas substâncias são opticamente ativas e quando expostas em um de luz polarizada rotacionam o plano da luz em um ângulo de rotação α. O ângulo de rotação observado α depende do comprimento de onda da luz, a distância que a luz

percorre a amostra e a concentração da amostra, assim como sua identidade, cada substância tem um poder rotatório próprio. Os primeiros dois fatores não são propriedades intrínsecas da amostra, assim a rotação observada deve ser dividida por estes fatores para fornecer o ângulo de rotação específico da amostra [α].

[α]=α/lc onde α é a rotação observada, l é o comprimento percorrido pela luz na amostra em dm e c é a concentração da solução de amostra em g/mL; para uma amostra pura não diluída, substitui-se a concentração pela densidade.em g/mL.

A rotação específica de uma substância pura é uma propriedade intrínseca da substância e pode ser utilizada para caracteriza-la. A composição de uma mistura de substâncias com atividade óptica conhecida pode ser calculada a partir de sua rotação óptica específica [α] utilizando a equação: $[\alpha]=[\alpha]_A X_A+[\alpha]_B(1-X_A)$, onde $[\alpha]_a$ e $[\alpha]_b$ são as rotações específicas das substância A e B e X_A é a fração molar da substância A.

O índice de refração assim como a rotação óptica é uma propriedade intrínseca da substância, a leitura do refratômetro já fornece o valor do índice de refração da amostra sem a necessidade de cálculos e o valor pode ser utilizado na seguinte equação: $n_D=n_{DA}X_A+n_{DB}(1-X_A)$, onde n_{DA} e n_{DB} são os índices de refração das substância A e B e X_A é a fração molar da substância A.

2.4 Tipos de Terebintina

Comercialmente a terebintina tem várias denominações reconhecidas, cada uma associada a um método específico de isolamento.

Terebintina de goma ou de resina (Latin: "*oleum terebinthinae*", Fr: "*essence de térébinthine*", Al: "*Balsamterpentinœl*", Ing: "*gum turpentine*"). Denota somente o óleo essencial puro obtido por destilação por arraste de vapor d'água (até 180 ^{o}C à pressão atmosférica normal) de exhudatos ou resinas das pináceas extraída das árvores vivas, semelhante á extração de látex. A destilação separa a

terebintina do breu. O breu é a fração não volátil residual, constituído principalmente de ácidos diterpênicos resínicos, de fórmula empírica $C_{20}H_{30}O_2$. O ácido abiético é o mais importante dos ácidos resínicos presentes no breu; em menores teores, tem-se o ácido pimárico, o ácido dihidroabiético, entre outros isômeros (IKAN, 1991).

A extração da goma resina é feita da seguinte forma: raspa-se a casca da árvore a 18 centímetros do solo, numa área (painel) de 60 cm de altura por 15 a 20 cm de largura; ali são feitas estrias por onde escorrerá a resina até sacos plásticos, fixados com grampos, e que levam dois meses para encher, a cada 15 dias a árvore recebe novos cortes na casca até o lenho, para ativar os canais de resina no qual é aplicada uma pasta ácida (composta de ácido sulfúrico, água e farelo de arroz), para impedir a cicatrização das veias. O saco plástico que recebe as gotas também tem um pouco de água para evitar a volatilização (CARNEIRO,2001).

Terebintina destilada de madeira ou terebintina destilada a vapor (Fr.: "*essence de bois distillée à la vapeur*", Al.: "*Wasserdampfdestilliertes Wurzelterpentinöl*", Ing.: "*Steam distilled wood turpentine or wood turpentine"*), é oriunda de tocos ou de árvores velhas abatidas. Pode ser obtida diretamente por destilação a vapor ou por extração por solventes após a cominuição dos tocos de árvore do gênero Pinus.

Terebintina de madeira destilada destrutivamente é coletada no destilado obtido da carbonização da madeira de pinus. (GUENTHER, 1952)

Terebintina sulfito (Ing.:"*sulfite turpentine*") é a terebintina obtdida como subproduto no processo de polpação de pinus por sulfito na produção de papel, não é uma terebintina ***stricto sensu***, pois o seu terpeno majoritário extraído no processo é o p-cymeno (EGGERSDORFER, 1999).

Terebintina Kraft ou terebintina sulfatada bruta (Fr.: "*essence de papeterie de sulfate brute*", Al.: "*Rohsulfatterpentinöl*", Ing.: "*Crude sulfate turpentine*"); é obtida como subproduto da manufatura de polpa de papel pelo processo de

sulfato alcalino conhecido como processo Kraft. A terebintina contida nos cavacos de madeira é extraída e arrastada através do vapor injetado durante o cozimento da fibra da madeira; esta mistura de vapor e terebintina solubiliza compostos orgânicos de enxofre formados durante a digestão da fibra de celulose. A recuperação da terebintina crua sulfatada é um procedimento relativamente simples; consiste meramente em condensar o vapor que deixa o digestor e separar a camada de óleo da camada aquosa no condensado. A terebintina assim obtida contém uma grande quantidade (cerca de 12%) de compostos orgânicos de enxofre que lhe conferem mau odor.

Terebintina sulfatada refinada é obtida a partir da terebintina crua sulfatada após refino para a retirada dos compostos orgânicos de enxofre. Este é o tipo de terebintina que foi utilizado neste trabalho.

2.5 Terpenóides

Os compostos terpênicos ou terpenóides são encontrados especialmente no reino vegetal, compondo os chamados óleos essenciais. Os compostos terpênicos possuem em comum o fato de serem constituídos por múltiplos ou inteiros da molécula fundamental do isopreno (2-metilbutadieno), Figura 2.1; esta por sua vez, origina-se a partir do ácido mevalônico. No entanto, distinção se faz entre os verdadeiros terpenos, ou seja, a denominação ***stricto sensu*** de terpenos se reserva para os hidrocarbonetos saturados (terminação eno), estes podendo ser considerados como polímeros por adição ou condensação de moléculas do isopreno. Isto implica, além de uma fórmula bruta inteira do isopreno (C_5H_8), como também uma estrutura ramificada que permita reconhecer as unidades integrantes da molécula (GIRAL, 1956).

Além destes verdadeiros terpenos (autênticos), temos os chamados terpenóides. A química dos terpenóides inclui compostos como alguns hidrocarbonetos que possuem menor ou maior teor de hidrogênio do que os terpenos verdadeiros, conservando no entanto a estrutura das unidades isoprênicas. Outros terpenóides são compostos formados por outras funções

químicas como os álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos terpênicos. Estes são derivados dos terpenos pela introdução do oxigênio na molécula terpênica. Todas estas substâncias podem ser agrupadas numa denominação mais genérica e vaga de compostos terpenóides.

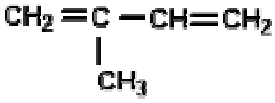


Figura 2.1- Molécula Fundamental do isopreno

Os esqueletos carbonados dos terpenóides são formados pela condensação de um número variável de unidades de isopreno predominando a condensação cabeça-cauda. Como resultado, temos as denominações de terpenos apresentadas naTabela 2.1.

Tabela 2.2: Classificação dos terpenóides.

Unidades de isopreno	Número de carbonos	Classificação
1	5	Hemiterpeno
2	10	Monoterpeno
3	15	Sesquiterpeno
4	20	Diterpeno
5	25	Sesterterpeno
6	30	Triterpeno
8	40	Tetraterpeno
>8	>40	Politerpeno

Os terpenóides podem ser encontrados nas formas cíclica e linear. As formas cíclicas poderão compor um número imenso de formas de estéreo-isômeros, por outro lado, os terpenóides lineares apresentam isomerismo geométrico nas duplas ligações isoprênicas.

A diferença entre o α-pineno e o β-pineno é a isomeria óptica (d ou l), ambos tem a mesma fórmula molecular ($C_{10}H_{16}$). No entanto, apresentam acentuadas diferenças químicas. Em contato com ácidos minerais diluídos os pinenos são rapidamente convertidos num hidrato cristalino, o hidrato de terpeno $C_{10}H_{18}$ $(OH)_2$. H_2O; um produto imediato disto é o terpineol, $C_{10}H_{17}OH$.

Os compostos mais freqüentes nos óleos essenciais são os monoterpenos (cerca de 90 % dos óleos essenciais) e os sesquiterpenos. Outros terpenóides, como diterpenos, são encontrados apenas em óleos essenciais extraídos com solventes orgânicos.

Os monoterpenos podem ainda ser divididos em três subgrupos: acíclicos como o mirceno, linalool, geraniol; monocíclicos como o α-terpineol e terpinoleno e bicíclicos como o α-pineno, tujona, cânfora e fenchona.

Em cada um desses subgrupos, há ainda outras classificações: hidrocarbonetos insaturados como o limoneno, álcoois como o mentol, aldeídos ou cetonas como a mentona e carvona, lactonas (os monoterpenos lactônicos são chamados de iridóides, exemplo nepelactona) e tropolonas como γ-tujaplicina. Em cada um desses subgrupos, classificam-se inúmeras substâncias, caracterizadas por cerca de 200 tipos diferentes de esqueletos. O número de compostos terpênicos conhecidos ultrapassa a 8000, como componentes descritos em óleos essenciais é estimado um número superior a 150 monoterpenos e 1000 sesquiterpenos (SIMÕES, 2001).

A diversidade molecular dos terpenos proporciona muitas vantagens e desafios para o químico. A polimerização de pinenos via catalisadores de Ziegler leva à formação de resinas poliméricas terpênicas. Estas são utilizados em adesivos *hot-melt* sensíveis à pressão. Os pinenos -α e -β podem ser hidrolisados e convertidos a terpineóis (óleo de pinho sintético).

As possibilidades de síntese e separação dos diversos componentes de uma mistura fornecem componentes para medicamentos, aromas e fragrâncias, entre outros.

2.6 Sistema De Recuperação De Terebintina Crua Sulfatada

Em um sistema típico de digestores batelada, os cavacos de madeira são alimentados no digestor a partir de transportadores ou esteira condutora. Usualmente o licor de cozimento é adicionado junto com licor negro suficiente para cobrir os cavacos.Vários métodos para adicionar o cavaco e o licor asseguram uniformidade e empacotamento denso dos cavacos no digestor.

Algumas fábricas pré cozinham os cavacos à pressão atmosférica antes ou durante a adição do licor de cozimento. Após os cavacos e o licor serem adicionados, inicia o cozimento pela introdução de vapor; alguns injetam vapor diretamente no digestor, outros usam vapor indiretamente através da circulação do vapor em trocadores de calor externos, em outros casos utiliza-se ambos, injeção direta e trocadores de calor externos simultaneamente. Em geral o procedimento de cozimento seguido de moagem é determinado pelo que é necessário para produzir a forma de polpa desejada.

Maximização da recuperação da terebintina é normalmente uma consideração secundária nas plantas de produção de celulose química (processo Kraft). Entretanto estudos mostraram que a alta qualidade da polpa e a alta eficiência na recuperação da terebintina estão ligadas. Quando se consegue melhorar um, melhora-se também o outro.

O cozimento consiste em um período de aquecimento que varia de uma a três horas dependendo da fábrica e do tipo de polpa desejado. A polpa é usualmente mantida na temperatura (pressão) desejada de 20 minutos à uma hora.

As condições de cozimento são usualmente 760KPa, com a temperatura equivalente ao correspondente ponto de ebulição, cerca de 173ºC. Durante o ciclo de cozimento é necessário aliviar o digestor continuamente para remover o ar e outros gases não condensáveis do sistema.

A terebintina e o vapor são aliviados durante este estágio de saída de gás,. O vapor do digestor vai para o separador onde o licor negro e a polpa que foram carregados são separados. A terebintina, o vapor e os gases não condensáveis vão para um ou mais condensadores. O condensado consistindo de terebintina e água vai para o decantador, onde os dois são separados e a terebintina separada vai para um tanque de estocagem.

A recuperação da terebintina tem vários motivos; inicialmente a terebintina deve ser recuperada para prevenir fogo e explosões; se a terebintina condensada não for controlada, esta tende a acumular nos pontos baixos do sistema, o que causa um grande risco de fogo e ou explosões. Recentemente a mais importante força motriz no aprimoramento dos sistemas de recuperação da terebintina está relacionada às questões ambientais. A terebintina é um excelente solvente orgânico, durante o processo de cozimento da polpa muito das mais odoríferas substâncias químicas como metil-mercaptanas e dimetil-mercaptanas, tendem a se concentrar na terebintina. Se esta não é recuperada um ofensivo odor é liberado na atmosfera.

Se a terebintina for perdida para a lagoa de tratamento de efluentes, ela se torna uma rica fonte de DBO. A DBO_5 da terebintina representa aproximadamente 2,4 Kg de DBO_5/L. Em lagoas muito grandes que tenham mais de cinco dias de tempo de residência, a perda de DBO se aproxima de 3,6 Kg DBO/L. Além destes fatores, a terebintina é uma fonte de lucro para as empresas, pois em alguns países é comercializada como matéria prima para empresas que a refinam e utilizam na síntese de terpenos na produção de intermediários na síntese de produtos da quífica fina, fármacos e defensivos agrícolas.

2.7 Mercado De Terebintina

"*Naval Stores*" é o termo usado para denotar os produtos obtidos da oleoresina de árvores de pinus. O termo se originou na época em que os navios à vela de madeira, incluindo navios mercantes, eram calafetados utilizando piche e

produtos resinosos das árvores de pinus. Embora a conexão com navios seja agora remota, o termo é usado ainda no comércio, COPPEN e HONE (1995).

Os dois produtos principais da indústria conhecida como "*Naval Stores*" são o breu (sólido lustroso, fracamente aromático, transparente) e a terebintina (líquido claro com um odor pungente e gosto amargo).

A produção total mundial de breu é aproximadamente 1.2 milhões de toneladas anualmente, destes quase 720000 toneladas (avaliadas em torno de USS 420 milhões), 60% do total, estima-se ser breu de goma derivada da resinagem de árvores vivas de pinus. A produção mundial de terebintina é de aproximadamente 330000 toneladas, de todas as fontes. Destas, estima-se que 100000 toneladas (avaliadas em USS 50 milhões) são terebintina de goma, o restante sendo de terebintina sulfatada.

O número dos países que produzem produtos de resinagem é grande, mas a República Popular da China domina a produção e o comércio mundial. Entre os outros produtores, Indonésia, Portugal e Brasil são os mais importantes em termos de comércio mundial. COPPEN e HONE (1995).

2.8 Estabilidade Do Setor

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel BRACELPA, o eucalipto e o pinus são as principais matérias primas da indústria de papel e celulose no Brasil que emprega 100 mil pessoas diretamente, gera milhares de empregos indiretos ao longo de sua cadeia produtiva e está presente com unidades industriais e áreas de reflorestamento em 450 municípios de 16 estados, nas cinco regiões brasileiras. Seu cultivo é realizado exclusivamente em áreas degradadas e não em substituição a florestas nativas, muito pelo contrário, a indústria brasileira preserva ativamente uma área de florestas nativas igual à que é coberta por plantios industriais.

Ao contrário de países europeus, asiáticos e da América do Norte, o Brasil produz celulose e papel exclusivamente a partir de florestas plantadas de eucalipto e pinus.

A partir do eucalipto e do pinus, US$2,1 bilhões em celulose e papel brasileiros foram exportados em 2002, gerando um saldo de divisas para o País de US$1,5 bilhão. Nos últimos dez anos o saldo produzido para a balança comercial brasileira foi de US$12,8 bilhões.

A produção de pasta de celulose e papel no Brasil vem crescendo ano a ano; este crescimento está na produção de celulose de fibra curta, produzida a partir do eucalipto, a produção de celulose de fibra longa produzida através do pinus está estagnada, com pequeno crescimento. Embora não haja um crescimento no setor de celulose de pinus, este se mantém estável. Desta forma a produção brasileira de terebintina sulfatada é estável.

2.9 Importância Dos Terpenos Da Terebintina

A terebintina das coníferas e os óleos essenciais cítricos são as duas mais importantes fontes de terpenos do mundo (MONTEIRO E VELOSO, 2004).

Os terpenos constituem uma classe de produtos naturais que podem ser transformados em novos e valiosos componentes comercialmente importantes para a produção industrial de fragrâncias, perfumes, flavorizantes e produtos farmacêuticos assim como intermediários sintéticos.

Os óleos essenciais naturais são mais caros que seus componentes sintéticos. Mesmo assim, no caso de flavorizantes os produtos naturais são preferidos, pois são ingeridos e seu odor e sabor são mais sofisticados que os sintéticos.

Isto não ocorre para fragrâncias e muitas delas são baseadas em terpenos sintéticos, os quais em geral imitam a estrutura encontrada na natureza.

Para as fragrâncias pode-se distinguir os óleos essenciais que são pacotes naturais de muitos compostos, alguns dos quais como o óleo de rosas e de gerânio, são caros devido a serem aplicados da forma como se encontram na natureza, os químicos naturais que são isolados de misturas naturais, por exemplo, o limoneno, α-pineno e β-pineno que são materiais de partida baratos para sínteses posteriores. Existem ainda os compostos sintéticos idênticos aos naturais com a mesma estrutura e os compostos artificiais que são sintéticos sem composto natural igual, mas com propriedades olfativas parecidas aos naturais. Um perfume, por exemplo, Chanel-5 é freqüentemente uma mistura de muitos óleos essenciais sintéticos. Apenas 10% dos terpenos utilizados vem dos óleos essenciais, a maior parte deles é produzida sinteticamente.

Segundo YOO, DAY E CADWALLADER (2001), das 13761 toneladas de terebintina produzidas nas indústrias de polpa e papel dos Estados Unidos, entre 20 e 25% é usada por indústrias de aromas e fragrâncias. Atualmente, muitos aromas são produzidos via síntese ou por extração direta de produtos naturais. De todas os aromas produzidos, 84% são sintéticos ou artificiais.

O mercado recente tem indicado que os consumidores preferem produtos rotulados como naturais. Este termo tem para os consumidores uma conotação positiva, enquanto sintético tem uma conotação negativa.

Os monoterpenos tem propriedades físicas e químicas que os tornam alternativas atraentes aos clorofluorcarbonos em muitas aplicações industriais como solventes. Terpenos são solventes ambientalmente benignos e podem ser aplicados em substituição aos solventes clorados, aromáticos e alifáticos, LI E PARDUE (1998).

O mercado tende a crescer rapidamente com o fim da utilização de produtos químicos que destroem o ozônio como aqueles usados em processos de limpeza. Novos mercados para terpenos incluem limpeza de fluxo de solda de placas de circuito impresso, abatimento de asbestos, limpeza de tubulações e

remediação de solos dos efeitos de solventes de petróleo. Estas aplicações levam vantagem com a não toxicidade dos terpenos.

A demanda mundial por monoterpenos acíclicos sintéticos ou semi-sintéticos incluindo geraniol, citronellol, linalool, citronellal, citral e hidroxidihidrocitronellal, iononas, metil-iononas e tetrahidrogeraniol e seus ésteres, em 1992, foi estimada em cerca de 28 mil toneladas; além disso, 25 mil toneladas são produzidas como intermediários na produção de vitamina A, E e K, produção de carotenóides e para a manufatura de dois produtos farmacêuticos derivadas da vitamina A, ácido retinóico e etretinato. Em 1992, 30.000 toneladas foram utilizadas em aplicações de aromas e fragrâncias sendo 6.000 de linalool, 3.500 de mentol, 3.350 de geraniol/nerol, e 3.000 toneladas de α-terpineol.

O α-terpineol tem odor fresco e é um dos compostos mais comumente usados. É comercialmente viável a um preço relativamente baixo, sendo produzido a partir do α-pineno puro ou do óleo de terebintina, sua síntese a partir da terebintina sulfatada refinada e destilada foi estudada neste trabalho.

O α-terpineol é utilizado como bactericida e espumante, é utilizado na fabricação de solventes, ceras, aromas, tintas, thiners, desinfetantes, sabões e perfumarias, é usado como agente espumante na flotação mineral, agente bactericida em produtos veterinários e agente umectante na industria têxtil.

A árvore de pinus produz ambos os enantiômeros do α-pineno (+ e –). Muitas espécies de pinus produzem terebintina contendo uma mistura de pinenos com quantidades substanciais de (+)-α-pineno e (-)-β-pineno. A ocorrência de ambos enantiômeros do α-pineno não é comum no reino das plantas e implica a funcionalização de duas sínteses diferentes de monoterpenos com diferentes estereoespecificidades (PHILLIPS et al. 1999; PHILLIPS et al. 2003).

O pinus Taeda, utilizado na indústria que gerou a terebintina utilizada neste trabalho, tem três atividades diferentes de síntese, produz como produto majoritário o (+)-α-pineno, (-)-α-pineno e (-)-β-pineno.

Segundo ALLAHVENDIEV et al. (1999), a separação cromatográfica dos produtos enantioméricos formados na isomerização catalítica do α-pineno é possível utilizando uma coluna capilar com fase estacionária de γ-ciclodextrina. É possível separar os enantiômeros (+) e (-) do α-pineno, β-pineno, α-felandreno, β-felandreno e limoneno com rapidez e precisão. A separação enantioseletiva dos produtos de isomerização do α-pineno é de interesse, pois existe uma necessidade industrial de separar os enantiômeros, pois apresentam propriedades físico-biológicas diferentes, com propriedades olfativas diferentes. Este tipo de separação cromatográfica não foi realizado neste trabalho, utilizou-se uma coluna cromatográfica que separa o conjunto de enantiômeros (+) e (-) de um composto. A quantidade de enantiômeros positivos e negativos para o α-pineno e β-pineno foi determinada por polarimetria.

2.10 Destilação Da Terebintina

Vários autores estudaram o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias entre os principais componentes da terebintina.

TUCKER e HAWKINS (1954) apresentaram os resultados do equilíbrio líquido-vapor do sistema α-pineno / β-pineno nas pressões de 20, 100, 300, 500, 700 e 750 mm Hg e sobre a faixa completa de composição. Determinaram a concentração das amostras através do índice de refração, comparando com uma tabela preparada a partir da leitura de índice de refração de misturas de composição conhecida. Apresentaram os dados de composição x temperatura para cada pressão estudada, e os respectivos coeficientes de atividade calculados.

BERNARDO-GIL e RIBEIRO (1998) apresentaram o estudo do equilíbrio entre α-pineno / β-pineno e entre α-pineno/ p-cymeno à pressão atmosférica, apresentam os parâmetros experimentais da equação de Antoine para o α-pineno

puro e os parâmetros calculados da equação de Margules, Wilson, NRTL, Uniquac e predições dos parâmetros da equação UNIFAC.

REICH e SANHUEZA (1992) estudaram o equilíbrio líquido-vapor entre o α-pineno e β-pineno e destes com heptano, ciclohexano, 1-octene e ciclohexene. Seu interesse neste equilíbrio foi devido a que o α-pineno e β-pineno têm potencial para ser usado como solvente em destilação extrativa ou azeotrópica, sendo o uso desta alternativa limitado devido a falta de dados sobre o equilíbrio de fases entre os pinenos e solventes orgânicos não terpenos. Apresentaram dados da equação de Antoine para os componentes puros e os parâmetros do modelo UNIFAC para os sistemas.

BERNARDO-GIL e RIBEIRO (1993) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema β-pineno/ limoneno, e β-pineno/ p-cymeno à pressão atmosférica, apresentam em seu trabalho os parâmetros da equação de Antoine para os compostos puros e os parâmetros da equação de Van-Laar, Margules, Wilson, NRTL, Uniquac e predições com o modelo UNIFAC.

NADAIS e BERNARDO-GIL (1993) estudaram o equilíbrio do sistema α-pineno/ limoneno a pressões reduzidas de 40, 66,7 e 101,3 KPa, apresentam em seu trabalho os parâmetros da equação de Antoine para os compostos puros e os parâmetros da equação Margules, Wilson, NRTL, Uniquac e fizeram predições dos parâmetros da equação UNIFAC.Relatam que o UNIFAC apresentou desvios maiores.

BERNARDO-GIL e BARREIROS (1994) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema α-pineno/β-pineno a 53,3 e 80 KPa, apresentaram os parâmetros calculados para as equações de Wilson, NRTL, e Uniquac.

WANG et al. (2003) estudaram o equilíbrio liquido vapor do sistema α-pineno/n-butanol, α-pineno/n-pentanol e α-pineno/n-hexanol, a pressões de 26, 66, 40 e 53,33 KPa, utilizaram o modelo UNIQUAC com resultados satisfatórios e relatam que estes sistemas são importantes, pois no processo de produção do

linalool e da vitamina E o equilíbrio isobárico do α-pineno com alcanos é importante para o estudo de alternativas de separação ou seu uso como solvente.

2.11 Síntese A Partir Dos Componentes Da Terebintina

WILLIAMS e WITTAKER (1971) investigaram a hidratação do α-pineno e do β-pineno com ácido sulfúrico em ácido acético aquoso e anidro, comparando os resultados usando α-pineno e β-pineno com ácido perclórico 0,0947 N em ácido acético aquoso 10% a 25ºC. Observaram que o rendimento máximo é alcançado após 6 horas em ambos os casos. Entretanto o rendimento foi de 55% para o ácido perclórico e 34% com o ácido sulfúrico. Demonstraram que com o ácido sulfúrico em ácido acético 10% a taxa é maior para o α-pineno que para o β-pineno. Relataram que a distribuição dos produtos com o ácido acético aquoso 10% é menor que com o anidro, aumentando assim as seletividades.

VAN DER WALL et al. (1996) investigaram o potencial catalítico da zeólita H-beta na hidratação e isomerização do α-pineno. Observaram que quando a isomerização é realizada em acetona pura, um novo composto se forma por uma nova reação de ligação C-C entre o α-pineno e a acetona. O produto foi identificado como α-terpinil-acetona. Esta ligação parece ser uma reação geral entre α-pineno e cetonas e é catalisada exclusivamente pela zeólita beta. Obtiveram como principais produtos além do α-terpineol, limoneno e terpinoleno. A zeólita H-beta difere do ácido sulfúrico por render uma quantidade substancialmente maior de terpenos bicíclicos, predominantemente o canfeno. O α-terpineol teve 48% de seletividade, e a seletividade para os produtos bicíclicos comercialmente mais interessantes é acima de 26%, significativamente maior que a observada para o ácido sulfúrico, cerca de 5%.

VITAL et al. (2000) estudaram a hidratação do α-pineno catalisado por zeólita USY, zeólita beta e carbono ativado de superfície modificada, carregadas em membrana de polidimetilsiloxane (PDMS). A reação foi realizada a 50ºC usando acetona aquosa como solvente. Para a zeólita USY a seletividade máxima

foi de 30% para o catalisador livre e 55% para a membrana composta. No caso da zeólita beta ocorreu o efeito contrário, a seletividade máxima de 70%com o catalisador livre caiu para 58% na presença da membrana. Para o carbono ativado a membrana causou um pequeno aumento na seletividade. Em todos os casos a quantidade de catalisador na membrana não teve efeito na seletividade.

VITAL et al. (2001) realizaram a hidratação do α-pineno a α-terpineol, usando uma membrana catalítica PDMS carregada com zeólita USY. Relataram que ocorre um pronunciado tempo de indução seguido de um rápido aumento na taxa de reação, sugerindo um comportamento autocatalítico. O fluxo molar de α-pineno depende quase linearmente da concentração de pinenos na faixa de baixas concentrações. Entretanto, aumenta fortemente na presença de quantidades crescentes de α-terpineol. Ocorre, portanto aumento na permeabilidade do α-pineno quando a concentração de α-terpineol aumenta.

CASTANHEIRO et al. (2003) realizaram a hidratação do α-pineno a α-terpineol utilizando uma membrana polimérica catalítica consistindo de HPMo (ácido dodecamolibdofosfórico) imobilizado em polivinilálcool (PVA) com ligações cruzadas com 10, 20 e 30% de ácido sucínico e HPMo imobilizado em zeólita USY dispersa em uma matriz de PDMS. No caso da membrana HPMo/PVA foi observado que a atividade da membrana aumenta com as ligações cruzadas de polímero devido ao aumento na hidrofobicidade da membrana acima do limite do aumento das restrições de mobilidade da molécula. A membrana HPMo-USY/PDMS mostrou significante alta seletividade para a hidratação do pineno, maior que a observada com HPMo presa em USY sozinha. Entretanto a seletividade para o α-terpineol (65% a uma conversão de 80%) é pouco maior que a observada com HPMo/PVA com 20 a 30% de ácido sucínico (70 a 75% para conversão de 90%). Para ambas as membranas catalíticas a estabilidade da membrana é razoavelmente boa e a atividade catalítica da membrana aumenta com usos subseqüentes, provavelmente devido à interação entre o α-terpineol retido e a matriz polimérica.

A hidratação de α-pineno puro usando zeólitas ácidas como catalisador e solução aquosa de acetona e isopropil álcool em um sistema de três fases (água, terpeno e catalisador) tem sido estudada por vários autores, mas a utilização de óleos essenciais como terebintina é raro, (ARIAS et al 2000).

VOLZONE et al. (2001) estudaram a conversão de α-pineno em canfeno e limoneno, catalisada por argila esmectita tratada com ácido, obtiveram conversão de 50% em 1 hora e 373K. A seletividade para o canfeno foi de 52% e para o limoneno 44%.

VITAL et al (1992) estudou a modelagem cinética da hidratação do α-pineno catalisada por ácido sulfúrico em solução aquosa, usando isobutil álcool como promotor de solubilidade. O consumo de α-pineno mostra um aparente desvio da cinética de primeira ordem, entretanto se a temperatura for suficientemente alta para a formação do 1,8 terpine, a cinética de primeira ordem é observada. Para explicar este comportamento, desenvolveram um modelo cinético levando em conta o equilíbrio entre as fases e assumindo que a reação química ocorre somente na fase aquosa e que o volume das fases pode mudar durante a reação. Concluíram que o desvio de cinética de primeira ordem a baixas temperaturas pode ser explicado pela mudança no volume das fases durante a reação e a diferente solubilidade das espécies nas duas fases. Obtiveram um bom ajuste do modelo.

GUSEVSKAYA et al (2001) estudaram a hidratação do limoneno, α-pineno e β-pineno catalisado por heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ dissolvido e suportado em sílica em solução de ácido acético e água. Os três substratos produziram principalmente o α-terpineol e o α-terpenil acetato. A taxa de reação foi maior para o β-pineno, depois para o α-pineno e o limoneno. Com o α-pineno e β-pineno obtiveram 85% de seletividade a 50% de conversão para o α-terpineol e o acetato de terpenil e com o limoneno a seletividade foi de 85% a 50% de conversão. O catalisador neste caso pode ser recuperado e reutilizado adicionando-se um hirocarboneto, que causa a precipitação do catalisador. Desta forma o $H_3PW_{12}O_{40}$

é um catalisador mais limpo, pois não é necessário neutralizá-lo e, portanto não causa problemas de disposição dos resíduos.

ADAMS et al. (2003) realizaram a biotransformação de (+) e (-) limoneno a α -terpineol utilizando uma cultura de penicillium digitatum, em 8 horas com rendimento superior a 93%. Relataram ainda que o (+) limoneno foi convertido muito melhor que o (-) limoneno. A maior bioconversão foi obtida quando o substrato foi aplicado com uma solução diluída de etanol.

YOO, DAY e CADWALLADER (2001) utilizaram uma cultura de pseudomonas de solo capazes de metabolizar o α-pineno e o β-pineno como única fonte de carbono e energia, a cultura produz um aroma de pinho na fase inicial da fermentação e um aroma fresco de rosa durante o estágio final. Os produtos da bioconversão foram identificados como limoneno, p-cymeno, α-terpinoleno, cânfora, terpinen-4-ol, α-terpineol, endo-borneol e p-cymeno-8-ol. Os produtos da bioconversão do β-pineno foram os mesmos exceto pela presença de fenchol e a ausência de cânfora. A bioconversão total foi de 33,5% de α-pineno e de 58,8% de β-pineno.

PAKDELL, SARRON e ROY (2001) estudaram a hidratação do α-pineno e da terebintina crua sulfatada a α-terpineol. Os autores apresentaram as condições ótimas de reação para a hidratação utilizando o ácido sulfúrico diluído em excesso de acetona. A conversão completa foi alcançada em 4 horas, sendo a temperatura ótima do banho térmico entre 80 e 85 ºC, relataram que com a temperatura entre 70 e 75ºC a taxa de hidrólise foi significativamente menor, sendo a distribuição dos produtos dependente da temperatura. Determinaram que entre 2 e 3 horas, há uma predominância de reações de isomerização do α-pineno a limoneno e terpineno, diminuindo a taxa de formação de α-terpineol. Em 4 horas a isomerização e a formação de α-terpineol estão completas e o α-pineno é totalmente convertido. Observaram que o tempo prolongado favorece as reações secundárias da hidratação, principalmente a formação de 1,8-terpine que se forma em grande quantidade após 4 horas. Cerca de 26% molar de uma mistura de isômeros do α-pineno foi formado, incluindo limoneno, canfeno, α-

terpineno e γ-terpineno. Testaram como emulsificante álcool oleyl, obtendo resultados não melhores que sem o emulsificante. Para a terebintina crua sulfatada obtiveram rendimento máximo em 4 horas da mesma forma que para o α-pineno, mas com rendimento maior, analisando apenas a quantidade de α-pineno convertido, o maior rendimento deve-se a que o β-pineno e o limoneno contido na terebintina também formam o α-terpineol. O rendimento obtido foi de cerca de 66 % para o α-terpineol.

O esquema da reação de formação do α-terpineol pode ser observado na Figura 2.2.

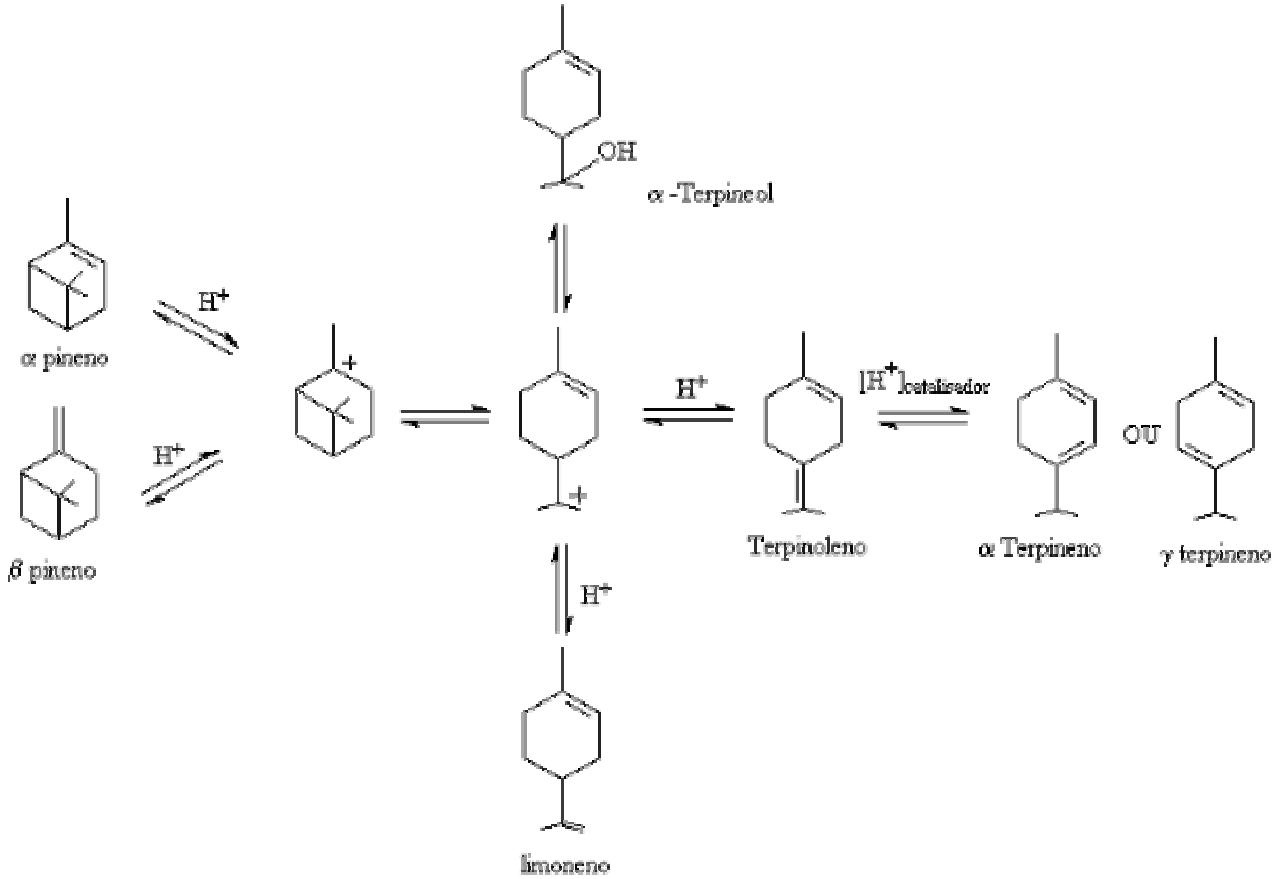


Figura 2.2- Reações de isomerização do α-pineno e β-pineno.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Destilação

Neste trabalho utilizou-se a terebintina sulfatada desodorizada fornecida pela empresa Dalquim de Três Barras. Esta terebintina é derivada da indústria de celulose Klabin, sendo adquirida e processada pela Dalquim para sua comercialização como solvente industrial. É composta de 0,09 % de Careno, 62,23% de α-pineno, 1,456% de Canfeno, 30% de β-pineno, 5,16% de limoneno 0,846% de eucaliptol e 0,2% de terpineno, contendo ainda traços de substâncias orgânicas de enxofre remanescentes após o processo de desodorização que ainda lhe conferem mau odor.

A purificação da terebintina foi realizada através de destilação á vácuo, utilizando-se uma coluna de destilação em escala de bancada montada no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica – LATESC do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

O equipamento de destilação consiste de uma manta de aquecimento com um balão de três bocas de 500 mL, onde está acoplada uma coluna de destilação recheada com espiras de vidro; esta coluna tem 1 metro de altura e 0,5 cm de diâmetro interno, sendo que a altura de recheio é de 90 cm. Em outra boca do balão está colocado um termômetro para a medida de temperatura de ebulição e na terceira uma tampa para a colocação e retirada de material sem a necessidade da desmontagem da coluna. Na parte superior da coluna está um condensador total em que há uma torneira para a regulagem da vazão de condensado retirado como destilado e o restante retorna como refluxo para a coluna. Neste condensador está inserido um termômetro para a verificação da temperatura do vapor no topo da coluna.

Na saída do destilado tem-se um tubo graduado com torneira para a verificação da vazão e um balão de 250 mL para a coleta do destilado. Esta

coluna opera a vácuo através da conexão de uma bomba de vácuo que retira o ar por um sistema no bocal do balão coletor de destilado, evitando o arraste de gotas e vapor.

Ao redor da coluna de destilação tem-se um sistema de aquecimento através de resistências ajustáveis controladas por controladores programáveis do tipo on-off que age de forma a manter a temperatura externa da coluna próxima á temperatura de operação para evitar trocas de calor com o ambiente, funcionando como isolamento térmico, permitindo que a coluna opere em um estado próximo ao adiabático.

A destilação é realizada à vácuo pois, à pressão atmosférica a temperatura de ebulição é alta, 429.1 K para o α-pineno e 438.9 para o β-pineno, o que pode ocasionar além da degradação térmica dos produtos, reações de isomerização e polimerização. Além disso, quanto menor a pressão, maior a volatilidade relativa alcançada, obtendo-se uma separação mais eficiente.

Após os experimentos as amostras foram armazenadas em vidros âmbar com vedante e tampa e mantidos sob refrigeração para evitar degradação pela luz e perda de componentes por volatilização.

A operação da coluna foi realizada da seguinte forma: as amostras de terebintina sulfatada desodorizada foram medidas e inseridas dentro do balão de 500 mL que atuava como refervedor (Figura 3.1). Após ligou-se o termostato da manta de aquecimento, o sistema de resfriamento do condensador, a bomba de vácuo, ajustando a pressão ao valor desejado, e o sistema de aquecimento externo (Figura 3.2), ajustado inicialmente a um valor baixo e, após o início da ebulição, ajustando seu valor a uma temperatura próxima a de ebulição (um pouco menor para não haver aquecimento do vapor ascendente na coluna).

Figura 3.1: Refervedor.

Figura 3.2: Sistema de aquecimento externo.

Deixou-se o sistema de condensador (Figura 3.3) regulado de forma a obter-se refluxo total e ajustou-se assim a manta de aquecimento a uma taxa de evaporação suficiente para ter-se um fluxo de vapor e de refluxo alto na coluna sem que ocorresse, no entanto a inundação da mesma. Após atingir-se um estado estacionário de temperaturas de ebulição, temperatura de vapor no topo da coluna e pressão do sistema retiraram-se amostras de destilado a refluxo total,

para o cálculo da eficiência, número de estágios teóricos da coluna, e medindo a taxa total de vapor condenaado através do tubo graduado da coleta, esta amostra deveria ser pequena o suficiente para não causar alteração pronunciável na composição no refervedor. Calculou-se a taxa de destilado requerida para um certo valor de refluxo e regulou-se esta vazão de destilado a ser coletado. Acompanhou-se a evolução da temperatura de fundo e de topo da coluna de destilação e coletou-se as amostras em diferentes frações. Os experimentos foram realizados em diferentes pressões para a avaliação do efeito desta.

Figura 3.3: Condensador e sistema de coleta de destilado

Os experimentos de destilação foram realizados utilizando-se três medidas de pressão, com diferentes taxas de reciclo e % de destilado, estes foram divididos em D1, D2, D3 e D4 com pressão de 0,08 Bar e com diferentes amostras indicadas por D1-1, D1-2 etc que indica o corte de destilado, As amostras D5, D6 e D7 com pressão de 0,15 Bar e D8, D9, D10 e D11 com pressão de 0,21 Bar.

3.2 Simulação Computacional

Para o estudo da destilação realizou-se a simulação computacional utilizarando-se os parâmetros de sistemas binários e as constantes da equação de Antoine apresentados na literatura. O sistema foi modelado como um sistema

binário entre o α-pineno/β-pineno, pois estes dois componentes representam 90% da solução. A modelagem foi realizada segundo a termodinâmica descrita por DAUBERT (1985) para o cálculo de equilíbrio de sistemas à baixa pressão, pois a destilação foi realizada à vácuo, baseado em uma combinação de conceito de fugacidade usado para a fase vapor e o conceito de coeficiente de atividade para a fase líquida.

Para um sistema em equilíbrio líquido-vapor, a fugacidade de cada componente i na mistura em cada fase é a mesma.

$$\bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L \tag{2.1}$$

$$\bar{\phi}_i^V y_i P_T = \bar{\gamma}_i^L x_i \overset{0}{f}{}_i^L \tag{2.2}$$

Assumindo que os estados padrões do líquido e do vapor são os componentes puros a suas pressões de vapor para o líquido e à pressão do sistema para a fase vapor, a fugacidade do vapor no estado padrão é a pressão de vapor pois o coeficiente de fugacidade é 1, a equação se reduz à:

$$\gamma_i^L x_i P_i^0 = yi\bar{\phi}_i^V P_T \tag{2.3}$$

Desta forma, o comportamento da fase líquida é descrito pelo coeficiente de atividade e a fase vapor é descrita pelo coeficiente de fugacidade. O coeficiente de atividade dá a não idealidade da fase líquida e o coeficiente de fugacidade, a não idealidade da fase vapor.

O coeficiente de atividade é calculado por correlações como Margules, Van-Laar, UNIQUAC E UNIFAC, entre outras.

O coeficiente de fugacidade é calculado por uma das equações de estado como Peng-Robinson, Redlich-Kwong-Soave, ou Virial.

Assim a constante de equilíbrio pode ser calculada da seguinte forma:

$$K_i = \frac{x_i}{y_i} = \frac{\gamma_i^L P_i^0}{\overline{\phi}_i^V P_T} \tag{2.4}$$

No caso de baixas pressões, como neste caso, a fase vapor tem o comportamento próximo ao ideal, sendo o seu coeficiente de fugacidade próximo de um, resultando na seguinte equação:

$$K_i = \frac{x_i}{y_i} = \frac{\gamma_i^L P_i^0}{P_T} \tag{2.5}$$

Para o cálculo numérico nas simulações utilizou-se o procedimento indicado por ROSE (1985), considerando um escoamento molar constante, ou seja, o escoamento molar de vapor em cada prato é igual. Escoamento molar constante assume que não há calor sensível na coluna; todos os componentes tem calor latente, assim não há perda de calor na coluna. Geralmente é uma suposição aceitável quando se quer determinar o número de pratos para a separação. Sob estas circunstâncias o escoamento ao longo da coluna pode ser calculado por balanço de massa.

Para uma destilação binária com um conjunto especificado de composição de produtos de fundo e topo, é possível realizar um balanço de massa por componente através da coluna e definir o escoamento de destilado D e fundo B em termos de xd, xb e xf, que são as composições do destilado, fundo e alimentação, respectivamente.

Para o componente 1:

$$FX_1^F = DX_1^D + BX_1^B \tag{2.6}$$

e para o componente 2:

$$FX_2^F = DX_2^D + BX_2^B \tag{2.7}$$

Eliminando B destas duas equações pode-se definir D em termos de variáveis conhecidas (especificadas):

$$\frac{FX_1^F - DX_1^D}{FX_2^F - DX_2^D} = \frac{X_1^B}{X_2^B} \tag{2.8}$$

então: $$FX_1^F X_2^B - DX_1^D X_2^B = FX_2^F X_1^B - DX_2^D X_1^B \tag{2.9}$$

Assim:

$$D = F\frac{X_2^F X_1^B - X_1^F X_2^B}{X_2^D X_1^B - X_1^D X_2^B} \tag{2.10}$$

Após D ser determinado numericamente, B pode ser determinado pela equação:

$$B = \frac{FX_1^F - DX_1^D}{X_1^B} \tag{2.11}$$

As variáveis B, D e F são conhecidas pela definição do problema, incluindo o escoamento interno na coluna, V e L são conhecidos.

Usando a convenção de que a corrente deixando o prato n é subscrito com n (fervedor sendo o prato zero), então tem-se para cada prato Xn, Yn, Ln, Vn, onde X e Y são as frações molares do líquido e do vapor, L e V são as taxas molares.

Começando com o prato 1, pode-se escrever o balanço de massa para os componentes:

$$LX_2 + VY_0 = LX_1 + VY_1 \tag{2.12}$$

y1 está em equilíbrio com x_1, e pode ser calculado a partir de x_1 utilizando a lei de Raoult para os casos ideais ou para os não ideais por:

$$Y_1 = \frac{\gamma_1 X_1 P_i^0}{P_T} \tag{2.13}$$

Como y_0 e x_1 são conhecidos da composição no fervedor, então ambos são iguais à especificação no fundo, L e V são conhecidos, há apenas uma variável na equação, x_2, que pode ser calculada pela linha de operação:

$$X_2 = X_1 + \frac{V}{L}\left(Y_1 - Y_0\right) \tag{2.14}$$

Este procedimento pode ser repetido para os pratos seguintes até a composição de topo ser alcançada.

Desta maneira o número de pratos teóricos pode ser determinado por cálculos prato a prato, sem envolver iterações, isto é possível somente para destilações binárias.

A simulação numérica consiste em conectar um fervedor batelada à seção de retificação de uma coluna e integrar através do tempo até que o componente leve tenha sido adequadamente removido do refervedor.

Dada a composição do fundo e o número de pratos, determina-se o perfil de composição na coluna de retificação. Com a composição do líquido e do vapor de fundo resultante, calcular a mudança de composição no refervedor através do tempo dt.

Com a composição resultante do topo e a taxa de refluxo, determina-se a fração de produto coletada no tempo dt e a composição acumulada do destilado. Prossegue-se este cálculo até as especificações desejadas.

Assim o algoritmo utilizado foi o seguinte: com a composição do fundo, calcula-se a composição do vapor em equilíbrio; o próximo líquido é tomado como tendo a mesma composição do vapor logo abaixo, pois até o regime ser atingido, o refluxo é zero, calcula-se a composição com o vapor em equilíbrio novamente e assim por diante até o topo da coluna. Com o x_d obtido no topo, retorna-se ao fundo e agora calcula-se a composição do líquido em cada estágio à partir da

linha de operação com o x_d obtido anteriormente, $X_i = \frac{V}{L} Y_j - \left(\frac{V}{L} - 1\right) X_D$, realiza novamente todos os cálculos até chegar ao topo da coluna novamente; atualiza o valor de x_d e volta ao fundo da coluna; repete o cálculo até chegar ao estado estacionário, quando x_d não muda pois já chegou ao seu valor correto para o número de pratos especificado e a composição do fundo.

Calcula-se para um novo incremento de tempo, a nova composição do líquido no refervedor e a composição acumulada do destilado.

Neste procedimento assumem-se as suposições de que a torre de destilação é adiabática, inundação da coluna desprezível e utilização de condensador total.

3.3 Síntese

Para a síntese de óleo de pinho sintético, α-terpineol, utilizando-se o produto refinado através da destilação, escolheu-se a hidratação catalisada por ácido sulfúrico diluído utilizando acetona como agente homogeneizante, descrito por PAKDELL et al. (2001). Este método é comprovadamente eficaz e simples, de curto tempo de reação e alto rendimento.

Os experimento de síntese foram realizados em 3 diferentes tempos de reação, 3 diferentes temperaturas e utilizando diferentes materiais de partida, as amostras estão denominadas da forma S1-A, S1-B e S1-C por exemplo, o que significa o experimento de síntese 1 e as amostras A, B e C, retiradas durante o experimento.

A síntese foi realizada em um experimento de bancada montado da seguinte forma: utilizou-se uma placa de aquecimento com agitação magnética para o fornecimento de calor e agitação ao meio reacional; acima da placa foi colocado um Becker de 600 mL contendo óleo vegetal, soja, formando o banho térmico.

Dentro do banho térmico colocou-se um balão de 250 mL de boca esmerilhada na qual se encaixou um condensador de bolas para a recuperação da acetona evaporada.

Para o controle da temperatura do banho térmico colocou-se um termômetro dentro deste banho. O controle da temperatura do banho foi feito manualmente através do termostato regulador da placa de aquecimento.

A montagem do experimento pode ser observada na Figura 3.4.

Figura 3.4: Experimento de síntese.

Os experimentos foram conduzidos da seguinte forma: adicionava-se o acido sulfúrico e a acetona ao balão; colocava-se o balão no aquecimento com

agitação vigorosa e com o condensador acoplado. Observava-se a temperatura do banho; quando a temperatura chegava a temperatura desejada para o experimento reduzia-se a taxa de aquecimento da placa e regulava-se por algum tempo até que obtivesse uma temperatura constante. Após alguns minutos de temperatura constante adicionava-se no topo do condensador a amostra de destilado a ser utilizada na síntese. Observou-se ao longo da reação a temperatura para que se mantivesse constante.

Nos experimentos em que amostras eram recolhidas ao longo da reação, retirava-se o balão do banho e após um pequeno tempo de resfriamento retirava-se o condensador, colocando-se uma rolha no bocal. Com uma pipeta de 25 mL retirava-se amostras da mistura previamente agitada para não ocorrer segregação das fases, retornando o balão com o condensador ao banho térmico.

Após a retirada da amostra do balão realizou-se um tratamento para a recuperação do óleo de pinho sintetizado. Este tratamento consistiu em primeiramente neutralizar a solução a pH 7, evaporar a acetona em rotoevaporador operando á vácuo. Após a recuperação da acetona, a fase oleosa separava-se da fase aquosa. Levaram-se então as amostras a um funil de separação, retirando-se a fase aquosa e a fase oleosa (Figura 3.5).

Retornou-se a fase aquosa para o funil, adicionando acetato de etila para a recuperação do restante de óleo em suspensão na fase aquosa, repetindo-se a lavagem duas vezes e juntando a fração acetato de etila contendo óleo solubilizado ao óleo separado na primeira separação. Adicionou-se na amostra de óleo em acetato de etila uma quantidade em excesso de sulfato de sódio anidro para retirar o restante de água.

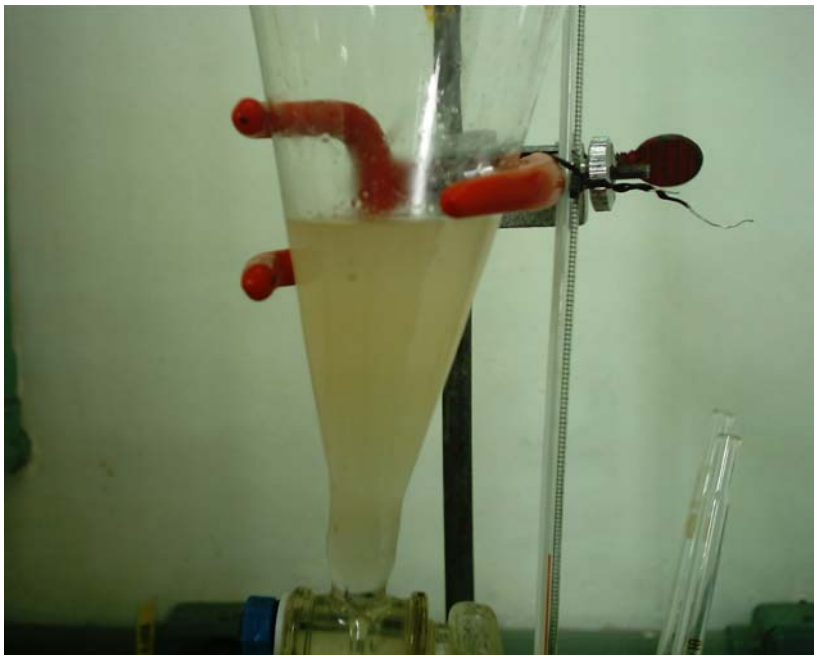


Figura 3.5: Lavagem da fração aquosa.

Resfriou-se a amostra e realizou-se a filtragem em funil com papel filtro adequado lavando o sulfato de sódio com acetato de etila. Após a filtragem realizou-se a recuperação do acetato de etila em rotoevaporador, obtendo-se assim o óleo de pinho sintético refinado (Figura 3.6).

Figura 3.6: Óleo de pinho sintetizado.

Para a comparação do rendimento e qualidade dos produtos obtidos com os publicados, realizou-se experimentos coletando amostras em 3, 4 e 5 horas de

reação com uma temperatura do banho de 85ºC, para comparar o tempo de reação ideal obtido utilizando-se a terebintina sulfatada refinada.

Para verificação da temperatura ideal de reação realizou-se experimentos com a temperatura do banho nas faixas de 70-75ºC, 80-85ºC e 90-95ºC com tempo de reação de 4 horas, valor publicado como tempo ideal de reação.

Para a comparação do perfil de produtos obtidos utilizando-se o α-pineno derivado da terebintina de goma e da terebintina sulfatada realizou-se um experimento utilizando-se o α-pineno fornecido pela indústria Socer, nas mesmas condições determinadas como ótimas para o α-pineno destilado da terebintina sulfatada desodorizado. Uma corrida também foi realizada utilizando-se a terebintina sulfatada desodorizada sem a destilação, a fim de comparar a qualidade dos produtos.

Após a destilação e a síntese, as amostras foram analisadas por diferentes métodos como refratometria, polarimetria, cromatografia em camada delgada e cromatografia gasosa para avaliar-se a eficiência do método de refino, o grau de separação dos componentes principais da terebintina nas diferentes frações coletadas e a conversão obtida na síntese.

3.4 Métodos De Análise Utilizados

As análises de cromatografia em camada delgada foram realizadas em placas de sílica suportadas em alumínio. O eluente adequado utilizado para os monoterpenos foi uma solução de haxano-acetato de etila numa proporção de 15 para 1. As placas foram reveladas borrifando-se o revelador anisaldeído sulfúrico e aquecendo-se a placa a 110ºC por 5 minutos em estufa.

As análises de Cromatografia gasosa realizadas neste trabalho foram todas feitas sob as mesmas condições, indicadas para óleos essenciais.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett Packard modelo 5890 com ionização de chama, equipado com uma coluna capilar de 30m x 0,25mm (diâmetro interno), de sílica fundida num filme de 0,25nm de fenil-metil-silicone com 5% de ligações cruzadas.

As condições de temperatura da cromatografia foram 50ºC por 2 minutos, aumentando após para 200 ºC a uma taxa de 5ºC/min e após aumentando para 290ºC a uma taxa de 30ºC/min; a temperatura final foi mantida por 10 min. A temperatura de injeção foi de 290º C e o gás de arraste usado foi hélio a uma taxa de 1 mL/min. A identificação dos picos foi realizada através da comparação do tempo de retenção dos componentes com os picos identificados em análise de CG-MS realizada em uma das amostras. Os dados da CG-MS estão apresentados no Anexo 1.

As leituras de polarimetria foram feitas em um polarímetro analógico que utiliza a raia D da luz de sódio, com uma cuba de 10 dm de comprimento. As medidas de refratometria foram feitas em um refratômetro de mesa Abbè com leitura analógica.

As análises de densidade foram feitas pelo método de picnometria.

O cálculo de conversão dos reagentes e seletividade para os produtos foi feito da seguinte forma:

Conversão do pineno = número de moles de pineno final na amostra – número de moles iniciais na amostra de reagente / número de moles iniciais na amostra de reagente.

Seletividade = número de moles de produto no final da síntese – número de moles de produto inicial na amostra de reagente / número de moles de α-pineno + número de moles de β-pineno na amostra reagente.

Todos os produtos consomem 1 mol de pineno por mol produzido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Destilação

Na primeira etapa do trabalho, as amostras de terebintina sulfatada refinada por destilação foram analisadas por índice de refração, polarimetria e somente algumas por cromatografia gasosa devido à indisponibilidade de cromatógrafo. Através dos resultados das análises verificou-se a viabilidade de utilização de valores como índice de refração e polarimetria como indicativos de concentrações. A terebintina utilizada neste trabalho possui massa específica de 0,8578 Kg/m^3, índice de refração 1,4717 e ângulo de rotação ótica de 12,05º.

Os dados de Temperatura de ebulição inicial da destilação, temperatura de vapor no topo da coluna e volume das amostras no momento de coleta foi observada e estão apresentadas na Tabela 4.1-a e 4.1-b:

Tabela 4.1-a: Dados experimentais de destilação:

Experimento /Amostra	Pressão (bar)	Temp. Ebulição. inicial (ºC)	Temp. Ebulição amostra (ºC)	Temp. vapor inicial (ºC)	Temp. vapor amostra (ºC)	Volume da amostra (mL)
D1-1	0,08	86	103	84	80	148
D2-1	0,08	78	90	78	91	41
D3-1	0,08	86	96	97	69	71
D3-2	0,08	-	107	-	76	40
D4-1	0,08	86	94	70	80	11
D5-1	0,15	108	108	76	76	95
D5-2	0,15	-	112	-	76	97
D5-3	0,15	-	116	-	73	102
D6-1	0,15	95	106	74	83	176
D7-1	0,15	95	98	94	93	39
D7-2	0,15	-	104	-	82	43
D7-3	0,15	-	113	-	87	42
D8-1	0,21	106	112	97	98	124
D8-2	0,21	-	114	-	100	29
D9-1	0,21	115	126	98	111	78
D9-2	0,21	-	124	-	102	49
D10-1	0,21	111	-	96	-	14
D11-1	0,21	108	117	81	98	60
D11-2	0,21	-	123	-	102	40
D11-3	0,21	-	135	-	106	19

Tabela 4.1-b: Dados experimentais de destilação- produtos de fundo:

Experimento/ Amostra	D1-F	D2-F	D3-F	D4-F	D5-F	D6-F	D7-F	D8-F	D9-F	D10-F
Volume (ml)	48	86	134	45	100	55	99	70	142	25

O ângulo de rotação óptica [α] e o índice de refração n_D e massa específica das amostras estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados das análises das amostras.

Experimento/Amostra	[α] Amostra	n_D	Massa específica
D1-1	16,97	1,4684	0,854
D1-F	3,59	1,4725	0,86
D2-1	22,32	1,4677	0,8536
D2-F	14,76	1,4684	0,8467
D3-1	27	1,4664	0,8507
D3-2	23,47	1,4674	0,8521
D3-F	3,6	1,4734	0,8596
D4-1	29,42	1,4662	0,855
D4-F	24,5	1,4664	0,86
D5-1	19,21	1,4655	0,8537
D5-2	14,69	1,466	0,8612
D5-3	9,28	1,4670	0,8615
D5-F	3,149	1.475	0,8735
D6-1	20,16	1.4678	0,855
D6-F	3,67	1.478	0,898
D7-1	18,2	1,4678	0,8546
D7-2	17,3	1,4687	0,8546
D7-3	16	1,4687	0,8546
D7-F	-2,75	1,4817	0,8778
D8-1	22,2	1,4684	0,855
D8-2	17,46	1,4693	0,856
D8-F	3,73	1,4789	0,8832
D9-1	21,1	1,4679	0,855
D9-2	20,7	1,4684	0,855
D9-F	7,25	1,4739	0,862
D10-1	24,7	1,4672	0,858
D10-F	13,16	1,4707	0,8564
D11-1	25	1,4655	0,858
D11-2	20,49	1,4665	0,859
D11-3	10,58	1,4695	0,86

As amostras dos experimentos D3, D5 e D11 e uma amostra a refluxo total do experimento D11 foram escolhidas aleatoriamente para serem analisados por cromatografia gasosa. Uma amostra da terebintina sulfatada desodorizada utilizada na destilação também foi analisada.

O resultado da cromatografia gasosa das amostras está apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados da cromatografia gasosa (%molar) das amostras destiladas.

Exp/ Amostra	Careno Tr=6,34	α-pineno Tr=7,07	Canfeno Tr=7,53	β-pineno Tr=8,7	Limoneno Tr=9,8	Eucaliptol Tr=9,9	Terpineno Tr=10,7	outros
Tereb.	0,088	62,232	1,3804	29.995	5,1663	0,8458	0,1952	0,097
D3-1	0,686	93,2847	0,8768	5,1525				
D3-2	0,2804	85,7967	1,2204	12,3100	0,1659			0,226
D5-1	03423	78,2273	1,1365	18,5442	1,2340			0,515
D5-2	0,0332	70,6647	1,1939	24,1770	0,1000	2,0911	1,5549	0,11
D5-3	0,3728	61,7303	1,1378	30,2403	5,7801	0,0000	0,2575	0,481
D11*	0,2739	91,746	1,2271	6,7350				
D11-1	0,2298	88,1481	1,5061	10,1160				
D11-2	0,1075	77,7181	1,6462	20,5281				

*amostra a refluxo total.

Os picos de compostos de enxofre na amostra de terebintina não foram considerados devido a estarem em pequenas quantidades, não sendo detectados pelo cromatógrafo.

Os resultados de polarimetria e índice de refração das amostras foram utilizados para o cálculo de concentração de α e β-pineno, considerando a mistura binária.

Tabela 4.4: Concentração molar de α-pineno obtidos nas análises.

Experimento/ Amostra	%α-Pineno Por Polarimetria	%α-Pineno Por refratometria	%α-Pineno Por Cromatografia Gasosa
D1-1	73,62	74,24	-
D1-F	49,17	43,18	-
D2-1	83,39	79,55	-
D2-F	69,58	74,24	-
D3-1	91,94	89,39	93,28
D3-2	85,49	81,82	85,8
D3-F	49,19	36,36	-
D4-1	96,36	90,91	-
D4-F	87,37	89,39	-
D5-1	77,71	96,21	78,22
D5-2	69,45	92,42	70,66
D5-3	59,57	84,85	61,73
D5-F	48,36	24,24	-
D6-1	79,44	71,97	-
D6-F	49,31	1,52	-
D7-1	75,86	78,79	-
D7-2	74,22	71,97	-
D7-3	71,84	71,97	-
D7-F	37,58	0	-
D8-1	83,21	74,24	-
D8-2	74,51	67,42	-
D8-F	49,42	32,58	-
D9-1	81,16	78,03	-
D9-2	80,43	74,24	-
D9-F	55,86	56,82	-
D10-1	87,74	83,33	-
D10-F	66,65	56,82	-
D11-1	88,29	95,98	88,15
D11-2	80,05	88,64	77,72
D11-3	61,94	65,91	-

Observou-se que os valores de polarimetria fornecem bons resultados para o cálculo aproximado da concentração; pois foram próximos aos valores obtidos por cromatografia. Os resultados de índice de refração não forneceram bons valores de concentração devido à interferência do índice de refração dos outros compostos presentes, principalmente no produto de fundo da destilação, o que resultou em valores errôneos nos cálculos. Este índice, portanto não é confiável para a estimativa de concentração em misturas que contenham contaminantes.

Os valores de polarimetria serviram, portanto para a obtenção da concentração aproximada de α e β-pinenos, para o sistema tomado como binário. Os valores utilizados nas comparações de dados das destilações com os simulados são baseados em resultados de polarimetria para aquelas amostras não analisadas por cromatografia gasosa.

A temperatura de ebulição e de topo da coluna de destilação foi monitorada para a obtenção das curvas de temperatura que indicam os pontos de corte de destilado segundo Wankat, ponto no qual ocorre uma mudança considerável na composição do vapor que sobe pela coluna. Mas como pode ser verificado na Figura 4.1, o valor instantâneo de temperatura não serviu de base, pois nestes experimentos a temperatura oscilou muito e sua variação foi bastante sutil devido à pequena diferença entre os pontos de ebulição dos compostos da mistura, causando pequena resolução nas variações de temperatura. Outro problema detectado foi que a temperatura lida no topo da coluna sofria alterações devido ao refluxo, causando uma leitura de temperatura não realista do vapor.

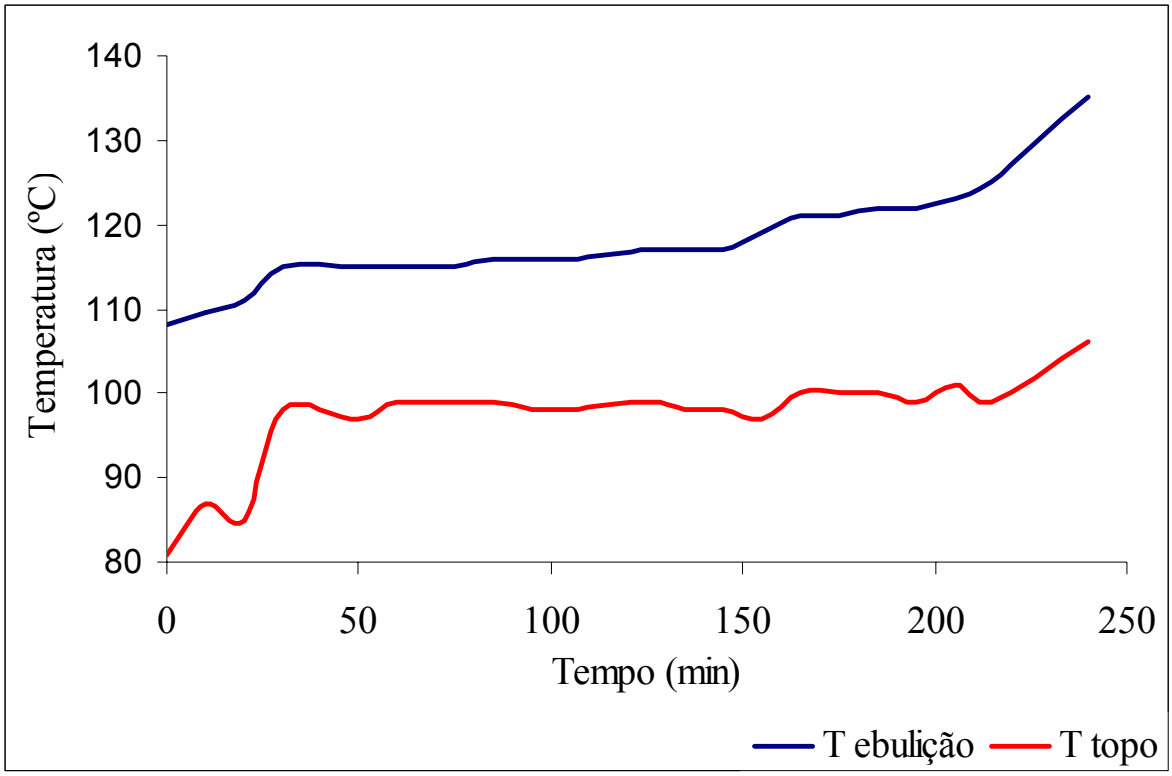


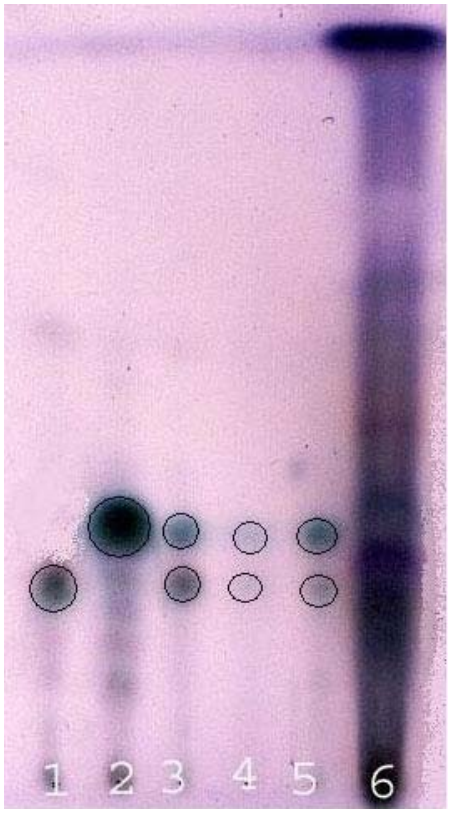
Figura 4.1: Evolução das temperaturas de ebulição e topo da coluna ao longo do tempo. *Dados referentes ao experimento D11.

Na cromatografia gasosa da terebintina sulfatada desodorizada observou-se um grande número de picos não identificados, de alto tempo de retenção, que não estão presentes nos cromatogramas das amostras destiladas, confirmando sua purificação.

Observou-se também uma grande diferença no odor das amostras, os destilados passaram a ter um odor ainda forte, mas muito mais agradável, enquanto o produto de fundo teve seu mau odor fortemente concentrado.

A eficiência da purificação dos terpenos e a sua separação foram analisadas por cromatografia em camada delgada, na qual pode-se observar a enorme carga de substâncias presentes na terebintina sulfatada desodorizada além dos terpenos, ou seja, componentes derivados de enxofre que continuam presentes após a desodorização.

Na Figura 4.2 apresenta-se a placa cromatográfica das amostras do experimento D11.

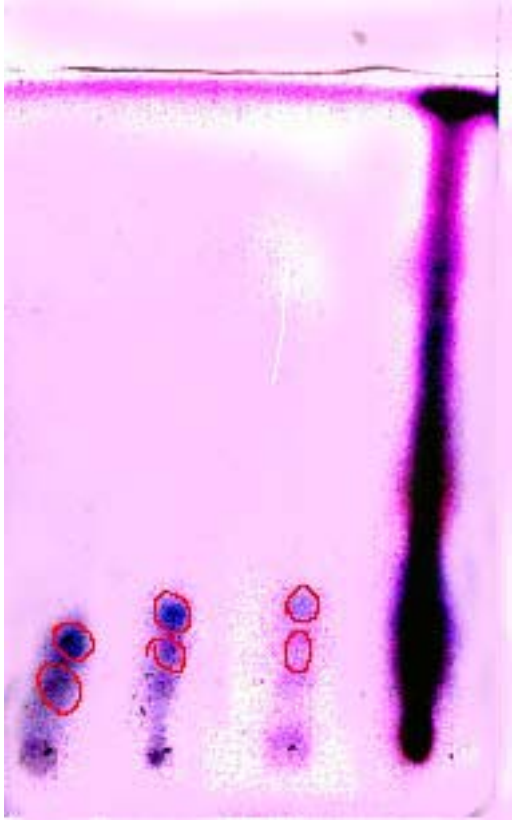


1-Padrão α-pineno
2-Padrão β-pineno
3-Amostra D11-1
4-Amostra D11-2
5-Amostra D11-3
6-Tterebentina sulfatada desodorizada.

Figura 4.2: Placa cromatográfica das amostras do experimento D11.

O “spot” de número 1 é o α-pineno tomado como padrão, fornecido pela empresa Socer que comercializa terpenos derivados de terebintina de goma. O de número 2 é o β-pineno também fornecido pela empresa Socer, as purezas são de 95,05% para o α-pineno e 95,95% para o β-pineno. O número 3 é a amostra D11-1, ou seja a 1º amostra retirada ao longo da destilação, a 4 é a amostra D11-2, a 5 é a D11-3 e a 6 é uma amostra da terebintina sulfatada desodorizada. Pode-se notar a enorme carga de substâncias da terebintina sulfatada desodorizada e a pureza das amostras destiladas.

O experimento D5 foi realizado com a finalidade de fornecer quantidades de amostra suficientes para serem utilizadas nos experimentos de síntese. Por este motivo o volume de destilado coletado na 1º amostra foi grande, sem uma separação eficiente entre os terpenos, mas com uma pureza ótima em relação aos compostos de enxofre. Na Figura 4.3apresenta-se a placa de cromatografia em camada delgada das amostras do experimento D5.



1-Amostra D5-1
2-Amostra D5-2
3-Amostra D5-3
4-Amostra produto de fundo da destilação

Figura 4.3: Placa cromatográfica das amostras do experimento D5.

Nesta placa pode-se observar a presença de apenas os spots relativos ao α-pineno e β-pineno nas 3 primeiras amostras, respectivamente amostras 1 2 e 3

do experimento D5, enquanto que na amostra do produto de fundo, o 4º spot, verifica-se uma enorme carga de compostos que deixam um “rastro”na placa.

4.2 Simulação Computacional

Os experimentos de destilação foram simulados em uma rotina de cálculo computacional desenvolvida utilizando dados de pressão de vapor e parâmetros de interação binários entre o α-pineno e o β-pineno publicados na literatura. A listagem dos programas está apresentada no Anexo 3.

Este procedimento foi realizado para a verificação da precisão obtida em tais simulações para seu uso em projeto de sistemas de destilação para a terebintina sulfatada.

A simulação feita a refluxo total com a concentração obtida no experimento indicou que a coluna de destilação é constituída de uma altura de recheio equivalente a seis estágios de equilíbrio ou “pratos” de destilação.

Tabela 4.5: Constantes da equação de Antoine utilizadas no cálculo da pressão de vapor*.

Componente	A	B	C
α-pineno	13,84793	3.377,754	62,817
β-pineno	13,7945	3.436,118	64,690

Fonte: BERNARDO-GIL E BARREIROS, 1994. *lnP(KPa)=A-B/T-C.

Tabela 4.6: Parâmetros dos modelos de iteração Binário para o sistema α-pineno[1] β-pineno[2].

Equação	A_{12}	A_{21}	α_{12}	r_1	r_2	q_1	q_2
Margules[b]	0,1193	-0,0972					
Wilson[a]	-28,62	30,44					
NRTL[a]	38,69	-42,99	0,4				
Uniquac[a]	39,21	-31,38		6,05	6,06	4,76	4,76

Fonte: (a) BERNARDO-GIL E RIBEIRO, 1993 e (b) BERNARDO-GIL E RIBEIRO, 1998.

As curvas de equilíbrio para as pressões utilizadas foram calculadas com cada modelo e estão apresentadas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Os resultados foram praticamente idênticos, produzindo linhas sobrepostas, apenas o modelo Margules apresentou diferenças significativas.

A equação de Margules torna o cálculo da destilação mais eficiente enquanto a concentração de α-pineno for menor que 50% e menos eficiente após, pois com o mesmo número de estágios de equilíbrio o acrécimo na concentração do vapor é maior nas outras equações. Assim utilizando a equação de margules para calcular o número de estágios teóricos necessários para a destilação pode-se obter um número maior do que o realmente necessário

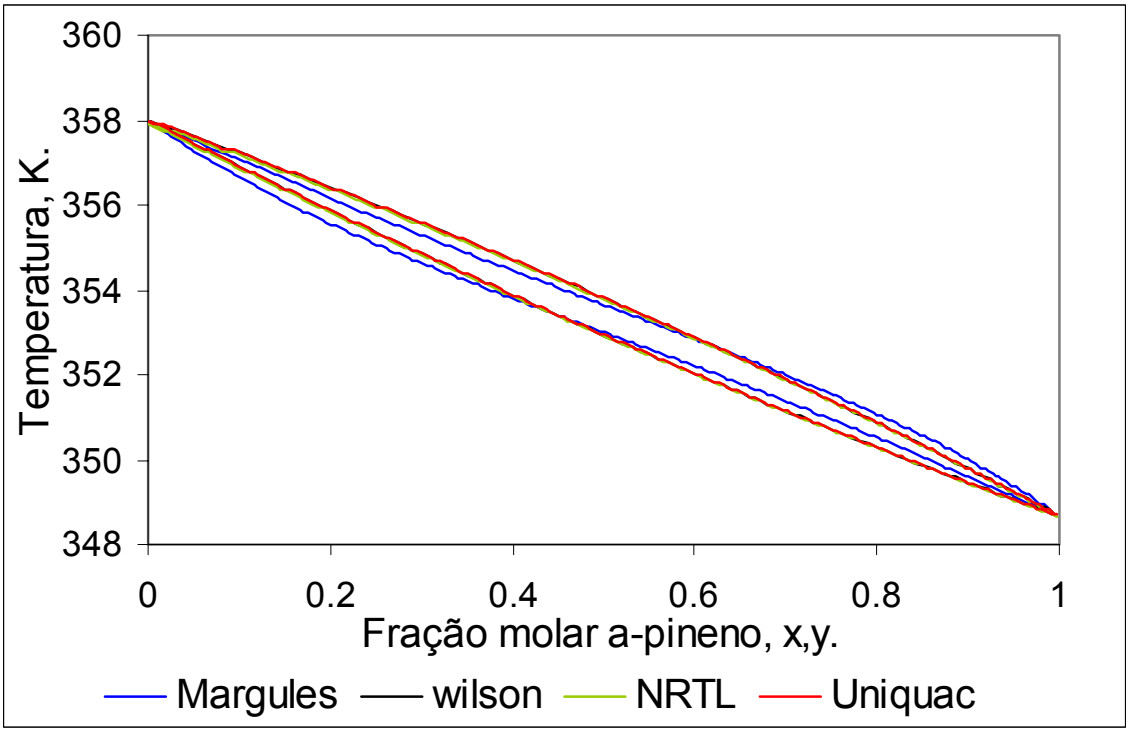


Figura 4.4: Curvas de equilíbrio entre α-pineno e β-pineno a 8 KPa.

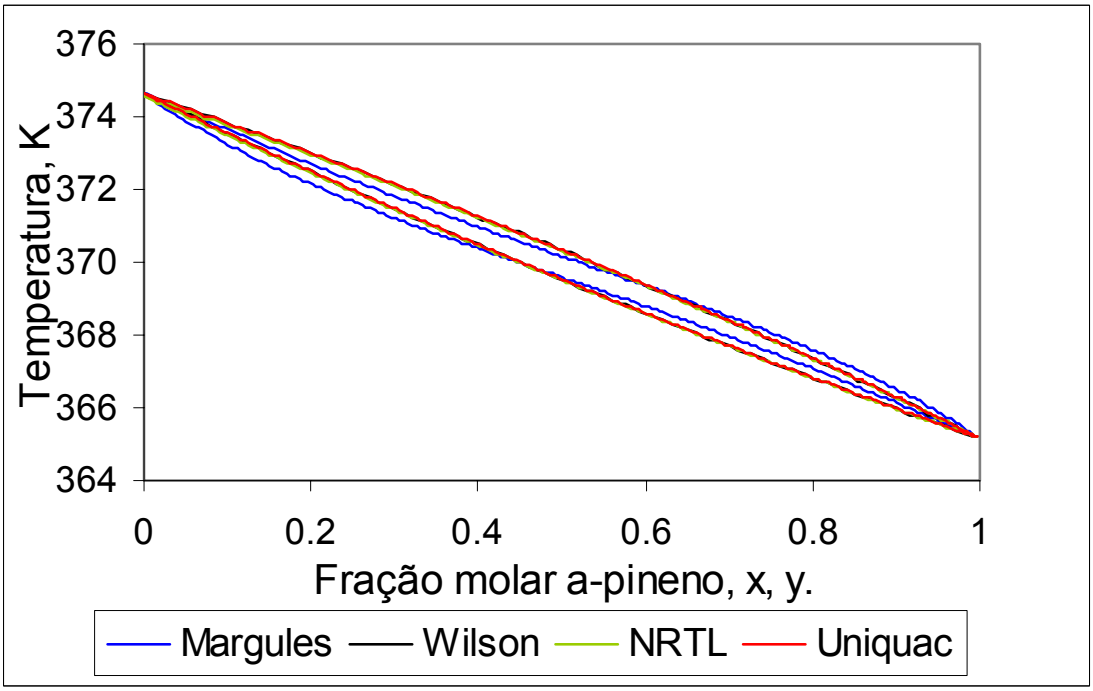


Figura 4.5: Curva de equilíbrio entre α-pineno e β-pineno a 15 KPa.

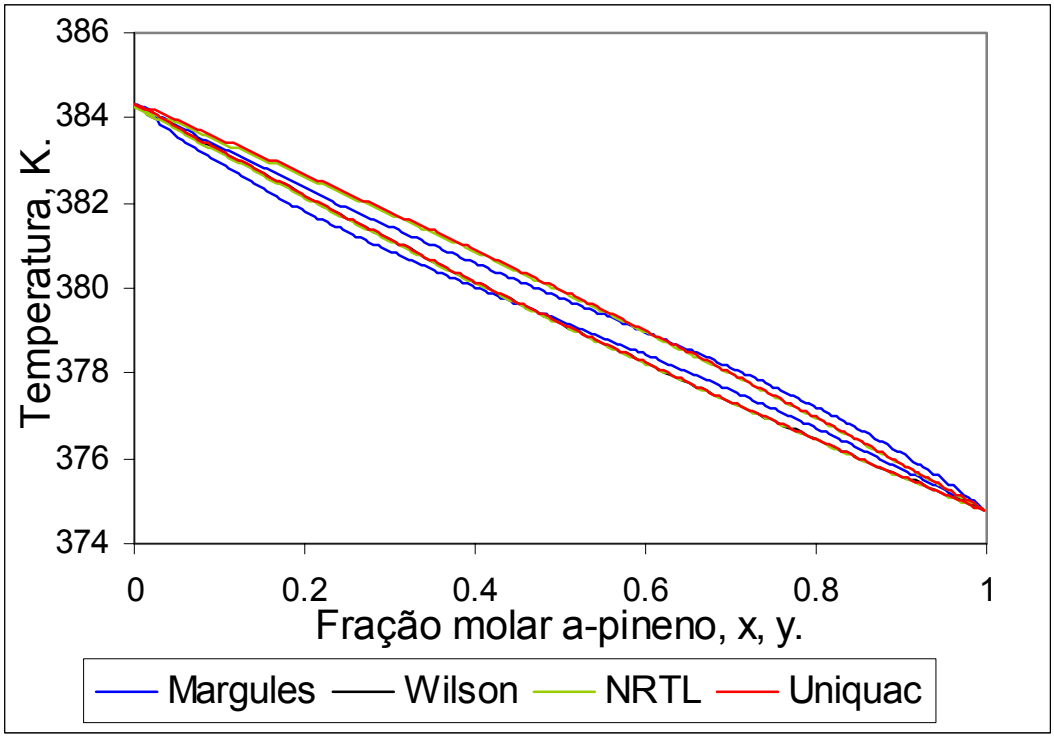


Figura 4.6: Curva de equilíbrio entre α-pineno e β-pineno a 21 KPa.

A volatilidade relativa aumenta com a redução da pressão, Figura 4.7, tornando a destilação mais eficiente, por este motivo foram utilizada três pressões diferentes na análise da destilação.

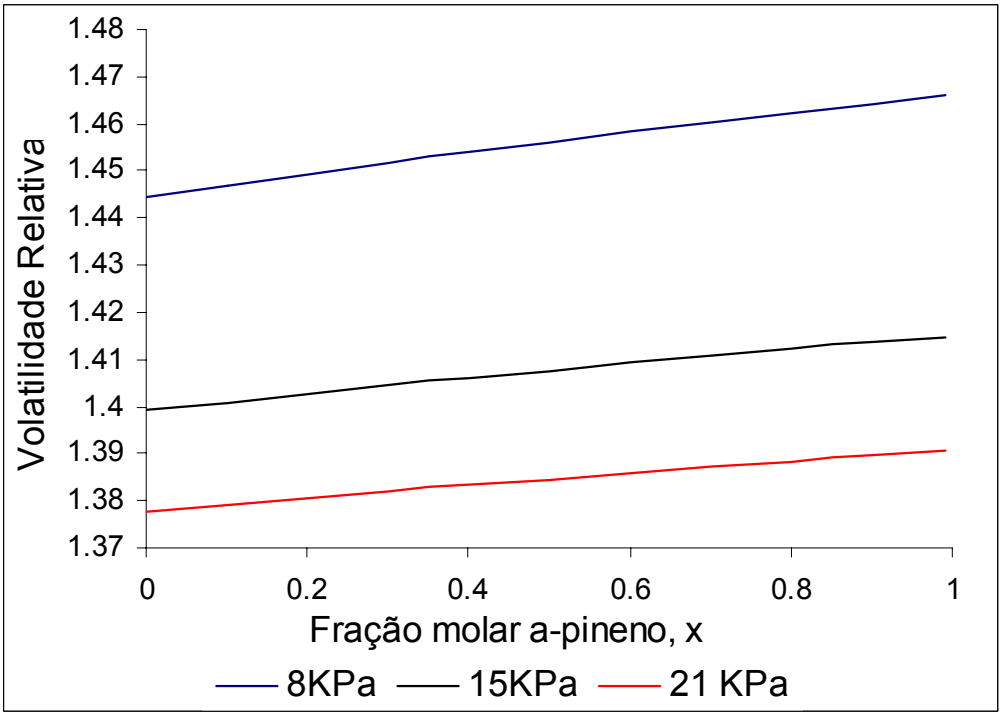


Figura 4.7: Variação da volatilidade relativa com a pressão.

Os resultados das simulações dos experimentos estão demonstrados na Tabela 4.7

Tabela 4.7: Resultados das simulações:

Experimento/ Amostra	$X\alpha_0$	Taxa de Refluxo L/V	% Destilado	$x\alpha$ Margules	$x\alpha$* Wilson	$X\alpha$ NRTL	$x\alpha$ Uniquac
D1-1	0,62	0,6	74	0,734	0,745	0,745	0,746
D2-1	0,74	0,5	31,5	0,826	0,835	0,836	0,836
D3-1	0,62	0,98	28	0,916	0,921	0,922	0,921
D3-2	0,50	0,98	22	0,83	0,855	0,856	0,855
D4-1	0,92	0,667	18,3	0,975	0,969	0,969	0,969
D5-1	0,62	0,566	58,6	0,7741	0,789	0,790	0,795
D5-2	0,54	0,566	47,3	0,708	0,718	0,719	0,716
D6-1	0,62	0,716	58,6	0,780	0,797	0,798	0,797
D7-1	0,62	0,5	15,6	0,772	0,789	0,789	0,789
D7-2	0,59	0,5	20,0	0,752	0,765	0,766	0,7664
D7-3	0,54	0,5	25,4	0,719	0,731	0,730	0,732
D8-1	0,62	0,833	53,9	0,814	0,833	0,834	0,833
D8-2	0,37	0,833	27,3	0,675	0,686	0,686	0,686
D9-1	0,62	0,65	30	0,794	0,811	0,812	0,811
D9-2	0,54	0,65	26,9	0,744	0,760	0,761	0,761
D10-1	0,62	1,000	5,1	0,925	0,926	0,927	0,926
D11-1	0,60	0,991	30	0,866	0,881	0,882	0,8802
D11-2	0,48	0,991	28,6	0,788	0,816	0,817	0,815
D11-3	0,35	0,991	19	0,705	0,728	0,728	0,727

* $x\alpha$ Fração molar de α-pineno.

As simulações dos experimentos demonstraram que os modelos são apropriados para o cálculo de equilíbrio para o α-pineno e o β-pineno; os valores obtidos nas simulações estão próximos aos experimentais. Os resultados são melhores para destilados de volumes menores, pois ao longo da destilação, começa a ocorrer o acúmulo de componentes minoritários no destilado que causam desvio do comportamento do sistema binário. Por este motivo as amostras iniciais da destilação tem sempre sua composição simulada mais próxima a experimental que as amostras de segundo ou terceiro corte.

As simulações servem tanto para o cálculo de colunas para uma determinada composição desejada, como para a avaliação de colunas existentes.

Através das simulações é possível determinar as condições mais apropriadas para uma destilação desejada como pressão, taxa de refluxo, número de estágios teóricos da coluna, composição do destilado.

No caso de destilações batelada podemos analisar o volume da amostra de destilado para obter-se uma composição desejada, como pode-se observar na Figura 4.8.

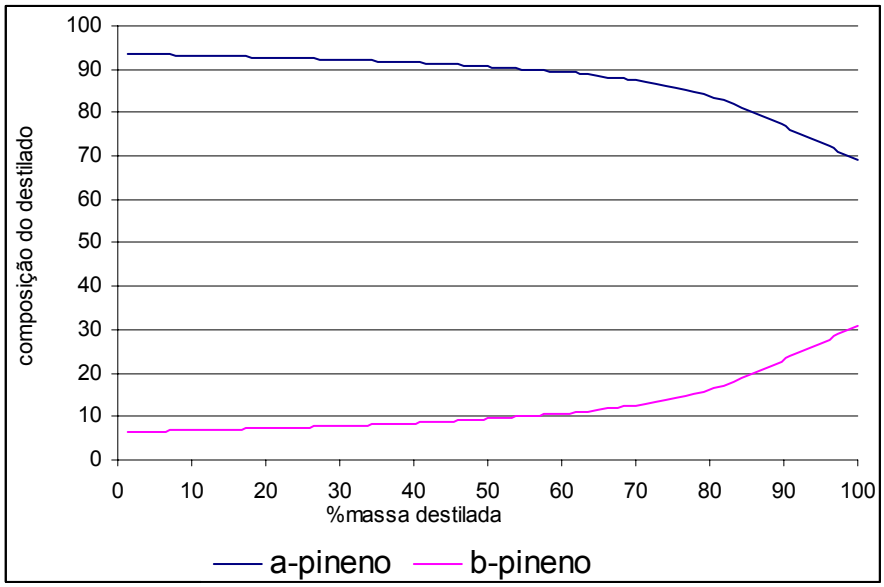


Figura 4.8: Variação da composição do destilado ao longo da destilação. *8 KPa e taxa de refluxo L/V=0,986.

4.3 Síntese

Após a recuperação do α-pineno da terebintina sulfatada realizou-se a etapa de síntese. Foi produzido óleo de pinho sintético, composto principalmente por α-terpineol, tendo uma série de outros terpenos como subproduto. Nesta etapa foram realizados experimentos utilizando-se sempre o mesmo material de partida, as amostras D5-1, D5-2 e D5-3 compostas por 78,64%, 70.66 e 61.73%

de α-pineno, respectivamente, tendo o β-pineno como o outro componente principal.

Preliminarmente foi realizada a análise de cromatografia em camada delgada das amostras da síntese, confirmando a produção do α-terpineol além de alguns outros produtos. O α-terpineol foi identificado por comparação com o α-terpineol fornecido pela empresa Socer, tomado como padrão nestas análises.

Na placa cromatográfica apresentada na Figura 4.9 a primeira amostra da esquerda para a direita é um produto de síntese em 4 horas de reação com temperatura do banho térmico entre 80 e 85ºC a segunda em 4 horas e temperatura entre 70 e 75 ºC e a terceira 4 horas e temperatura entre 90 e 95ºC. Notou-se que apenas os componentes mais concentrados foram revelados na placa, sendo o mais forte identificado como o α-terpineol pelo seu R. Este tipo de análise apenas nos indica se o produto desejado foi formado; ela não auxilia em qualquer diferenciação no perfil dos produtos.

1-4h, T=80-85ºC
2-4h, T=70-75ºC
3-4h, T=90-95ºC

Figura 4.9: Placa cromatográfica das amostras de síntese.

4.3.1 Avaliação do tempo de reação na síntese

Realizou-se 3 experimentos em que alíquotas foram tomadas em 3, 4 e 5 horas de reação. Os dados apresentados na tabela 4.8 referem-se aos experimentos realizados com temperatura entre 80 e 85ºC. A amostra de destilado utilizada como material de partida é a D5-1 para os experimentos de número 1 e 2 e a amostra de destilado D5-2 no experimento de número 3, podendo-se assim avaliar também a influência da concentração dos materiais de partida.

Tabela 4.8: Condições experimentais e propriedades dos produtos.

Amostra	Temperatura (ºC)	Tempo de Reação (h)	[α]	n_D	d (g/ml)
1-A	80-85	3	15,68	1,4771	0,897
1-B	80-85	4	12,43	1,4696	0,905
1-C	80-85	5	10,34	1,4701	0,907
2-A	80-85	3	12,59	1,474	0,89
2-B	80-85	4	12,58	1,478	0,894
2-C	80-85	5	11,54	1,475	0,893
3-A	80-85	3	4,89	1,480	0,898
3-B	80-85	4	6,33	1,474	0,897
3-C	80-85	5	7,55	1,482	0,901

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, pois índices como a rotação específica [α], e índice de refração n_D, não são muito úteis neste caso devido a grande quantidade de substâncias presentes. A composição destes valores é muito variada.

Tabela 4.9-a: Resultados das análises de cromatografia gasosa. * % molar.

Amostra	Careno	α-pineno	Canfeno	β-pineno	p-cymeno	Limoneno
1-A	14,14	0,12	1,54	0,18	1,33	10,79
1-B	15,94	0,11	1,96	0,14	1,74	10,61
1-C	13,74	0,07	1,88	0,06	1,53	8,60
2-A	13,05	0,02	1,90	0,00	2,54	16,03
2-B	17,11	0,31	1,70	0,24	1,49	10,54
2-C	17,88	0,33	1,81	0,11	1,64	11,22
3-A	5,09	0,51	0,00	0,46	1,62	6,80
3-B	14,71	0,89	0,00	0,10	0,25	1,84
3-C	0,88	0,21	0,00	0,00	0,14	1,98

Tabela 4.9-b: Resultados das análises de cromatografia gasosa. * % molar.

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-terpineol	1,8-terpin
1-A	2,64	0,40	7,93	6,63	54,25	0,04
1-B	2,16	0,50	8,01	6,67	50,38	1,77
1-C	3,18	0,67	8,17	7,63	50,44	4,03
2-A	1,11	1,36	5,86	3,36	53,32	1,45
2-B	1,98	0,88	7,16	1,09	55,01	2,50
2-C	1,91	0,71	6,47	2,80	52,19	2,93
3-A	0,69	0,83	5,64	8,97	66,76	2,63
3-B	0,70	1,38	9,93	8,75	60,11	1,35
3-C	3,15	0,00	5,73	10,06	69,74	8,11

O α-pineno e o β-pineno reagem rapidamente; em 3 horas de reação já tem-se uma conversão superior a 99%, mas ainda ocorrem reações entre os compostos intermediários que seguirão produzindo α-terpineol. Além disso tem-se reações de equilíbrio entre os isômeros que também irão formar α-terpineol.

Após as 4 horas de reação no entanto o α-terpineol começa a ser consumido formando outros compostos, a partir deste momento inicia o favorecimento da formação de 1,8-terpine como relatado por PAKDEL et al. (2001). Este efeito foi observado nos 3 experimentos principalmente no 3º onde foi utilizada a amostra de destilado D5-2.

As conversões e seletividades para cada substância foram calculadas, com base no que foi convertido de α-pineno e β-pineno. Estas duas substâncias são consumidas na reação enquanto todas as outras substâncias são produzidas em uma taxa maior do que consumidas em reações de isomerização. Foram descontadas as quantidades iniciais das substâncias presentes no material de partida. O sinal negativo para o α-pineno e o β-pineno na Tabela 4.10 indicam o consumo do reagente.

Tabela 4.10-a: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

Amostra	Careno	α-Pineno	Canfeno	β-Pineno	p-Cymeno	Limoneno
1-A	14,18	-99,85	0,41	-99,02	1,37	9,83
1-B	16,03	-99,86	0,84	-99,26	1,79	9,64
1-C	13,77	-99,90	0,75	-99,69	1,57	7,58
2-A	13,06	-99,98	0,78	-100,00	2,61	15,21
2-B	17,23	-99,60	0,58	-98,75	1,53	9,57
2-C	18,02	-99,58	0,68	-99,39	1,69	10,27
3-A	5,33	-99,28	-1,26	-98,09	1,60	4,97
3-B	15,47	-98,75	-1,26	-99,58	0,15	-0,26
3-C	0,90	-99,70	-1,26	-100,00	0,04	-0,12

Tabela 4.10-b: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-terpineol	1,8-terpin
1-A	2,72	0,41	8,15	6,81	55,77	0,04
1-B	2,22	0,52	8,24	6,86	51,79	1,82
1-C	3,26	0,69	8,40	7,85	51,85	4,14
2-A	1,15	1,39	6,03	3,45	54,81	1,49
2-B	2,03	0,91	7,36	1,12	56,55	2,57
2-C	1,96	0,73	6,65	2,88	53,65	3,01
3-A	-0,91	0,68	5,95	9,46	70,40	2,78
3-B	-0,90	1,27	10,47	9,23	63,38	1,43
3-C	1,68	-0,19	6,04	10,61	73,53	8,55

As principais substâncias formadas foram o α-terpineol, o limoneno, o careno e o fenchol, os outros subprodutos resultaram em menor quantidade. O α-terpineol teve sua maior concentração entre 4 e 5 horas, alcançando um valor de 56,55% para a primeira amostra de destilado e de 73 % para a segunda amostra. Observou-se que o limoneno, mesmo sendo consumido para formar o α-terpineol como descrito pelos esquemas de reação, teve sua produção muito superior ao seu consumo, tendo um bom rendimento.

Verificou-se que não há muita diferença na conversão de α-pineno e β-pineno entre 3, 4 e 5 horas, como pode observar-se na Figura 4.10. O que se verificou foi que como mais de 99 % dos reagentes já haviam sido consumidos, as variações na sua concentração deve-se ao equilíbrio. Os valores de concentração dos reagentes são, portanto dados não confiáveis para a determinação das condições ótimas, e sim a concentração do α-terpineol produzido.

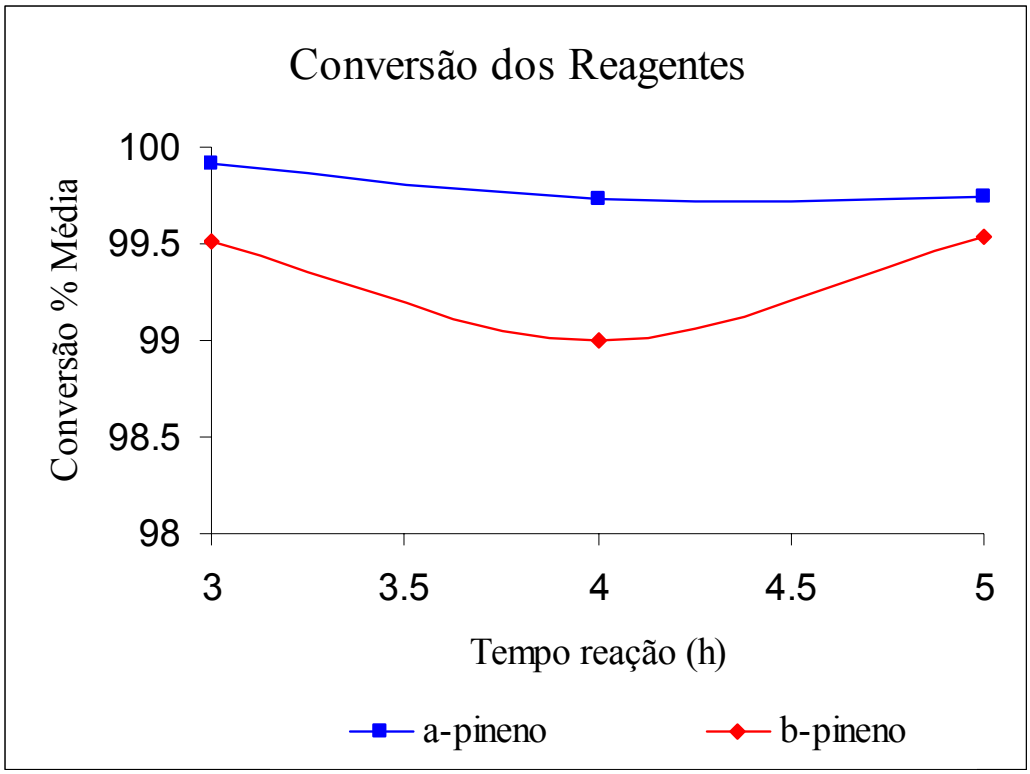


Figura 4.10: Evolução da conversão dos reagentes com o tempo.

Nos experimentos realizados utilizando-se a segunda amostra da destilação verificou-se uma maior conversão para o α-terpineol, o que indica uma maior seletividade do β-pineno para o α-terpineol Figuras 4.11 e 4.12, pois esta amostra de destilado é formada por uma quantidade maior de β-pineno, além disso, a produção de careno no experimento utilizando o segundo corte de destilado foi menor em 3 horas cresceu e em 5 horas diminuiu.

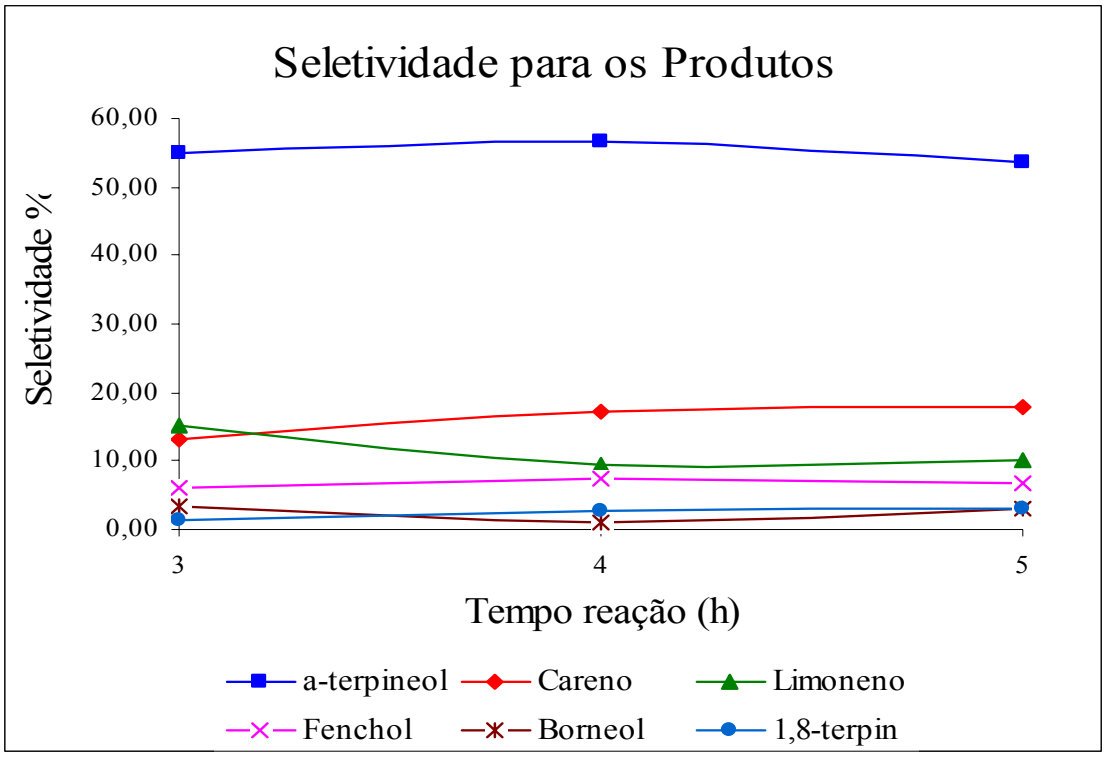


Figura 4.11: Evolução da seletividade dos produtos com o tempo utilizando o primeiro corte da destilação.

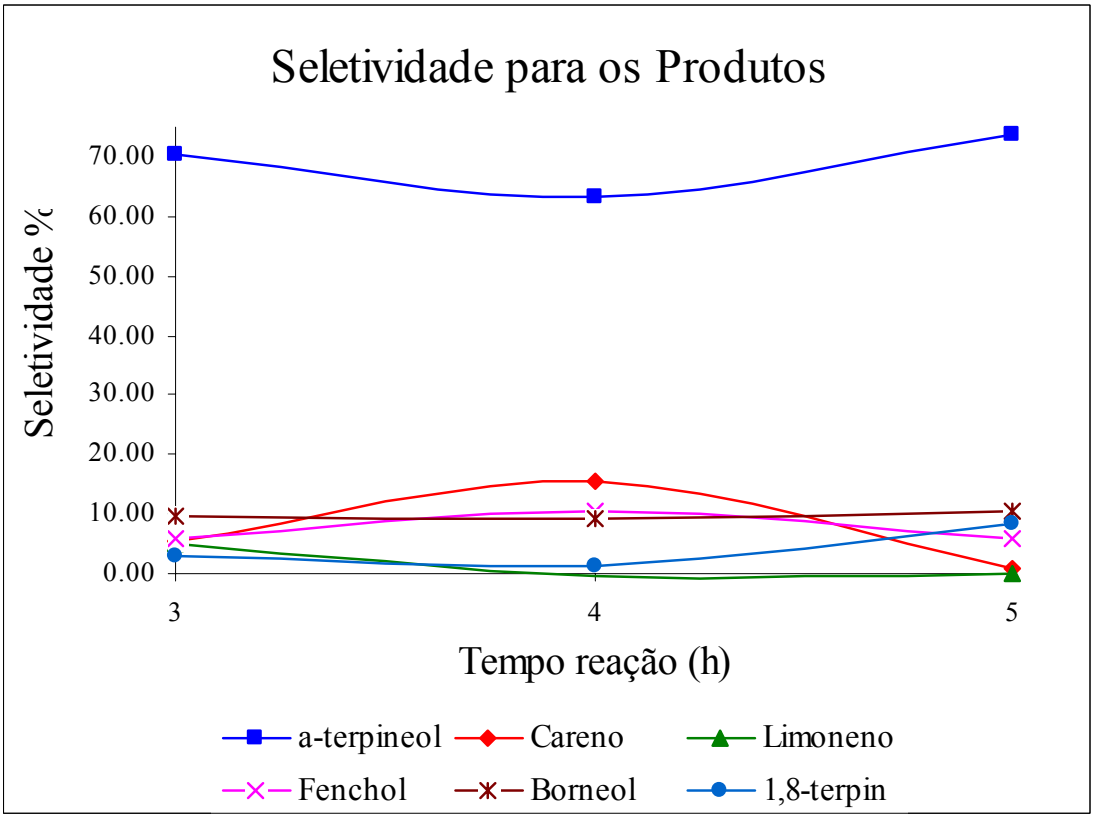


Figura 4.12: Evolução da seletividade dos produtos com o tempo nos experimentos de síntese, utilizando o segundo corte da destilação.

Observou-se que em 4 horas onde houve um pico na produção do careno, a quantidade de terpineol foi reduzida, a síntese de careno é, portanto uma reação competitiva à síntese do α-terpineol. Estes fatores indicam que o α-pineno tem uma maior seletividade para o careno que o β-pineno. Outra diferença causada pelo material de partida utilizado foi que no experimento 3 o canfeno presente foi consumido, não sendo detectado na cromatografia do produto.

4.3.2 Avaliação Da Temperatura De Reação

Realizaram-se seis experimentos para a determinação da temperatura adequada à reação, três na faixa entre 70 e 75 ºC e três na faixa entre 90 e 95 ºC, sendo dois experimentos (4, 5 7,8) com o primeiro corte da destilação e um (6,9) com o segundo, e Comparou-se com os experimentos 1,2 e 3 avaliados na Tabela 4.10 que foram realizados com temperatura entre 80 e 85ºC, todos com 4 h de reação.

Tabela 4.11: Condições experimentais e propriedades dos produtos.

Amostra	Temperatura (ºC)	Tempo de reação (h)	[α]	n_D	d (g/ml)
4	70-75	4	17,09	1,4761	0,877
5	70-75	4	16,87	1,4791	0,889
6	70-75	4	7,77	1,4805	0.893
7	90-95	4	14,7	1,4733	0,892
8	90-95	4	14,2	1,4706	0,892
9	90-95	4	3,4	1,4785	0,891

Tabela 4.12-a: Resultados da análise de cromatografia. *(%molar).

Amostra	Careno	α-Pineno	Canfeno	β-Pineno	p-Cymeno	Limoneno
4	18,261	0,2562	2,4661	0,0423	2,493275	14,4607
5	18,248	0,3496	3,1468	0,0361	1,763616	13,4915
6	16,33	1,59	0,00	0,54	2,21	13,80
7	18,074	0,4516	4,2729	0	2,679658	13,1981
8	14,35	0,2437	2,41	0	1,582501	8,1299
9	19,35	1,31	0,51	0,00	5,05	13,11

Tabela 4.12-b: Resultados da análise de cromatografia. *(%molar).

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-Terpineol	1,8-Terpin
4	1,24603	1,26814	7,0056	4,3946	47,1981	0,9083
5	1,73558	0,51247	7,3465	5,7828	46,826	0,7609
6	0,70	0,91	8,33	7,14	46,28	2,17
7	1,89	0,8813	7,2637	6,2388	44,3327	0,7179
8	1,75969	0,50218	8,2387	7,1213	54,4129	1,2495
9	1,43	2,11	7,75	6,29	39,30	3,79

As conversões e seletividades para cada produto foram calculadas a partir dos resultados da análise de cromatografia gasosa, da mesma forma como os experimentos anteriores.

Tabela 4.13-a: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

Amostra	Careno	α-pineno	Canfeno	β-pineno	p-cymeno	Limoneno
4	18,42	-99,67	1,36	-99,78	2,56	13,60
5	18,40	-99,56	2,06	-99,82	1,81	12,60
6	17,18	-97,76	-1,26	-97,77	2,23	12,35
7	18,23	-99,43	3,22	-100,00	2,75	12,30
8	14,40	-99,69	1,30	-100,00	1,63	7,09
9	20,37	-98,14	-0,72	-100,00	5,22	11,61

Tabela 4.13-b: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-Terpineol	1,8-Terpin
4	1,28	1,30	7,20	4,52	48,52	0,93
5	1,78	0,53	7,55	5,94	48,14	0,78
6	-0,90	0,77	8,78	7,53	48,80	2,29
7	1,94	0,91	7,47	6,41	45,57	0,74
8	1,81	0,52	8,47	7,32	55,93	1,28
9	-0,13	2,04	8,17	6,63	41,44	4,00

Verificou-se que a maior conversão foi alcançada em uma temperatura na faixa de 80 a 85ºC, Figura 4.14, onde se obteve também a melhor seletividade para o α-terpineol, Figura 4.13, houve um valor maior no experimento 8 mas este foi descartado pois acredita-se que a diferença seja devida a algum erro experimental.

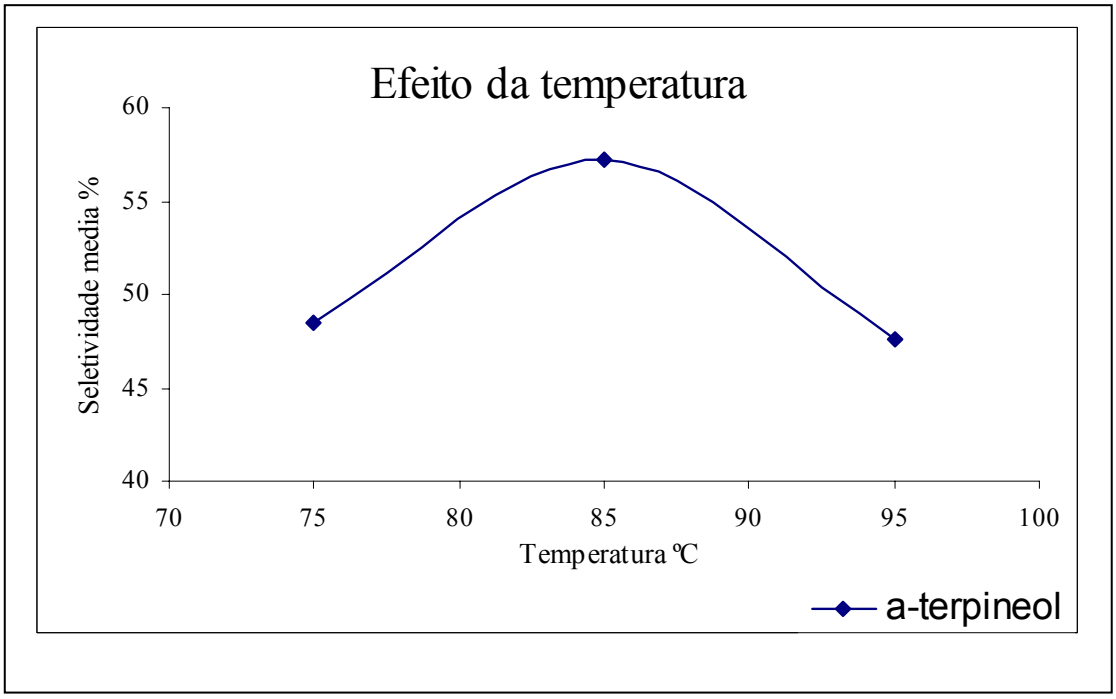


Figura 4.13: Efeito da temperatura na seletividade do α-terpineol.

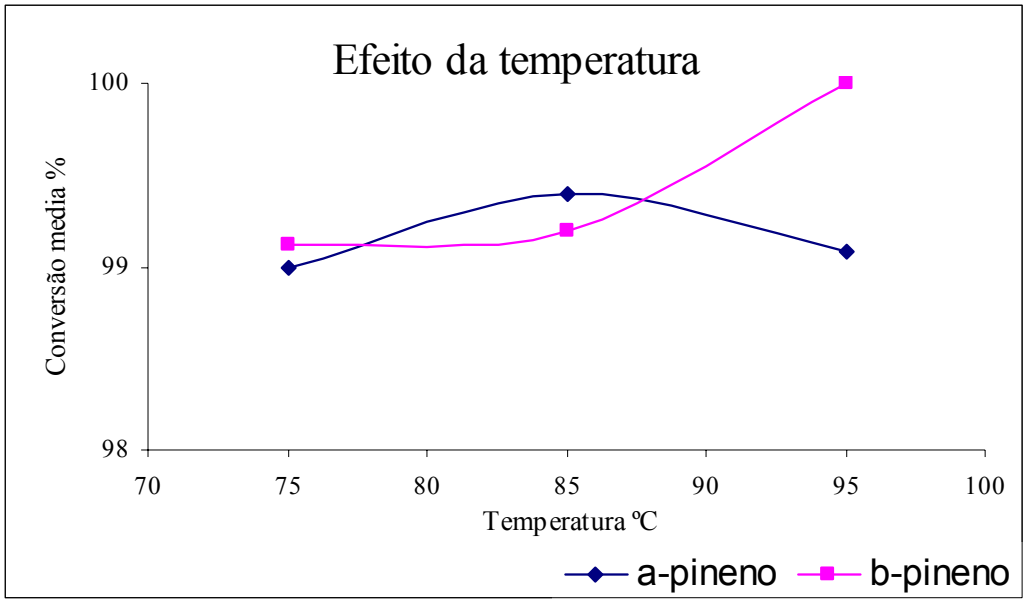


Figura 4.14: Efeito da temperatura na conversão dos reagentes.

4.3.3 Efeito Da Concentração Dos Reagentes No Material De Partida

Realizaram-se experimentos utilizando a terceira amostra do experimento de destilação D5, α-pineno comercial e terebintina sulfatada desodorizada sem o processo de destilação, todos com temperatura do banho térmico entre 80 e 85ºC e 4 horas de reação para a verificação da influência da composição do material de partida sobre a síntese.

Tabela 4.14: Condições experimentais e propriedades dos produtos.

Amostra	Material de Partida	[α]	n_D	d (g/ml)
10	D5-3	-2,3	1,4645	0,8699
11	α-pineno	-37,15	1,4795	0,8759
12	tereb. Sulf.	8,33	1,4635	0,858

Observou-se uma grande diferença entre o valor de ângulo de rotação específica [α] das amostras derivadas do α-pineno destilado da terebintina sulfatada desodorizada, amostra D5-1 e daquelas produzidas a partir da amostra D5-3 e do α-pineno comercial, esta diferença ocorre porque a amostra D5-1 é composta por 78,64% de α-pineno com ângulo de rotação específica positivo e de 21,36% de β-pineno de ângulo negativo (tomando somente os compostos majoritários). A amostra D5-3 é composta de 61,73% de α-pineno positivo e 30,24% de β-pineno negativo e a amostra de α-pineno comercial fornecida pela Socer é composta de 99,5% de α-pineno negativo e de 0,05%de β-pineno também negativo. As substâncias de ângulo de rotação específica positivas irão reagir durante a síntese produzindo produtos também de ângulo positivos, enquanto que as negativas irão produzir substâncias de ângulo também negativas, o que ocasionou tais valores.

Tabela 4.15-a: Resultados da análise cromatográfica dos produtos de síntese.

Amostra	Careno	α-Pineno	Canfeno	β-Pineno	p-Cymeno	Limoneno
10	7,96	0,14	4,43	1,30	1,97	11,61
11	12,95	0,28	3,38	0,42	0,56	10,14
12	15,79	2,30	0,00	0,79	2,63	12,22

Tabela 4.15-b: Resultados da análise cromatográfica dos produtos de síntese.

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-Terpineol	1,8-Terpin
10	0,85	0,24	8,12	4,97	57,56	0,86
11	0,69	0,53	7,09	4,28	58,43	1,26
12	0,94	0,79	7,35	5,17	49,99	2,03

Os resultados da análise cromatográfica apresentados na Tabela 4.15 indicam que a amostra 10 sintetizada a partir do destilado D5-3, que contém maior quantidade de β-pineno que as anteriores, apresentou uma maior seletividade, Tabela 4.16, Figura 4.15, para o α-terpineol. A amostra sintetizada a partir da terebintina comercial também apresentou alta seletividade para o α-terpineol. Na Tabela 4.16 são apresentadas as seletividades obtidas nos experimentos.

Tabela 4.16-a: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

Amostra	Careno	α-pineno	Canfeno	β-pineno	p-cymeno	Limoneno
10	8,24	-95,65	1,25	-95,78	1,87	6,12
11	13,04	-97,89	1,47	-91,43	0,56	10,15
12	17,03	-96,30	-1,37	-97,37	2,86	7,65

Tabela 4.16-b: Conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-Terpineol	1,8-Terpin
10	2,10	-0,03	8,49	5,31	61,43	0,92
11	0,69	0,53	7,10	4,28	58,49	1,26
12	0,10	0,86	7,97	5,61	54,22	2,20

A partir destes resultados pode-se analisar o efeito dos materiais de partida na seletividade dos produtos.

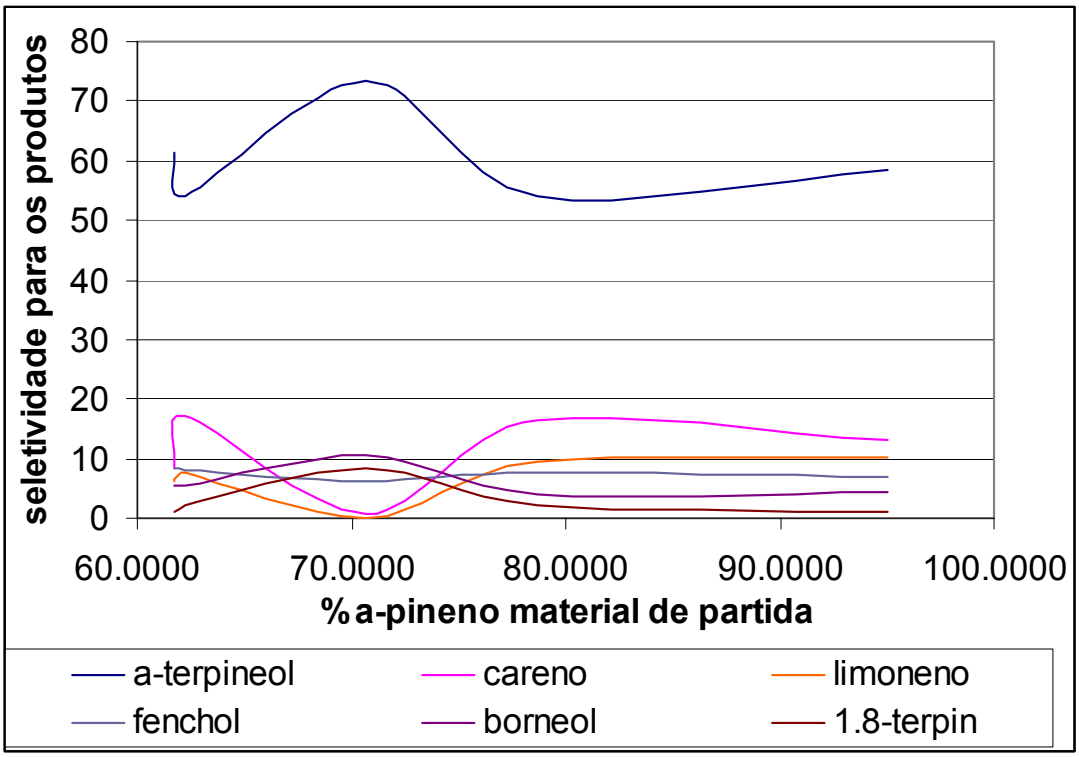


Figura 4.15: Efeito do material de partida na seletividade dos produtos.

4.3.4 Comparação Dos Resultados Com A Literatura

Nos experimentos realizados obtiveram-se as mesmas condições ideais de temperatura e tempo que o publicado por PAKDELL et al. (2001), 4 horas e temperatura do banho entre 80 e 85º. Observou-se, no entanto algumas diferenças. Neste trabalho obteve-se uma alta seletividade para o Careno, segundo produto principal formado enquanto que nos experimentos de PAKDELL et al. (2001) esta alta seletividade foi para o Terpineno, enquanto que as outras substâncias tiveram seus rendimentos próximos.

As diferenças no material de partida que poderiam ocasionar tal efeito seriam que a amostra utilizada neste trabalho continha uma quantidade de β-pineno maior que a amostra utilizada por PAKDELL et al. (2001), pois ele utilizou uma amostra de α-pineno comercial fornecido pela Aldrich, não mencionando a pureza, mas é de se esperar que seja cerca de 99 %, enquanto na amostra utilizada neste trabalho havia cerca de 78% de α-pineno e 18 % de β-pineno,

portanto o β-pineno pode ter uma maior seletividade para o careno do que o α-pineno, outro fato que leva a esta conclusão é que na amostra de terebintina crua sulfatada utilizada por PAKDELL et al. (2001), havia uma quantidade de β-pineno de 11%, e o careno foi produzido, embora em pequena quantidade, enquanto que nos experimentos com o α-pineno comercial não.

Tabela 4.17-a: Comparação dos resultados.

Amostra	Careno	α-Pineno	Canfeno	β-Pineno	p-Cymeno	Limoneno
1B	15,94	0,11	1,96	0,14	1,74	10,61
2B	17,11	0,31	1,70	0,24	1,49	10,54
3B	14,71	0,89	0	0,1	0,25	1,84
Pakdell α-	0	0	2,5	0	0	8,3
Pakdell terebintina	4,4	0	2,5	0	0	7,9

Tabela 4.17-b: Comparação dos resultados.

Amostra	Eucaliptol	Terpineno	Fenchol	Borneol	α-Terpineol	1,8-Terpin
1B	2,16	0,50	8,01	6,67	50,38	1,77
2B	1,98	0,88	7,16	1,09	55,01	2,50
3B	0,70	1,38	9,93	8,75	60,11	1,35
Pakdell α-	0	15,2	6,5	5,2	58	2,5
Pakdell terebintina	0,3	11,7	6,3	5,8	40,1	2,6

Os cromatogramas das análises de CG das amostras estão apresentadas no Anexo 2.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho teve por objetivo a valorização da terebintina sulfatada produzida pelas indústrias de celulose, agregando valor a este subproduto através de sua purificação e transformação em produtos de maior valor agregado.

Na etapa de purificação alcançou-se o objetivo. Através da destilação à vácuo foi possível, além do fracionamento dos componentes, a sua purificação, pois os compostos que lhe conferiam mau odor e que causavam a desvalorização do produto não percorreram a coluna de destilação, permanecendo no produto de fundo.

Determinou-se que uma separação mais eficiente de seus componentes é possível através do dimensionamento de uma coluna de destilação com um recheio mais eficiente e maior do que a utilizada nos experimentos. É necessário também uma alta taxa de refluxo para uma separação eficiente, pois os principais compostos têm seus pontos de ebulição muito próximos.

Para a purificação, a destilação deve ser feita coletando a fração do α-pineno primeiramente. Logo após a fração intermediária composta por uma mistura de terpenos de ponto de ebulição próximos aos dos pinenos e a fração rica em β-pineno em seguida. Não podemos recolher este β-pineno como produto de fundo como seria de se esperar, pois o produto de fundo é uma mistura de compostos pesados que são os contaminantes que se deseja eliminar.

No caso da destilação contínua pode-se obter o α-pineno altamente concentrado em uma primeira coluna e enviar o produto de fundo a uma segunda coluna para a recuperação do β-pineno concentrado.

Através dos experimentos de síntese realizados, concluiu-se que o produto destilado da terebintina sulfatada desodorizada pode ser utilizado para a síntese de terpenos de maior valor agregado. Neste caso avaliou-se a produção de α-

terpineol obtendo-se ótimos resultados. Através das análises por cromatografia gasosa verificou-se que os produtos eram compostos apenas por terpenos, sem vestígios do material contaminante. Os resultados foram semelhantes à aqueles encontrados na literatura, obtendo-se o mesmo tempo de reação, temperatura do banho térmico e perfil de composição, que para o α-pineno comercial. Comparando-se os resultados publicados para a síntese utilizando a terebintina sulfatada bruta sem qualquer tratamento pode-se verificar que o grau de refino alcançado foi bastante satisfatório, pois para a síntese com terebintina sulfatada bruta, há cerca de 12 % de contaminantes, enquanto que no produto obtido neste trabalho não há vestígios de tais contaminantes.

Uma série de outros terpenos de alto valor também foram formados, podendo estes serem separados por destilação e vendidos separadamente como o careno, limoneno, eucaliptol, fenchol e borneol que foram produzidos em quantidade suficiente para a separação.

O óleo de pinho sintético produzido apresentou um odor diferente daquele apresentado pela amostra de α-terpineol comercial, isto se deve ao fato de que este apresenta ângulo de rotação ótica específica negativo, enquanto que o produzido apresenta ângulo positivo. Esta diferença é atribuída a que os isômeros óticos apresentam percepções olfativas diferentes, sendo que o negativo apresenta odor fresco de frutas cítricas enquanto o positivo apresenta odor de pinho.

Verificou-se neste trabalho que se pode produzir o isômero ótico desejado utilizando tanto o α-pineno como o β-pineno. Portanto, no caso da amostra de terebintina utilizada neste trabalho, o isômero negativo pode ser produzido a partir da fração rica em β-pineno, enquanto que o positivo produzido a partir da fração rica em α-pineno.

O produto obtido apresentou excelente qualidade, tendo potencialidade para ser utilizado no mercado de produtos de limpeza e perfumarias, mas dificilmente entraria no mercado de produtos alimentícios, farmacêuticos e de

perfumaria fina não pela sua qualidade e sim por ser um produto taxado como “resíduo recuperado”.

Como o α-pineno e o β-pineno reagem da mesma forma, sob as mesmas condições, e ambos produzem o α-terpineol como produto principal, para utilizações não muito nobres, como por exemplo para uso em material de limpeza, desinfetante, onde não exige-se uma pureza muito grande do componente, pode-se destilar o conjunto de terpenos da terebintina sulfatada desodorizada, apenas separando dos contaminantes e utilizar a mistura para a síntese sem a necessidade de separar os componentes.

A terebintina sulfatada produzida no Brasil pode e deve ser utilizada como recurso na síntese de terpenos. Deve haver o desenvolvimento de tecnologia adequada à sua utilização. Os trabalhos brasileiros encontrados na literatura sobre terpenos são baseados em terpenos obtidos de terebintina de goma, havendo pouco interesse dos pesquisadores em explorar este importante recurso.

Com este trabalho procurou-se demonstrar a possibilidade de sínteses realizadas com a terebintina sulfatada no Brasil, demonstrando que a purificação pode ser feita com tecnologia disponível e viável.

A importância da terebintina sulfatada pode ser avaliada pelo interesse dos países desenvolvidos no produto brasileiro, enquanto no Brasil se utiliza a terebintina de goma, com um custo muito elevado em relação à sulfatada. Estes países importam o produto brasileiro, tratam, utilizam em suas sínteses retornando estes mesmos produtos ao mercado brasileiro na forma de produtos de alto valor agregado(ABIQUIM, 2000).

Como sugestão de trabalhos futuros temos o estudo de uma coluna de destilação com maior número de estágios de equilíbrio e o estudo de diferentes tipos de recheio que proporcionem uma melhor separação dos componentes da terebentina e a utilização desta terebentina para a síntese de uma enorme gama de terpenos de alto valor agregado possível de ser obtido dos seus componentes, testando diferentes rotas de síntese e diferentes catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM UFRJ – SIQUIM, Identificação Dos Gargalos Tecnológicos Determinantes Da Importação De Produtos Químicos PADCT – Plataforma Tecnológica 2000

ADAMS, A., DEMYTTENAERE, j.c.r., Kimpe, N.D., "Biotransformation of (R)-(+)- and (S)-(-)- limonene to α-terpineolby penicillium digitatum- investigation of the culture conditions". Food Chemistry vol 80 pp. 525-534. Elsevier, 2003.

ALLAHVERDIEV, A.I., IRANDOUST, S., ANDERSSON, M., "Chromatographic separation of α-pinene isomerization products". Journal of Chromatography vol 848 pp. 297-303. Elsevier, 1999.

ALLAHVERDIEV, A.I., IRANDOUST, S., MURZIN, D.Y., "Isomerization of α-pinene over clinoptilolite". Journal of Catalysis vol 185 pp. 352-362. Academic Press, 1999.

ARIAS, D., GUILLÉN, Y., LOPEZ, C.M., MACHADO, F.J., "Turpentine oil hydration using dealuminated faujasite as catalyst". Reaction Kinetic Catalysis Letter vol 69 pp. 305-309. Kluwer Academic Publishers, 2000.

BERNARDO-GIL M.G. , RIBEIRO, M.A. , "Vapor-líquid equilíbria of binary systems based on pine resin", Fluid Phase Equilíbria vol 53 pp. 15-22. Elsevier Science Publishers, 1998.

BERNARDO-GIL, M.G., RIBEIRO, M.A., "Vapor-liquid equilíbria of binary mixtures of β-pinene with limonene and p-cymene at atmospheric pressure". Fluid Phase Equilíbria vol 85 pp. 153-160. Elsevier, 1993.

BERNARDO-GIL, M.G., BARREIROS, A., "Vapour-liquid equilíbria of α-pinene of α-pinene + β-pinene at 53.3 and 80 KPa". Fluid Phase Equilíbria vol 100 pp. 283-291. Elsevier, 1994.

CARNEIRO, R.A., Extração de resina coloca Brasil como segundo maior produtor mundial. Panorama ambiental, 2001.
http://www.pick-upau.com.br/panorama/2001/01_janeiro/extracao.htm

CASTANHEIRO, J.E., RAMOS, A.M., FONSECA, I., VITAL, J., "The acid-catalysed reaction of α-pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes". Catalysis Today vol 82 pp. 187-193. Elsevier, 2003.

COPPEN, J.J.W., HONE, G.A. "Non-wood forest products 2/ Gum Naval Stores: Turpentine and Rosin from Pine Resin" , FAO, rome, 1995.

DAUBERT, T.E., "Chemical Engineering Thermodynamics". Editora Mc Graw Hill, 1985.

EGGERSDORFER, M., Terpenes, in: An ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA-Industrial Organic Chemicals-Starting Materials and Intermediates, vol. 8, WYLEY-VCH, Weinheim, 1999, Bundesrepublikdeustschland

GIRAL, F., "Produtos químicos e farmacêuticos", 3º volume. Editora Atribute, 1956.

GUENTHER, E., "The essential oils". Vol 1. Van Nostrand, 1952.

GUSEVKAYA, E.V., ROBLES-DUTENHEFNER, P.A., SILVA, K.A., SIDDIQUI, M.R.H., KOZHEVNIKOV, I.V., "Hydration and acetoxilation of monoterpenes catalysed by heteropoly acid". Journal of Molecular Catalysis vol 175, pp. 33-42. Elsevier, 2001.

JOHANSSON, A., "By-product recovery and valorisation in the Kraft industry: A Review of current trends in the recovery and use of turpentine and tall oil derivatives". Biomass vol 2 pp. 103-113. Applied Science Publishers, 1982.

LI, J., PERDUE, E.M., "Physicochemical Properties of selected monoterpenes". Environment International vol 24 nº3pp. 353-358. Pergamom Press, 1998.

MONTEIRO, J.L.F, VELOSO, C.O., “Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals”. Topics in Catalysis vol 27 pp. 1-4. Plenum Publishing Corporation, 2004.

NADAIS, M.H., BERNARDO-GIL, M.G., “Vapor-liquid equilibria of α-pinene + limonene at reduced pressures”. Fluid Phase Equilíbria vol 91 pp. 321-330. Elsevier, 1993.

ORTUÑO, A., Introducción a la Química Industrial, Editorial Allhambra, Madrid, 1980.

PAKDELL, H., SARRON, S., ROY, C., “α-Terpineol from hydration of crude sulfate Turpentine Oil”. Journal of Agriculture and Food Chemistry vol 49 pp. 4337-4341. American Chemical Society, 2001.

PHILLIPS, M.A., SAVAGE, T.J., CROTEAU, R., “Monoterpene synthesis of loblolly pine (Pinus Taeda) produce pinene isomers and enantiomers”. Archives of biochemistry and biophysics vol 372 pp. 197-204. Academic Press, 1999.

PHILLIPS, M. A. , WILDUNG, M.R. , WILLIAMS, D.C. HYATTD.C. , CROTEAU, R., “cDNA isolation, funcional expression, and characterization of (+)-α-pinene synthesis and (-)-α-pinene synthesis from loblolly pine(pinus Taeda): Stereocontrol in pinene biosynthesis”. Archives of biochemistry and biophysics vol 411 pp. 267-276. Academic Press, 2003.

REICH, R., SANHUEZA, V., “Vapor-líquid equilibria for α-pinene and β-pinene and for these pinenes with heptane, ciclohexane, 1-octene and cyclohexene”. Fluid Phase Equilíbria vol 77 pp. 313-325. Elsevier, 1992.

ROSE, L.M. Distillation Designin Practice. Elsevier, 1985.

SCHWEITZER, P.A., “Handbook of separation techniques for chemical engineers”, 3º edição. Mc Graw Hill, 1996.

SIMÕES, C.M.O., “Farmacognosia da planta ao medicamento”, 3º edição. Editora da universidade/ UFRGS/ UFSC, 2001.

TUCKER, W.C., HAWKINS, J.E., “VAPOR-LÍQUID EQUILÍBRIA OF ALPHA PINENE-BETA-PINENE SYSTEM”. Industrial and Engineering Chemistry vol 46 nº11 pp. 2387-2390, 1954.

VAN DER WALL, J.C., VAN BEKKUM, H., VITAL, J.M., “The hydration and isomerization of α-pinene over zeolite beta. A new coupling reaction between α-pinene and ketones”. Journal of Molecular Catalysis vol 105 pp. 185-192. Elsevier, 1996.

VITAL, J., ALMEIDA, V., LOBO, L.S., “Kinetic modelling with phase equilibria of pinene hydration to terpine in isobutanol-water. The Chemical Engineering Journal vol 50 pp. 115-121. Elsevier, 1992.

VITAL, J., RAMOS, A.M., SILVA, I.F., VALENTE, h., CASTANHEIRO, J.E., “Hydration of α-pinene over zeolites and activated carbons dispersed in polymeric membranes”. Catalysis Today vol 56 pp. 167-172. Elsevier, 2000.

VITAL, J., RAMOS, A.M., SILVA, I.F., CASTANHEIRO, J.E., “The effect of α-terpineolon the hydration of α-pinene over zeolites dispersed in polymeric membranes”. Catalysis Today vol 67 pp. 217-223. Elsevier, 2001.

VOLZONE, C., MASINI, O., COMELLI, M.I., GRZONA, L.M., PONZI, M.I., “Production of canphene and limonene from pinene over acid di- and trioctahedral smectite clays”. Applied Catalysis vol 214 pp. 213-218. Elsevier, 2001.

YOO, S.K., DAY, D.F., CADWALLADER K.R., “Bioconversion of α- and β-pinene by *pseudomonas sp.* Strain PIN”. Process Biochemistry vol 36 pp. 925-932. Elsevier, 2001.

WILLIAMS, C.M.; WITTAKER, D.; Rearrangements of pinane derivatives Part II Products of acid catalysed rearrangements of α-pinene and β-pinene in acetic acid. Journal of Chemical Society, 1971 pp. 672-677.

WANG, C., LI, H., TAI, J., HAN, S., “Vapor-liquid equilibria for binary α-pinene + alkanols system”. Fluid Phase Equilíbria vol 209 pp. 147-154. Elsevier, 2003.

WANKAT, P.C., “Equilibrium staged Separations”. Prentice Hall, falta a data.

ANEXO 1

INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E AMBIENTAL

RELATÓRIO TÉCNICO

1.0 – DADOS DE IDENTIFICAÇÃO

RESPONSÁVEL : Prof^{a}. Dr^{a}. Tânia Mara Pizzolato
CRQ : 05401059
AMOSTRA: Óleo hidratado
ORIGEM : LATESC - UFSC
DATA DE RECEBIMENTO: Junho / 2004
SOLICITAÇÃO: Identificação de compostos por Cromatografia a Gás com Detector de Massas (GC/MS)
CARACTERISTICAS DA AMOSTRA : *óleo amarelado*

2.0 METODOLOGIA EMPREGADA

Para a análise da amostra, em torno de 500 mg, foi dissolvida em acetona grau cromatográfico, para posterior análise no GC/MS.

Cromatographic analysis conditions:
The analysis was performed in a Agilent model 6890 gas chomatograph with mass detector Agilent, Model 5973. The separation was performed with a HP-5MS column (30 m X 0.25 mm X 0.25 μm). The temperature program was: oven temperature held at 50 °C for 2 min, then increased to 250 °C at rate of 5 °C min^{-1}. The injector temperature was set to 290 ^{0}C in split mode (1/20 split ratio). The carrier gas was Helium 99,99 % in a constant flow. The mass detector operate in the electron impact ionization mode, transfer line temperature of 295 °C and electron energy of 70 eV. The mass range scanned, was 40 to 300 m/z. The

compounds were tentatively identified by comparison of the mass spectra generated by the system, with those of the NIST mass spectra library.

3. RESULTADOS

Na Figura 1 e 2, tem-se os cromatogramas da amostra, obtido por GC/MS nas condições acima mencionadas. Na seqüência, são dados os espectros de massas dos picos majoritários.

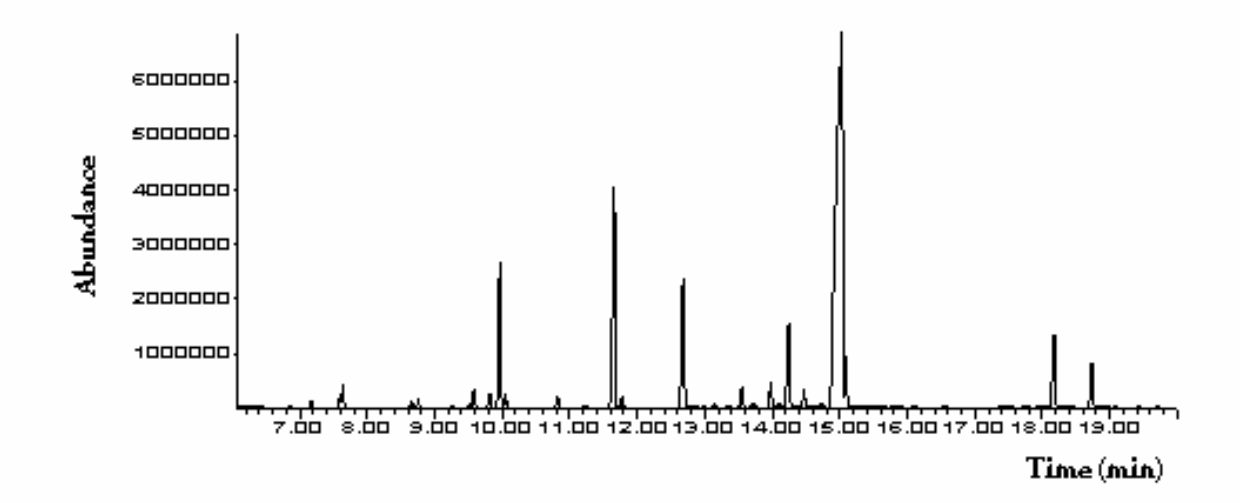


Figura 1 –Cromatograma da amostra, nas condições acima indicadas.

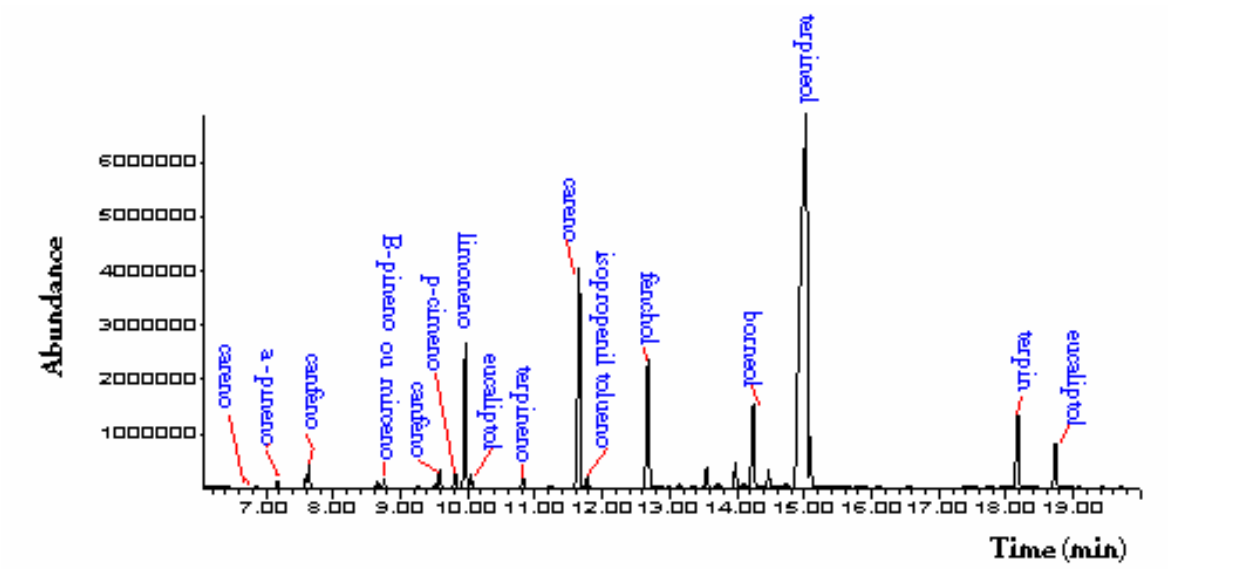


Figura 2 – Cromatograma da Figura 1, com a indicação dos picos .

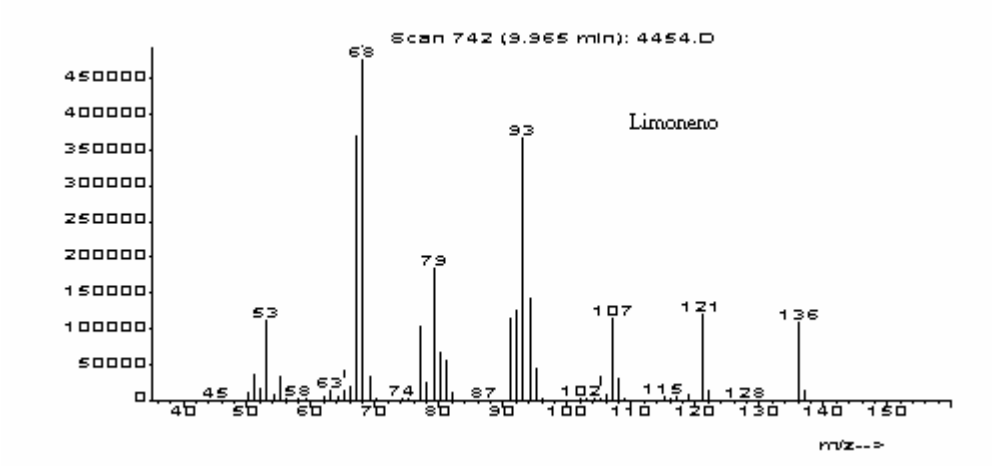


Figura 3 – Espectro de Massas do pico identificado como “LIMONENO”

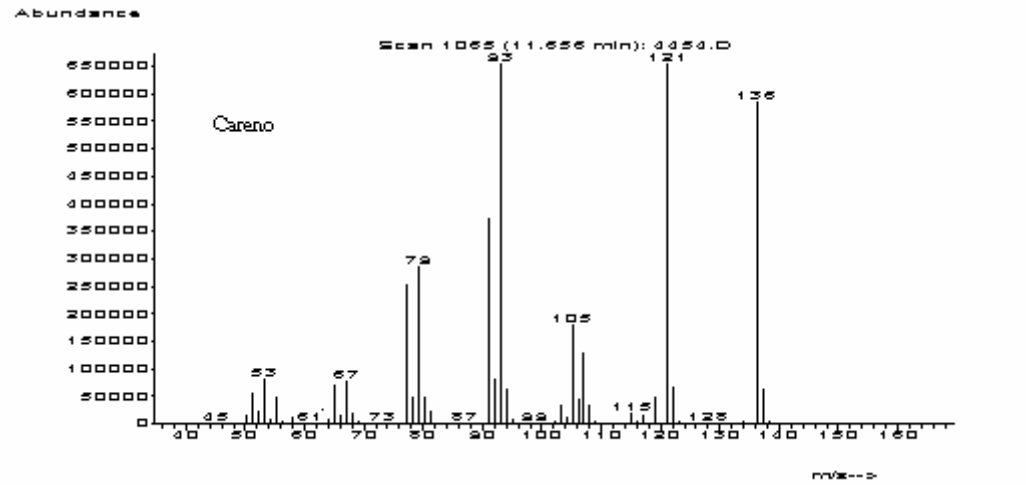


Figura 4 – Espectro de Massas do pico identificado como “CARENO”

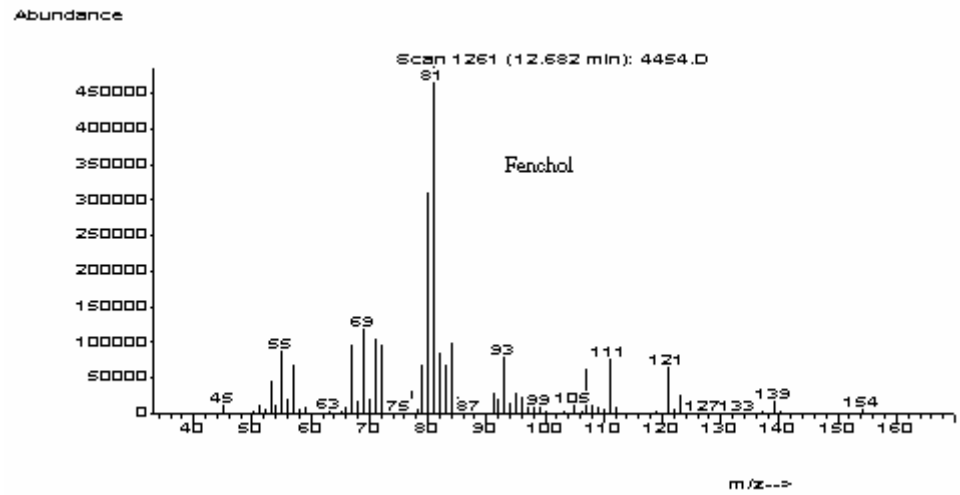


Figura 5 – Espectro de Massas do pico identificado como “FENCHOL”

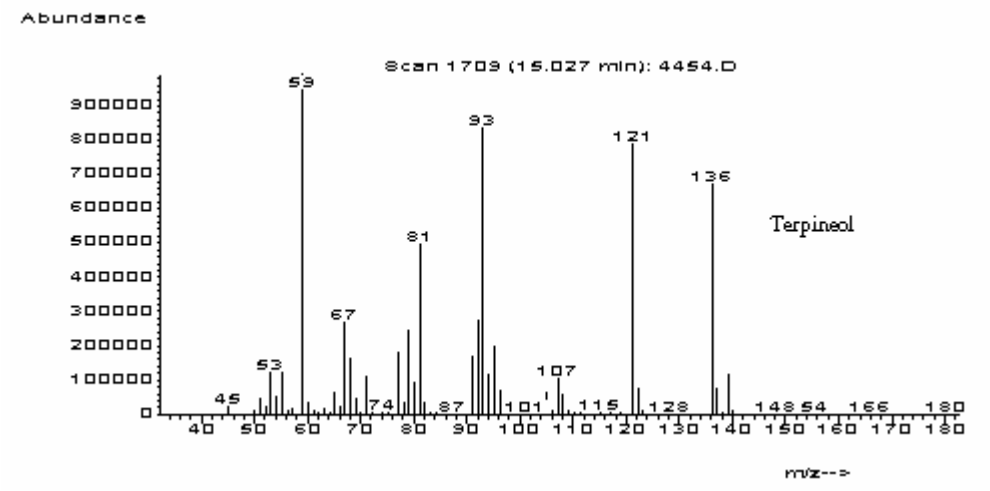
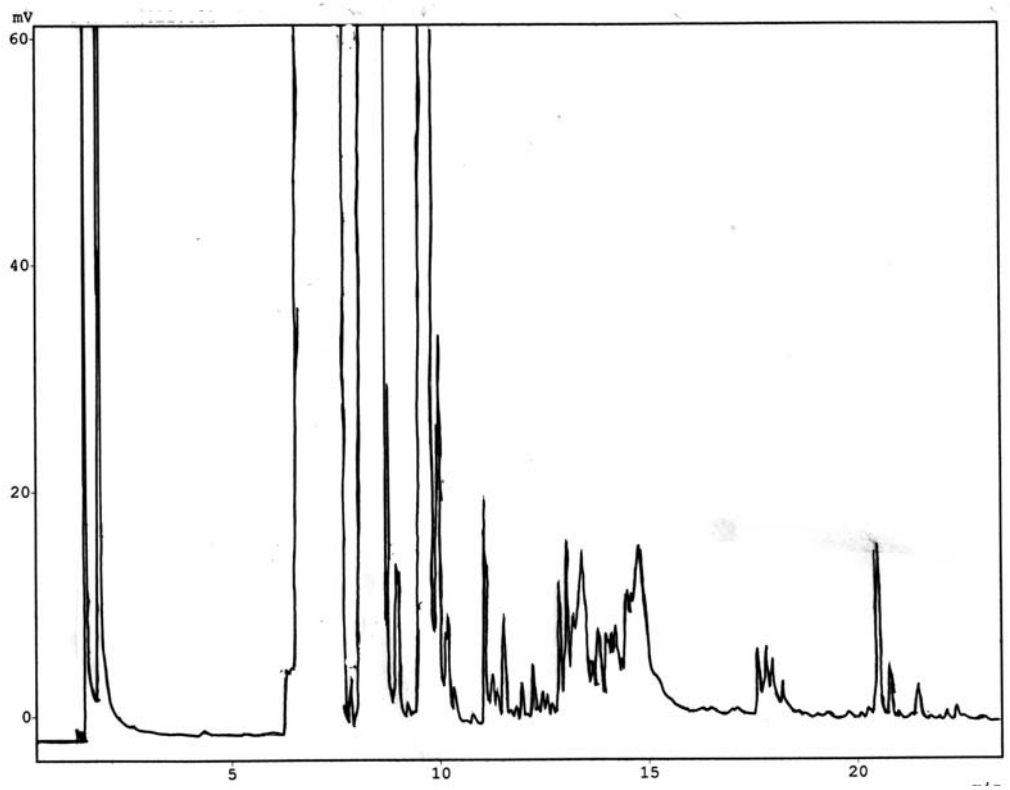


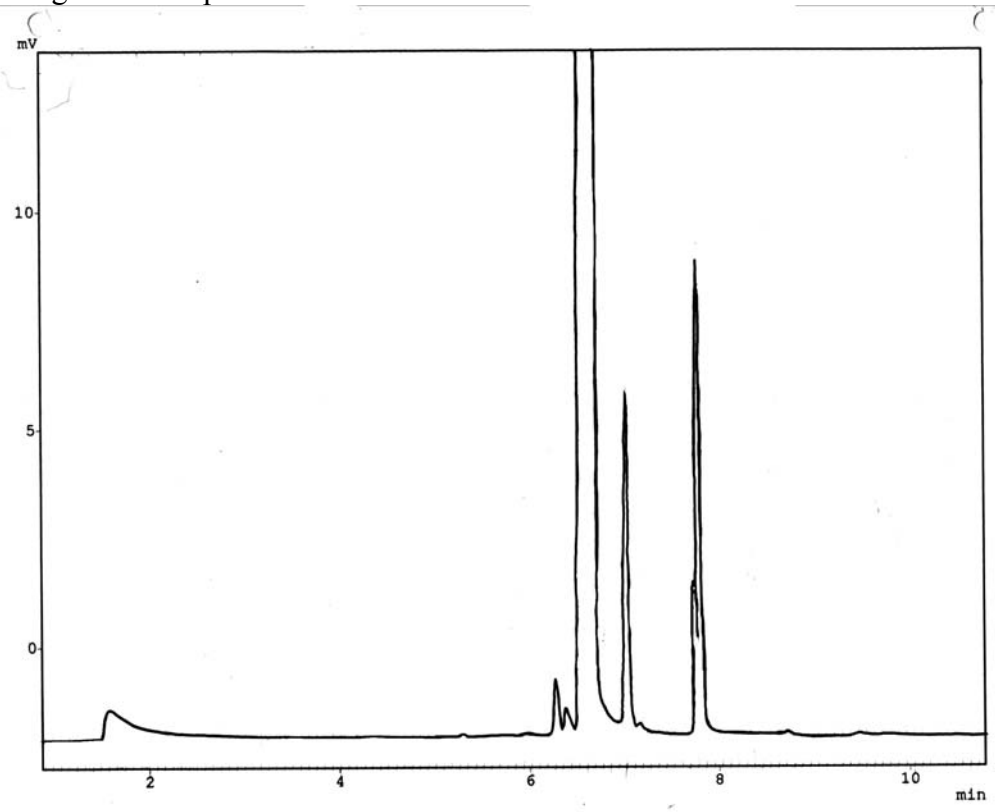
Figura 6 – Espectro de massas do pico identificado com “TERPINEOL”

ANEXO 2

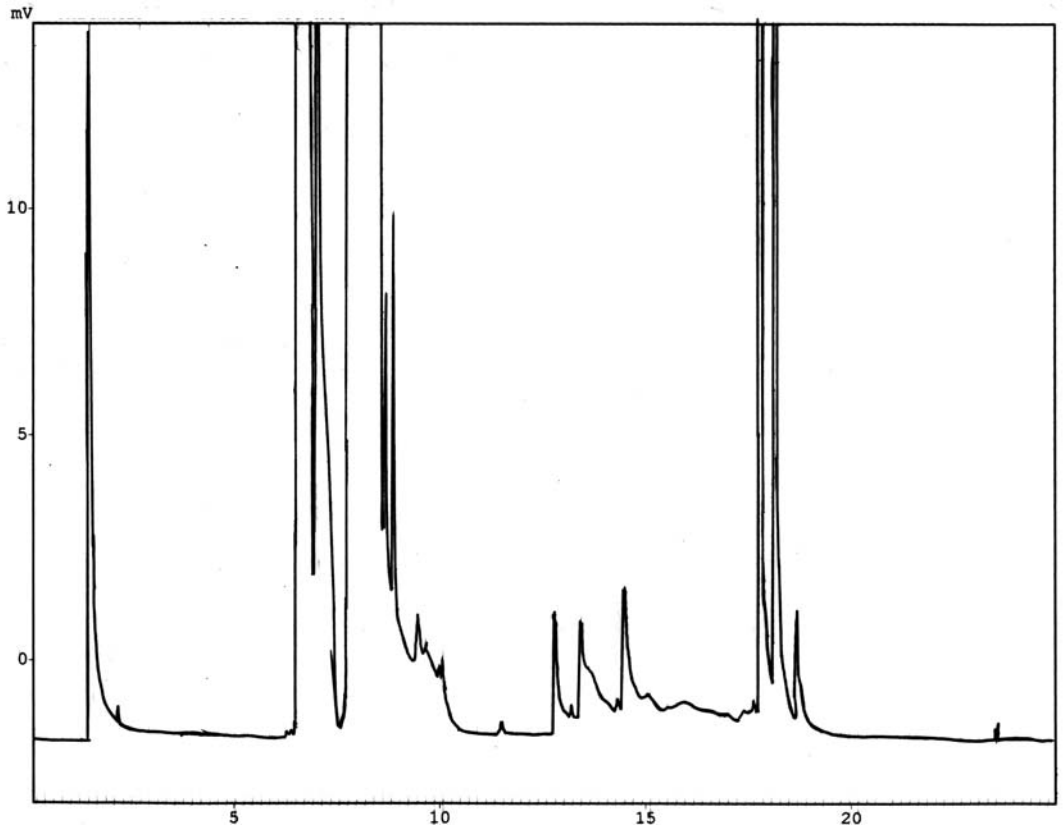
Cromatograma 1: Terebentina Sulfatada.



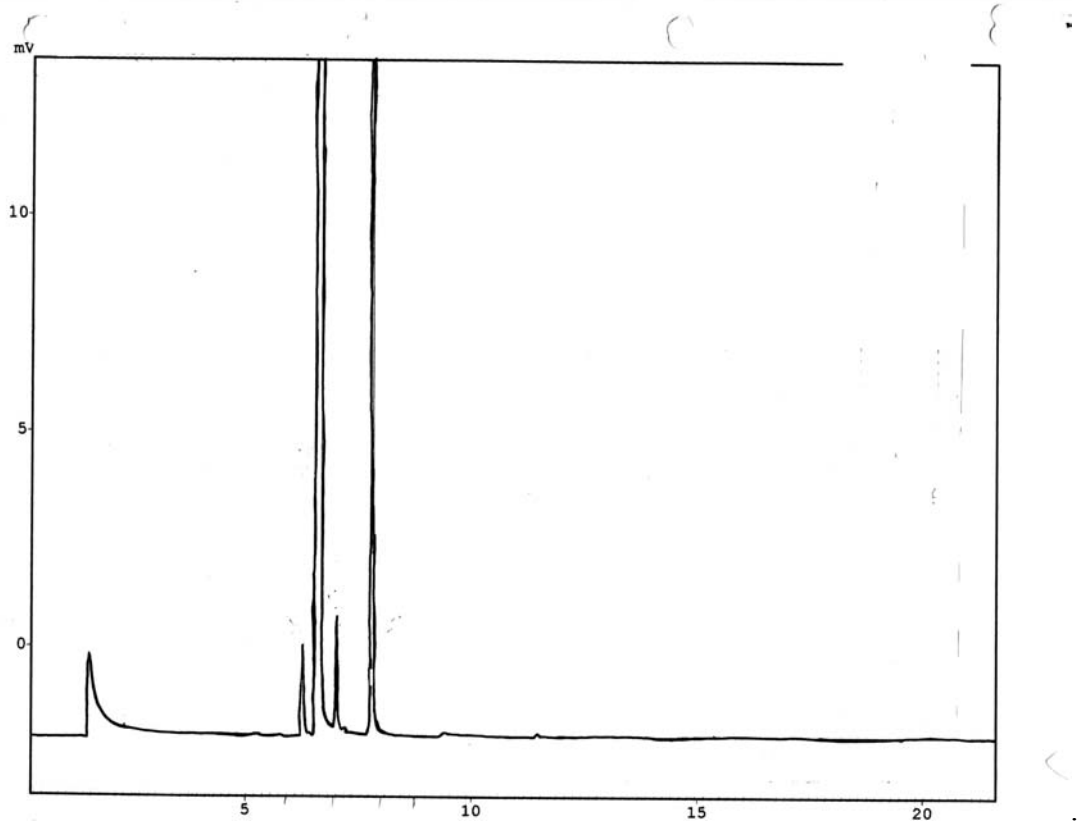
Cromatograma 2: α-pineno.



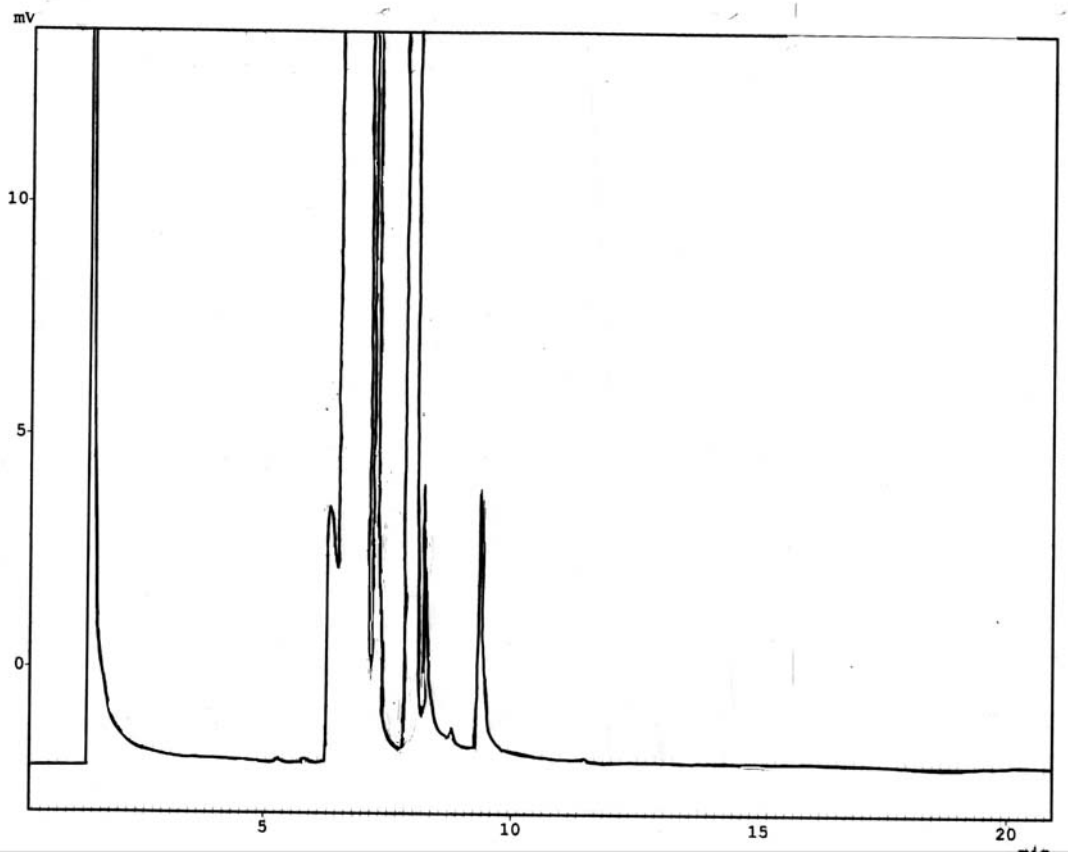
Cromatograma 3: β-pineno.



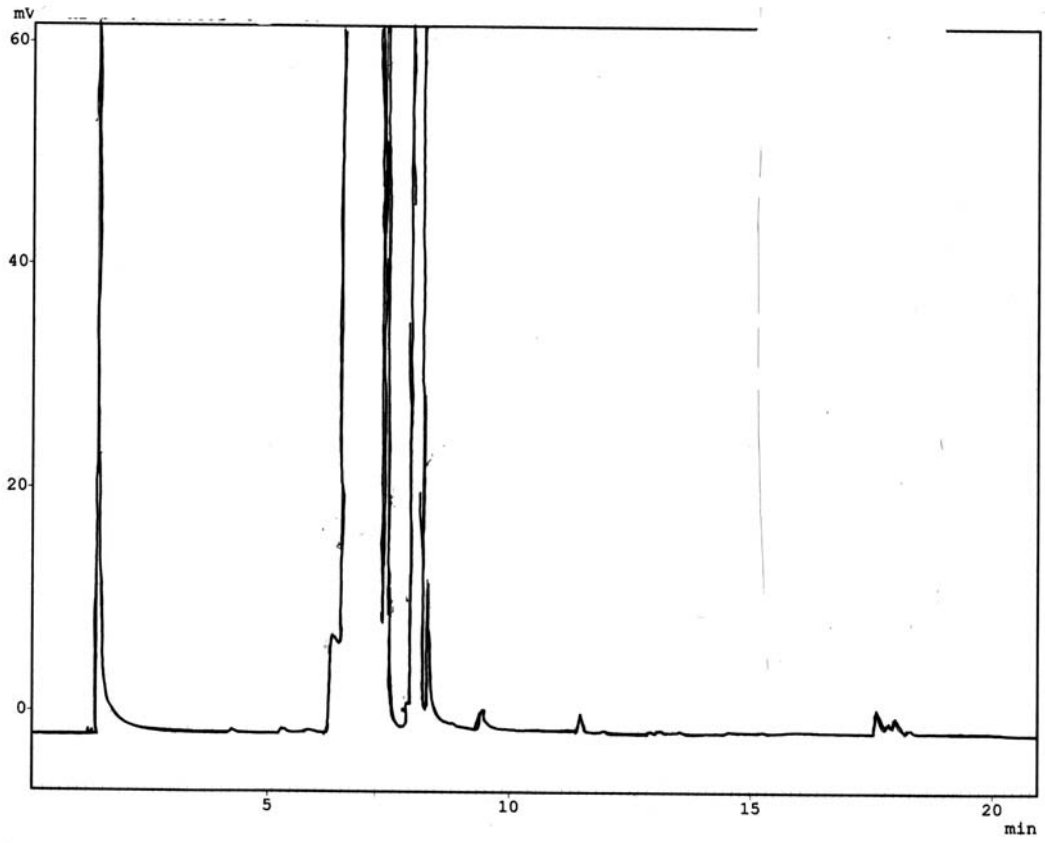
Cromatograma 4: Amostra de destilado D3-1.



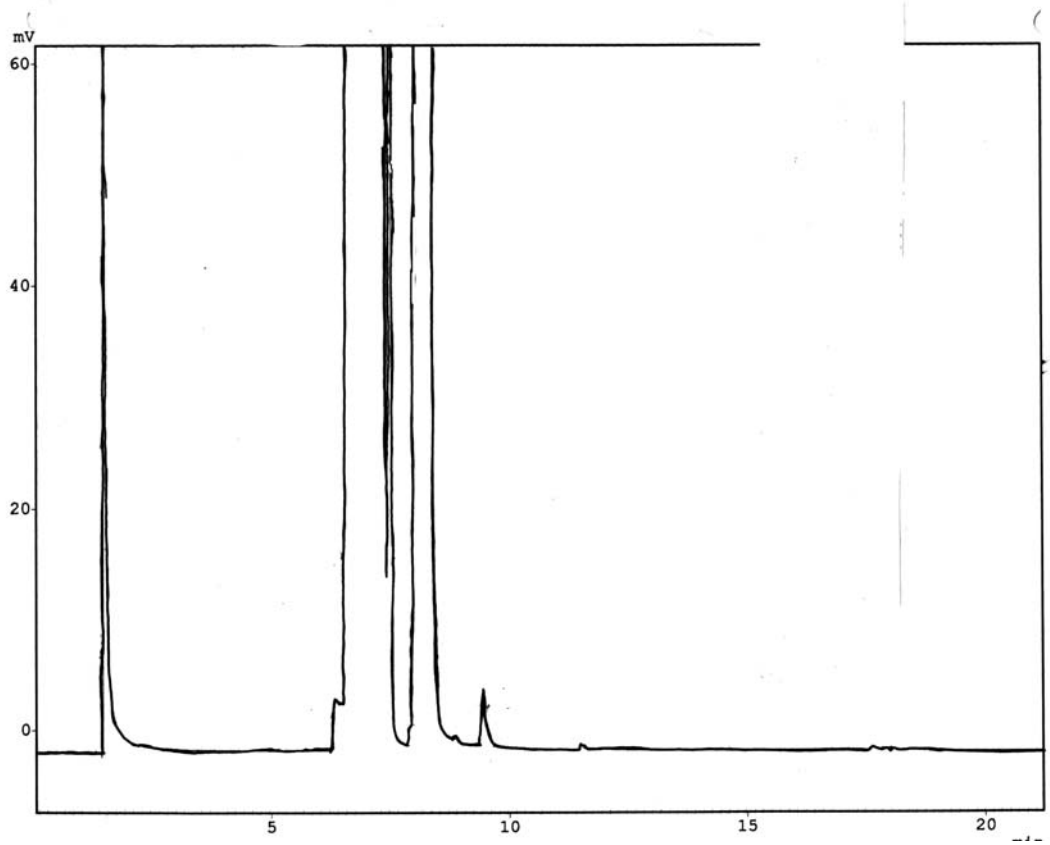
Cromatograma 5: Amostra de destilado D3-2.



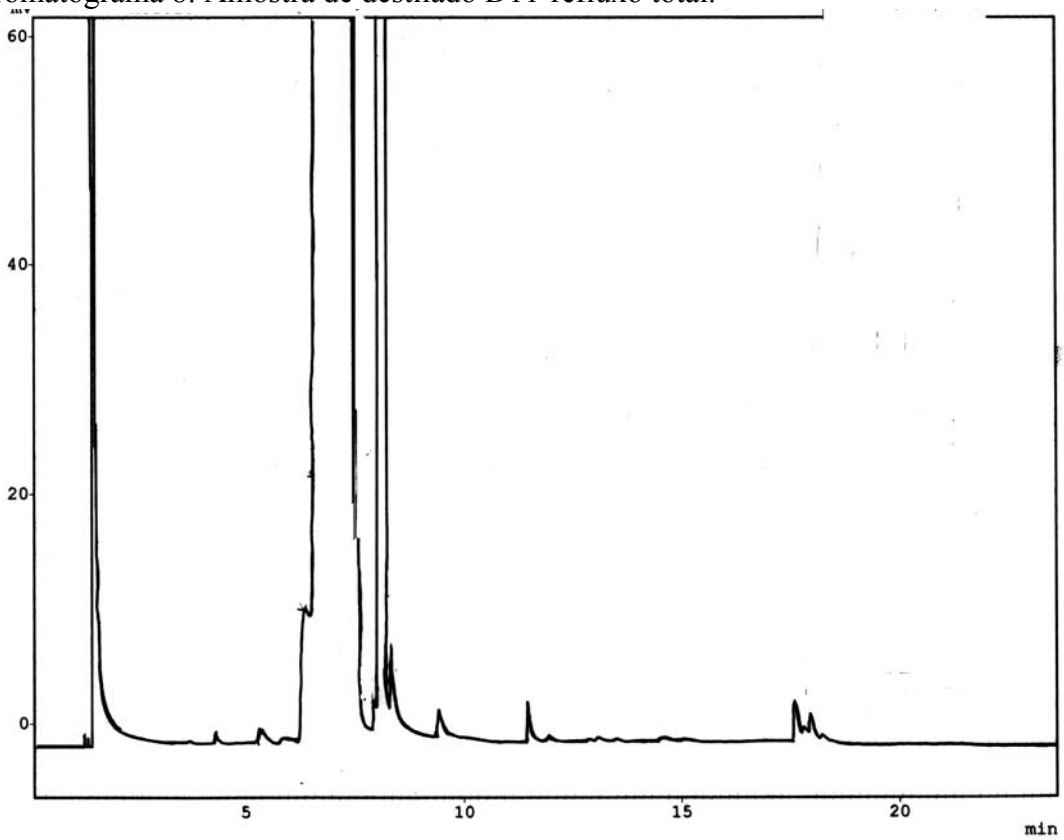
Cromatograma 6: Amostra de destilado D11-1.



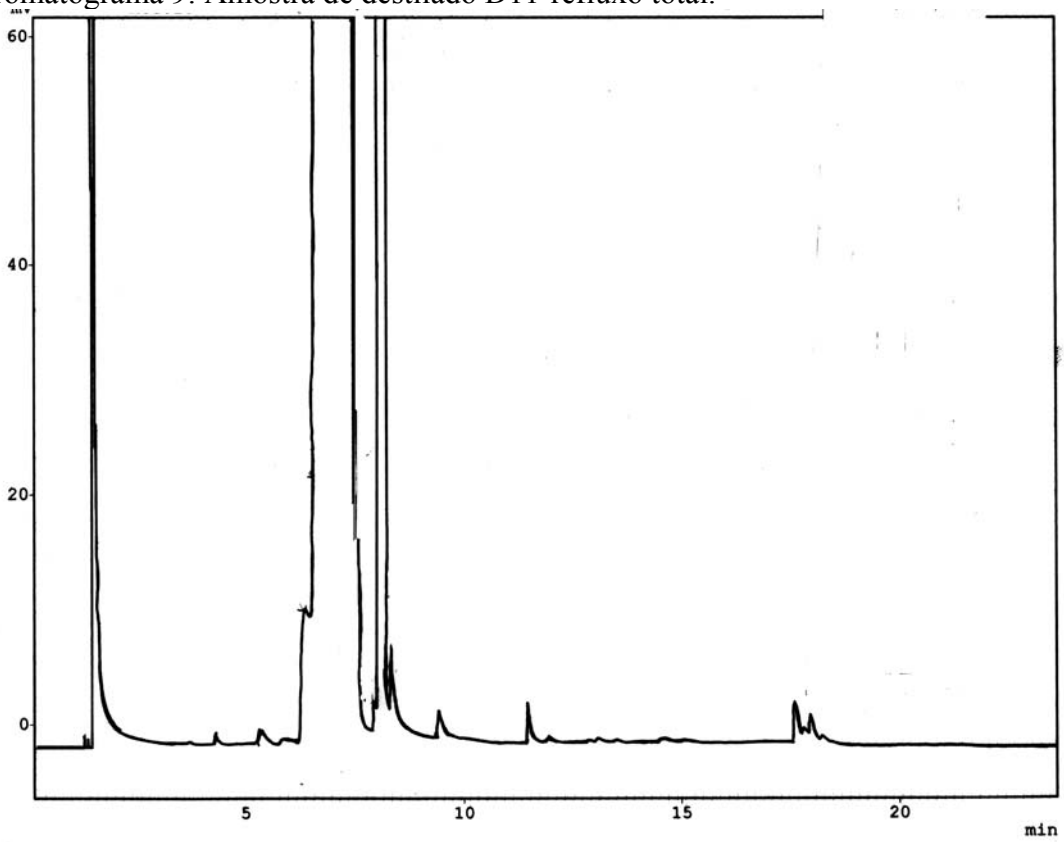
Cromatograma 7: Amostra de destilado D11-2.



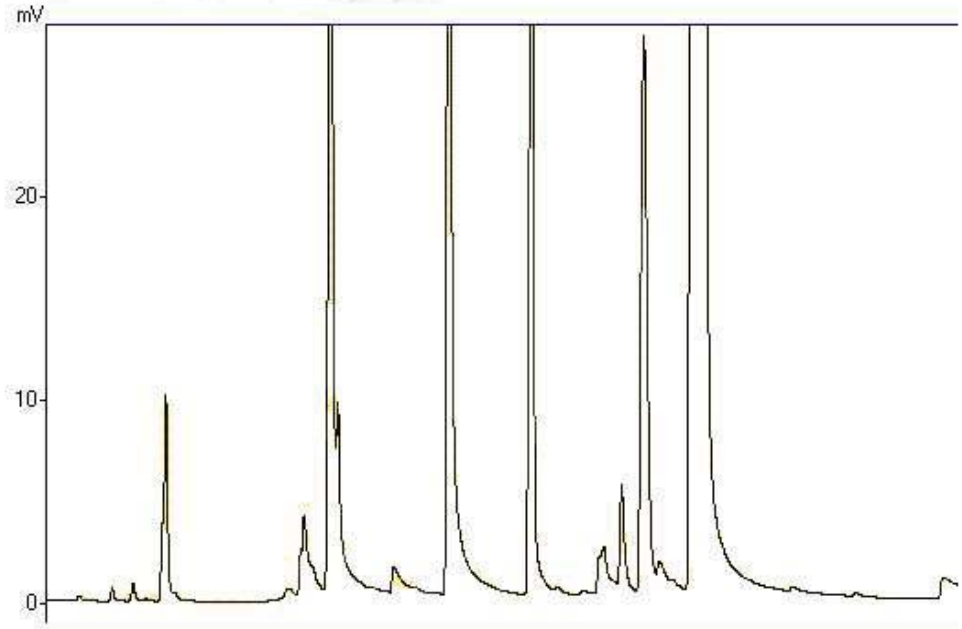
Cromatograma 8: Amostra de destilado D11-refluxo total.



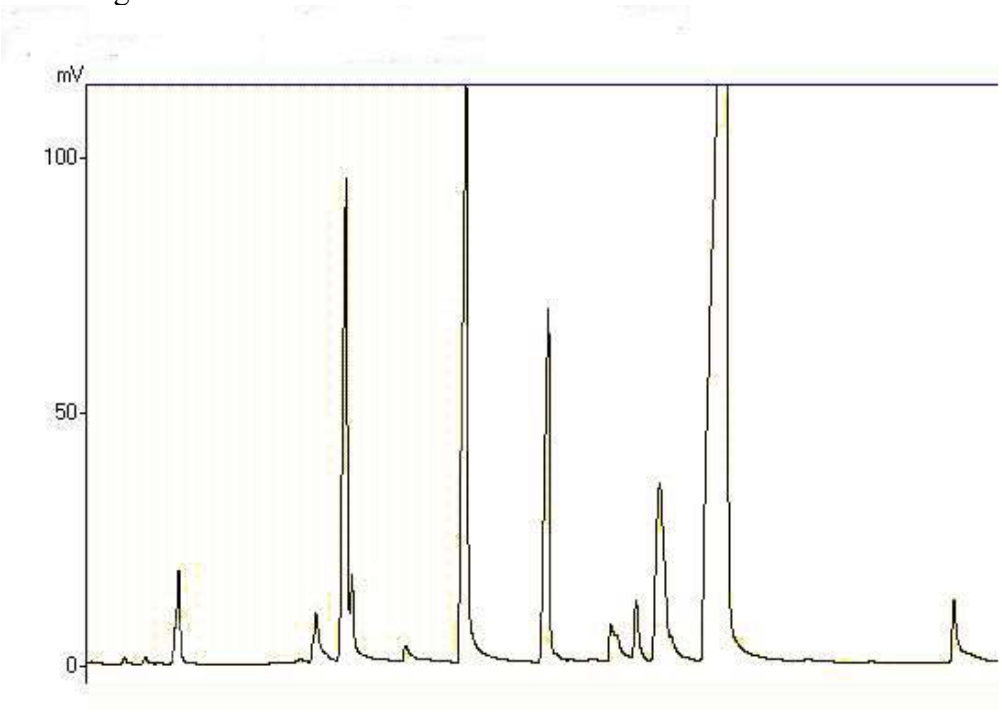
Cromatograma 9: Amostra de destilado D11-refluxo total.



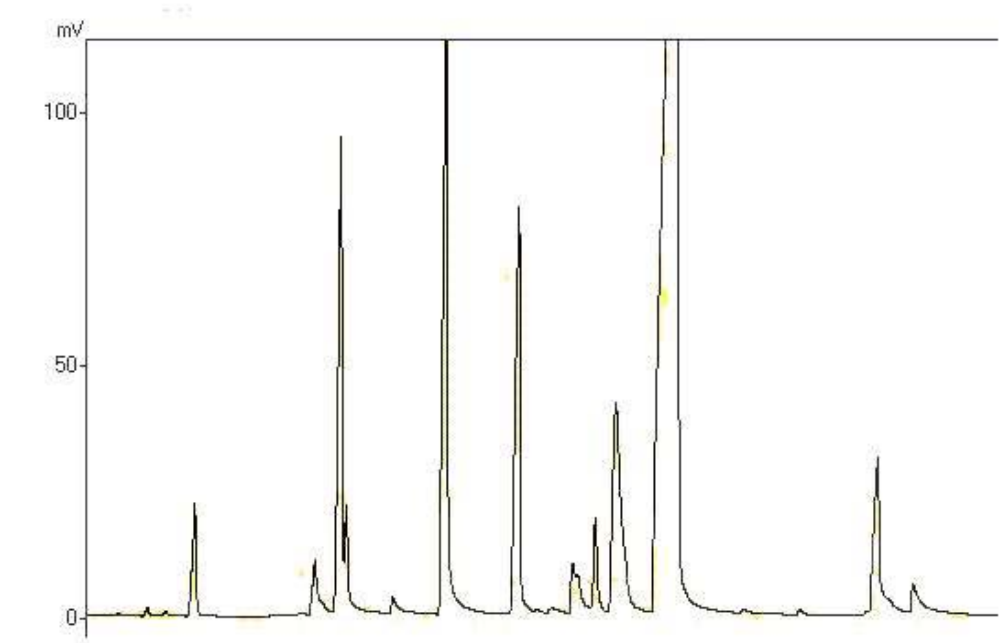
Cromatograma 10: Amostra da síntese 1 A.



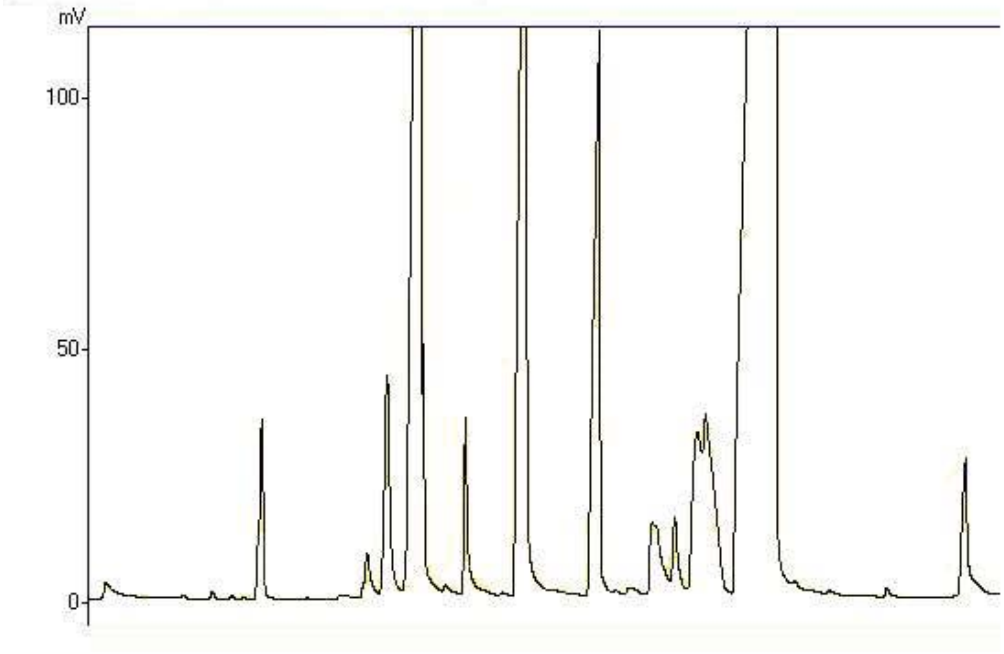
Cromatograma 11: Amostra da síntese 1 B.



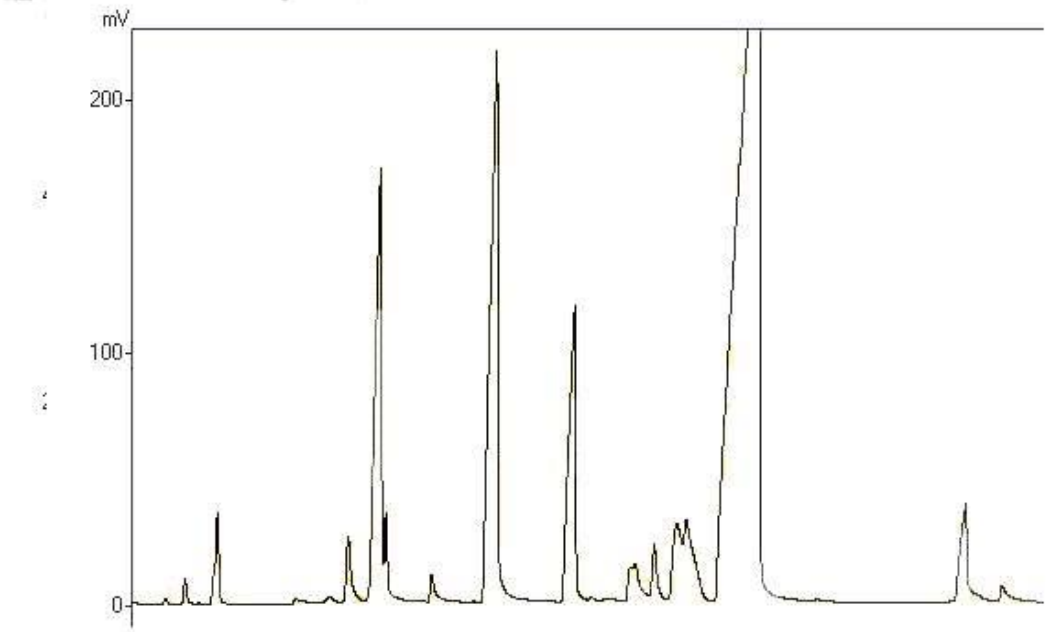
Cromatograma 12: Amostra da síntese 1 C.



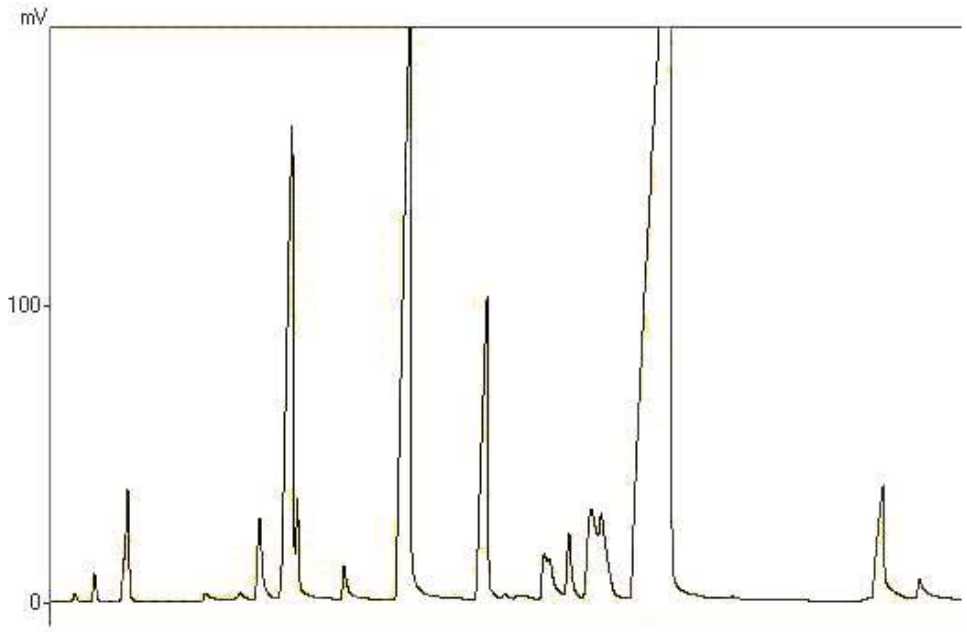
Cromatograma 13: Amostra da síntese 2 A.



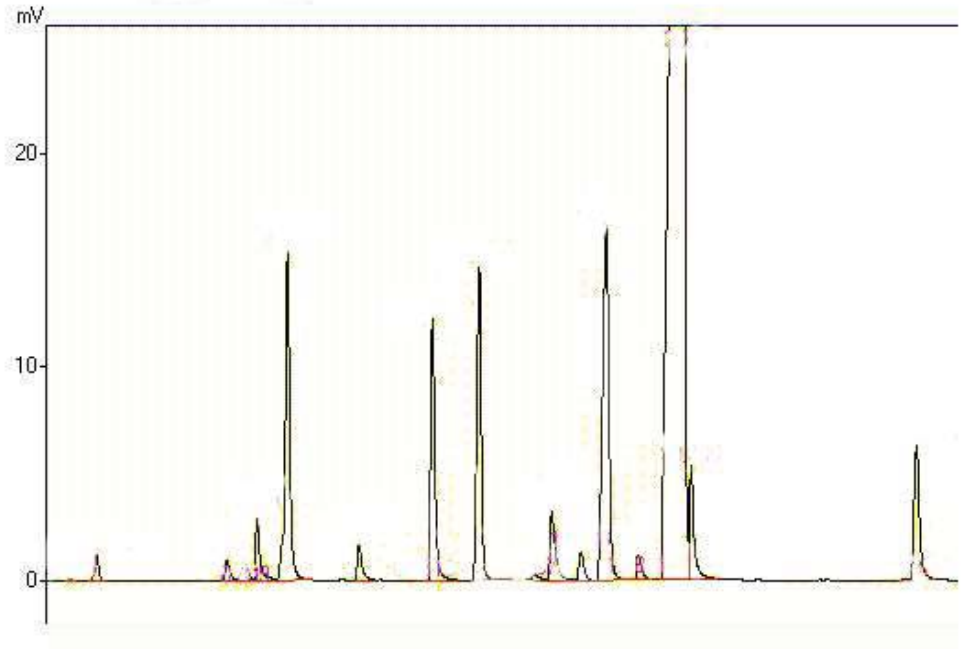
Cromatograma 13: Amostra da síntese 2 B.



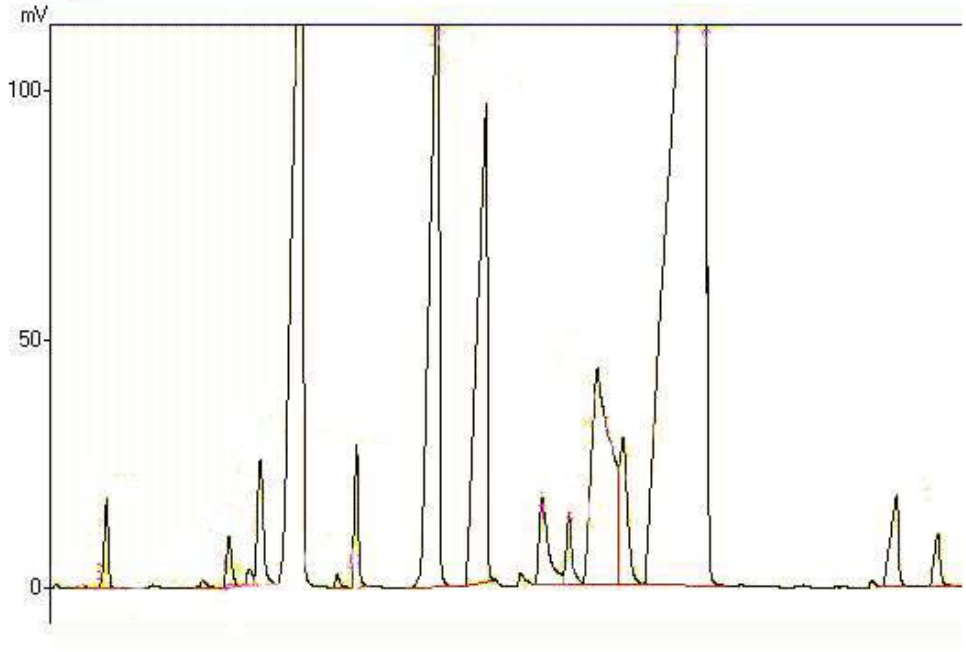
Cromatograma 14: Amostra da síntese 2 C.



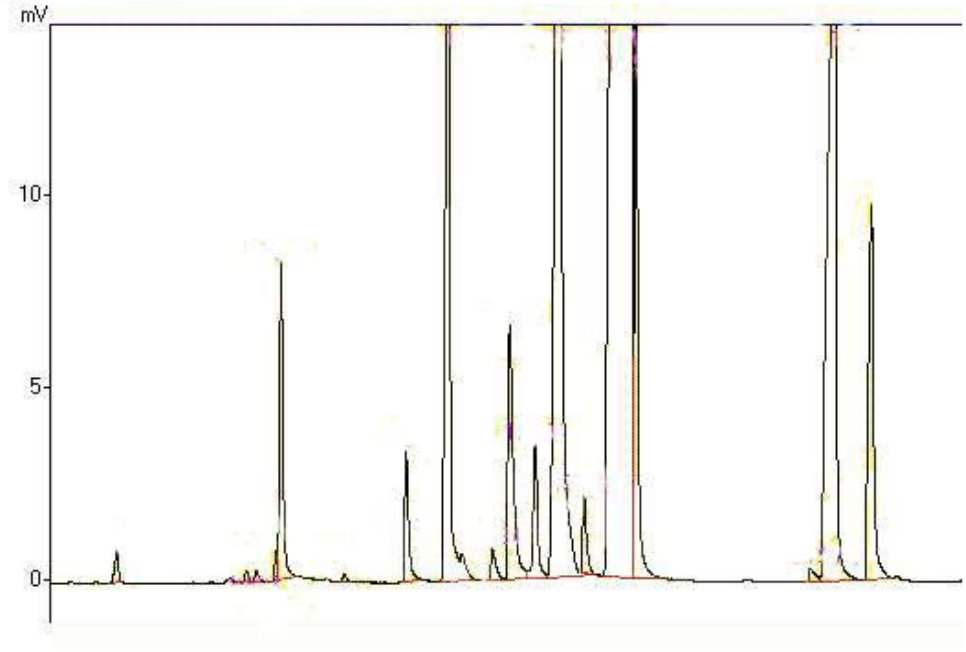
Cromatograma 15: Amostra da síntese 3 A.



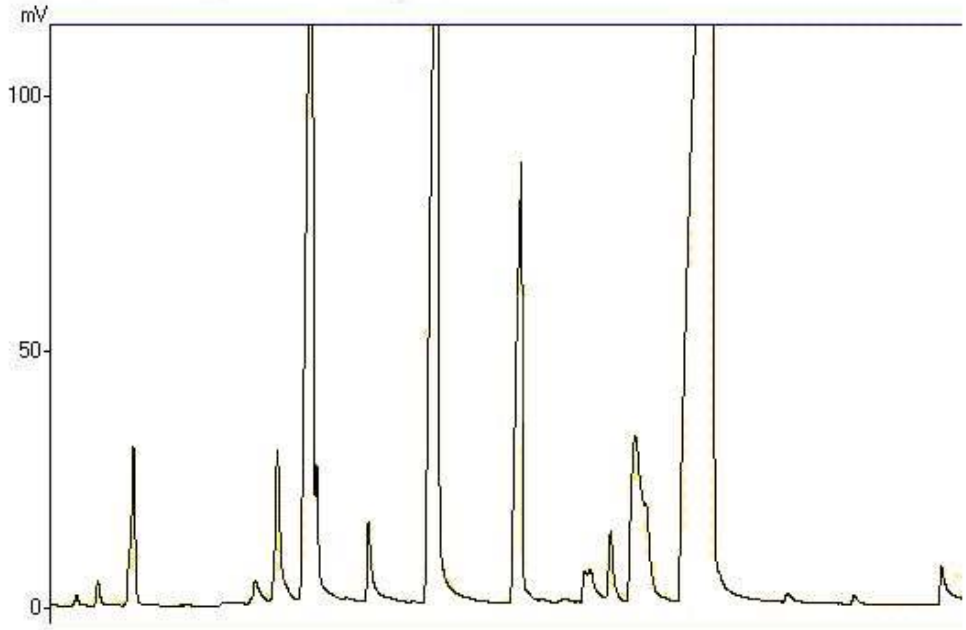
Cromatograma 16: Amostra da síntese 3 B.



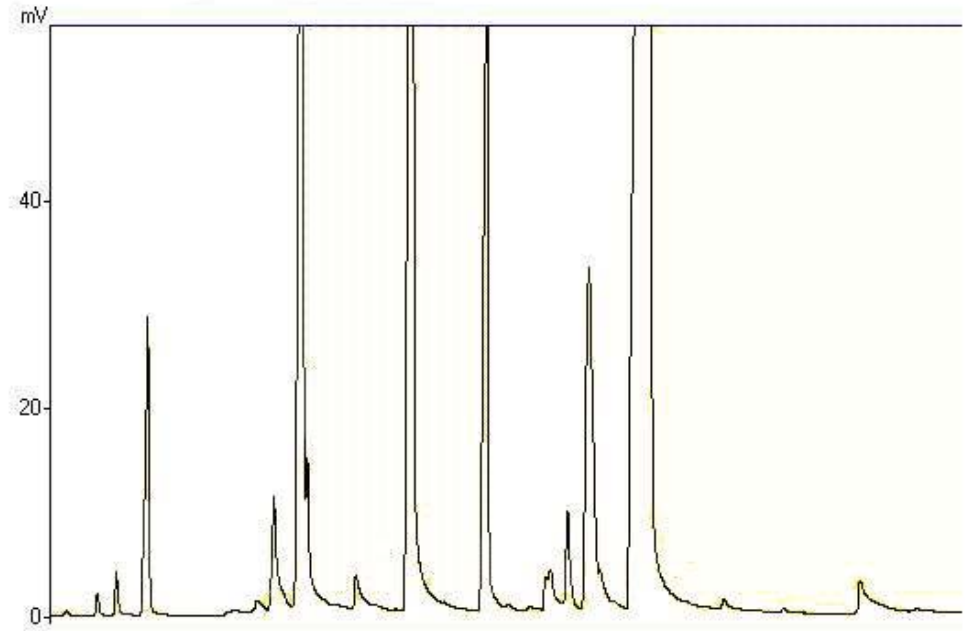
Cromatograma 17: Amostra da síntese 3 C.



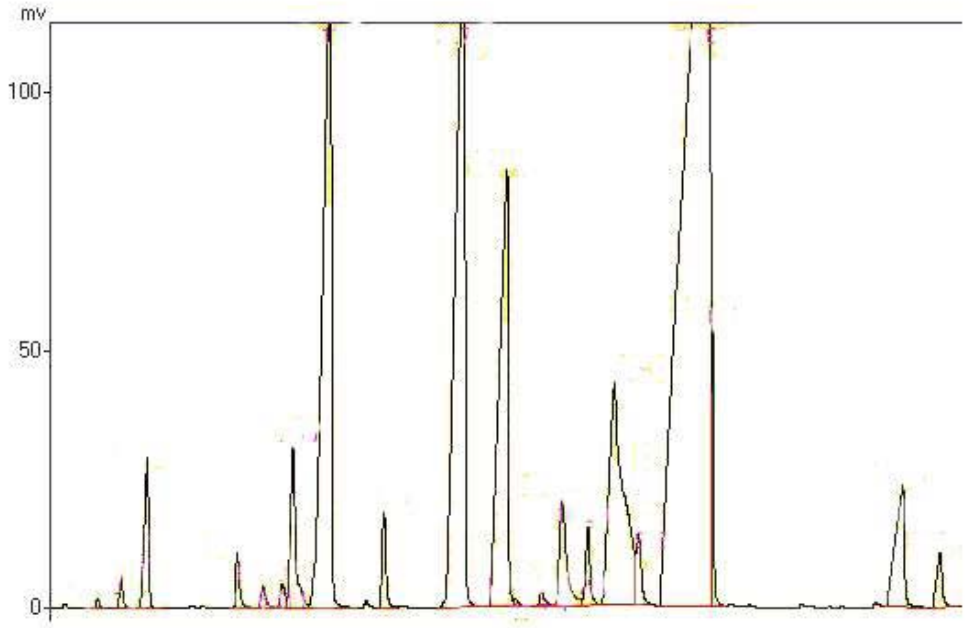
Cromatograma 18: Amostra da síntese 4.



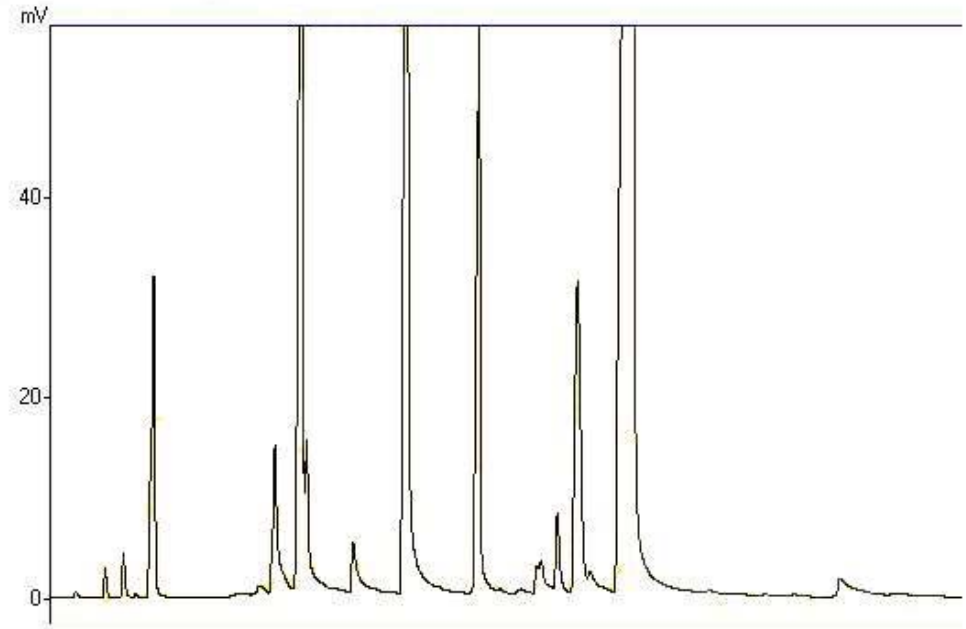
Cromatograma 19: Amostra da síntese 5.



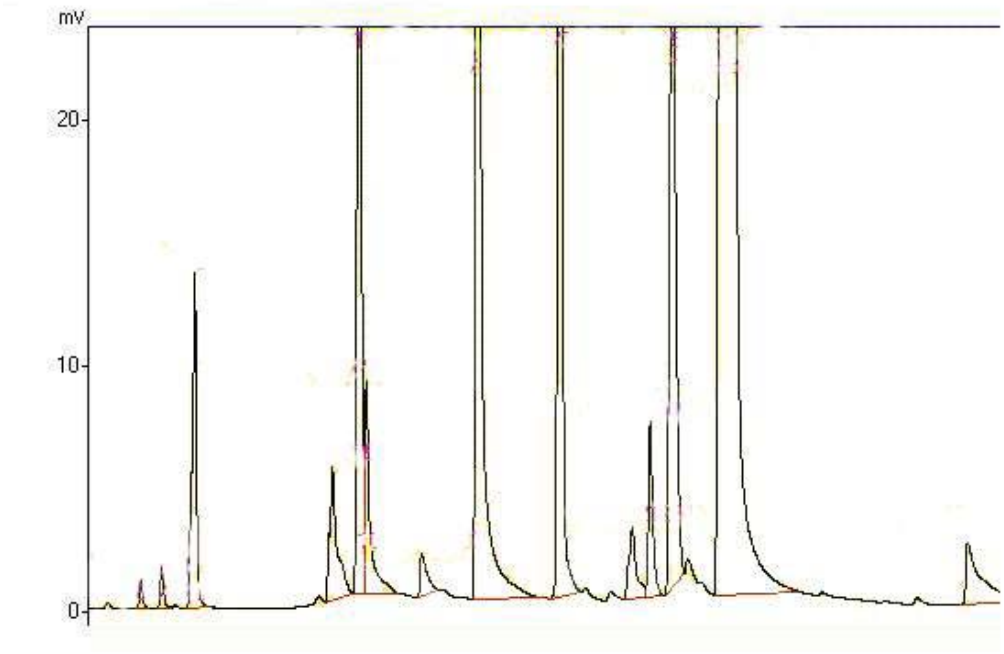
Cromatograma 20: Amostra da síntese 6.



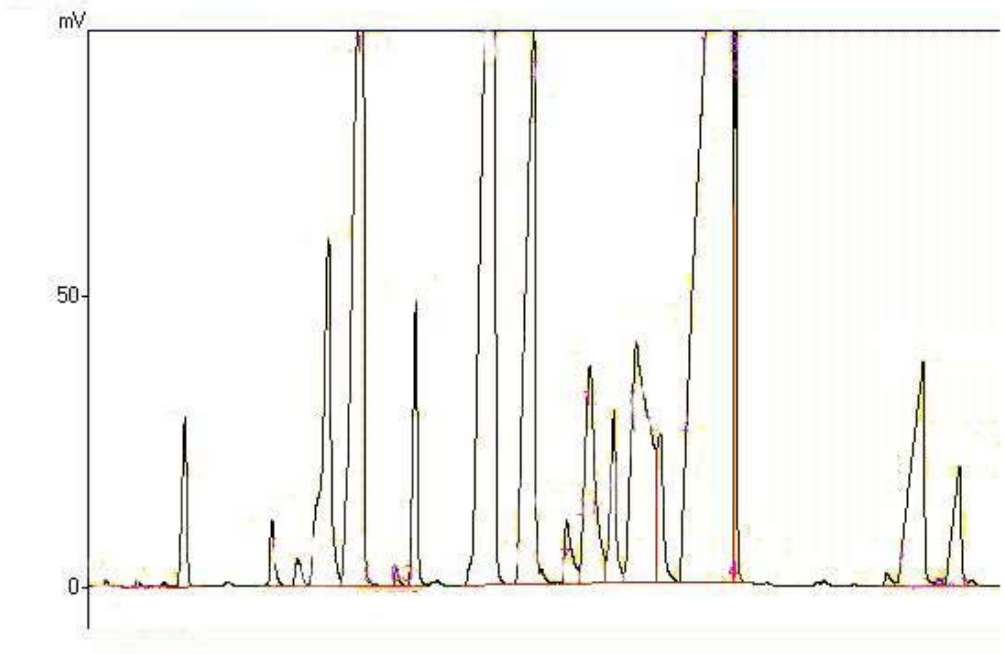
Cromatograma 21: Amostra da síntese 7.



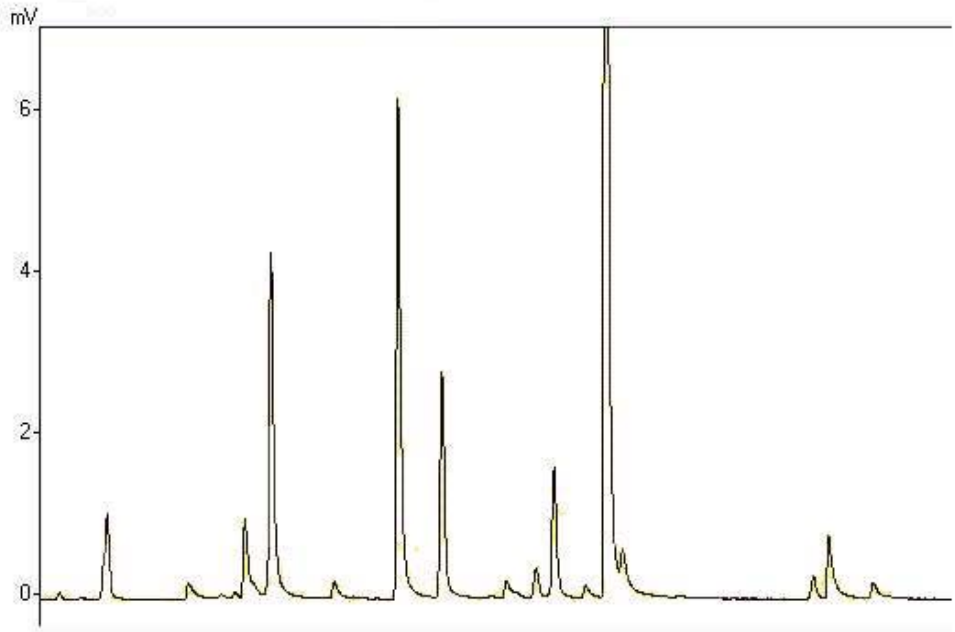
Cromatograma 22: Amostra da síntese 8.



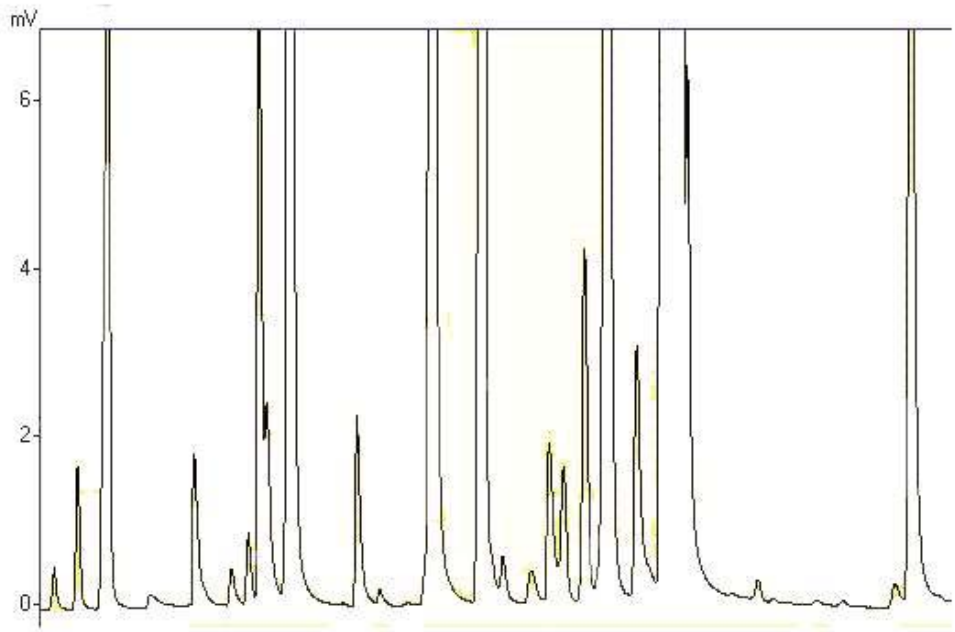
Cromatograma 23: Amostra da síntese 9.



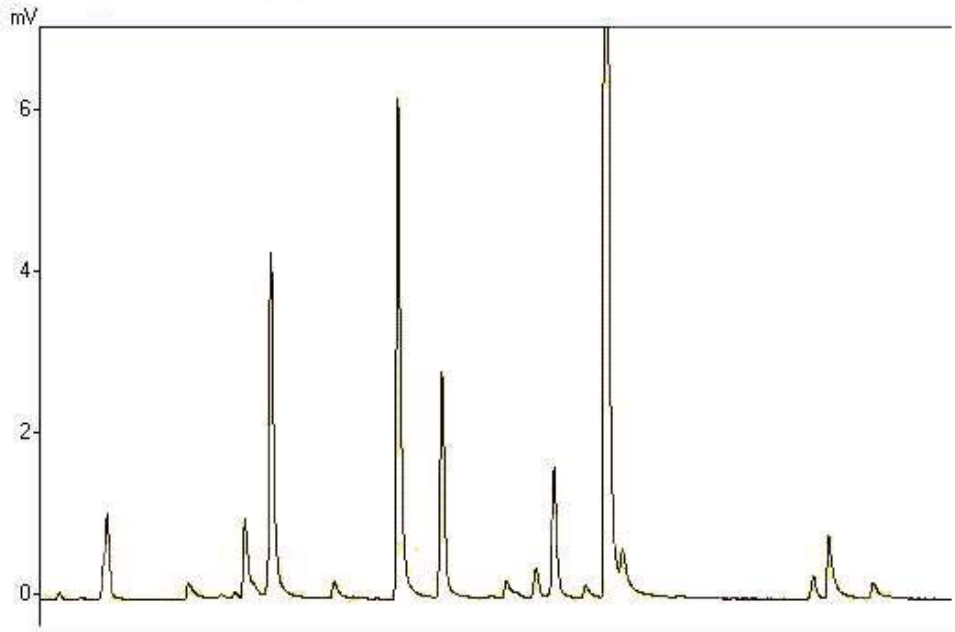
Cromatograma 24: Amostra da síntese 10.



Cromatograma 25: Amostra da síntese 11.



Cromatograma 26: Amostra da síntese 12.



ANEXO 3

Programa para o cálculo do equilíbrio entre fases do sistema binário utilizando a equação de Wilson.

```
clear          % limpa a tela
clc
P=21;          %pressao KPa
T=420;         %Temperatura K
A1=14.1977;    %Constantes de Antoine
A2=13.79453;   %|| ||
B1=3653.46;    %|| ||
B2=3436.118;   %|| ||
C1=47.1609;    %|| ||
C2=64.69;      %|| ||
L12=-56.56;    %Constantes para a equaçao de Margules
L21=154.2;     %|| ||
erro=0.00001;  %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
x1=0.001;      %fraçao molar do componente 1 no liquido
i=1;
tc1=620;    %temperatura critica do a-pineno
tc2=635;    %temperatura critica do b-pineno
pc1=25;     %pressao critica do a-pineno
pc2=25;     %pressao critica do a-pineno
w1=0.4;     % fator acentrico do a-pineno
w2=0.4;     %fator acentrico do b-pineno
R = 83.144;  % constante termodinamica
erro1=0.001;
while x1<1    %equilibrio para cada composiçao
  SK=1.1;       %inicializa a soma das constantes de equilibrio
  x2=1-x1;      %fraçao molar do componente 2
  while abs(SK-1)>erro1        %temperatura do equilibrio
  pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));    %pressao de vapor do componente 1
  pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));    %pressao de vapor do componente 2
  Z0 = 0;
  tr1 = T / tc1;
  tr2 = T / tc2;
  pr1 = P /(100* pc1);
  pr2 = P / (100*pc2);
  fw1 = 0.37464 + (1.54226 * w1) - (0.26992 * (w1 ^ 2));
  b1 = (0.0778 * R * tc1) / pc1;
  a1 = (((0.45724) * (R^ 2) * (tc1 ^ 2)) / pc1) * (1 + (fw1 * (1 - (tr1 ^ 0.5)))) ^ 2;
  fw2 = 0.37464 + (1.54226 * w2) - (0.26992 * (w2 ^ 2));
  b2 = (0.0778 * R * tc2) / pc2;
  a2 = (((0.45724) * (R^ 2) * (tc2 ^ 2)) / pc2) * (1 + (fw2 * (1 - (tr2 ^ 0.5)))) ^ 2;
  AA1 = (a1 * P/100) / ((R ^ 2) * (T ^ 2));
  BB1 = (b1 * P/100) / (R * T);
  CC1 = -1 + BB1;
  DD1 = AA1 - 3 * BB1 ^ 2 - 2 * BB1;
  EE1 = -(AA1 * BB1 - BB1 ^ 2 - BB1 ^ 3);
```

```
  AA2 = (a2 * P/100) / ((R ^ 2) * (T ^ 2));
  BB2 = (b2 * P/100) / (R * T);
  CC2 = -1 + BB2;
  DD2 = AA2 - 3 * BB2 ^ 2 - 2 * BB2;
  EE2 = -(AA2 * BB2 - BB2 ^ 2 - BB2 ^ 3);
  Z1 = Z0;
  Z2=1;
   while abs(Z2 - Z1) > erro
       Z2 = Z1;
       f1 = Z1 ^ 3 + CC1 *Z1 ^ 2 + DD1 * Z1 + EE1;
       df=3 * Z1 ^ 2 + 2 * CC1 * Z1 + DD1;
       Z1 = Z1 - f1 / df;
    end
    v1 = R * T * Z1 *100/P;
  Z1 = Z0;
  Z2=1;
   while abs(Z2 - Z1) > erro
       Z2 = Z1;
       f1 = Z1 ^ 3 + CC2 *Z1 ^ 2 + DD2 * Z1 + EE2;
       df=3 * Z1 ^ 2 + 2 * CC2 * Z1 + DD2;
       Z1 = Z1 - f1 / df;
    end
    v2 = R * T * Z1 *100/P;
  A12=(v2/v1)*exp(-L12/(R*T));
  A21=(v1/v2)*exp(-L21/(R*T));
  gama1=exp(-log(x1+x2*A12)+x2*(A12/(x1+x2*A12)-A21/(x2+x1*A21)));
%coeficiente de atividade do componente 1
  gama2=exp(-log(x2+x1*A21)-x1*(A12/(x1+x2*A12)-A21/(x2+x1*A21)));
%coeficiente de atividade do componente 2
  K1=gama1*pvap1/P;     %constante de equilibrio do componente 1
  K2=gama2*pvap2/P;     %constante de equilibrio do componente 2
  SK=K1*x1+K2*x2;       %soma das constantes de equilibrio
  T=T-0.01;             %incremento na temperatura
  y1=K1*x1;             %fraçao molar do componente 1 no vapor
  y2=K2*x2;             %fraçao molar do componente 1 no vapor
  alfa=K1/K2;           %volatilidade relativa entre os componentes
  end
  L(i,1)=T;
  M(i,1)=x1;
  N(i,1)=y1;
  O(i,1)=alfa ;   %imprime lista com valores
  x1=x1+0.01;    %incremento na fraçao molar do componente 1
  i=i+1 ;
end
L
M
N
O
```

Programa para o cálculo do equilíbrio entre fases do sistema binário utilizando a equação de Margules.

```
clear          % limpa a tela
clc
P=21;          %pressao KPa
T=420;          %Temperatura K
A1=14.1977;      %Constantes de Antoine
A2=13.79453;     %|| ||
B1=3653.46;      %|| ||
B2=3436.118;     %|| ||
C1=47.1609;      %|| ||
C2=64.69;        %|| ||
A12=0.1193;      %Constantes para a equaçao de Margules
A21=-0.0972;     %|| ||
erro=0.001;      %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
x1=0.001;        %fraçao molar do componente 1 no liquido
i=1;
while x1<1    %equilibrio para cada composiçao
  SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
  x2=1-x1;       %fraçao molar do componente 2
  while abs(SK-1)>erro         %temperatura do equilibrio
  pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));     %pressao de vapor do componente 1
  pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));     %pressao de vapor do componente 2
  gama1=exp((A12+2*(A21-A12)*x1)*(x2^2));   %coeficiente de atividade do componente
1
  gama2=exp((A21+2*(A12-A21)*x2)*(x1^2));   %coeficiente de atividade do componente
2
  K1=gama1*pvap1/P;     %constante de equilibrio do componente 1
  K2=gama2*pvap2/P;     %constante de equilibrio do componente 2
  SK=K1*x1+K2*x2;       %soma das constantes de equilibrio
  T=T-0.01;             %incremento na temperatura
  y1=K1*x1;             %fraçao molar do componente 1 no vapor
  y2=K2*x2;             %fraçao molar do componente 1 no vapor
  alfa=K1/K2;           %volatilidade relativa entre os componentes
  end
  L(i,1)=T;
  M(i,1)=x1;
  N(i,1)=y1;
  O(i,1)=alfa ;   %imprime lista com valores
  x1=x1+0.005;    %incremento na fraçao molar do componente 1
  i=i+1 ;
end
L
M
N
O
```

Programa para o cálculo do equilíbrio entre fases do sistema binário utilizando a equação de Uniquac.

```
clear          % limpa a tela
clc
P=8;         %pressao KPa
T=420;          %Temperatura K
A1=14.1977;      %Constantes de Antoine
A2=13.79453;     %|| ||
B1=3653.46;      %|| ||
B2=3436.118;     %|| ||
C1=47.1609;      %|| ||
C2=64.69;       %|| ||
A12=77.72;      %Constantes para a equaçao Uniquac
A21=-59.16;     %|| ||
erro=0.001;      %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
x1=0.001;        %fraçao molar do componente 1 no liquido
i=1;
tal11=1;        %Constante da equaçao Uniquac
tal22=1;        %|| ||
q1=4.76;        %|| ||
q2=4.76;        %|| ||
r1=6.05;        %|| ||
r2=6.06;        %|| ||
R = 83.144;
while x1<1    %equilibrio para cada composiçao
  SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
  x2=1-x1;       %fraçao molar do componente 2
  while abs(SK-1)>erro         %temperatura do equilibrio
  pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));     %pressao de vapor do componente 1
  pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));     %pressao de vapor do componente 2
  teta1=x1*q1/(x1*q1+x2*q2);
  teta2=x2*q2/(x1*q1+x2*q2);
  tal12=exp(-A12/(R*T));
  tal21=exp(-A21/(R*T));
  s1=teta1*tal11+teta2*tal21;
  s2=teta1*tal12+teta2*tal22;
  J1=r1/(r1*x1+r2*x2);
  J2=r2/(r1*x1+r2*x2);
  L1=q1/(q1*x1+q2*x2);
  L2=q2/(q1*x1+q2*x2);
  lngama1c=1-J1+log(J1)-5*q1*(1-J1/L1+log(J1/L1));
  lngama1r=q1*(1-log(s1)-(teta1*tal11/s1+teta2*tal12/s2));
  lngama2c=1-J2+log(J2)-5*q2*(1-J2/L2+log(J2/L2));
  lngama2r=q2*(1-log(s2)-(teta1*tal21/s1+teta2*tal22/s2));
  gama1=exp(lngama1c+lngama1r);
  gama2=exp(lngama2c+lngama2r);
  K1=gama1*pvap1/P;     %constante de equilibrio do componente 1
  K2=gama2*pvap2/P;     %constante de equilibrio do componente 2
  SK=K1*x1+K2*x2;       %soma das constantes de equilibrio
```

```
  T=T-0.01;            %incremento na temperatura
  y1=K1*x1;            %fraçao molar do componente 1 no vapor
  y2=K2*x2;            %fraçao molar do componente 1 no vapor
  alfa=K1/K2;          %volatilidade relativa entre os componentes
  end
  L(i,1)=T;
  M(i,1)=x1;
  N(i,1)=y1;
  O(i,1)=alfa ;   %imprime lista com valores
  x1=x1+0.005;    %incremento na fraçao molar do componente 1
  i=i+1 ;
end
L
M
N
O
```

Programa para o cálculo do equilíbrio entre fases do sistema binário utilizando a equação de NRTL.

```
clear          % limpa a tela
clc
P=8;           %pressao KPa
T=420;         %Temperatura K
A1=14.1977;      %Constantes de Antoine
A2=13.79453;     %|| ||
B1=3653.46;      %|| ||
B2=3436.118;     %|| ||
C1=47.1609;      %|| ||
C2=64.69;        %|| ||
A12=10.06;       %Constantes para a equaçao NRTL
A21=82.06;       %|| ||
alfa12=0.4;
erro=0.001;      %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
x1=0.001;        %fraçao molar do componente 1 no liquido
i=1;
R = 83.144;
while x1<1    %equilibrio para cada composiçao
  SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
  x2=1-x1;       %fraçao molar do componente 2
  while abs(SK-1)>erro        %temperatura do equilibrio
  pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));     %pressao de vapor do componente 1
  pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));     %pressao de vapor do componente 2
  tal12=A12/(R*T);
  tal21=A21/(R*T);
  G12=exp(-alfa12*tal12);
  G21=exp(-alfa12*tal21);
  gama1=exp((x2^2)*(tal21*(G21/(x1+x2*G21)))^2+(G12*tal12)/(x2+x1*G12)^2);
%coeficiente de atividade do componente 1
```

```
  gama2=exp((x1^2)*(tal12*(G12/(x2+x1*G12)))^2+(G21*tal21)/(x1+x2*G21)^2);
%coeficiente de atividade do componente 2
  K1=gama1*pvap1/P;     %constante de equilibrio do componente 1
  K2=gama2*pvap2/P;     %constante de equilibrio do componente 2
  SK=K1*x1+K2*x2;       %soma das constantes de equilibrio
  T=T-0.01;             %incremento na temperatura
  y1=K1*x1;             %fraçao molar do componente 1 no vapor
  y2=K2*x2;             %fraçao molar do componente 1 no vapor
  alfa=K1/K2;           %volatilidade relativa entre os componentes
  end
  L(i,1)=T;
  M(i,1)=x1;
  N(i,1)=y1;
  O(i,1)=alfa ;   %imprime lista com valores
  x1=x1+0.005;    %incremento na fraçao molar do componente 1
  i=i+1 ;
end
L
M
N
O
```

Programa para simulação do sistema de destilação batelada utilizando a equação Wilson.

```
clear        %limpa a tela
clc
P=21;         %pressao KPa
F=100;        %volume alimentado ml
vt=19;        %volume de destilado desejado no topo ml
xa=0.3511;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xb=0.4831;    %fraçao massica do componente 2 no refervedor
da=0.858;     %densidade da mistura g/ml
maf=F*da*xa;  %massa do componente 1 no refervedor g
mbf=F*da*xb;  %massa do componente 2 no refervedor g
xd1=0.768; %valor inicial para a fraçao molar do componente 1 no destilado
dt=0.855;     %densidade do produto no topo g/ml
D=vt*dt;      %massa de destilado no topo g
mf=maf+mbf;   %massa de mistura no refervedor g
L=5.5;        %taxa de liquido descendente na coluna ml/min
V=6;          %taxa de vapor ascendendo na coluna ml/min
i=1;          %nomeia componente 1
np=6;         %numero de pratos teoricos presente na coluna
A1=13.84793;  %consatante da equaçao de Antoine
A2=13.79453;  %|| ||
B1=3377.754;  %|| ||
B2=3436.118;  %|| ||
C1=62.817;    %|| ||
C2=64.69;     %|| ||
```

```
L12=-28.62;      %Constantes para a equaçao de Margules
L21=30.44;     %|| ||
Erro=0.00001;
mat=0;      %massa do componente 1 no destilado
mbt=0;      %massa do componente 2 no destilado
mt=0;       %massa total no topo
tc1=620;
tc2=635;
pc1=25;
pc2=25;
w1=0.4;
w2=0.4;
R = 83.144;
xaf=maf/mf;
xbf=mbf/mf;
while mt <= D      %calcula composiçao no topo ate o volume de destilado desejado
   j=1;          %prato 1 refervedor
   xa(j)=xaf;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
   T=400;         %valor inicial para a temperatura
   while j<=np      %calcula o equilibrio em cada prato
      erro= 0.0001;   %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
      SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
      xb(j)=1-xa(j); %fraçao mlar do componente 2
      while abs(SK-1)>erro       %calcula temperatura ate a soma das constantes ser 1
         pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));   %pressao de vapor do componente 1
         pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));   %pressao de vapor do componente 2
         Z0 = 0;
         tr1 = T / tc1;
         tr2 = T / tc2;
         pr1 = P /(100* pc1);
         pr2 = P / (100*pc2);
         fw1 = 0.37464 + (1.54226 * w1) - (0.26992 * (w1 ^ 2));
         b1 = (0.0778 * R * tc1) / pc1;
         a1 = (((0.45724) * (R^ 2) * (tc1 ^ 2)) / pc1) * (1 + (fw1 * (1 - (tr1 ^ 0.5)))) ^ 2;
         fw2 = 0.37464 + (1.54226 * w2) - (0.26992 * (w2 ^ 2));
         b2 = (0.0778 * R * tc2) / pc2;
         a2 = (((0.45724) * (R^ 2) * (tc2 ^ 2)) / pc2) * (1 + (fw2 * (1 - (tr2 ^ 0.5)))) ^ 2;
         AA1 = (a1 * P/100) / ((R ^ 2) * (T ^ 2));
         BB1 = (b1 * P/100) / (R * T);
         CC1 = -1 + BB1;
         DD1 = AA1 - 3 * BB1 ^ 2 - 2 * BB1;
         EE1 = -(AA1 * BB1 - BB1 ^ 2 - BB1 ^ 3);
         AA2 = (a2 * P/100) / ((R ^ 2) * (T ^ 2));
         BB2 = (b2 * P/100) / (R * T);
         CC2 = -1 + BB2;
         DD2 = AA2 - 3 * BB2 ^ 2 - 2 * BB2;
         EE2 = -(AA2 * BB2 - BB2 ^ 2 - BB2 ^ 3);
         Z1 = Z0;
         Z2=1;
         while abs(Z2 - Z1) > Erro
```

```
            Z2 = Z1;
            f1 = Z1 ^ 3 + CC1 *Z1 ^ 2 + DD1 * Z1 + EE1;
            df=3 * Z1 ^ 2 + 2 * CC1 * Z1 + DD1;
            Z1 = Z1 - f1 / df;
         end
         v1 = R * T * Z1 *100/P;
         Z1 = Z0;
         Z2=1;
         while abs(Z2 - Z1) > Erro
            Z2 = Z1;
            f1 = Z1 ^ 3 + CC2 *Z1 ^ 2 + DD2 * Z1 + EE2;
            df=3 * Z1 ^ 2 + 2 * CC2 * Z1 + DD2;
            Z1 = Z1 - f1 / df;
         end
         v2 = R * T * Z1 *100/P;
         A12=(v2/v1)*exp(-L12/(R*T));
         A21=(v1/v2)*exp(-L21/(R*T));
         gama1=exp(-log(xa(j)+xb(j)*A12)+xb(j)*(A12/(xa(j)+xb(j)*A12)-
A21/(xb(j)+xa(j)*A21)));   %coeficiente de atividade do componente 1
         gama2=exp(-log(xb(j)+xa(j)*A21)-xa(j)*(A12/(xa(j)+xb(j)*A12)-
A21/(xb(j)+xa(j)*A21)));   %coeficiente de atividade do componente 2
         K1=gama1*pvap1/P;    %constante de equilibrio do componente 1
         K2=gama2*pvap2/P;    %constante de equilibrio do componente 2
         SK=K1*xa(j)+K2*xb(j);  %soma das constantes de equilibrio
               if (SK-1)>erro
            T=T-0.01;    %incremento na temperatura
         end
         if (SK-1)<erro
            T=T+0.001;    %incremento na temperatura
         end
         ya(j)=K1*xa(j);  %fraçao molar do componente 1 no vapor
         yb(j)=1-ya(j);   %fraçao molar do componente 2 no vapor
      end
      xa(j+1)=(V/L)*ya(j)-((V/L)-1)*xd1;  %fraçao molar do componente 1 no liquido no
proximo prato
      xb(j+1)=1-xa(j+1); %fraçao molar do componente 2 no liquido no proximo prato
      xat=ya(j);
      j=j+1;   %proximo prato
      xbt=1-xat; %fraçao molar do componente 2 no destilado
   end
   if xat<xd1
       xd1=xat;
   end
   mat= mat + xd1; %massa do componente 1 acumulada no topo
   mbt=mbt + (1-xd1);  %massa do componente 2 acumulada no topo
   mt=mat+mbt;     %massa de detilado acumulada no topo
   xad=mat/mt;      %fraçao molar do componente 1 no destilado acumulado
   xbd=mbt/mt;      %fraçao molar do componente 2 no destilado acumulado
   t=vt/(V-L);     %tempo de destilaçao
   xaf=(maf-mat)/(mf-mt);
```

```
   xbf=(mbf-mbt)/(mf-mt);
   xaft=(maf-mat)/(F*da-mt);
   xbft=(mbf-mbt)/(F*da-mt);
 end
xad, xbd,xaft,xbft %imprime valores
```

Programa para simulação do sistema de destilação batelada utilizando a equação Margules.

```
clear        %limpa a tela
clc
P=21;         %pressao KPa
F=100;        %volume alimentado ml
vt=19;        %volume de destilado desejado no topo ml
da=0.858;    %densidade da mistura g/ml
xa=0.3715;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xb=0.4627;   %fraçao massica do componente 2 no refervedor
xd1=0.74;      %valor inicial para a fraçao molar do componente 1 no destilado
maf=F*da*xa;  %massa do componente 1 no refervedor g
mbf=F*da*xb;  %massa do componente 2 no refervedor g
dt=0.855;     %densidade do produto no topo g/ml
D=vt*dt;      %massa de destilado no topo g
m=maf+mbf;    %massa de mistura no refervedor g
L=5.5;        %taxa de liquido descendente na coluna ml/min
V=6;          %taxa de vapor ascendendo na coluna ml/min
np=6 ;         %numero de pratos teoricos presente na coluna
A1=13.84793;   %consatante da equaçao de Antoine
A2=13.79453;  %|| ||
B1=3377.754;   %|| ||
B2=3436.118;  %|| ||
C1=62.817;   %|| ||
C2=64.69;     %|| ||
A12=0.1193;   %constante da equaçao de Margules
A21=-0.0972;  %|| ||
mat=0;      %massa do componente 1 no destilado
mbt=0;      %massa do componente 2 no destilado
mt=0;       %massa total no topo
xaf=maf/m;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xbf=mbf/m;    %fraçao molar do componente 2 no refervedor
while mt <= D      %calcula composiçao no topo ate o volume de destilado desejado
   j=1;           %prato 1 refervedor
   T=390;         %valor inicial para a temperatura
  xa(j)=xaf;
   while j<=np      %calcula o equilibrio em cada prato
      erro= 0.0001;   %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
      SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
      xb(j)=1-xa(j); %fraçao mlar do componente 2
      while abs(SK-1)>erro       %calcula temperatura ate a soma das constantes ser 1
         pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));   %pressao de vapor do componente 1
```

```
        pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));   %pressao de vapor do componente 2
        gama1=exp((A12+2*(A21-A12)*xa(j))*xb(j)^2);    %coeficiente de atividade do
componente 1
        gama2=exp((A21+2*(A12-A21)*xb(j))*xa(j)^2);    %coeficiente de atividade do
componente 2
        K1=gama1*pvap1/P;    %constante de equilibrio do componente 1
        K2=gama2*pvap2/P;    %constante de equilibrio do componente 2
        SK=K1*xa(j)+K2*xb(j);  %soma das constantes de equilibrio
        if (SK-1)>erro
          T=T-0.01;    %incremento na temperatura
        end
        if (SK-1)<erro
          T=T+0.001;    %incremento na temperatura
        end
        ya(j)=K1*xa(j);  %fraçao molar do componente 1 no vapor
        yb(j)=1-ya(j);   %fraçao molar do componente 2 no vapor
      end
      xa(j+1)=(V/L)*ya(j)-((V/L)-1)*xd1;  %fraçao molar do componente 1 no liquido no
proximo prato
      xb(j+1)=1-xa(j+1); %fraçao molar do componente 2 no liquido no proximo prato
      xat=ya(j);
      j=j+1;   %proximo prato
      xbt=1-xat; %fraçao molar do componente 2 no destilado
    end
   if xat<xd1
      xd1=xat;
   end
    mat= mat + xd1; %massa do componente 1 acumulada no topo
    mbt=mbt + (1-xd1);  %massa do componente 2 acumulada no topo
    mt=mat+mbt;     %massa de detilado acumulada no topo
    xad=mat/mt;      %fraçao molar do componente 1 no destilado acumulado
    xbd=mbt/mt;      %fraçao molar do componente 2 no destilado acumulado
   t=vt/(V-L);     %tempo de destilaçao
   xaf=(maf-mat)/(m-mt);
   xbf=(mbf-mbt)/(m-mt);
   xaft=(maf-mat)/(F*da-mt);
   xbft=(mbf-mbt)/(F*da-mt);
 end
xad, xbd,xaft,xbft %imprime valores
```

Programa para simulação do sistema de destilação batelada utilizando a equação Uniquac.

```
clear        %limpa a tela
clc
P=21;         %pressao KPa
F=100;        %volume alimentado ml
vt=19;       %volume de destilado desejado no topo ml
```

```
xd1=0.768;      %valor inicial para a fraçao molar do componente 1 no destilado
da=0.858;    %densidade da mistura g/ml
xa=0.3497;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xb=0.4845;   %fraçao massica do componente 2 no refervedor
maf=F*da*xa;  %massa do componente 1 no refervedor g
mbf=F*da*xb;  %massa do componente 2 no refervedor g
dt=0.855;     %densidade do produto no topo g/ml
D=vt*dt;      %massa de destilado no topo g
m=maf+mbf;    %massa de mistura no refervedor g
L=5.5;        %taxa de liquido descendente na coluna ml/min
V=6;          %taxa de vapor ascendendo na coluna ml/min
np=6;         %numero de pratos teoricos presente na coluna
A1=13.84793;   %consatante da equaçao de Antoine
A2=13.79453;  %|| ||
B1=3377.754;   %|| ||
B2=3436.118;  %|| ||
C1=62.817;   %|| ||
C2=64.69;     %|| ||
A12=38.69;      %Constantes para a equaçao NRTL
A21=-42.99;     %|| ||
alfa12=0.4;
R = 83.144;
mat=0;      %massa do componente 1 no destilado
mbt=0;      %massa do componente 2 no destilado
mt=0;  %massa total no topo
xaf=maf/m;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xbf=mbf/m;    %fraçao molar do componente 2 no refervedor
while mt <= D      %calcula composiçao no topo ate o volume de destilado desejado
   j=1;          %prato 1 refervedor
   xa(j)=xaf;
   T=390;         %valor inicial para a temperatura
   while j<=np      %calcula o equilibrio em cada prato
      erro= 0.0001;   %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
      SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
      xb(j)=1-xa(j); %fraçao mlar do componente 2
      while abs(SK-1)>erro       %calcula temperatura ate a soma das constantes ser 1
         pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));   %pressao de vapor do componente 1
         pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));   %pressao de vapor do componente 2
         tal12=A12/(R*T);
         tal21=A21/(R*T);
         G12=exp(-alfa12*tal12);
         G21=exp(-alfa12*tal21);

gama1=exp((xb(j)^2)*(tal21*(G21/(xa(j)+xb(j)*G21)))^2+(G12*tal12)/(xb(j)+xa(j)*G12)
^2);   %coeficiente de atividade do componente 1

gama2=exp((xa(j)^2)*(tal12*(G12/(xb(j)+xa(j)*G12)))^2+(G21*tal21)/(xa(j)+xb(j)*G21)^
2);   %coeficiente de atividade do componente 2
         K1=gama1*pvap1/P;    %constante de equilibrio do componente 1
         K2=gama2*pvap2/P;    %constante de equilibrio do componente 2
```

```
        SK=K1*xa(j)+K2*xb(j);  %soma das constantes de equilibrio
        if (SK-1)>erro
           T=T-0.01;    %incremento na temperatura
        end
        if (SK-1)<erro
           T=T+0.001;    %incremento na temperatura
        end
        ya(j)=K1*xa(j);  %fraçao molar do componente 1 no vapor
        yb(j)=1-ya(j);   %fraçao molar do componente 2 no vapor
     end
     xa(j+1)=(V/L)*ya(j)-((V/L)-1)*xd1;  %fraçao molar do componente 1 no liquido no
proximo prato
     xb(j+1)=1-xa(j+1); %fraçao molar do componente 2 no liquido no proximo prato
     xat=ya(j);
     j=j+1;   %proximo prato
     xbt=1-xat; %fraçao molar do componente 2 no destilado
  end
  if xat<xd1
     xd1=xat;
  end
  mat= mat + xd1; %massa do componente 1 acumulada no topo
  mbt=mbt + (1-xd1);  %massa do componente 2 acumulada no topo
  mt=mat+mbt;     %massa de detilado acumulada no topo
  xad=mat/mt;      %fraçao molar do componente 1 no destilado acumulado
  xbd=mbt/mt;      %fraçao molar do componente 2 no destilado acumulado
  t=vt/(V-L);     %tempo de destilaçao
  xaf=(maf-mat)/(m-mt);
  xbf=(mbf-mbt)/(m-mt);
  xaft=(maf-mat)/(F*da-mt);
  xbft=(mbf-mbt)/(F*da-mt);
end
xad, xbd,xaft,xbft %imprime valores
```

Programa para simulação do sistema de destilação batelada utilizando a equação NRTL.

```
clear        %limpa a tela
clc
P=21;         %pressao KPa
F=100;        %volume alimentado ml
vt=19;        %volume de destilado desejado no topo ml
xd1=0.768;      %valor inicial para a fraçao molar do componente 1 no destilado
da=0.858;    %densidade da mistura g/ml
xa=0.3497;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xb=0.4845;   %fraçao massica do componente 2 no refervedor
maf=F*da*xa;  %massa do componente 1 no refervedor g
mbf=F*da*xb;  %massa do componente 2 no refervedor g
dt=0.855;     %densidade do produto no topo g/ml
```

```
D=vt*dt;      %massa de destilado no topo g
m=maf+mbf;    %massa de mistura no refervedor g
L=5.5;        %taxa de liquido descendente na coluna ml/min
V=6;          %taxa de vapor ascendendo na coluna ml/min
np=6;         %numero de pratos teoricos presente na coluna
A1=13.84793;   %consatante da equaçao de Antoine
A2=13.79453;  %|| ||
B1=3377.754;   %|| ||
B2=3436.118;  %|| ||
C1=62.817;   %|| ||
C2=64.69;     %|| ||
A12=38.69;      %Constantes para a equaçao NRTL
A21=-42.99;     %|| ||
alfa12=0.4;
R = 83.144;
mat=0;      %massa do componente 1 no destilado
mbt=0;      %massa do componente 2 no destilado
mt=0;  %massa total no topo
xaf=maf/m;    %fraçao massica do componente 1 no refervedor
xbf=mbf/m;    %fraçao molar do componente 2 no refervedor
while mt <= D      %calcula composiçao no topo ate o volume de destilado desejado
   j=1;          %prato 1 refervedor
   xa(j)=xaf;
   T=390;        %valor inicial para a temperatura
   while j<=np      %calcula o equilibrio em cada prato
      erro= 0.0001;   %erro admissivel no calculo da soma das constantes de equilibrio
      SK=1.1;        %inicializa a soma das constantes de equilibrio
      xb(j)=1-xa(j); %fraçao mlar do componente 2
      while abs(SK-1)>erro       %calcula temperatura ate a soma das constantes ser 1
         pvap1=exp(A1-B1/(T-C1));   %pressao de vapor do componente 1
         pvap2=exp(A2-B2/(T-C2));   %pressao de vapor do componente 2
         tal12=A12/(R*T);
         tal21=A21/(R*T);
         G12=exp(-alfa12*tal12);
         G21=exp(-alfa12*tal21);

gama1=exp((xb(j)^2)*(tal21*(G21/(xa(j)+xb(j)*G21)))^2+(G12*tal12)/(xb(j)+xa(j)*G12)
^2);   %coeficiente de atividade do componente 1

gama2=exp((xa(j)^2)*(tal12*(G12/(xb(j)+xa(j)*G12)))^2+(G21*tal21)/(xa(j)+xb(j)*G21)^
2);   %coeficiente de atividade do componente 2
         K1=gama1*pvap1/P;    %constante de equilibrio do componente 1
         K2=gama2*pvap2/P;    %constante de equilibrio do componente 2
         SK=K1*xa(j)+K2*xb(j);  %soma das constantes de equilibrio
         if (SK-1)>erro
            T=T-0.01;    %incremento na temperatura
         end
         if (SK-1)<erro
            T=T+0.001;    %incremento na temperatura
         end
```

```
        ya(j)=K1*xa(j);  %fraçao molar do componente 1 no vapor
        yb(j)=1-ya(j);   %fraçao molar do componente 2 no vapor
      end
      xa(j+1)=(V/L)*ya(j)-((V/L)-1)*xd1;  %fraçao molar do componente 1 no liquido no
proximo prato
      xb(j+1)=1-xa(j+1); %fraçao molar do componente 2 no liquido no proximo prato
      xat=ya(j);
      j=j+1;   %proximo prato
      xbt=1-xat; %fraçao molar do componente 2 no destilado
   end
   if xat<xd1
      xd1=xat;
   end
   mat= mat + xd1; %massa do componente 1 acumulada no topo
   mbt=mbt + (1-xd1);  %massa do componente 2 acumulada no topo
   mt=mat+mbt;     %massa de detilado acumulada no topo
   xad=mat/mt;      %fraçao molar do componente 1 no destilado acumulado
   xbd=mbt/mt;      %fraçao molar do componente 2 no destilado acumulado
   t=vt/(V-L);     %tempo de destilaçao
   xaf=(maf-mat)/(m-mt);
   xbf=(mbf-mbt)/(m-mt);
   xaft=(maf-mat)/(F*da-mt);
   xbft=(mbf-mbt)/(F*da-mt);
end
xad, xbd,xaft,xbft %imprime valores
```

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo