



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ULTRASSOM NA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE TUNGUE

SILVA R. S.¹; FERNANDES F. A. N.¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: raquel.ssb1@gmail.com; fabiano@ufc.br

RESUMO – *O uso de óleos vegetais em reações de epoxidação é uma opção sustentável e ecológica para a síntese dos epóxidos, que tem uma grande variedade de aplicações. Em um reator sonoquímico, foram estabelecidos padrões de experimentos com e sem o uso de ácido acético e investigado a influência do uso de ultrassom nessas reações. Nos experimentos com ácido acético a conversão de duplas ligações em epóxidos chegou a 73.3% aos 140 minutos e sob 70% de potência de ultrassom, indicando que uma redução do tempo de reação e uso de potências menores seja uma condição operacional favorável a epoxidação. Para os experimentos sem ácido acético, a variável tempo foi mais influente e obteve-se 68.3% de conversão aos 180 minutos, sob 85% de potência, mostrando a existência de um limite de uso para a potência de ultrassom.*

1. INTRODUÇÃO

O mercado de produtos à base de óleos vegetais apresenta um impacto global positivo e vantagens como disponibilidade abundante, ser uma alternativa renovável e, em sua grande maioria possuir insaturação substancial, sendo assim útil na síntese de epóxidos, que são considerados produtos químicos de valor agregado (Vivek *et al.*, 2012). Goud *et al.* (2006), afirma que a alta reatividade dos epóxidos torna-os matéria-prima muito adequada para uma variedade de produtos químicos, como glicóis, álcoois, compostos de carbonilo, compostos de olefina e polímeros, como poliésteres, poliuretanos e resinas epóxi.

O óleo de tungue distingue-se de outros óleos vegetais pelo elevado teor de ácido α -eleostearílico presente. Este ácido graxo possui uma cadeia poliinsaturada com três duplas ligações conjugadas nos carbonos 9, 11 e 13 (Gooch, 2011; Bockisch, 1998).

Segundo Lligadas (2006), uma das mais importantes reações de funcionalização das ligações duplas dos carbonos é a reação de epoxidação e Gregório, *et al.* (2000), a definiu como sendo a formação de um éter cíclico de três membros sendo dois carbonos e um oxigênio a partir da reação de perácidos com olefinas. Esse anel é chamado de anel oxirânico ou epóxido. A reação de epoxidação do óleo de tungue é definida de maneira genérica na Figura 1.

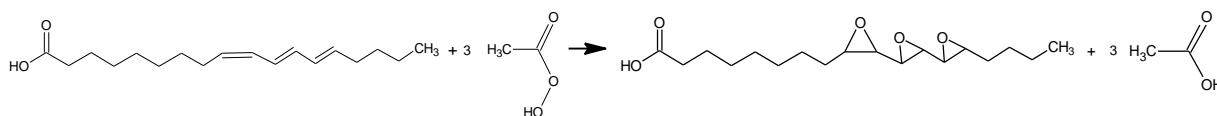


Figura 1 – Reação de epoxidação do Óleo de Tungue.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

A princípio, a reação de epoxidação depende do número de hidroxilas e radicais livres e Vivek et al. (2012) afirma que o uso de ultrassom atua na obtenção destes através da formação de pontos quentes com condições de temperaturas e pressões locais muito altas, sendo assim, neste estudo é esperado que o uso de ultrassom aumente as taxas cinéticas levando a tempos de reação menores para níveis semelhantes de conversão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O óleo de tungue usado nos experimentos (3.5% de ácido palmítico, 1.4% de ácido esteárico, 38.6% de ácido linoleico e 56.4% de ácido linolênico) foi adquirido da Indústria Campestre – São Paulo e foi utilizado sem nenhum tratamento prévio. Os demais reagentes utilizados foram: Ácido acético - CH_3COOH e peróxido de hidrogênio - 30% H_2O_2 , todos de grau analítico P. A., ambos adquiridos da Synth - Diadema / SP - Brasil.

2.2. Metodologia

Neste trabalho a conversão de duplas ligações do óleo de tungue em anéis epóxido foi conduzida em um reator de vidro (250 mL) encamisado, sob influência de ultrassom tipo sonda (Desruptor de Célula Ultrassônico - Modelo: DES500) com frequência de 19 kHz e potência de 500 Watts sendo ajustada para 100, 85 e 70% em experimentos diferentes. Também foi utilizado um banho termostatizado (Tecnol – TE2005) para redução da temperatura no reator.

Inicialmente foram adicionados no reator o óleo de tungue e o ácido acético. O peróxido de hidrogênio foi adicionado por partes e em tempos pré-definidos, sendo a primeira adição o tempo zero de reação e a última feita ao completarem se as duas primeiras horas de experimento. Essa medida foi adotada com o objetivo de evitar a formação de zonas de alta concentração de peróxido de hidrogênio pois elas viabilizam risco de explosões. Além disso, durante todo o experimento foram aplicados pulsos de ultrassom com 5 minutos de duração e intervalo de 15 minutos entre eles. Os experimentos foram nomeados de A a F, tiveram duração de 3 horas e variaram em composição e potência de ultrassom conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição e potência de ultrassom dos experimentos

Potência	100%	85%	70%
Tungue + H_3COOH + H_2O_2	A	C	E
Tungue + H_2O_2	B	D	F

Análise dos resultados: Durante os experimentos foram coletadas alíquotas (2mL) em tempos estipulados previamente e analisadas sem tratamento antecedente em um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Carry 630 – Agilent Technologies. Os espectros de absorvância do IV foram coletados com o número de onda na faixa de 400-4000 cm^{-1} e com resolução espectral de 1 cm^{-1} . Através da observação dos valores das absorvâncias obtidas com base na banda 840 cm^{-1} , foram calculadas as conversões de duplas ligações do óleo em anéis oxirano em cada experimento. O cálculo utilizado para determinação dessa conversão é apresentado na Equação 1:

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = \left(\frac{A_A - A_{OT}}{A_{MP} - A_{OT}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde A_A : Absorb\~{a}ncia da amostra coletada; A_{OT} : Absorb\~{a}ncia do \u00f3leo de tungue puro; A_{MP} : Absorb\~{a}ncia m\u00e1xima padr\u00e3o.

3. RESULTADOS E DISCUSS\u00c3O

A Figura 2 mostra a compara\u00e7\u00e3o da convers\u00e3o de duplas liga\u00e7\u00f5es em ep\u00f3xidos para rea\u00e7\u00f5es com e sem \u00e1cido ac\u00e9tico em tempos variados.

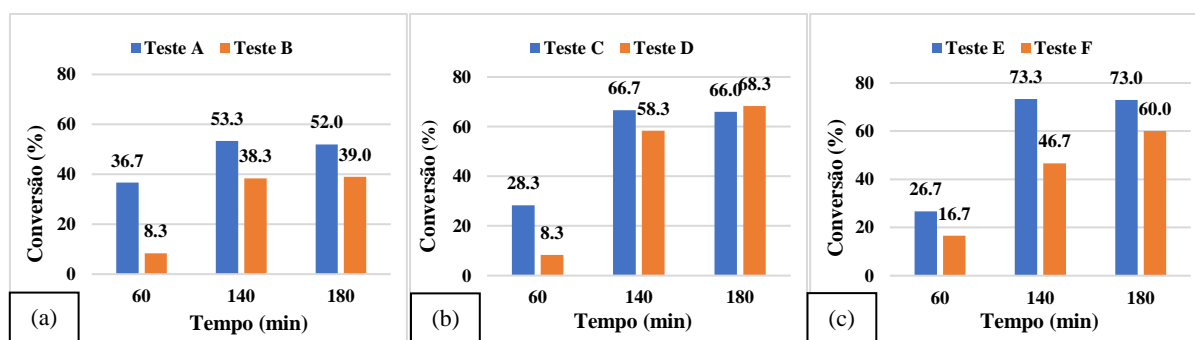


Figura 2 – Compara\u00e7\u00e3o das convers\u00f5es de duplas liga\u00e7\u00f5es em ep\u00f3xidos para os testes com e sem \u00e1cido ac\u00e9tico sob pot\u00eancia de ultrassom de 100% em (a), 85% em (b) e 70% em (c).

Na Figura 2, os experimentos com \u00e1cido ac\u00e9tico (A, C e E) apresentam uma maior convers\u00e3o em rela\u00e7\u00e3o aos sem \u00e1cido ac\u00e9tico at\u00e9 o tempo 140 minutos, por\u00e9m diminui levemente ap\u00f3s isso e no tempo 180 minutos, a convers\u00e3o j\u00e1 \u00e9 maior para alguns experimentos sem \u00e1cido ac\u00e9tico, como pode ser visto em (b). Essa diminui\u00e7\u00e3o \u00e9 um ind\u00edcio de que pelo fato de ao longo da rea\u00e7\u00e3o o \u00e1cido ac\u00e9tico ser regenerado, o anel ep\u00f3xi pode abrir e reagir novamente com o \u00e1cido ac\u00e9tico para formar hidroxiaacetatos ou um glicol, por exemplo, como \u00e9 citado no trabalho de Anand *et al.* (2015). Essas observa\u00e7\u00f5es sinalizam uma diminui\u00e7\u00e3o na seletividade da rea\u00e7\u00e3o e uma maior influ\u00eancia do \u00e1cido ac\u00e9tico na forma\u00e7\u00e3o de ep\u00f3xidos nos primeiros 140 minutos da rea\u00e7\u00e3o, indicando esse instante como sendo o tempo \u00f3timo para os testes.

Para os testes sem \u00e1cido ac\u00e9tico (B, D e F) as maiores convers\u00f5es de duplas liga\u00e7\u00f5es em ep\u00f3xidos foram obtidas no tempo 180 minutos, atestando o tempo como vari\u00e1vel importante. Al\u00e9m disso, neste mesmo tempo, entre (b) e (c) observa-se um aumento na convers\u00e3o que vai de 60 para 68.3% atrelado ao aumento da pot\u00eancia de ultrassom em 15%. Entretanto, em (a) onde utiliza-se 100% de pot\u00eancia de ultrassom, nota-se que no instante 180 minutos, a convers\u00e3o diminuiu em rela\u00e7\u00e3o ao mesmo instante no teste D, esse fato sugere que existe um limite no aumento da pot\u00eancia de ultrassom e que, ao ultrapassar esse limite, o ultrassom passa a atuar como facilitador de rea\u00e7\u00f5es secund\u00e1rias, ocasionando a abertura do anel oxirano e tornando o sistema favor\u00e1vel para rea\u00e7\u00f5es de forma\u00e7\u00e3o de olig\u00f4meros.

Para uma melhor visualiza\u00e7\u00e3o da influ\u00eancia do ultrassom nas rea\u00e7\u00f5es de epoxida\u00e7\u00e3o, a Figura 3 mostra as curvas cin\u00e9ticas para os testes com e sem \u00e1cido ac\u00e9tico.

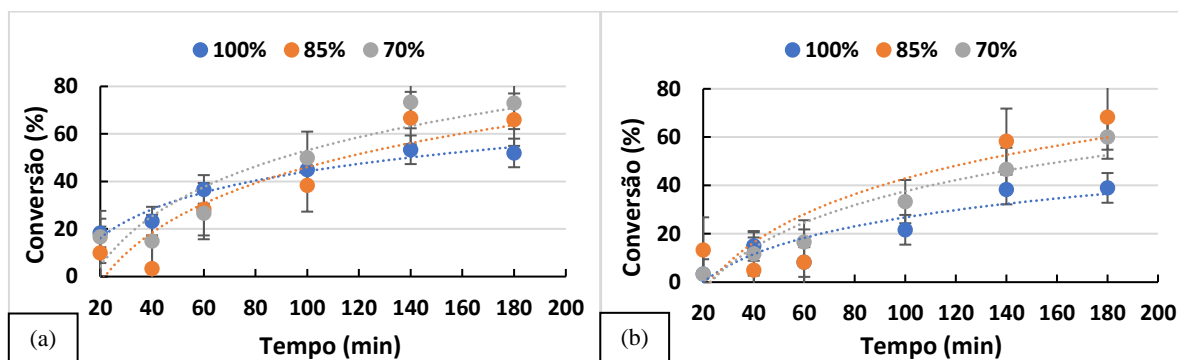


Figura 3 – Comparação das curvas cinéticas para os testes (a) com ácido acético e (b) sem ácido acético sob diferentes potências de ultrassom.

Em (a) o teste “E” apresentou o maior valor para a conversão, indicando uma tendência de que o uso de menores potências de ultrassom seja uma melhor condição operacional. Em (b) observa-se que uma maior atividade de formação de epóxidos ocorreu para os testes após o tempo 100 minutos e que, nos experimentos sem ácido acético o aumento na potência de ultrassom gera aumento na conversão, porém, este precisa ser moderado pois altas potências facilitam a formação de reações secundárias e consequentes produtos indesejados.

4. CONCLUSÕES

A efetividade do uso de reatores sonoquímicos para a intensificação da epoxidação do óleo de tungue foi confirmada neste trabalho. Nas reações com ácido acético, as melhores conversões de duplas ligações em epóxidos foram alcançadas ainda em 140 minutos e sob 70% potência de ultrassom, sugerindo que uma redução do tempo de reação e uso de menores potências seja uma condição operacional favorável a epoxidação. Nos experimentos sem ácido acético, o tempo foi uma variável importante visto que as conversões mais altas ocorreram no tempo final. A melhor potência de ultrassom para estes experimentos foi a de 85%, indicando a existência de um limite para o aumento dessa potência em virtude da diminuição da conversão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANAND P. CHAVAN, PARAG R. GOGATE. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, ed 21, p. 842–850, 2015.
- BOCKISCH, M. Nonedible oils and fats. *Fats and Oils Handbook*. Segunda edição. Illinois: AOCS Press, p. 311-316, 1998.
- GOOCH, J.W., Aleurites. *Polymers Dictionaries. Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Segunda edição. New York: Springer, p. 37, 2011.
- GOUD V.V., PRADHAN N.C., PATWARDHAN A.V., Epoxidation of Karanja (*Pongamia Glabra*) oil by H₂O₂, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, 635 – 640, 2006.
- GREGÓRIO, J. R.; GERBASE, A. E.; MARTINELLI, M.; HOLLEBEN, M.L.A, JACOBI, M.A.M.; FREITAS, L. L.; MARCOCO, P. D.; *Macromol. Rapid Commun.*, p. 401, 2000.
- LLIGADAS, G., RONDA, J.C., GALIÀ, M., BIERMANN, U. METZGER, J.O. Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.44, n.1, p. 634-645, 2006.
- VIVEK P. CHAVAN, ANAND V. PATWARDHAN, PARAG R. GOGATE. Intensification of epoxidation of soybean oil using sonochemical reactors. *Chemical Engineering and Processing*, ed 54, p. 22–28, 2012.