



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EMMANUELLE DE OLIVEIRA SANCHO

**ESTUDO DE AGENTES ALQUILANTES PARA
O CARDANOL HIDROGENADO**

FORTALEZA

2005

EMMANUELLE DE OLIVEIRA SANCHO

**ESTUDO DE AGENTES ALQUILANTES PARA
O CARDANOL HIDROGENADO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

FORTALEZA

2005

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton Rodrigues Tabosa CRB-3/888

S195e Sancho, Emmanuelle de Oliveira

Estudo de agentes alquilantes para o cardanol hidrogenado /
Emmanuelle de Oliveira Sancho

92 f. il., color. enc.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará,
Fortaleza, 2006.

Orientador: Dr. José Osvaldo Beserra Carioca

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

1. Alquilação 2. Metil terc-butil éter 3. Antioxidantes I. Carioca, José Osvaldo Beserra II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química III. Título

CDD 660

EMMANUELLE DE OLIVEIRA SANCHO**ESTUDO DE AGENTES ALQUILANTES PARA
O CARDANOL HIDROGENADO**

Dissertação submetida à
Coordenação do Curso de Pós-
Graduação em Engenharia
Química, da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química.

Aprovada em 31/08/2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca (Orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dr. João José Hiluy Filho
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dra. Selene Maia de Moraes
Universidade Estadual do Ceará-UECE

À Deus que me deu saúde e força
para conquistar meus objetivos.
Aos meus Pais, irmãos, e noivo pelo
amor que me dedicaram.

Com amor,
DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos alcançadas em minha vida e em especial pela conclusão de mais uma etapa rumo ao meu crescimento profissional.

Aos meus pais, Manoel e Francilda, pelo carinho, atenção e enorme estímulo para o estudo.

Aos meus irmãos, Soraya e Daniel, pelo convívio diário.

A todos os meus parentes, que preferir não citar nomes para não esquecer de nenhum deles, pois todos são especiais.

Ao meu amor, Jean, por estar em minha vida com muito amor, compreensão e paciência.

Ao Prof. José Osvaldo Beserra Carioca, meu orientador, pela atenção e compreensão, além da disponibilidade e apoio constantes.

Aos queridos amigos Ada, Galça e Telmo, por me mostrarem o verdadeiro sentido da amizade.

Aos amigos, Prof. Dr. Sérgio, Joana e Lincoln, pela verdadeira amizade, carinho, atenção e apoio.

Aos amigos Dasciana, Cássia, Adriano, Josegil, Éden, Ricardo, Francisca, do curso de Mestrado em Engenharia Química, por sua amizade, carinho e convivência.

Aos amigos Sr. Manuel, Elke, Hélder, Aleksandra, Milena, Fabíola, Andréa, Gláuber, Thiago, Arthur, Clebiana e Elizabeth, pela colaboração, companheirismo e carinho dedicados a mim nesta jornada.

Agradeço aos professores Guilherme, Hiluy, Raul, Selene e Selma, pelo apoio e incentivo, que muito contribuíram para minha formação.

A D. Olga pelas análises feitas no GC/MS e Daniel (CENAUREMN) pela inestimável colaboração e atenção.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial a D. Toinha, Maria, Lúcia, Jorge, Jorginho e Luís pela atenção e disponibilidade constantes.

A Prof^a Diana Cristina de Azevedo, coordenadora do curso de Mestrado em Engenharia Química, pela atenção e compreensão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade da obtenção do grau de Mestre.

A CAPES, pelo apoio financeiro e pela oportunidade de aprender e produzir o presente trabalho.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma participaram para mais esta conquista em minha vida.

"Só lutamos por aquilo que amamos,
só amamos aquilo que respeitamos e
só respeitamos aquilo que conhecemos."

Adolf Hitler

"A verdade alivia mais do que
machuca. E estará sempre acima de
qualquer falsidade como o óleo sobre a
água."

Miguel de Cervantes

ACASO

"Cada um que passa em nossa vida,
passa sozinho, pois cada pessoa é
única e nenhuma substitui outra.
Cada um que passa em nossa vida,
passa sozinho, mas não vai só nem
nos deixa sós. Leva um pouco de nós
mesmos, deixa um pouco de si
mesmo. Há os que levam muito, mas
há os que não levam nada. Essa é a
maior responsabilidade de nossa
vida, e a prova de que duas almas
não se encontram ao acaso".

Antoine de Saint-Exupéry

O essencial é invisível aos olhos; só se vê bem com o coração!

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Este trabalho investigou o processo de alquilação do cardanol hidrogenado (3-PDP), através do uso dos seguintes agentes alquilantes: metil *terc*-butil éter, ciclohexanol, álcool iso-amílico e glicerol.

O processo de alquilação com álcoois foi realizado utilizando-se o cloreto de zinco como catalisador, na faixa de temperatura de 70 a 120 °C. A reação foi conduzida em tempos de até 24 horas, fazendo-se o acompanhamento da conversão da reação em cada hora. Este acompanhamento foi realizado através do uso de cromatografia em camada delgada onde se observou a conversão do cardanol hidrogenado em produto alquilado. Ao final de cada processo, os produtos foram devidamente purificados e analisados através do uso de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS). Os rendimentos referentes ao uso dos álcoois ciclohexanol, álcool iso-amílico e glicerol não lograram valores considerados de significância técnica.

Com referência ao uso do metil *terc*-butil éter (MTBE) como agente alquilante para o cardanol hidrogenado, duas rotas de processo foram investigadas: na primeira, foi utilizada catálise heterogênea através do uso de uma resina ácida do tipo AMBERLYST 35WET[®], tendo-se para isto construído um reator de leito fixo. Foi percolada uma solução de cardanol hidrogenado em MTBE visando se obter a conversão do cardanol hidrogenado em produto alquilado (6-*terc*-butil 3-pentadecilfenol), tendo-se realizado experimentos nas temperaturas de 50, 80, 100 e 120 °C, num reator de leito fixo de aproximadamente 30 cm de comprimento de leito. A solução de cardanol em MTBE obedeceu a uma relação 1:2000, numa vazão de cardanol hidrogenado e MTBE de 200 mL/h. O rendimento máximo da conversão obtida foi de 22%, dentre os vários experimentos realizados. O forte caráter ácido deste catalisador foi responsável pela quebra do cardanol em vários subprodutos indesejáveis ao processo de alquilação. Com relação ao uso do MTBE num reator do tipo mistura perfeita onde foi realizada a reação de alquilação do cardanol catalisada por ácido sulfúrico numa proporção de 1:1 cardanol / ácido sulfúrico, a uma temperatura de 60 °C, durante um período de 48 horas. Neste caso, os resultados mostram-se de relativa significância técnica, tendo-se obtido rendimentos de conversão de até 70%.

Palavras-chave: Cardanol hidrogenado, Metil *terc*-butil éter e Antioxidantes.

ABSTRACT

This work has investigated the hydrogenated cardanol (3-PDP) alkylation's process through the use of the following alkylating agents: methyl *tert*-butyl ether, cyclohexanol, isoamyl alcohol and glycerol.

The alkylation process using alcohol was accomplished with the use of zinc chloride as catalyst in the range of temperature of 70 to 120 °C. The reaction was conducted during 24 hours with the conversion yields checked up every hour. This check up was done through the use of thin layer chromatography and it was noticed the conversion of hydrogenated cardanol (3-PDP) into an alkylated product. At the end of each process, the products were properly purified and analyzed by the use of gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). The yields related to the use of cyclohexanol, isoamyl alcohol and glycerol were considered insignificant.

As far as the use of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) is concerned as an alkylating agent for hydrogenated cardanol, two routes were researched: in the first, it was used heterogeneous catalysis by means of an acid resin AMBERLYST 35WET[®] type. For this purpose it was constructed a fix bed reactor, in which hydrogenated cardanol solution in MTBE was percolated in order to convert cardanol into an alkylated product (6-*tert*-butyl 3-pentadecylphenol). Experiments were done at temperatures of 50, 80, 100 and 120 °C, in a fix bed reactor. The hydrogenated cardanol solution in MTBE has shown a rate of 1:2000, varying the flow between hydrogenated cardanol and MTBE 200mL/h. The maximum conversion yield obtained was 22%, among several experiments done. The strong acid character of this catalyst was responsible by the breaking up of the hydrogenated cardanol into several undesirable byproducts. In the second route, MTBE was used to alkylated hydrogenated cardanol in a stirred vessel reactor using sulfuric acid as catalyst in a rate of 1:1 cardanol/sulfuric acid, at a temperature of 60 °C, for a 48 hours period. In this case, the results showed a relative technical significance, with conversion yields up to 70%.

Keywords: Hydrogenated cardanol, Methyl *tert*-butyl ether and Antioxidants.

SUMÁRIO

	GLOSSÁRIO.....	i
	LISTA DE FIGURAS.....	ii
	LISTA DE TABELAS.....	iv
1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)	20
2.2	LCC natural e técnico.	21
2.3	Cardanol hidrogenado (3-PDP)	23
2.4	Metil <i>terc</i> -butil éter (MTBE)	24
2.5	Cardanol alquilado (3-PDPA)	25
2.6	Alquilação	25
2.7	Antioxidantes	29
2.7.1	Antioxidantes do tipo fenóis impedidos	31
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
3.1	Introdução.....	33
3.2	Aspectos termodinâmicos	33
3.3	Estimativa dos dados termodinâmicos da reação de alquilação do 3-PDP com isobutileno.	37
3.4	Substituição Eletrofílica.....	40
3.4.1	Mecanismos reacionais.....	42
3.4.1.1	Catálise homogênea	42
3.4.1.2	Catálise heterogênea.....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Materiais	48
4.1.1	Caracterização do agente alquilante (MTBE)	50
4.1.1.1	Através de GC/MS.....	50
4.1.1.2	Através de IR.....	51
4.1.1.3	Através de RMN.....	52
4.1.1.3.1	Através de RMN ¹ H.....	52

4.1.1.3.2	Através de RMN ¹³ C.	52
4.1.2	Caracterização do cardanol hidrogenado (3-PDP)	55
4.1.2.1	Caracterização do 3-PDP.	55
4.1.2.1.1	Através de GC/MS.	55
4.1.2.1.2	Através de IR.	56
4.1.2.1.3	Através de RMN.	57
4.1.2.1.3.1	Através de RMN ¹ H.	57
4.1.2.1.3.2	Através de RMN ¹³ C.	59
4.2	Métodos.	61
4.2.1	Modelagem Molecular (MM)	61
4.2.2	Metodologias desenvolvidas.	61
4.2.2.1	Metodologia 1 (Alquilação com MTBE com a resina ácida) - catálise heterogênea.	62
4.2.2.1.1	Preparação da resina de troca iônica AMBERLYST 35WET®.	63
4.2.2.2	Metodologia 2 (Alquilação com álcoois) - catálise homogênea.	65
4.2.2.3	Metodologia 3 (Alquilação com MTBE com CaO)	65
4.2.2.4	Metodologia 4 (Alquilação com MTBE e H ₂ SO ₄)	65
4.2.3	Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	67
4.2.4	Cromatografia em Coluna (CC)	67
4.2.5	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (GC/MS)	68
4.2.6	Espectroscopia do Infravermelho (IR)	68
4.2.7	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	69
5.1	Estudo da Modelagem Molecular do 3-PDPA: Previsão da atividade antioxidante.	70
5.2	Resultados da alquilação com MTBE utilizando resina ácida como catalisador.	71
5.3	Resultados da alquilação com álcoois.	72
5.4	Resultados da alquilação com MTBE utilizando CaO como catalisador.	73
5.5	Caracterizações do Cardanol alquilado com MTBE.	73
5.5.1	Caracterização do produto alquilado (3-PDPA)	73

5.5.1.1	Através de GC/MS.	74
5.5.1.2	Através de IR.	75
5.5.1.3	Através de RMN do 3-PDPA.	76
5.5.1.3.1	Através de RMN ¹ H do 3-PDPA.	76
5.5.1.3.2	Através de RMN ¹³ C.	78
6	CONCLUSÕES	81
7	SUGESTÕES	84
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE ABREVIATURAS

CNSL	Cashew Nut Shell Liquid
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
3-PDP	3-pentadecilfenol
3-PDPA	6- <i>terc</i> -butil-3-pentadecilfenol
BHT	2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol
MTBE	Metil <i>terc</i> -butil éter
LDPP	Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CC	Cromatografia em Coluna Cromatográfica
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa
IR	Infravermelho
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton
RMN ¹³ C	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
	13
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
MM	Modelagem Molecular
QSAR	Relações quantitativas Estrutura-Atividade
Log P	Logaritmo do coeficiente de Partição (lipofilicidade)
HOMO	Energia do orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Energia do orbital molecular desocupado de menor energia
DOM	Potencial de um elétron
DEE	Diferença de energia eletrônica (primeira ionização)
VI	Volume de impedimento
Δq-OH	Diferença de carga entre o carbono do anel e a hidroxila
q-C ₄	Carga do carbono na posição 4 do anel aromático
ET	Energia Total
ΔH _f	Calor de formação

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estruturas químicas dos principais constituintes do LCC	20
Figura 2.2	Reação de descarboxilação do ácido anacárdico	21
Figura 2.3	Estrutura química e composição do cardanol	23
Figura 2.4	Reação de produção do BHT	26
Figura 3.1	Reação de alquilação do 3-PDP utilizando-se como agente alquilante o isobutileno	37
Figura 3.2	Reação de decomposição do MTBE	39
Figura 3.3	Reação de substituição eletrofílica geral para compostos aromáticos	40
Figura 3.4	Reações de substituição eletrofílica para compostos aromáticos	40
Figura 3.5	Estabilização de um carbocátion por hiperconjugação	41
Figura 3.6	Efeitos indutivos do cátion	41
Figura 3.7	Mecanismo da alquilação de Friedel-Crafts	42
Figura 3.8	Reação de alquilação com cloreto de <i>terc</i> -butila	43
Figura 3.9	Reação de desidratação do <i>terc</i> -butanol	43
Figura 3.10	Reação de alquilação utilizando o metil <i>terc</i> -butil éter, e SnCl ₄ como catalisador	43
Figura 3.11	Reação de alquilação utilizando o metil <i>terc</i> -butil éter, e H ₂ SO ₄ como catalisador	44
Figura 3.12	Representação de resina ácida sulfônica de troca iônica	46
Figura 3.13	Mecanismo molecular de decomposição do MTBE em uma rede de grupos sulfônicos	46
Figura 4.1	GC/MS do MTBE	50
Figura 4.2	Espectro vibracional na região do Infravermelho do MTBE, forma de filme	51
Figura 4.3	Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ do MTBE	53
Figura 4.4	Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ do MTBE	54
Figura 4.5	GC/MS do 3-PDP	55
Figura 4.6	Espectro vibracional na região do Infravermelho do 3-PDP, forma de filme	56

Figura 4.7	Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ do 3-PDP	58
Figura 4.8	Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ do 3-PDP	60
Figura 4.9	Fluxograma dos experimentos	62
Figura 4.10	Reator de leito fixo utilizado para os experimentos	62
Figura 4.11	Monitoramento da reação por CCD	66
Figura 4.12	Estruturas químicas das frações obtidas	67
Figura 5.1	Estrutura molecular calculada para a molécula do 3-PDPA	71
Figura 5.2	Estrutura molecular calculada para a molécula do BHT	71
Figura 5.3	GC/MS do 3-PDPA	74
Figura 5.4	Espectro vibracional na região do Infravermelho do 3-PDPA, forma de filme	75
Figura 5.5	Espectro de RMN ¹ H em CDCl ₃ do 3-PDPA	77
Figura 5.6	Espectro de RMN ¹³ C em CDCl ₃ do 3-PDPA	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição química do LCC natural	22
Tabela 2.2	Composição química do LCC técnico	22
Tabela 2.3	Pressão de vapor, densidade, e miscibilidade de MTBE em água	25
Tabela 3.1	Dados termodinâmicos utilizados no cálculo da constante de equilíbrio (K) para a reação de alquilação do 3-PDP e dados termodinâmicos do 3-PDPA	38
Tabela 3.2	Dados termodinâmicos calculados através do método de Benson para a reação de decomposição do MTBE	39
Tabela 4.1	Reagentes e Solventes	49
Tabela 4.1	Freqüências vibracionais do MTBE	51
Tabela 4.2	Deslocamentos químicos de RMN ¹ H do MTBE	52
Tabela 4.3	Deslocamentos químicos de RMN ¹³ C do MTBE	52
Tabela 4.5	Freqüências vibracionais do 3-PDP	56
Tabela 4.6	Deslocamentos químicos de RMN ¹ H do 3-PDP	57
Tabela 4.7	Deslocamentos químicos de RMN ¹³ C do 3-PDP	59
Tabela 4.8	Características físico-químicas da resina AMBERLYST 35WET®	63
Tabela 5.1	Modelagem molecular do 3-PDPA comparado a outro antioxidante	70
Tabela 5.2	Alquilação com MTBE catalisada por resina ácida	71
Tabela 5.3	Alquilação com álcoois catalisada por ZnCl ₂ e H ₂ SO ₄	72
Tabela 5.4	Freqüências vibracionais do 3-PDPA	75
Tabela 5.5	Deslocamentos químicos de RMN ¹ H do 3-PDPA	76
Tabela 5.6	Deslocamentos químicos de RMN ¹³ C do 3-PDPA	78



1. Introdução

1 INTRODUÇÃO

A reação de alquilação pode ser definida como a introdução de um radical alquila por substituição ou adição a um composto orgânico. Deste processo unitário deriva anestésicos, antipiréticos, alcalóides, anti-sépticos, detergentes, explosivos, corantes, aromatizantes, lubrificantes, perfumes, plásticos, resinas, borracha sintética, solventes, intermediários químicos, químicos para borracha (antioxidantes, estabilizantes, modificadores, aceleradores), dentre outros produtos comercialmente importantes.¹

Fenóis alquilados são conhecidos por apresentarem notáveis propriedades antioxidantes, e dentre estes compostos estão os aditivos alimentares utilizados para retardar a deterioração e destruição oxidativa. A literatura² relata sobre a preparação do 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante.

Fenóis alquilados são preparados reagindo um fenol com um agente alquilante na presença de um catalisador. Olefinas são freqüentemente utilizadas como agente alquilante sendo consideradas superiores aos haletos de alquila, álcoois e ésteres.²

Podemos separar os agentes alquilantes em dois grupos, sendo que no primeiro já estudado no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos (LDPP) estão presentes os haletos de alquila, os álcoois e éteres, geradores do radical alquila. No segundo grupo estão as olefinas, no qual o isobutileno pode ser purificado ou utilizado diretamente através das correntes C4 das refinarias numa mistura de butanos/butenos.

As alquilações do 3-pentadecilfenol (3-PDP) com cloreto de *terc*-butila, um haleto de alquila, foram realizadas no LDPP através da desidratação do álcool *terc*-butanol.³

A alquilação do 3-PDP com metil *terc*-butil éter como agente alquilante se deve ao fato deste reagente ser uma boa fonte produtora de isobutileno puro, sendo o metanol um co-produto que pode ser recuperado do meio reacional.⁴

Industrialmente, as olefinas como agentes alquilantes constituem a principal rota deste processo, pois a possibilidade de utilização direta destas torna-as agentes mais eficientes.²

Assim, este trabalho tem como objetivo principal o estudo sobre o uso de MTBE como agente alquilante para o cardanol destilado e hidrogenado, alternativamente ao cloreto de *terc*-butila.



2. *Revisão da literatura*

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma espécie botânica nativa do leste Brasileiro que foi inserida em outros Países tropicais como a Índia, África, Indonésia e Sudeste da Ásia no século XVI.⁵

O fruto do cajueiro é a castanha, que compreende a amêndoa (parte comestível do fruto) envolta por uma película. O mesocarpo esponjoso (onde se encontra o LCC) está compreendido entre essa película e o epicarpo.⁶

O LCC é um fluido viscoso castanho-escuro, extraído da casca da castanha de caju e tem como principal característica uma longa cadeia alifática, podendo ser saturada ou insaturada. O principal componente do LCC é o ácido anacárdico, presente em cerca de 80 – 90%, o cardanol, o cardol e o 2-metil-cardol são os outros constituintes do LCC em menores quantidades⁷, cujas respectivas estruturas estão relacionadas na Figura 2.1.

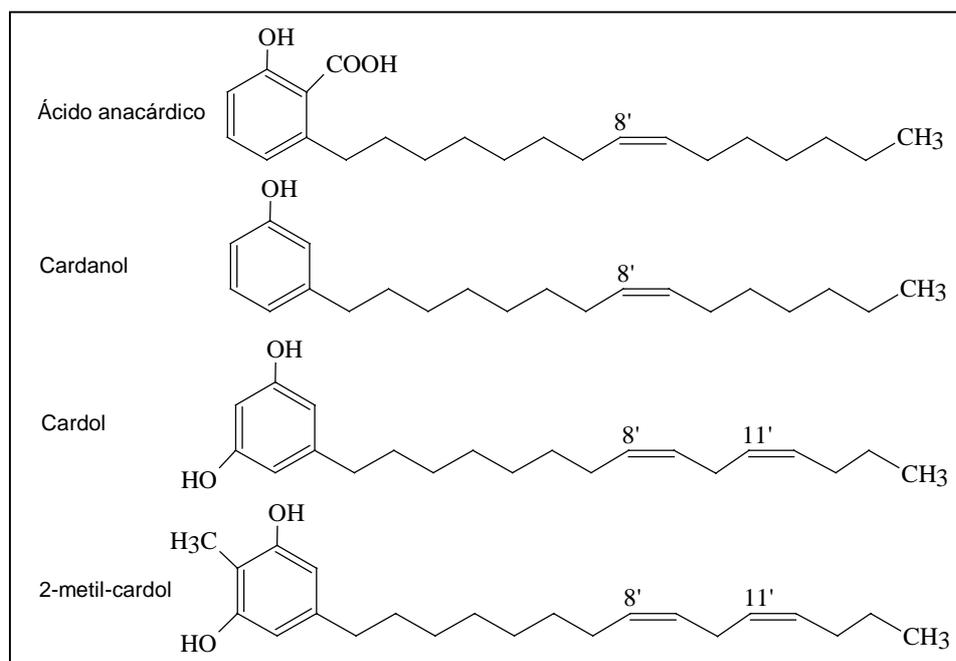


Figura 2.1 – Estruturas químicas dos principais constituintes do LCC.

2.2 LCC natural e técnico⁸

A extração do LCC se dá por diversos métodos: por pressão, processo mecânico combinado com calor; em banho de imersão aquecido com o próprio LCC, cujo produto é denominado de LCC-técnico; por solvente, conhecido como LCC-natural, e atualmente utilizando extração supercrítica com dióxido de carbono.⁹ No Ceará, encontra-se a maior produção industrial de LCC técnico do Brasil. A composição do LCC natural é cerca de 60 – 65% de ácido anacárdico, 15 – 20% de cardol, 10% de cardanol e apenas traços de 2-metil-cardol¹⁰.

Através de aquecimento, o LCC é descarboxilado, apresentando a composição média de 60 – 65% de cardanol, 15 – 20% de cardol, 10% de material polimerizado e traços de 2-metilcardol.¹¹ A Figura 2.2 mostra as estruturas envolvidas na reação de descarboxilação do LCC.

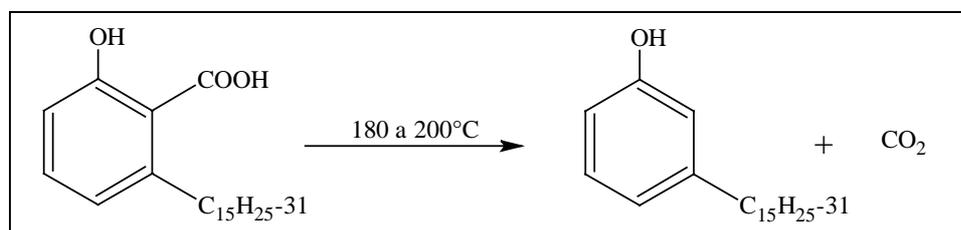


Figura 2.2 – Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.

As Tabelas 2.1 e 2.2 relacionam a composição química do LCC natural e técnico avaliadas por diversos métodos⁸. Conforme se pode notar na Tabela 2.2, a composição do LCC técnico varia conforme o tempo de envelhecimento e o processo de destilação em decorrência da reação de polimerização preferencial. Vale salientar que pode ocorrer uma redução na composição do cardol devido ao processo de destilação e/ou envelhecimento⁸

Tabela 2.1 – Composição química do LCC natural.

COMPONENTE FENÓLICO	TÉCNICA EMPREGADA (*)					
	TLC – baixa temperatura	TLC - densitometria	TLC-UV		GLC	
Ácido anacárdico	71,70	72,38	74,64	77,02	82,00	74,10 – 77,40
Cardanol	4,70	6,70	4,46	2,37	1,60	1,20 – 9,20
Cardol	18,70	16,94	19,25	16,77	13,80	15,00 – 20,10
2-metil-cardol	2,70	3,90	1,65	2,83	2,60	1,70 – 2,60
Componentes menores	2,20	-	-	-	-	-

(*) Valores citados em peso percentual do total.

⁸Fonte: Gedam, 1986.

Tabela 2.2 – Composição química do LCC técnico.

COMPONENTE FENÓLICO	TÉCNICA EMPREGADA (*)						
	Cromatografia em coluna		HPLC			GLC	
	II	I	II	III			
Cardanol	94,60	67,82	82,38	63,13	82,15	83,00	74,69 – 84,62
Cardol	3,80	18,20	11,25	10,31	13,71	14,30	11,63 – 18,86
2-metil-cardol	1,20	3,32	2,05	1,88	4,10	2,70	2,17 – 5,15
Ácido anacárdico	-	-	-	-	-	-	1,09 – 1,75
Componentes menores	-	3,23	3,98	3,05	-	-	-
Material polimérico	-	7,38	0,34	21,63	-	-	-

I = Amostra fresca; II = Amostra destilada; III = Amostra envelhecida.

(*) Valores citados em peso percentual do total.

⁸Fonte: Gedam, 1986.

O constituinte do LCC técnico em maior proporção é o cardanol, sendo este constituído por monoolefínicos (45,5%), diolefínicos (16,8%), triolefínicos (29,3%) e saturados (5,4%).^{12,13,14}. A Figura 2.3 apresenta a estrutura química e composição do cardanol.

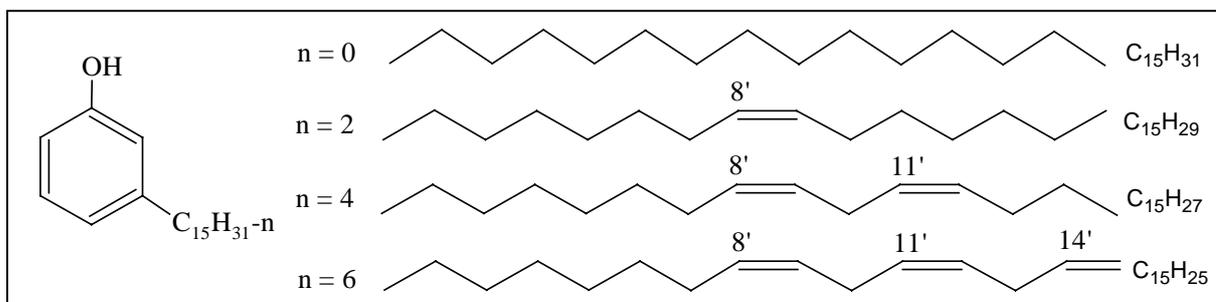


Figura 2.3 – Estrutura química e composição do cardanol.

2.3 Cardanol hidrogenado (3-PDP)

O cardanol hidrogenado (3-PDP) é obtido em laboratório através da sua separação de partes do LCC em volume de sílica conforme procedimento padronizado. Assim, purificado, este produto pode ser hidrogenado em meio solvente (etanol, hexano) utilizando-se como catalisadores cobre, paládio, platina, níquel-Raney ou uma mistura desses catalisadores.^{16,17}

De igual forma pode ser realizada a hidrogenação do cardanol destilado, de derivados do LCC. No caso da hidrogenação do LCC, recomenda-se remover materiais indesejáveis que possam contaminar os catalisadores, reduzindo a sua eficiência.^{18,19,20}

A literatura¹⁸ reporta que a hidrogenação catalisada com níquel-Raney é mais eficiente do que aquela catalisada com níquel e cobre. Para este caso, recomenda-se utilizar pressão de 200psi numa temperatura de 60 a 80°C com tempos de reação que podem variar de 3 a 6 horas.²¹

Madhusudhan²² estudou a hidrogenação catalítica, descartando assim as etapas de pré-tratamento do cardanol, na temperatura de 150 °C, pressão de 150 psi, por um período de 2 horas utilizando como catalisador o níquel.

O 3-PDP é uma molécula de grande funcionalidade na síntese orgânica, devido ao anel fenólico e às duplas ligações da cadeia lateral.^{13,23}

2.4 Metil *terc*-butil éter (MTBE)

O MTBE foi sintetizado e caracterizado pela primeira vez em 1904. Durante a Segunda Guerra Mundial demonstrou-se a sua qualidade de alta octanagem para utilização em gasolinas.²⁴ A Tabela 2.3 a seguir mostra dados sobre a variação de pressão de vapor, densidade e miscibilidade com a temperatura.

A primeira planta comercial de fabricação do MTBE surgiu em 1973, na Itália. O aumento da demanda por MTBE ocorreu na década de 70, quando houve a redução da quantidade de chumbo tetra etila à gasolina. Atualmente, o MTBE é produzido através da reação do isobutileno e metanol em catálise ácida²⁵, como, por exemplo, utilizando as resinas de troca catiônica AMBERLYST 15WET[®] e AMBERLYST 35WET[®], catalisadores heterogêneos. Estima-se que mais de 270 milhões de litros de MTBE foram produzidos para o uso como aditivo para gasolina, em 1990.²⁶

Na síntese industrial do MTBE com a resina AMBERLYST 15WET[®] obteve-se conversão na faixa de 90-94% com 98% de seletividade para o MTBE. Estes resultados comprovam que os catalisadores poliméricos são bastante eficientes.²⁷

Cuidado também deve ser tomado com o manuseio, transporte e armazenamento.²⁸ Medidas de precauções devem ser tomadas, uma vez que o

MTBE é solúvel em água, podendo contaminar o solo e os lençóis freáticos em caso de derramamento.

Tabela 2.3 - Pressão de vapor, densidade, e miscibilidade de MTBE em água.

Temperatura (°C)	Pressão de Vapor (kPa)	Densidade (g/cm ³)	Miscibilidade	
			Água em MTBE (wt%)	MTBE em água (wt%)
0	10,8	0,7613	1,19	7,3
10	17,4	0,7510	1,22	5,0
12	-	0,7489	-	-
15	-	0,7458	-	-
20	26,8	0,7407	1,28	3,3
30	40,6	0,7304	1,36	2,2
40	60,5	-	1,47	1,5

²⁸Fonte: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , 1990.

2.5 Cardanol alquilado (3-PDPA)

Cardanol hidrogenado e alquilado (6-*terc*-butil-3-pentadecilfenol) pode ser obtido por alquilação do 3-PDP com MTBE, utilizando-se cloreto de estanho (SnCl₄) como catalisador e diclorometano como solvente.²⁹

Alternativamente, o cardanol hidrogenado e alquilado pode ser obtido através da reação de alquilação do cardanol destilado com cloreto de *terc*-butila como agente alquilante e cloreto de zinco (ZnCl₂) como catalisador.³⁰ Este produto foi analisado através de métodos cromatográficos e espectrofotométricos para fins de comparação com antioxidantes comerciais, como por exemplo o BHT.³¹

2.6 Alquilação

A literatura inclui o desenvolvimento da alquilação a partir de 1937, como o estudo fundamental de uma nova classe de compostos químicos orgânicos, os fenóis tri-alquilados, que foi descoberta para ampliar e diversificar sua utilização como antioxidantes.³²

Os fenóis tri-alkilados podem ser obtidos pelo tratamento de fenóis com um excesso de olefinas terciárias na presença de um ácido forte como catalisador. A utilização de olefinas terciárias puras para a síntese industrial é relativamente mais cara do que às formas diluídas provenientes da operação de craqueamento do petróleo.³³

O para-cresol reage seletivamente com a fração de n-butenos (isobutileno) para formar produtos alkilados. De acordo com o mecanismo desta síntese, as reações reversíveis citadas na Figura 2.4 são exemplos típicos de alkilação de fenóis com olefinas terciárias, estas sendo realizadas em catálise homogênea com a utilização de ácido sulfúrico como catalisador.³³

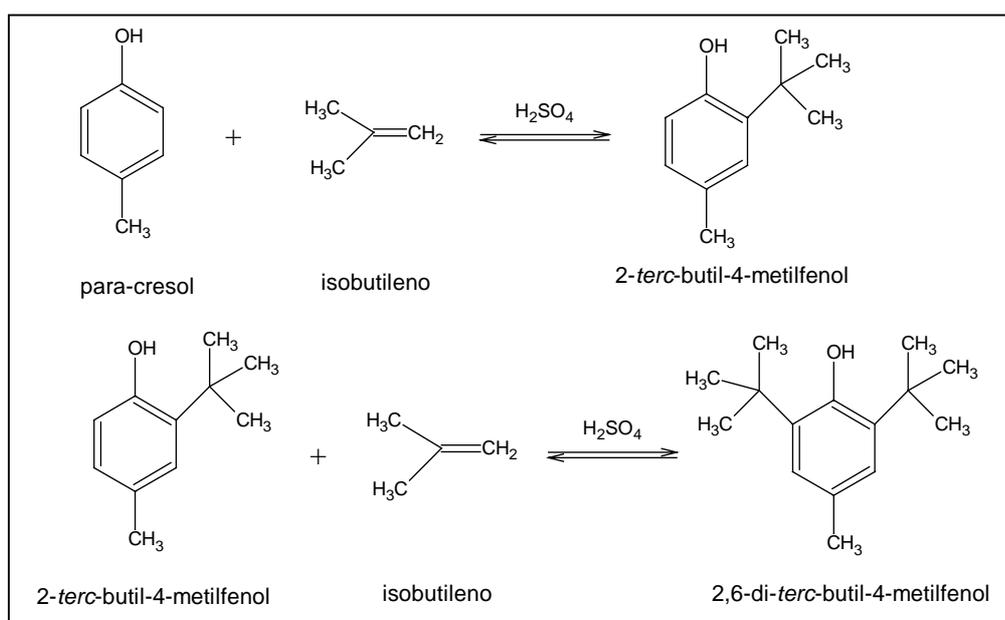


Figura 2.4 - Reação de produção do BHT.

Propriedades físico-químicas dos fenóis alkilados com uma mistura gasosa de butanos/butenos, tais como, densidade, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, foram avaliadas por métodos computacionais indicados na literatura.³⁴ Os resultados quando comparados com valores experimentais mostraram-se satisfatórios.

Vários compostos orgânicos tais como, acetona, nitrobenzeno e o-cloronitrobenzeno, são purificados mediante técnica de cristalização e avaliados

segundo técnicas analíticas quantitativas com a finalidade de se obter produtos puros que oferecem maior confiabilidade para uso em síntese.³⁵

A separação de fenóis alquilados pode ser realizada por destilação fracionada quando os produtos forem alquilados com olefinas, entretanto, quando aquecidos a altas temperaturas na presença de catalisador ácido, os butilfenóis alquilados perdem o grupo *terc*-butila revertendo-se ao fenol original.³⁶

Fenóis tri-alquilados podem ser sintetizados através do uso de olefinas na presença de catalisadores ácidos como ácido sulfúrico ou ácido sulfônico. Usualmente, estas reações são realizadas em temperaturas próximas a 70°C, de forma a possibilitar a sua produção econômica em processos industriais.³⁷

Fenol, cresol, naftol, xilol, resorcinol, catecol, bis-fenol e compostos aromáticos semelhantes são adequados para alquilação na presença de catalisadores ácidos. Uma grande variedade de agentes alquilantes pode ser utilizada para esta operação, como por exemplo, olefinas (propileno, isobutileno, amilenos e nonenos), álcoois secundários e terciários (álcool *terc*-butílico) e haletos de alquila, estes contendo pelo menos três átomos de carbono. Cloreto de *iso*-propila e cloreto de *terc*-butila³⁸, podem ser mencionados como produtos alquilantes típicos desta categoria.

A dificuldade de obtenção de olefinas na forma pura ou por meio da corrente C4 de refinarias, levou o LDPP a investigar a rota de produção do cardanol destilado hidrogenado e alquilado mediante o uso de um haleto de alquila, o cloreto de *terc*-butila,³ como agente alquilante em catálise homogênea fundamentada na geração do cátion *terc*-butila.³⁹

O isobutileno pode ser obtido pela desidratação do *terc*-butanol em fase homogênea ou heterogênea utilizando catalisadores como ácido sulfúrico ou resina de troca iônica.³⁸ Recentemente foi investigada no LDPP a alquilação do cardanol destilado e hidrogenado em processo de catálise homogênea.³

A alquilação do 3-PDP usando MTBE como agente alquilante e cloreto de estanho como catalisador foi estudada por Attanasi²⁹, tendo sido constatado um elevado tempo reacional, da ordem de 18 horas.

Cowie³⁷ estudou o processo de produção do 3-metil-4,6-di-*terc*-butil fenol e 4-metil-2,6-di-*terc*-butil fenol foi realizada com isobutileno em contato com uma mistura de meta e para-cresóis na presença de ácido sulfúrico como catalisador, variando-se a temperatura na faixa de 20 a 50 °C.

Alquilação e desalquilação de compostos aromáticos são realizadas com resina de troca catiônica, as quais possuem grupos ácidos sulfônicos como catalisador. O uso de catalisadores ácidos, do tipo Friedel-Crafts envolve uma laboriosa etapa de separação, compreendendo diluição do catalisador em água ou outro solvente. Na maioria dos casos a neutralização e a lavagem do produto são necessárias para retirar resíduos do catalisador. Essas dificuldades são superadas com o uso de catalisadores heterogêneos, como resinas de troca iônica, as quais são removidas facilmente da mistura reacional por filtração, decantação, dentre outras operações.³⁸

Resina de troca catiônica com estrutura macro-reticular foi utilizada na preparação de ésteres adicionando-se olefinas a ácidos carboxílicos em baixas temperaturas, resultando processos com elevados rendimentos em ésteres.⁴⁰

A resina de troca iônica AMBERLYST 15[®]WET, foi utilizada como catalisador da alquilação do 2,3-xilenol 3-cresol isobutileno revelando alta seletividade na formação do 5-*terc*-butil-2,3-xilenol e 5-*terc*-butil-3-cresol a partir do 2,3-xilenol e 3-cresol, respectivamente.⁴¹

A partir de compostos fenólicos (O-cresol) com olefinas (isobutileno) na presença de resina de troca catiônica⁴², alquilfenóis foram sintetizados por processo contínuo em escala industrial.

A resina adequado para ser utilizada no processo de síntese do 6-*terc*-butil-2,3-xilenol e 6-*terc*-butil-3-cresol deve conter pelo menos 2% de divinilbenzeno, e no mínimo 2 miliequivalentes de ácido por grama de resina seca. Preferencialmente a resina deve conter 4 miliequivalentes ou mais de ácido por grama de resina seca. A resina crosslinked poliestireno-sulfônica AMBERLYST 15[®] contém mais de 20% de divinilbenzeno e 4,9 miliequivalentes de ácido por grama de resina seca.⁴³

2.7 Antioxidantes⁴⁴

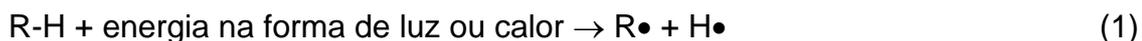
O uso do cardanol destilado e hidrogenado ou mesmo o uso do 3-PDP como molécula de síntese em substituição a outros anéis aromáticos torna o processo de produção de antioxidantes mais interessante, tendo em vista a utilização de uma matéria-prima regional de baixo custo.

Os antioxidantes são compostos orgânicos que são adicionados ao material orgânico para inibir a autoxidação e, geralmente, prolongam a vida útil dos substratos, podendo ser utilizados em alimentos, combustíveis, lubrificantes e polímeros.

Em geral, os antioxidantes são utilizados para combater a formação de radicais livres, como por exemplo, no refino de petróleo, gasolina e óleos lubrificantes.

O mecanismo do processo oxidativo normalmente se desenvolve em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

A primeira etapa, iniciação compreende a formação de um radical livre quando o hidrogênio é retirado do carbono, iniciando o processo de degradação de um substrato orgânico:



A segunda etapa, propagação, na qual o radical livre $\text{R}\bullet$ é atacado pelo oxigênio livre formando assim um radical do tipo peróxido ($\text{R-O-O}\bullet$):



Por sua vez, a terceira etapa, terminação, ocorre quando o material orgânico já foi degradado:



Os antioxidantes podem ser classificados como primários ou secundários, dependendo da forma como eles atuam.⁴⁵

Os antioxidantes primários atuam no sentido de inibir a etapa de propagação, como exemplos, é possível citar os fenóis estericamente impedidos, as aminas aromáticas secundárias e os ditiocarbamatos metálicos. Os secundários atuam decompondo os peróxidos e hidroperóxidos, tornando-os compostos mais estáveis, como por exemplo, os compostos de fósforo trivalente, os ditiofosfatos e os tioésteres.

Os antioxidantes primários que envolvem a classe de fenóis impedidos são mostrados a seguir:



No qual o radical $\text{A}\bullet$ pode ser estabilizado por diversas formas:





2.7.1 Antioxidantes do tipo fenóis impedidos

Os antioxidantes primários mais efetivos são os do tipo fenóis impedidos, aminas aromáticas secundárias, ditiocarbamatos metálicos, aminas impedidas, que agem como capturadores de radicais, e alguns ésteres sulfitos e compostos trivalentes de fósforo, que agem como decompositores de peróxido (antioxidantes secundários).^{44,46}

Os fenóis substituídos nas posições 2 e 6 por grupos alquila terciários, onde o substituinte geralmente é o grupo *terc*-butil são os mais comuns. O impedimento estérico é produzido pelo substituinte *terc*-butil na posição *orto* em relação à hidroxila. Este tipo de substituinte afeta a especificidade dos fenóis porque os átomos de hidrogênio retirados do material orgânico bloqueiam o radical fenoxi, competindo com os substratos por uma fonte de hidrogênio na autoxidação.⁴⁴

Os derivados alquilados do cardanol destilado e hidrogenado são antioxidantes comparáveis aos antioxidantes comerciais, quando adicionados à gasolina, óleo diesel e óleos lubrificantes.^{47,48}

Os antioxidantes fenólicos reagem com os radicais propagadores de cadeia, gerando desta forma radicais livres de baixa energia, portanto incapazes de iniciar reações em cadeia.⁴⁹

Em um estudo de eficiência para as naftas craqueadas termicamente, os antioxidantes fenólicos apresentaram um melhor resultado do que os antioxidantes aminados.⁵⁰

Os grupos substituintes doadores de elétrons do tipo metil, *terc*-butil e metoxi nas posições 2, 4 e 6 aumentam a atividade dos fenóis^{49,51,52}, devido aos efeitos mesomérico e hiperconjugação.⁵¹



3. Fundamentação teórica

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA⁵³

3.1 Introdução

Neste capítulo serão abordados os aspectos termodinâmicos da reação de alquilação do cardanol destilado e hidrogenado com isobutileno, a qual deixará como produto, o antioxidante (3-PDPA).

Em face da inexistência de dados experimentais sobre esta reação, foram estimados os valores de ΔH_f^0 , ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 , ΔC_p^0 , da constante de equilíbrio pelo método de Benson nas temperaturas de 298, 333 e 363K, com a finalidade de se concluir se esta reação é endotérmica ou exotérmica, bem como, a espontaneidade através do valor e sinal da função da energia livre de Gibbs.

Completando as informações termodinâmicas são ainda avaliados teoricamente alguns parâmetros moleculares desta reação, bem como o seu mecanismo de síntese.

3.2 Aspectos termodinâmicos

Considere a reação bimolecular onde os reagentes A_1 e A_2 deixam dois produtos A_3 e A_4 , conforme a seguinte equação:



Onde ν_i são os coeficientes estequiométricos ($i = 1, 2, 3$ e 4).

Adotando-se o fato de que os coeficientes estequiométricos são positivos para os produtos e negativos para os reagentes, esta reação química geral pode ser escrita por:

$$0 = \sum \nu_i A_i \quad (10)$$

Segundo Farrington e Daniels, a diferença de entalpia para uma reação qualquer em uma dada temperatura, é igual ao somatório da entalpia dos produtos menos o somatório da entalpia dos reagentes conforme a equação 11.

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i \quad (11)$$

A entalpia de formação padrão de uma reação a 25°C (ΔH_f^0) pode ser calculada em função das entalpias de formação padrão ($\Delta H_{f,i}^0$) a 25°C dos elementos e/ou substâncias envolvidas na reação, conforme a equação 12.

$$\Delta H_f^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \quad (12)$$

Por sua vez, a variação de entalpia de uma reação com a temperatura e pressão constante, pode ser calculada em função das capacidades caloríficas dos reagentes e produtos, num dado intervalo de temperatura de acordo com a equação 13.

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \sum \nu_i \left(\frac{dH_i}{dT} \right)_p \quad (13)$$

onde, Δ , temos:

assim,

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \sum \nu_i C_{p,i} = \Delta C_p \quad (14)$$

A equação (14) pode ser integrada para se conhecer a variação de entalpia numa determinada faixa de temperatura, $\Delta T = T_2 - T_1$.

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (15)$$

O valor da variação de entalpia H numa dada temperatura T, pode ser calculada em função de ΔH_f^0 . Uma vez que seja considerado $T_1 = 25^\circ\text{C}$ e $\Delta H_1 = \Delta H_f^0$ conforme a equação 15.

$$\Delta H = \Delta H_f^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (16)$$

Igualmente como a entalpia de reação, a variação da energia livre de Gibbs de uma reação pode ser dada por:

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 + \dots = \sum_i n_i\mu_i \quad (17)$$

Onde, n_i e μ_i são respectivamente o número de mols e o potencial químico do componente i .

considerando,

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (18)$$

onde n_{i0} é o número de mols inicial na reação

n_i é o número de mols após um certo tempo

ξ é a coordenada da reação, no início é zero e assume outros valores com o avanço da reação

O valor da energia livre de Gibbs pode ser expressa em função da coordenada da reação ξ , conforme a equação (19) que se segue:

$$G = n_{1,0}\mu_1 + n_{2,0}\mu_2 + \dots + (\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \dots)\xi \quad (19)$$

logo,

$$G = \sum_i n_{i0} \mu_i + \xi \sum_i \nu_i \mu_i \quad (20)$$

Conseqüentemente, a derivada da energia livre de Gibbs com relação à coordenada da reação pode ser conhecida de acordo com a equação (21):

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (21)$$

No equilíbrio a uma dada temperatura e pressão constantes, e energia livre de Gibbs da reação tem um valor mínimo e sua derivada é igual a zero.

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (22)$$

Levando-se em conta a definição do potencial químico $\mu_i(T)$ em termos da atividade, tem-se:

$$\mu_i(T) = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (23)$$

$$\text{com } \mu_i(T) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i(x,T)}{f_i^0(T^0)} \quad (24)$$

onde a_i é a atividade, $f_i(x,T)$ a fugacidade do componente i na temperatura T e f_i^0 a fugacidade na temperatura T^0 .

Portanto,

$$\mu_i(T) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i(x,T)}{f_i^0(T^0)} \quad (25)$$

Substituindo na equação (22), teremos:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = 0 \quad (25)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (26)$$

com, $\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$ é função somente da temperatura

$K = \prod_i a_i^{\nu_i}$, sendo K função somente da temperatura, chamado de constante de equilíbrio.⁴⁷

Assim,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (27)$$

3.3 Estimativa dos dados termodinâmicos da reação de alquilação do 3-PDP com isobutileno

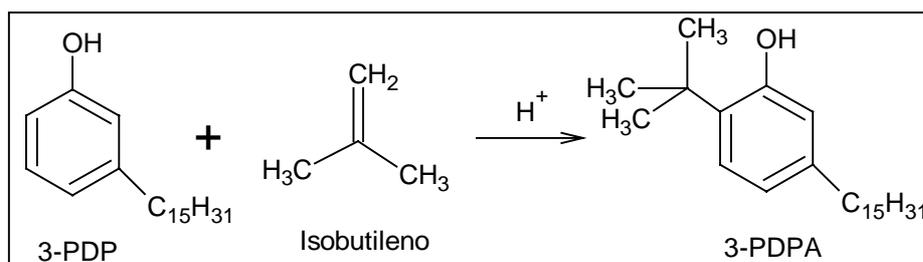


Figura 3.1 – Reação de alquilação do 3-PDP utilizando-se como agente alquilante o isobutileno.

Valores da constante de equilíbrio (K) podem ser estimados a partir de dados experimentais da termodinâmica de uma dada reação. No caso da não disponibilidade de dados experimentais, métodos de estimativas podem ser empregados para esta finalidade, dentre eles, o método de Benson.⁵⁴

$$\Delta H_r^0 \Big|_T = \Delta H_r^0 \Big|_{298K} + \int_{298K}^T \Delta C_p^0 d\bar{T} \quad (28)$$

$$\Delta S_r^0 \Big|_T = \Delta S_r^0 \Big|_{298K} + \int_{298K}^T \Delta C_p^0 d \ln T \quad (29)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (30)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \rightarrow K = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} \quad (31)$$

Desta forma, a Tabela 3.1, a seguir, mostra valores termodinâmicos calculados de acordo com a metodologia de Benson para a reação de alquilação do 3-PDP utilizando-se como agente alquilante o isobutileno (Figura 3.1).

Tabela 3.1 – Dados Termodinâmicos utilizados no cálculo da constante de equilíbrio (K) para a reação de alquilação do 3-PDP e Dados Termodinâmicos calculados através do método de Benson para o 3-PDPA.

T (K)	Cp (cal/mol.K)	ΔH_r^0 (Kcal/mol)	ΔS^0 (cal/mol.K)	ΔG^0 (Kcal/g.mol)	K
298	95,98	4,73	154,27	-41,24	$1,75 \cdot 10^{30}$
333	101,34	5,53	154,261909	-45,84	$1,21 \cdot 10^{30}$
363	105,93	6,22	154,2562157	-49,78	$9,34 \cdot 10^{29}$
ΔH_f^0 (Kcal/mol)		ΔS_f^0 (cal/mol.K)		Cp (cal/mol.K)	
298 K		298 K		300 K	
-98,26		298,13		123,72	

Os resultados mostram que a reação de alquilação do 3-PDP com isobutileno é endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), espontânea ($\Delta G^0 < 0$) e que a constante de equilíbrio (K) é inversamente proporcional à temperatura.

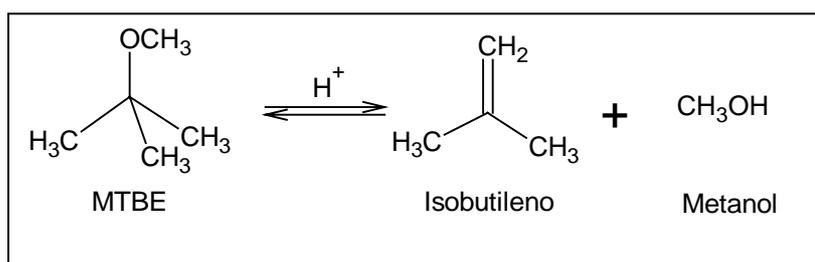


Figura 3.2 – Reação de decomposição do MTBE.

A Tabela 3.2, apresenta valores termodinâmicos calculados segundo a metodologia de Benson para a reação de decomposição do MTBE (Figura 3.2)

Tabela 3.2 – Dados Termodinâmicos calculados através do método de Benson para a reação de decomposição do MTBE.

T (K)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (cal/mol.K)	ΔG° (Kcal/g.mol)	K
298	21,53	13,62	-25,59	$5,83 \cdot 10^{18}$
333	21,42	13,619	-25,96	$1,08 \cdot 10^{17}$
363	21,33	13,618	-26,27	$6,54 \cdot 10^{15}$

Os resultados mostram que a reação de decomposição do MTBE é endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), espontânea ($\Delta G^0 < 0$) e que a constante de equilíbrio (K) é inversamente proporcional à temperatura.

A reação de dissociação é favorecida a altas temperaturas, pois é uma reação endotérmica^{64,65}. E, sendo uma reação endotérmica, em escala industrial pode ser inviável economicamente, já que os catalisadores devem operar a altas temperaturas.⁶⁵

3.4 Substituição Eletrofílica⁵⁵

É a reação considerada mais importante dos compostos aromáticos. Acontece quando um eletrófilo (E^+) ataca o anel aromático substituindo um dos hidrogênios.

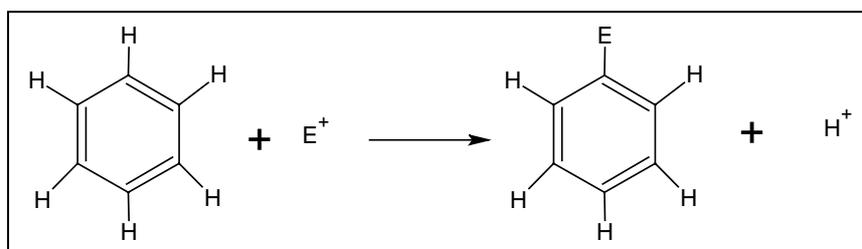


Figura 3.3 – Reação de substituição eletrofílica geral para compostos aromáticos.

Diferentes tipos de substituintes podem ser introduzidos através da substituição eletrofílica. Pode-se substituir um hidrogênio por um halogênio, como, por exemplo, flúor, cloro, bromo ou iodo (reação de halogenação); por um grupo nitro (reação de nitração); por um grupo acila (reação de acilação); por um grupo alquila (reação de alquilação), conforme indicado na Figura 3.4.

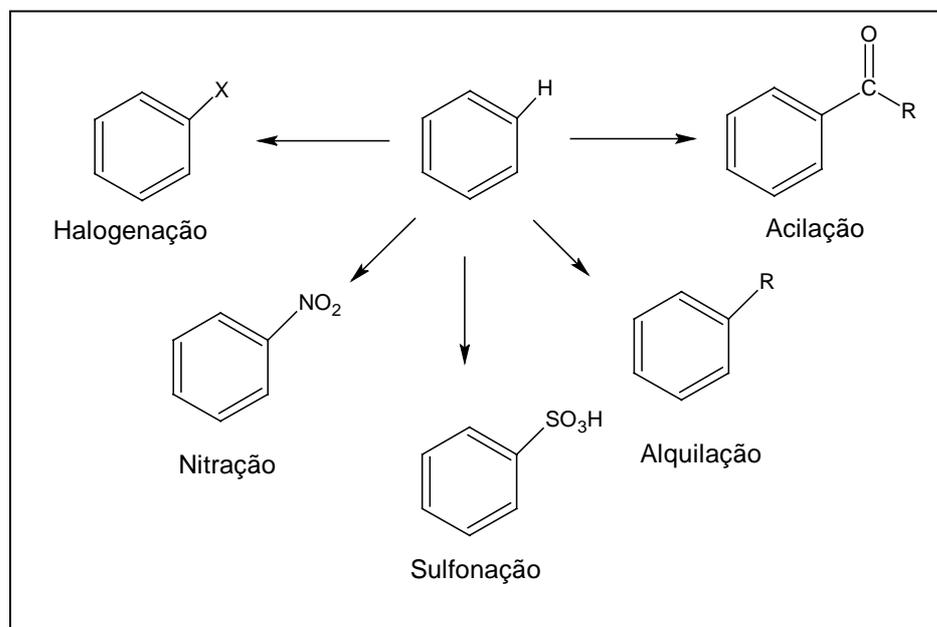


Figura 3.4 - Reações de substituição eletrofílica para compostos aromáticos.

Os grupos alquila são ativadores do anel, devido à doação de elétrons por efeito indutivo. Por sua vez, os elétrons doados estabilizam o intermediário carbocátion da adição eletrofílica fazendo com que ele se forme mais rapidamente. Os intermediários orto e para são mais estáveis do que o intermediário meta, logo mais rápido se formam. O grupo hidroxila também é ativador das posições orto e para.

A estabilidade do carbocátion deve-se à hiperconjugação e aos efeitos indutivos. A hiperconjugação é a interação de um orbital p vazio com os orbitais σ , do grupo C – H vizinho, estabilizando assim o carbocátion pela diminuição de sua energia de acordo com a ilustração mostrada na figura 3.5.

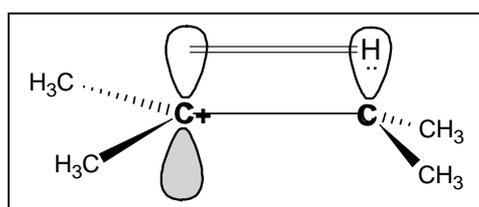


Figura 3.5 - Estabilização de um carbocátion por hiperconjugação.

Os efeitos indutivos resultam do deslocamento de elétrons de uma ligação em resposta a eletronegatividade de um átomo próximo. Assim, os elétrons de um grupo alquila, polarizável, podem ser atraídos pela carga positiva vizinha mais facilmente do que os elétrons de um átomo de hidrogênio. Logo, quanto maior for o número de substituintes alquila no carbono positivo, mais deslocada será a densidade eletrônica em direção a carga, ocasionando maior estabilização indutiva do cátion. A Figura 3.6 ilustra este efeito.

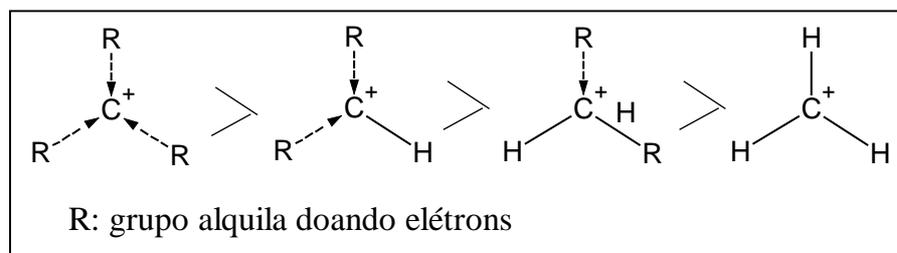


Figura 3.6 - Efeitos indutivos do cátion.

3.4.1 Mecanismos reacionais

3.4.1.1 Catálise homogênea

A Figura 3.7 a seguir ilustra um mecanismo de catálise homogênea num processo de alquilação que opera segundo o mecanismo de Friedel-Crafts.. Neste processo o catalisador está numa fase homogênea (solução) com os reagentes, como, por exemplo, as reações que utilizam os seguintes catalisadores: cloreto de zinco, ácido sulfúrico e cloreto de estanho.

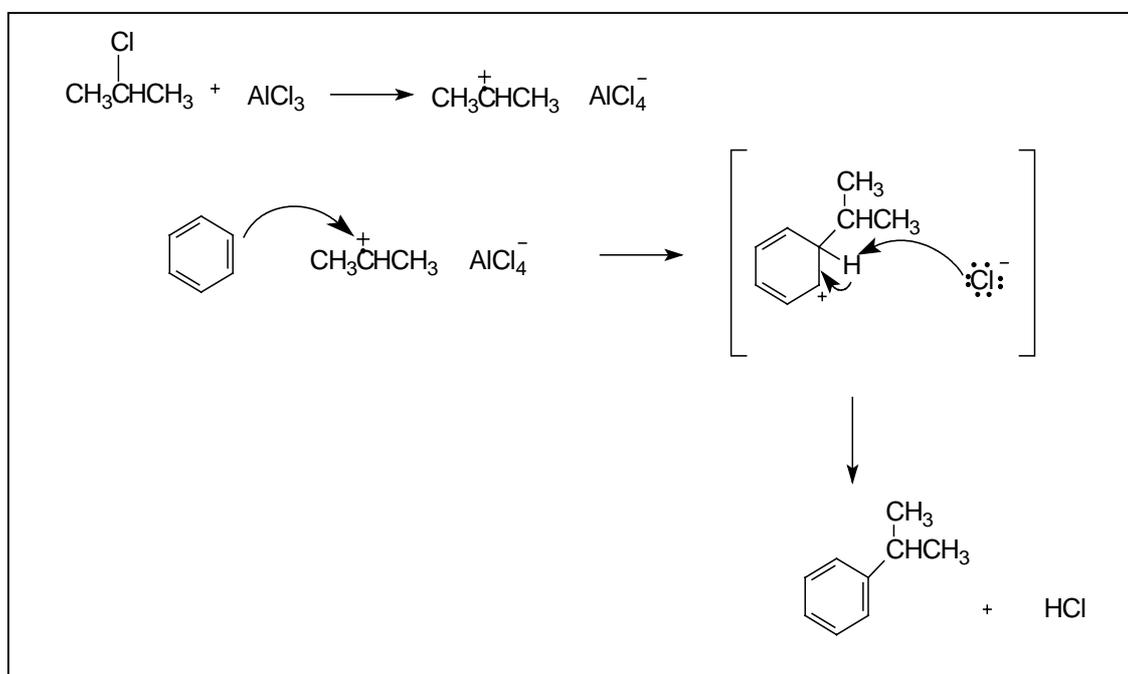


Figura 3.7 – Mecanismo de alquilação de Friedel-Crafts.

O eletrófilo é um carbocátion gerado pela ionização de um halogeneto de alquila catalisada por AlCl_3 . Em seguida, um par de elétrons do anel ataca o carbocátion formando uma ligação C-C, originando um novo carbocátion alílico. E, com a perda de um próton, tem-se o produto de substituição alquilado.

A utilização do cloreto de *terc*-butila como agente alquilante é um processo que vem sendo estudado no LDPP. Foi realizada alquilação do 3-PDP na presença de cloreto de zinco como catalisador, obtendo-se o 3-PDPA, conforme o

esquema reacional mostrado na Figura 3.8. Neste processo não foi utilizado solvente. Esta rota possibilitou o desenvolvimento do estudo da alquilação, contudo o uso deste agente alquilante deixa o processo apenas em nível laboratorial, pois o cloreto de *terc*-butila possui um alto custo de importação.³

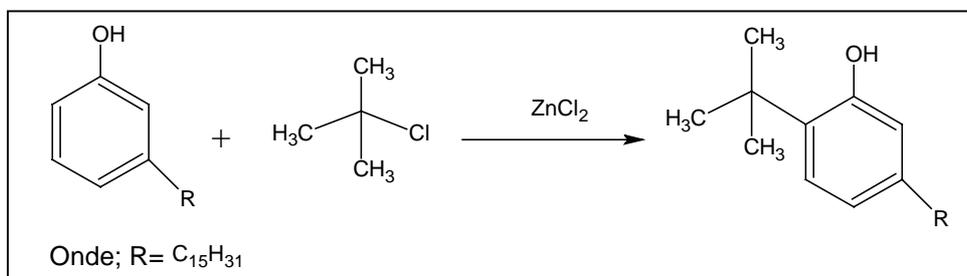


Figura 3.8 - Reação de alquilação com cloreto de *terc*-butila.

Alquilação com álcoois são usualmente realizadas com fortes agentes desidratantes, de acordo com a reação mostrada na Figura 3.9, onde ocorre a desidratação do *terc*-butanol com ácido sulfúrico produzindo o isobutileno. O *terc*-butanol é um insumo importado, porém distribuído nacionalmente, o que torna o seu custo elevado.³

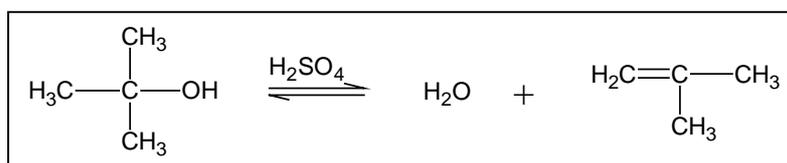


Figura 3.9 - Reação de desidratação do *terc*-butanol.

A Figura 3.10 mostra a alquilação do 3-PDP com MTBE conforme proposto por Attanasi *et al*²⁹, onde se utilizou o cloreto de estanho (SnCl₄) como catalisador, e diclorometano como solvente.

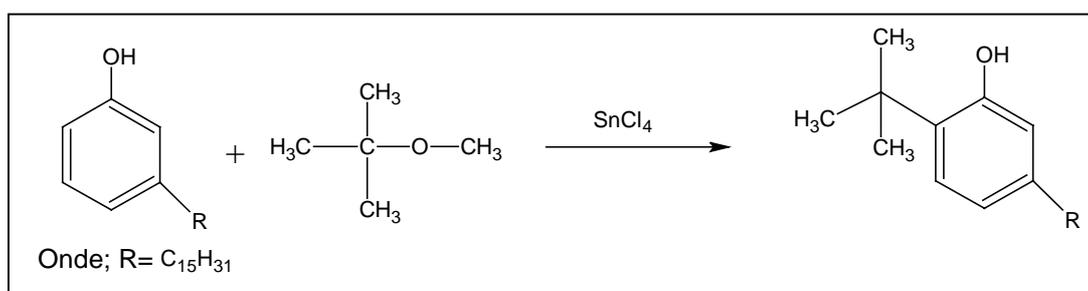


Figura 3.10 - Reação de alquilação utilizando o metil *terc*-butil éter, e SnCl₄ como catalisador.

Diferentemente de Attanasi, neste trabalho foi desenvolvido um processo de alquilação do 3-PDP com MTBE, utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Nesta reação, o MTBE foi utilizado como o próprio solvente reacional, tendo sido adicionado em excesso de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 3.11.

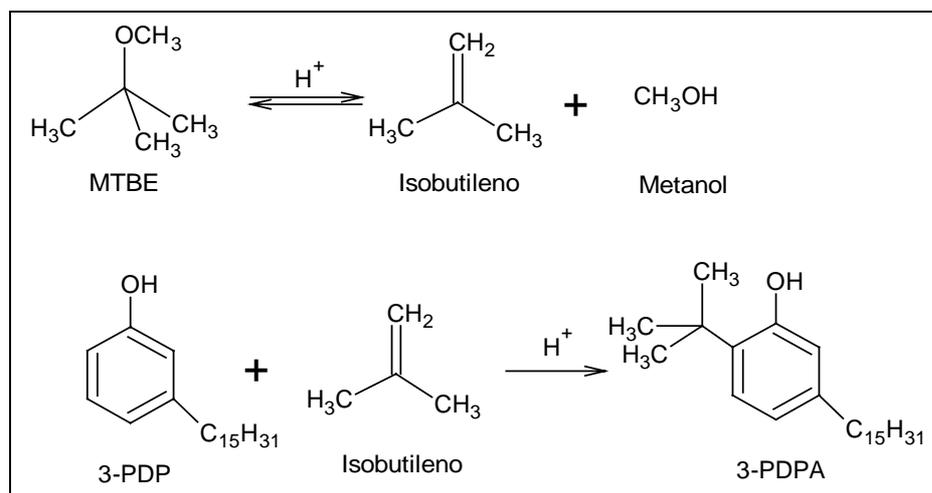


Figura 3.11 - Reação de alquilação utilizando o metil *tert*-butil éter, e H_2SO_4 como catalisador.

O intermediário da síntese, o cátion *tert*-butila é formado a partir do MTBE. Nesta reação de alquilação, o eletrófilo é um carbocátion, o cátion *tert*-butila (R^+). Na primeira etapa, o carbocátion é formado pela reação do MTBE com o ácido sulfúrico, pois catálise ácida é necessária para promover a formação do íon carbônio, em seguida este reage com o 3-PDP completando a reação com a formação do 3-PDPA.

3.4.1.2 Catálise heterogênea⁵⁶

A catálise heterogênea envolve mais de uma fase, normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa.

A catálise de troca iônica envolve o uso de resina de troca iônica para promover a reação catalisada normalmente por ácidos minerais e bases. As mais utilizadas são as resinas ácidas sulfônicas trocadoras de cátions, na forma hidrogênio ou quaternário de amônio trocadoras de ânion, na forma hidróxido.

Um fato bastante importante nessa reação é que o catalisador de troca iônica é mais efetivo do que os catalisadores homogêneos do tipo ácido/base. Este benefício ocorre porque a estrutura da matriz polimérica que forma o esqueleto do sólido da resina apresenta uma elevada área de contato, fato que influencia o curso da reação profundamente.

Como vantagens podem ser citados que as resinas se oxidam menos e são menos corrosivas que os ácidos correspondentes, sendo que quase todos os sítios ácidos estão dentro do corpo das esferas e comparativamente menos disponíveis ao produto, conforme se observa na Figura 3.12.

As resinas oferecem a possibilidade de maior controle no decorrer da reação devido à previsão da seletividade sobre a matriz e permitem a obtenção de um produto de maior pureza, reduzindo ou eliminando reações laterais, pois quase todos os locais catalíticos encontram-se no interior das esferas, sendo, portanto, difícil o contato do produto após a difusão. Outra vantagem para o uso de um catalisador heterogêneo, resina ácida sulfônica de troca iônica, é a facilidade de remoção deste, geralmente por filtração, ou seja, eliminando processos de extração por solventes para neutralização e/ou agentes secantes.

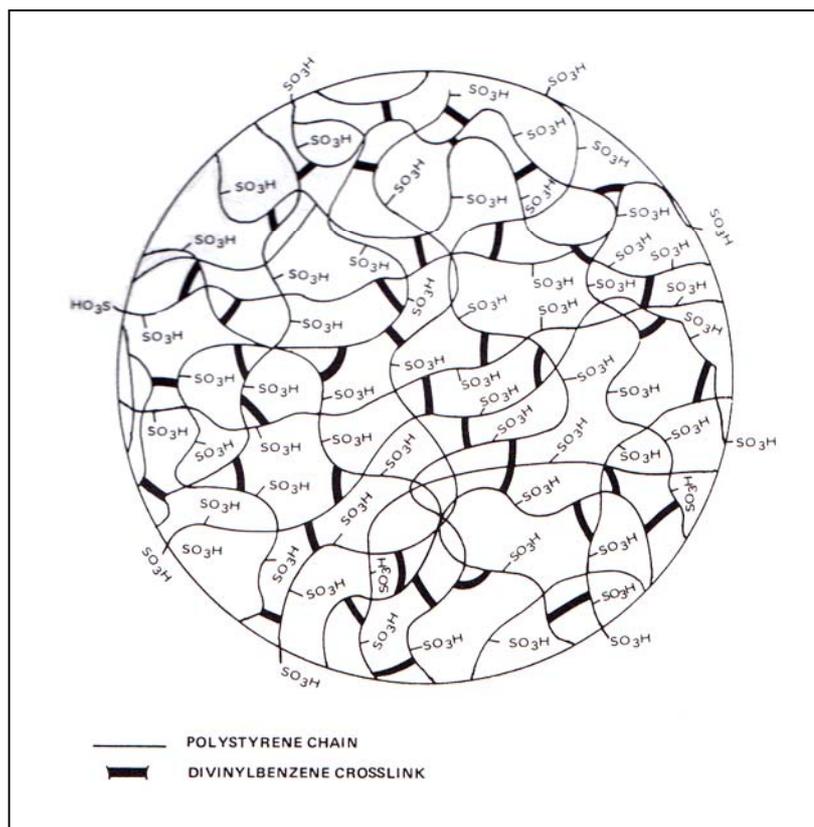


Figura 3.12 - Representação de resina ácida sulfônica de troca iônica.

A Figura 3.13 ilustra o mecanismo de decomposição do MTBE: Basicamente, a adsorção do MTBE em dois grupos sulfônicos enfraquece a ligação C-O do MTBE produzindo íons carbônios terciários individuais. Conseqüentemente, a ligação C-H também enfraquece e o próton é transferido para o grupo $-SO_3$ em um ciclo envolvendo seis centros intermediários. A reorganização das ligações produz metanol com isobutileno adsorvido.⁵⁷

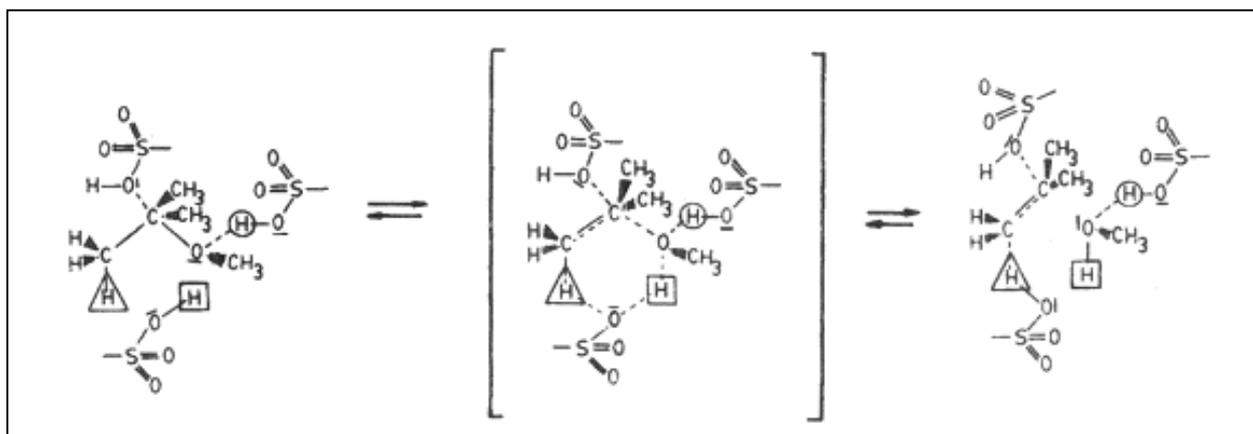


Figura 3.13 - Mecanismo molecular de decomposição do MTBE em uma rede de grupos sulfônicos.



4. *M*ateriais e métodos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações de todos os materiais utilizados neste trabalho, bem como, são discutidos todos os métodos empregados para a obtenção dos resultados desta pesquisa. As caracterizações do 3-PDP e MTBE (matérias-primas) foram realizadas através dos seguintes métodos: cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC/MS); infravermelho (IR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

4.1 Materiais

Todos os experimentos deste trabalho foram realizados no LDPP do Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC.

A química computacional constitui uma importante ferramenta teórica para correlacionar propriedades moleculares com a estrutura química. Para o cálculo das propriedades de uma molécula é necessário gerar anteriormente uma estrutura bem definida (otimizada), na qual a energia potencial é mínima. Assim, o cálculo das propriedades pode ser realizado em um único ponto de uma molécula ou por toda a estrutura otimizada, visando diminuir o consumo de tempo computacional.⁵⁸

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica, com exceção do MTBE, cedido pela PETROBRAS, que foi utilizado como recebido sem nenhuma purificação. O MTBE foi rotaevaporado para retirar impurezas, contudo o GC/MS realizado mostrou uma diferença insignificante entre o MTBE inicial e o destilado, tendo em vista o tempo e energia necessários para este procedimento.

O MTBE, o 3-PDP e o ácido sulfúrico são reagentes que foram utilizados diretamente na síntese do antioxidante, enquanto que o n-hexano, metanol, tolueno, clorofórmio e acetona foram utilizados para a purificação do antioxidante em coluna cromatográfica (CC), assim como na realização da cromatografia em camada delgada (CCD).

Foram utilizadas Sílicas gel 60G para cromatografia em camada delgada e Sílicagel 60 para cromatografia em coluna, respectivamente.

Os solventes utilizados para eluição na cromatografia em camada delgada foram o tolueno e clorofórmio. Para a cromatografia em coluna, além destes foram utilizados o n-hexano e metanol; o iodo foi utilizado como revelador, e acetona na limpeza das vidrarias. Todos os reagentes e solventes utilizados nesta pesquisa estão devidamente identificados (sigla), com os respectivos fornecedores e grau de pureza, que estão relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Reagentes e Solventes.

MATERIAIS	SIGLA	FABRICANTE	PUREZA (%)
Cardanol hidrogenado	3-PDP	LDPP	97,03
Metil <i>terc</i> -butil éter	MTBE	Petrobras	-
Álcool iso-amílico	C ₅ H ₁₂ O	Vetec	98,5
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	Vetec	99,0
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Cinética	99,5
Cloreto de zinco	ZnCl ₂	Vetec	97,0
Óxido de cálcio	CaO	Hidracor	-
Amberlyst 35Wet	-	Room-Haas	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth	95,0 – 98,0
Hexano	C ₆ H ₁₄	Synth	98,5
Metanol	CH ₃ OH	Synth	99,8
Tolueno	C ₇ H ₈	Synth	99,5
Clorofórmio	CHCl ₃	Synth	99,8
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Cinética	99,5
Sulfato de sódio anidro	Na ₂ SO ₄	Synth	99,0
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	Synth	99,7
Sílica para cromatografia em coluna	Sílicagel 60	Vetec	63 - 200µm
Sílica para cromatografia em camada delgada	Sílica gel 60G	Merck	90% < 45µm
Cromatofolhas de alumínio	TLC Aluminium sheets Sílica Gel – 60 F254	Merck	20 x 20 cm

4.1.1 Caracterização do agente alquilante (MTBE)

4.1.1.1 Através de GC/MS

A Figura 4.1 mostra o espectro GC/MS do MTBE de massa molecular 88g/mol. O MTBE fragmenta-se tão facilmente que não se observa o íon molecular em 88g/mol, e apresenta o pico base em 57g/mol.⁵⁵

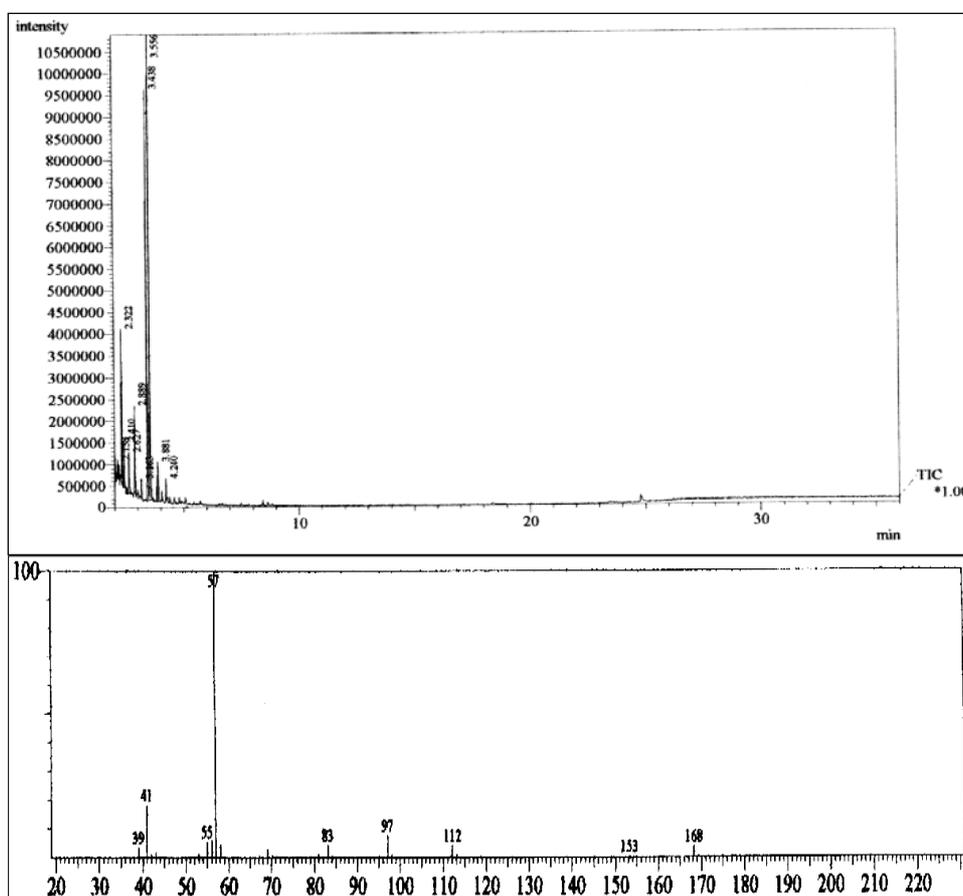


Figura 4.1 - GC/MS do MTBE

4.1.1.2 Através de IR

Na Figura 4.2 temos o espectro vibracional do MTBE, e as principais freqüências vibracionais encontram-se na Tabela 4.1, em regiões concordantes com a literatura.⁵⁹

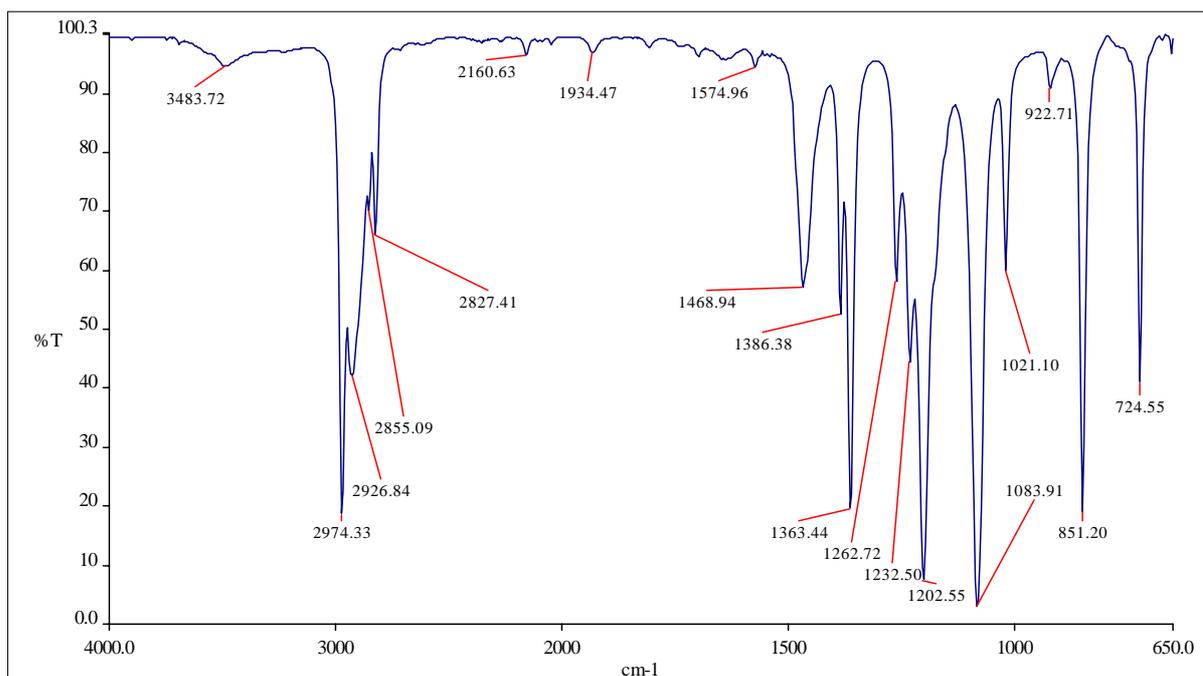


Figura 4.2 – Espectro vibracional na região do Infravermelho do MTBE, forma de filme.

Tabela 4.1 – Freqüências vibracionais do MTBE.

FREQÜÊNCIA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
2974 - 2827	Deformações axiais das ligações C-H de CH ₃
1468	Deformação angular assimétrica da ligação C-H de CH ₃
1363	Deformação angular simétrica da ligação C-H de CH ₃
1202	Deformação axial assimétrica de C-O-C
1083	Deformação axial simétrica de C-O-C

4.1.1.3 Através de RMN

4.1.1.3.1 Através de RMN ^1H

Os deslocamentos químicos de RMN ^1H do MTBE (Figura 4.3), que estão relacionados na Tabela 4.2, apresentaram um singleto em $\delta = 2,9$ ppm $[(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{O} - \underline{\text{CH}_3}]$ (3H) e outro singleto em $\delta = 0,9$ ppm $[\underline{(\text{CH}_3)_3} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3]$ (9H).

Tabela 4.2 – Deslocamentos químicos de RMN ^1H do MTBE.

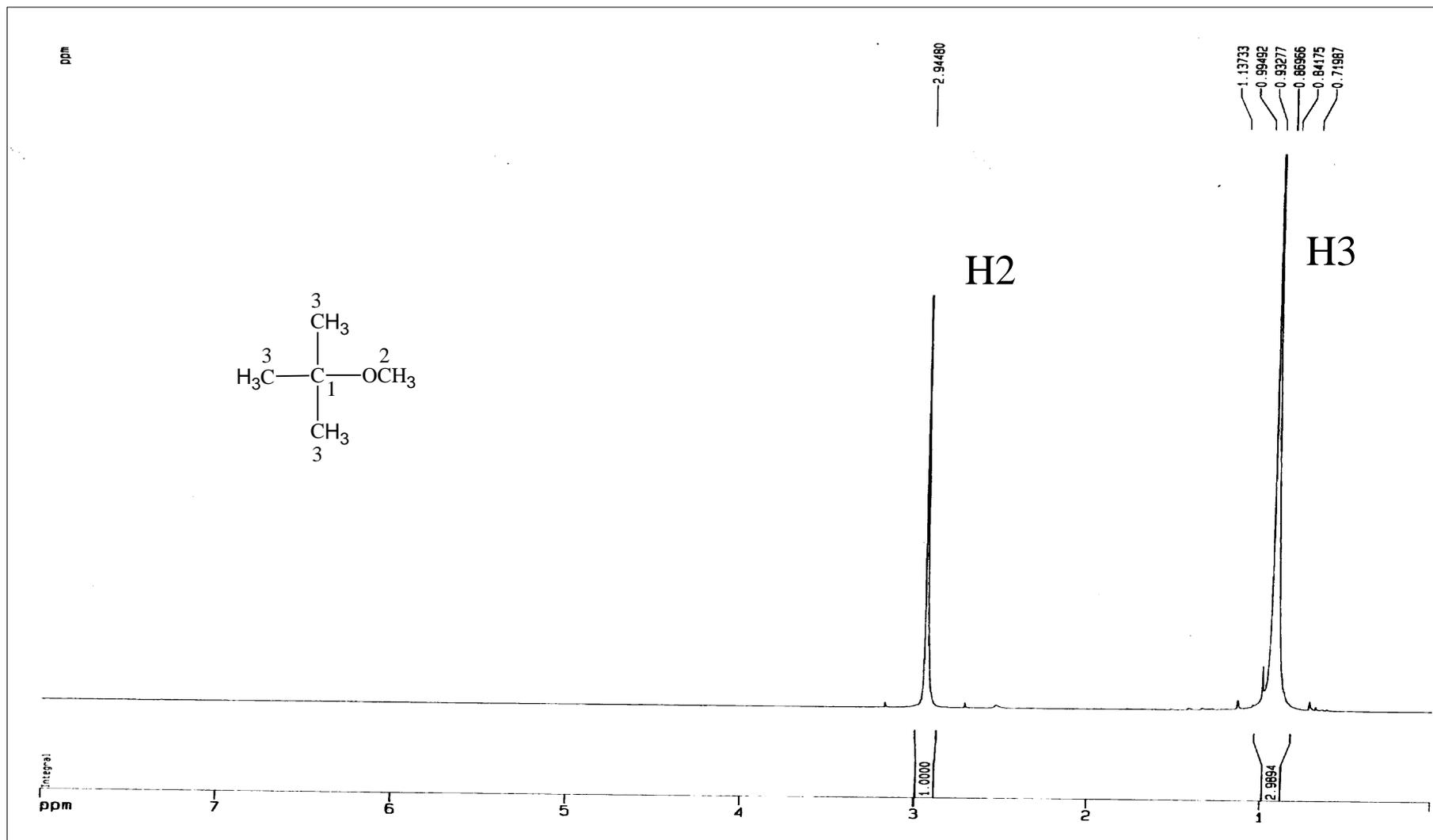
NÚMERO DOS HIDROGÊNIOS	MTBE $\delta^1\text{H}$ (ppm)
1	-
2	2,9 (s)
3	0,9 (s)

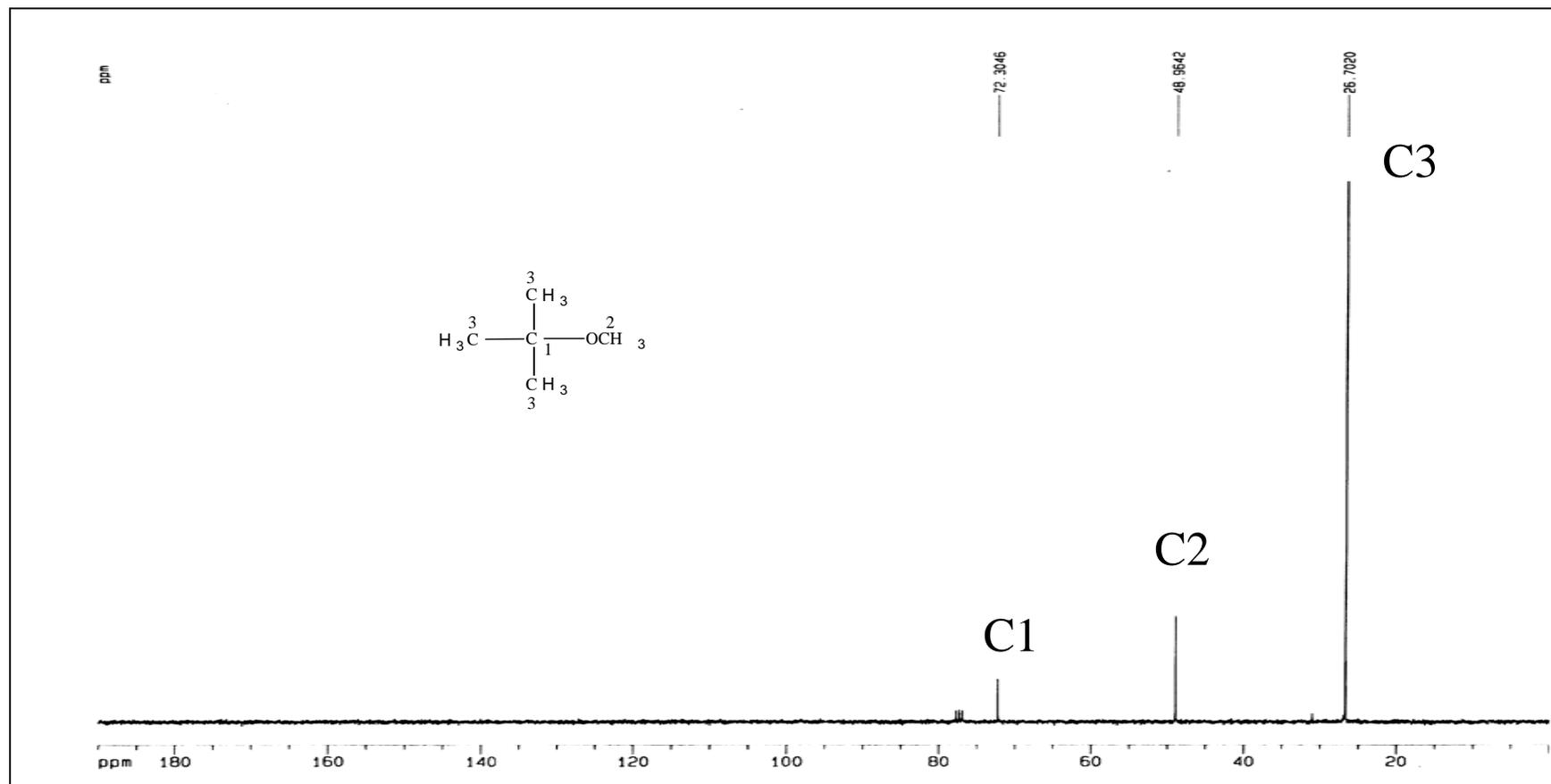
4.1.1.3.2 Através de RMN ^{13}C

O espectro de RMN ^{13}C do MTBE (Figura 4.4) apresentou três sinais, que estão reunidos na Tabela 4.3. O deslocamento em $\delta = 72,3$ ppm refere-se ao carbono na posição 1, o deslocamento em $\delta = 48,9$ ppm representa o carbono na posição 2 e o deslocamento em $\delta = 26,7$ ppm é relativo aos carbonos na posição 3 da molécula.

Tabela 4.3 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C do metil *terc*-butil éter (MTBE)

NÚMERO DOS CARBONOS	MTBE $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	72,3 (C)
2	48,9 (CH ₃)
3	26,7 (CH ₃)

Figura 4.3 - Espectro de RMN^1H em CDCl_3 do MTBE.

Figura 4.4 - Espectro de RMN ^{13}C em CDCl_3 do MTBE.

4.1.2 Caracterização do cardanol hidrogenado (3-PDP)

4.1.2.1 Caracterização do 3-PDP^{45,60}

4.1.2.1.1 Através de GC/MS

A Figura 4.5 mostra o espectro GC/MS do 3-PDP correspondendo com a massa molecular compatível com a estrutura, 304g/mol, que corresponde ao cátion-radical não fragmentado.

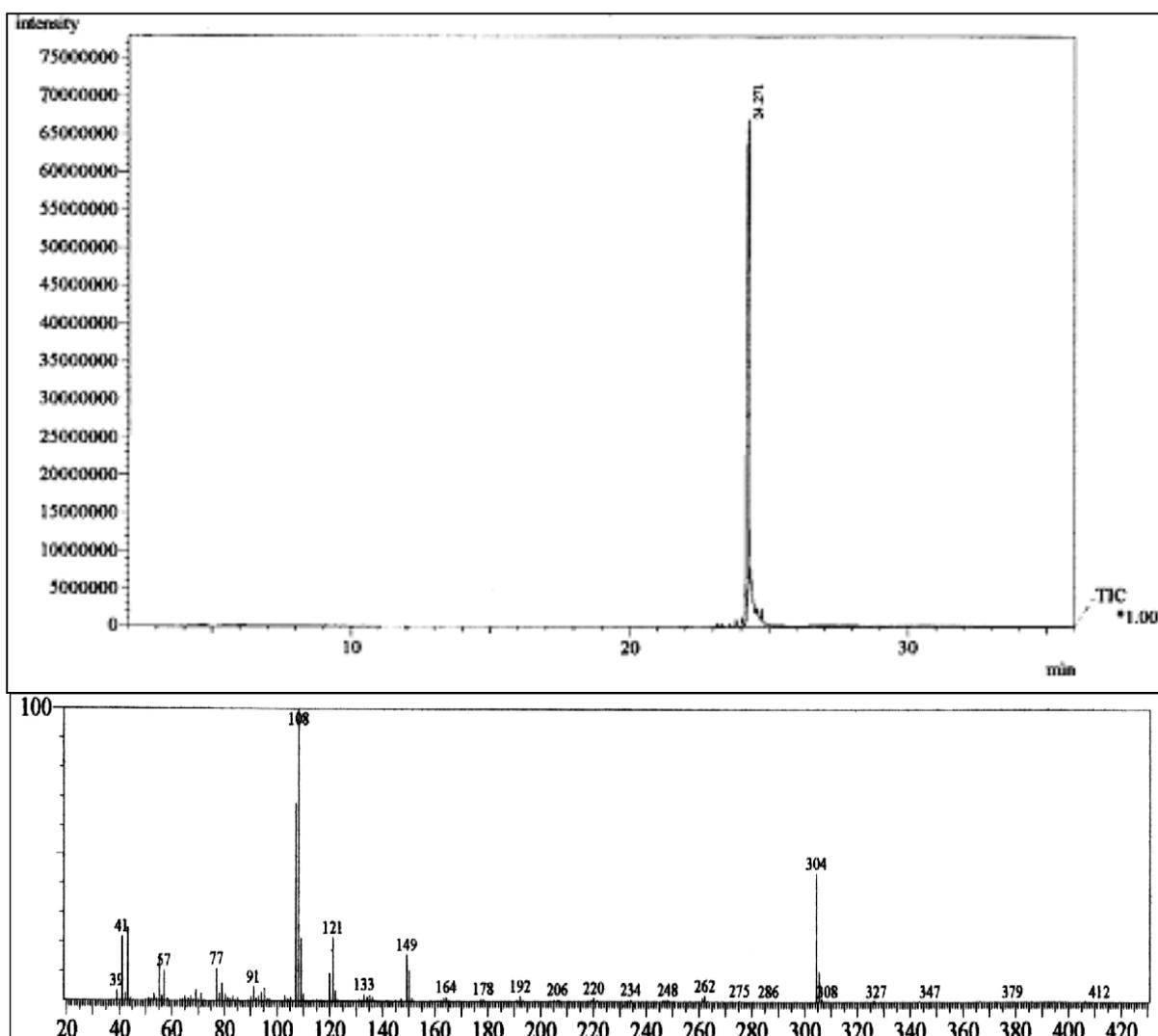


Figura 4.5 - GC/MS do 3-PDP

4.1.2.1.2 Através de IR

Na Figura 4.6 temos o espectro vibracional do 3-PDP, e as principais freqüências vibracionais encontram-se na Tabela 4.5, em regiões concordantes com a literatura.⁶⁰

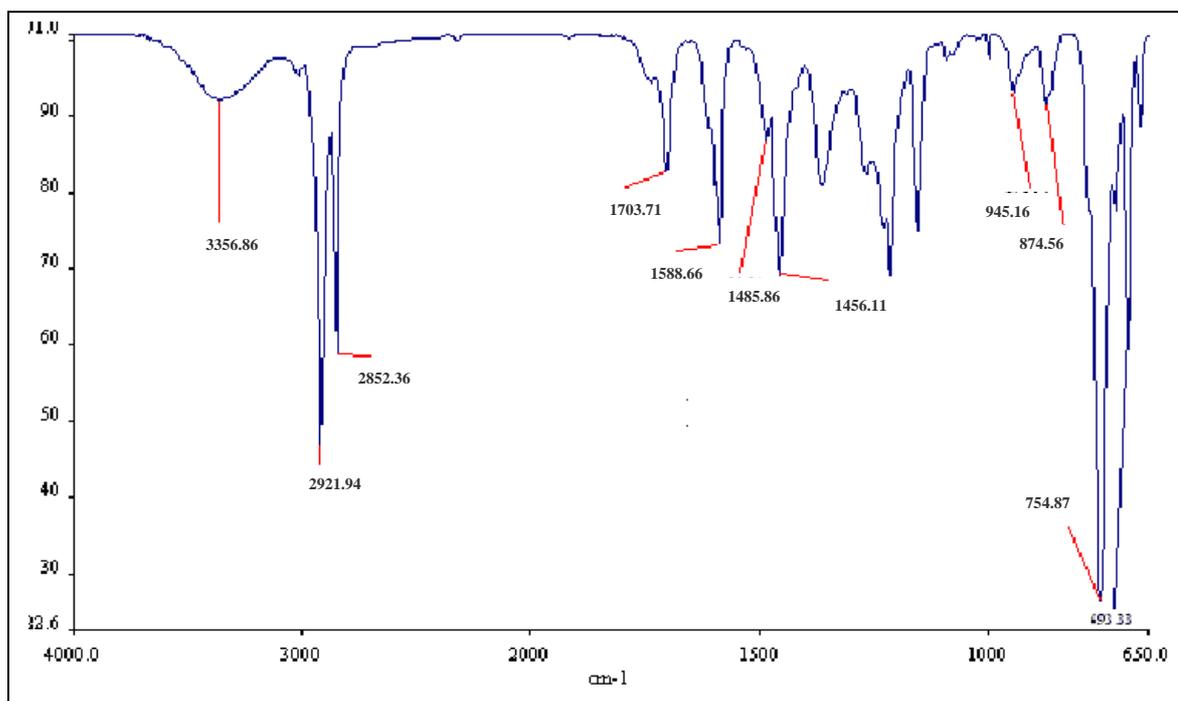


Figura 4.6 – Espectro vibracional na região do Infravermelho do 3-PDP, forma de filme

Tabela 4.5 – Freqüências vibracionais do 3-PDP

FREQÜÊNCIA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3356	ν O-H
2921	ν C-H ₃ (alifática)
2852	ν C-H ₂ (alifática)
1703,1588,1456	ν C=C (anel aromático)
945 e 874	δ C-H (substituição meta)
754 e 693	δ C-H (aromático)

4.1.2.1.3 Através de RMN

4.1.2.1.3.1 Através de RMN ^1H

Os deslocamentos químicos de RMN ^1H para o 3-PDP podem ser observados na Tabela 4.6. O espectro de RMN ^1H do 3-PDP (Figura 4.7) apresentou um singlete em $\delta = 8,2$ ppm, um tripleto em $\delta = 7,1$ ppm e um dubleto em $\delta = 6,7$ ppm referentes aos hidrogênios do anel aromático [H - Ar](4H). Um tripleto em $\delta = 2,5$ ppm [Ar - CH₂ - CH₂ - (CH₂)₁₂ - CH₃](2H), um multiplete em $\delta = 1,6$ ppm [Ar - CH₂ - CH₂ - (CH₂)₁₂ - CH₃](2H), um multiplete em $\delta = 1,2$ ppm [Ar - CH₂ - CH₂ - (CH₂)₁₂ - CH₃](24H) e um tripleto em $\delta = 0,9$ ppm [Ar - CH₂ - CH₂ - (CH₂)₁₂ - CH₃](3H).

Tabela 4.6- Deslocamentos químicos de RMN ^1H do 3-PDP

Nº DOS HIDROGÊNIOS	3-PDP $\delta^1\text{H}$ (ppm)
1	-
2	8,2 (s)
3	-
4	6,7 (d)
5	7,1 (t)
6	-
1'	2,5 (t)
2'	1,6 (m)
3'-14'	1,2 (m)
15'	0,9 (t)

Onde: s = singlete; d = duplete; t = tripleto e m = multiplete

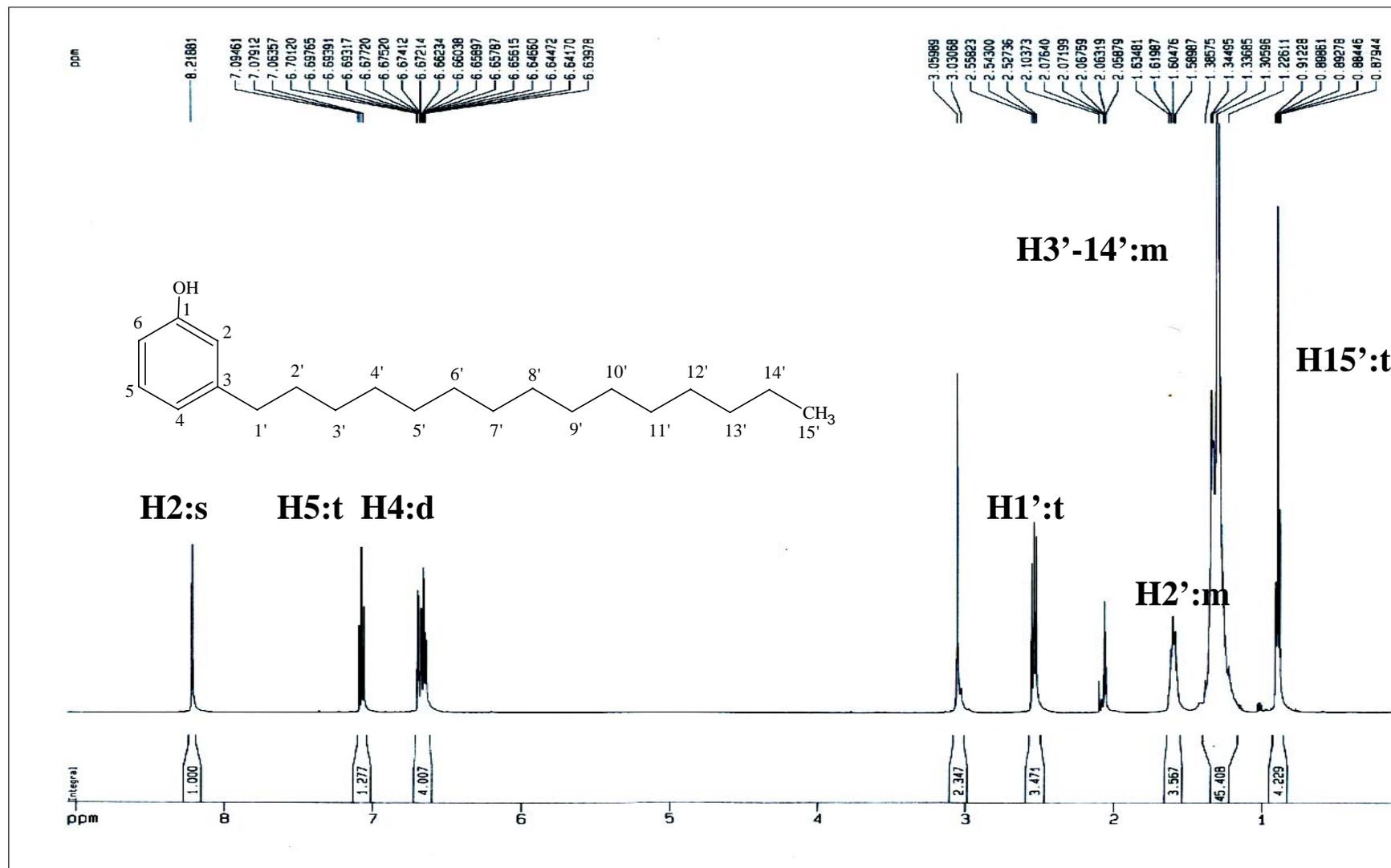


Figura 4.7 - Espectro de RMN¹H em CDCl₃ do 3-PDP.

4.1.2.1.3.2 Através de RMN ^{13}C

O espectro de RMN ^{13}C do 3-PDP (Figura 4.8), os deslocamentos podem ser observados na Tabela 4.7. Os deslocamentos nas regiões $\delta = 157,8$; $144,6$; $129,5$; $119,8$; $115,6$ e $112,9$ ppm são relativos aos carbonos aromáticos [C - Ar](6C), o deslocamento em $\delta = 35$ ppm corresponde ao carbono na posição 1', o deslocamento em $\delta = 32,2$ ppm corresponde ao carbono na posição 13', o deslocamento em $\delta = 31,8$ ppm corresponde ao carbono na posição 2', o deslocamento em $\delta = 28,9 - 29,9$ ppm corresponde aos carbonos nas posições 3' a 12', o deslocamento $\delta = 22,9$ ppm corresponde ao carbono na posição 14' e ao carbono na posição 15' é correspondente ao deslocamento $\delta = 13,9$ ppm.

Tabela 4.7 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C do 3-PDP

NÚMERO DOS CARBONOS	3-PDP $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	157,8 (C)
2	112,9 (CH)
3	144,6 (C)
4	115,6 (CH)
5	119,8 (CH)
6	129,5 (CH)
1'	35,0 (CH ₂)
2'	31,8 (CH ₂)
3'-12'	28,9 – 29,9 [CH ₂] _n
13'	32,2 (CH ₂)
14'	22,9 (CH ₂)
15'	13,9 (CH ₃)

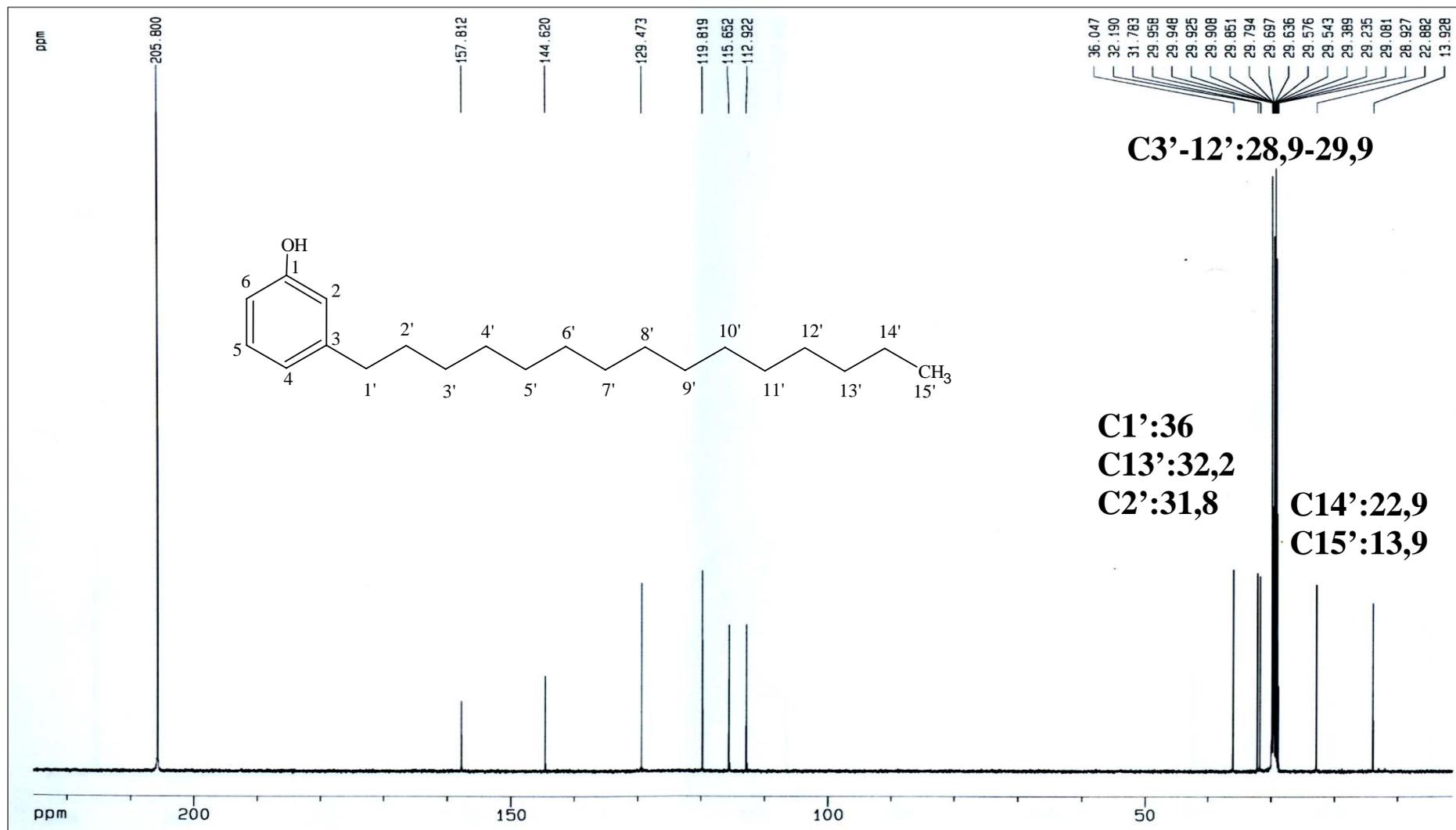


Figura 4.8 - Espectro de RMN¹³C em CDCl₃ do 3-PDP.

4.2 Métodos

4.2.1 Modelagem Molecular (MM)⁵⁸

A modelagem molecular da reação foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos do Parque de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal do Ceará, através do módulo *Hyperchem Model Building*, do programa Hyperchem 7.01, Molecular Modeling System, da Hypercube Inc.

Os cálculos e otimizações das estruturas geométricas moleculares podem ser realizados utilizando o método Austin Model 1 (AM1), a *Self Consistent Fields Molecular Orbital Method*, considerando *restricted Hartree-Fock*, com carga total nula, multiplicidade de spin unitária e limite de convergência 0,01, pois representa bem o tipo de estruturas utilizadas. As otimizações foram obtidas pela aplicação dos métodos *Steepest-Descent Method* (SDM) e *Polak-Ribieri*, sucessivamente e com gradiente RMS de 0,01kcal/A.mol.

As propriedades QSAR (coeficiente de lipofilicidade – log P, cargas parciais, área superficial, volume molar etc.), dos compostos foi calculado através do módulo *Hyperchem Model Building*, através do algoritmo matemático conhecido como contribuição de grupos, utilizando as estruturas anteriormente modeladas pelo método AM1.

4.2.2 Metodologias desenvolvidas

Foram desenvolvidas metodologias utilizando ciclohexanol, álcool isoamílico, glicerol e MTBE como agentes alquilantes, e, para a reação com MTBE como agente alquilante utilizou-se resina AMBERLYST 35WET[®], óxido de cálcio e ácido sulfúrico como catalisadores conforme a Figura 4.9.

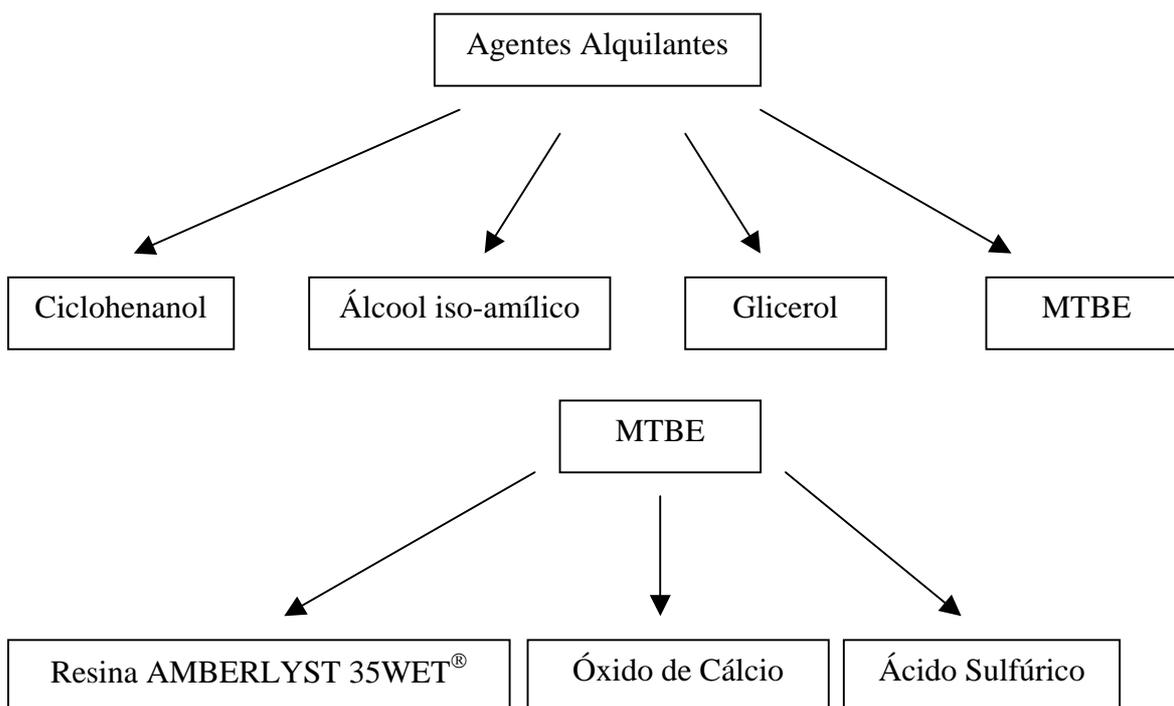


Figura 4.9 – Fluxograma dos experimentos.

4.2.2.1 Metodologia 1 (Alquilação com MTBE com a resina ácida) - catálise heterogênea

Em catálise heterogênea, foi utilizada a resina de troca iônica AMBERLYST 35WET^{®61} num reator de leito fixo (Figura 4.10), e por seu leito a solução de 3-PDP e MTBE foi percolada. As características físico-químicas desta resina estão descritas na Tabela 4.8.



Figura 4.10 – Reator de leito fixo utilizado para os experimentos.

Tabela 4.8 – Características físico-químicas da resina AMBERLYST 35WET®

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÕES
Forma física	Contas opacas
Forma iônica	Hidrogênio (98% min.)
Concentração de sítios ácidos	≥ 1,9 eq/L
	≥ 5,2 eq/kg
Capacidade de retenção hídrica	51 a 57% (forma H ⁺)
Densidade	800 g/L (50 lbs/ft ³)
Tamanho da partícula	
Tamanho médio	0,700-0,950 mm
Coefficiente de uniformidade	≤ 1,7
Conteúdo de finos	< 0,425 mm: 1,0% máximo
Partículas grossas	> 1,180 mm: 9,0% máximo
Área superficial	45 m ² /g
Diâmetro médio do poro	250 Å
Contração	Água no metanol: 5%
	Água no MTBE: 19%

Fonte: Referência 61

4.2.2.1.1 Preparação da resina de troca iônica AMBERLYST 35WET®

Antes da realização da reação de alquilação a resina AMBERLYST 35WET® deve ser preparada visando obter-se um bom desempenho deste catalisador. Isto pode ser feito de duas formas alternativas, conforme segue:

- 1 – Empacota-se o leito com a resina em coluna e por este elue o solvente (por exemplo, álcool metílico ou etílico), utilizando-se pelo menos três vezes o volume de leito.
- 2 – Mantêm-se a resina em estufa a uma temperatura de 100-105 °C por um período de pelo menos 12 horas para eliminação da água.

Em seguida, a resina foi pesada (225 gramas), sendo que esta quantidade corresponde a uma altura de aproximadamente 30 cm de leito e, em seguida foi empacotada cuidadosamente no reator. O 3-PDP foi solubilizado em MTBE (1:2000) e adicionados ao reator previamente aquecido à temperatura desejada. Foram realizados experimentos nas temperaturas de 50, 80, 100 e 120 °C, nos intervalos de 30, 60, 120 e 180 minutos, e a resina foi utilizada por no máximo três vezes para evitar perda de eficiência.

Antes de cada novo experimento o leito foi percolado com três volumes de álcool etílico. Amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos e realizados testes em cromatografia em camada delgada, para caracterização do produto formado. Em seguida, ao resultado as amostras do produto foram purificadas em coluna cromatográfica e enviados para análise em GC/MS.

4.2.2.2 Metodologia 2 (Alquilação com álcoois) - catálise homogênea

Para a realização da síntese utilizando-se a catálise homogênea, adicionou-se 3-PDP e cloreto de zinco (1:1) com 30% de excesso de $ZnCl_2$ em álcool, utilizou-se o ciclohexanol e álcool iso-amílico. Foram realizados num sistema de refluxo com as temperaturas controladas em 70, 90 e 120 °C, por 24 horas.

Realizaram-se experimentos com o glicerol como agente alquilante da seguinte forma: Foi adicionado o 3-PDP e como catalisador o ácido sulfúrico (1:1) com 30% em excesso, em glicerol num sistema de refluxo com as temperaturas controladas em 70, 90 e 120 °C, por 24 horas.

4.2.2.3 Metodologia 3 (Alquilação com MTBE com CaO)

Em catálise heterogênea o MTBE foi utilizado com o óxido de cálcio como catalisador. Utilizou-se um balão volumétrico de fundo redondo que foi adicionado a ele MTBE, 3-PDP e CaO (1:1) com 30% em excesso de CaO. A reação foi acompanhada por CCD durante 48 horas na temperatura de 60 °C.

4.2.2.4 Metodologia 4 (Alquilação com MTBE e H_2SO_4)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 0,0033 moles de cardanol hidrogenado e 0,0043 moles de ácido sulfúrico em metil *terc*-butil éter. As quantidades obedeceram a uma razão estequiométrica de 1,0:1,0, com 30% de excesso do ácido sulfúrico.

Um sistema de refluxo foi montado com a temperatura controlada entre 55 - 60°C, e, em quarenta e oito horas evidenciamos o desaparecimento da mancha característica do 3-PDP, indicativo do fim da reação. O acompanhamento reacional foi efetuado por cromatografia em camada delgada, utilizando tolueno e clorofórmio (9,5:0,5) como eluente.

O produto obtido da reação foi diluído a uma pequena quantidade de solvente e colocado na parte superior da coluna cromatográfica para purificação e, então se iniciou a eluição com hexano e metanol (10mL:5gotas).

Devido à quantidade excessiva de MTBE no meio reacional, foi formada uma pequena quantidade de produto alquilado em duas posições, sendo que este foi a primeira fração eluída da coluna. Após a eluição, o eluente foi substituído por tolueno e clorofórmio (9,5:0,5), com a finalidade de obter o produto desejado.

Verificou-se na Figura 4.11, as três frações reunidas numa placa de CCD; na primeira fração tem-se uma pequena quantidade de produto alquilado em duas posições do anel aromático, na segunda fração o produto alquilado desejado e na terceira fração o material de partida ainda não totalmente consumido.

A Figura 4.12 mostra as estruturas correspondentes do 3-PDPA duplamente alquilado no anel, uma vez alquilado e sem alquilação (3-PDP). Em todas as frações foram realizadas a CCD, e aquelas onde o produto estava presente foram reunidas, lavadas com uma solução de NaHCO_3 5% para neutralização, filtrado com Na_2SO_4 anidro e evaporadas para eliminação dos solventes. O produto isolado, possui coloração amarelada, e foi caracterizado por GC/MS como a segunda fração eluída da coluna, com 70,26% de rendimento e peso molecular 360 g/mol.

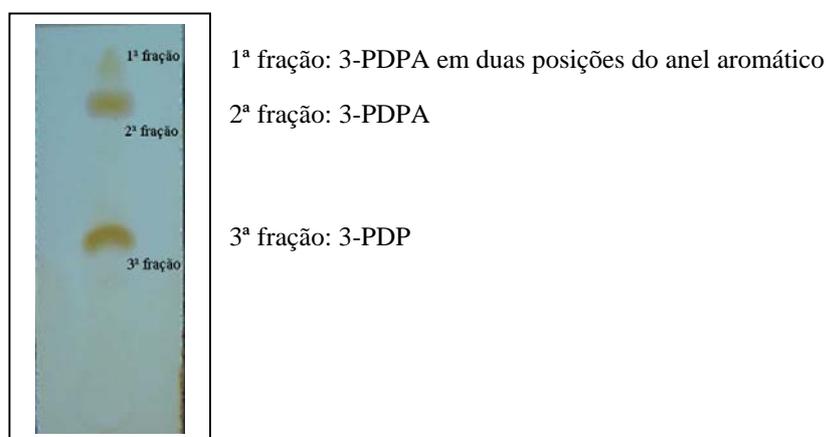


Figura 4.11 - Monitoramento da reação por CCD

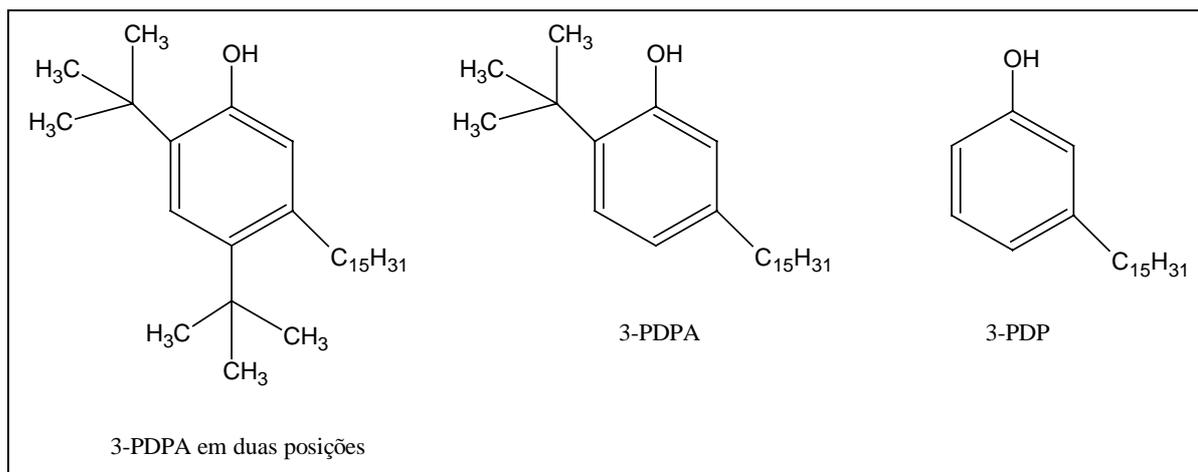


Figura 4.12 – Estruturas químicas das frações obtidas.

4.2.3 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A síntese e a purificação do antioxidante alquilado (3-PDPA) foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada.

Mais especificamente a síntese foi acompanhada por cromatoplaças, lâminas de vidro nas dimensões de 7,0 x 2,5 cm, com uma face revestida com sílica gel (Merck) para cromatografia em camada delgada. Por sua vez, a purificação do produto foi acompanhada utilizando-se cromatofolhas de alumínio (Merck).

Os eluentes utilizados foram o n-hexano e metanol (10mL:5gotas) para separar o produto alquilado em duas posições do 3-PDPA, e o tolueno e clorofórmio (9,5:0,5) para separar o 3-PDPA do 3-PDP não reagido. As cromatoplaças e cromatofolhas foram reveladas sob vapores de iodo.

4.2.4 Cromatografia em Coluna (CC)

Uma coluna com sílica gel – Vetec (63 - 200 μ m) foi utilizada para purificação do composto alquilado (3-PDPA) através do mecanismo de adsorção. A altura e o diâmetro da coluna variaram conforme a quantidade da fase estacionária e

dos eluentes utilizados, sendo que para isto foram utilizados hexano e metanol, e, em seguida tolueno e clorofórmio nas mesmas proporções descritas anteriormente.

4.2.5 Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (GC/MS)

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo HP5890 Series II – Hewlett-Packard, pertencente a Central Analítica do PADETEC da Universidade Federal do Ceará (UFC). As condições, bem como as características da coluna são citadas a seguir:

- Volume = 1 μ L
- Modelo = DB – 5 Dimethylpolysiloxane
- Comprimento = 30m
- Diâmetro interno = 0,25mm
- Espessura = 0,25 μ m

4.2.6 Espectroscopia do Infravermelho (IR)

O equipamento utilizado foi o espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum One, pertencente a Central Analítica do PADETEC da UFC. As amostras foram analisadas em forma de filme.

4.2.7 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O equipamento utilizado foi o espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker, modelo Avance DPX 500 MHz, pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) da UFC, operando na frequência do hidrogênio a 300,13 MHz e a 75,47 MHz na frequência do carbono.

O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3), o tetrametilsilano (TMS) foi padrão para o ^1H e ^{13}C e os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm).



5. *Resultados e discussão*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo da Modelagem Molecular do 3-PDPA: Previsão da atividade antioxidante⁵⁸

Através dos estudos da modelagem molecular do 3-PDPA (Figura 5.1) e do BHT (Figura 5.2), obteve-se a indicação da atividade antioxidante através da avaliação dos seguintes parâmetros: lipofilicidade, volume de impedimento, carga do carbono na posição 4 do anel aromático, dentre outros. A análise desses dados estão mostrados na Tabela 5.1, a qual revela desempenhos como antioxidante equivalentes.

Tabela 5.1 – Modelagem molecular do 3-PDPA comparado a outro antioxidante.

COMPONENTES	VI (A ³)	DEE (kcal/mol)	Log P	Δq OH	q-c ₄	ET (kcal/mol)
3-PDPA	185.970	9298,44	9,41	-0,339	-0,17	-95.271,7
BHT	184.782	8484,46	5,48	-0,367	-0,11	-59.316,5

Volume de impedimento (VI): No caso dos fenóis este volume deve ser o maior possível. Conforme se pode observar o 3-PDPA apresenta um volume de impedimento ligeiramente superior ao BHT; Diferença de energia para a primeira ionização (DEE): No caso dos antioxidantes quanto maior esse valor mais estável a estrutura. Novamente, o 3-PDPA apresenta um valor superior ao BHT; Comportamento lipofílico (log P): Este parâmetro está relacionado com a solubilidade da molécula na fase óleo, e, portanto, quanto maior o seu valor melhor será a solubilidade dos compostos na fase oleosa. O 3-PDPA mostra-se mais uma vez superior ao BHT; Diferença de carga entre o átomo de carbono do anel e a hidroxila (Δq OH): Este parâmetro está relacionado com a estabilidade do íon fenóxi. Este valor para o BHT é ligeiramente superior ao do 3-PDPA; Carga no carbono na posição 4 do anel aromático (q-c₄): Este parâmetro está relacionado a estabilidade do grupo ligado a posição 4 do anel; e a energia total (ET) referente ao 3-PDPA apresenta um melhor resultado que o BHT, indicando que a estrutura é mais estável.

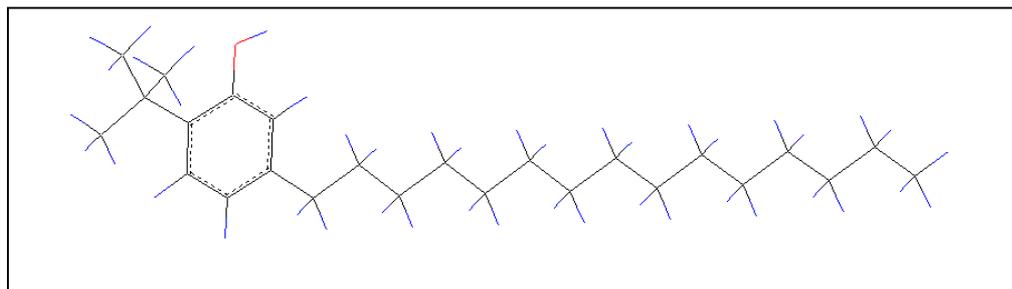


Figura 5.1 – Estrutura molecular calculada para a molécula do 3-PDPA.

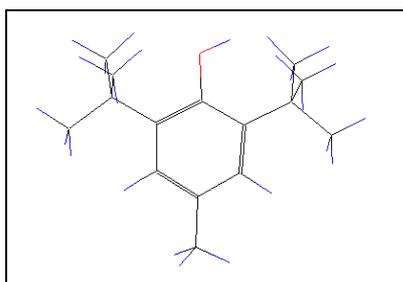


Figura 5.2 – Estrutura molecular calculada para a molécula do BHT.

5.2 Resultados da alquilação com MTBE utilizando resina ácida como catalisador

A Tabela 5.2 mostra os resultados do processo de alquilação com MTBE utilizando a resina AMBERLYST 35WET[®] em várias temperaturas num reator de leito fixo conforme Figura 4.10 do Capítulo 4 – Materiais e métodos.

Tabela 5.2 – Alquilação com MTBE catalisada por resina ácida

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA (° C)	TEMPO (minutos)	UTILIZAÇÃO DA RESINA	PRODUTO (%)
1		30	1	4,72
2	120	60	2	14,57
3		120	2	21,99
4		180	2	12,49
5	100	30	3	-
6		60	3	-
7		120	3	-
8		180	3	-
9	80	30	2	-
10		60	2	-
11		120	2	-
12		180	2	-
13	50	30	1	-
14		60	1	-
15		120	1	-
16		180	1	-

Foi comprovado que a utilização da resina, conforme o catálogo da empresa ROOM and HASS⁶¹ pode ser utilizada por um período de tempo razoável, já que em nossos experimentos esta não perdeu a atividade. Na indústria, por exemplo, o uso da resina pode ser prolongado por dois anos sem que necessite ser regenerada, e, na maioria das vezes devido ao custo econômico e operacional, é preferível comprar novo catalisador ao invés de regenerar seus sítios ativos.

Devido à estabilidade térmica da resina, a maior temperatura utilizada foi de 120 °C, que apresentou melhor resultado. Devido à formação de produtos indesejáveis diminuimos a temperatura do leito nos experimentos seguintes, já que através dos cromatogramas de GC/MS ocorreram inúmeras quebras.

5.3 Resultados da alquilação com álcoois

A Tabela 5.3 mostra os resultados do processo de alquilação com os álcoois (ciclohexanol, iso-amílico e glicerol) utilizando os catalisadores $ZnCl_2$ e H_2SO_4 em fase homogênea.

Tabela 5.3 – Alquilação com álcoois catalisada por $ZnCl_2$ e H_2SO_4 .

Experimentos	Catalisadores	Temperaturas (° C)	Tempo (horas)
Ciclohexanol	$ZnCl_2$		
Álcool iso-amílico	$ZnCl_2$	70, 90 e 120	24
Glicerol	H_2SO_4		

Os melhores resultados alcançados foram da ordem de 3%, obtidos nos experimentos com o glicerol. Os experimentos com ciclohexanol e álcool iso-amílico nestas condições não apresentaram mancha característica na CCD.

5.4 Resultados da alquilação com MTBE utilizando CaO como catalisador

O experimento realizado nas condições descritas: 3-PDP e CaO (1:1) com 30% em excesso de CaO, 60 °C por 48 horas não apresentou desaparecimento da mancha característica do 3-PDP, nem aparecimento de outra mancha, portanto não realizou-se GC/MS.

5.5 Caracterizações do Cardanol alquilado com MTBE

Inicialmente, o 3-PDP foi alquilado com MTBE em fase homogênea, utilizando H₂SO₄ como catalisador. O produto da reação foi caracterizado através dos seguintes métodos: cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC/MS); infravermelho (IR) e ressonância magnética nuclear (RMN). A seguir são apresentados os respectivos cromatogramas e espectros.

5.5.1 Caracterização do produto alquilado (3-PDPA)

A caracterização do 3-PDPA foi realizada através dos seguintes métodos: cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC/MS); infravermelho (IR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

5.5.1.1 Através de GC/MS

A Figura 5.3 mostra o espectro GC/MS do 3-PDPA de massa molecular 360g/mol, apresentado como íon molecular e o pico base de 345g/mol.

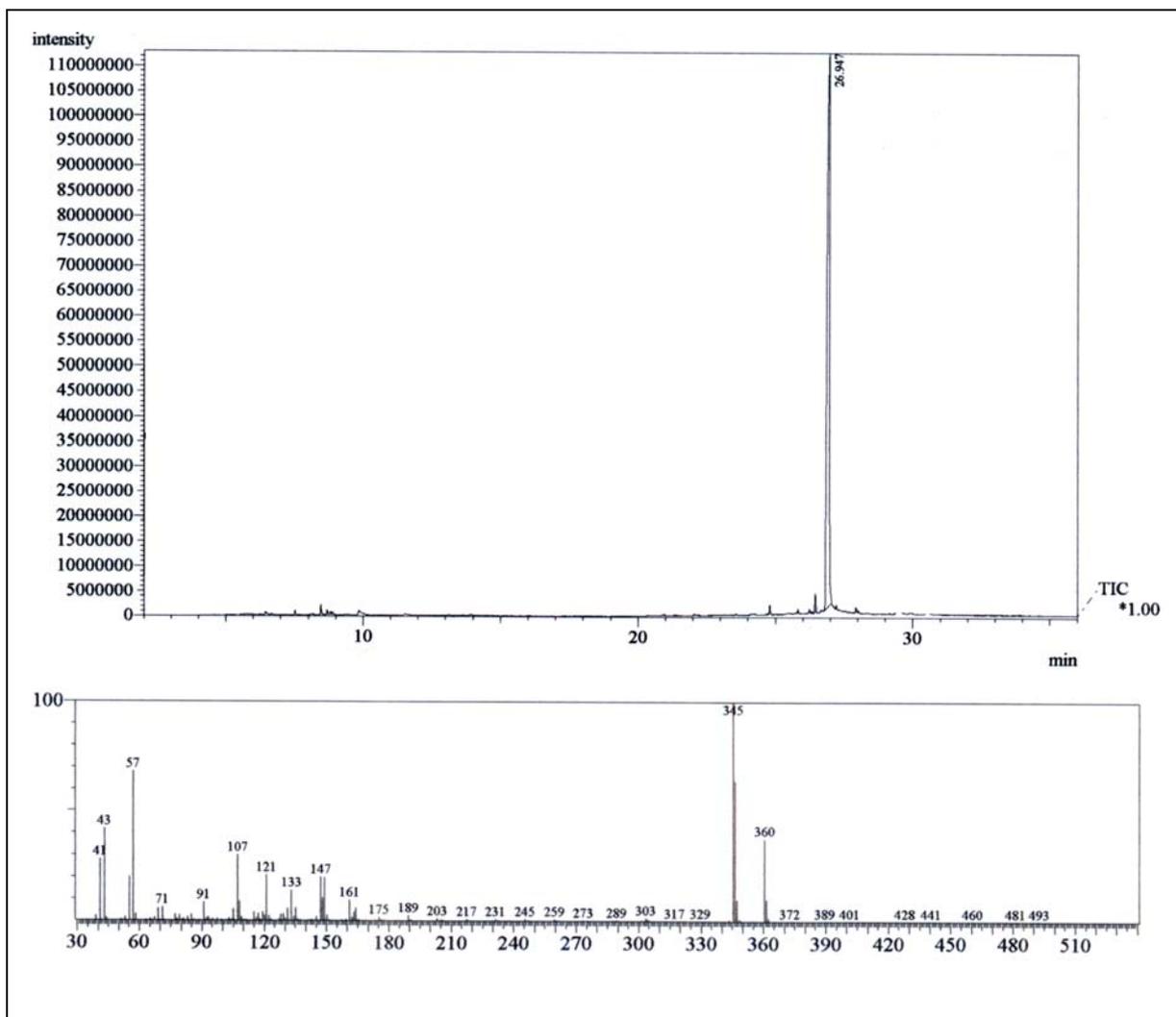


Figura 5.3 - GC/MS do 3-PDPA

5.5.1.2 Através de IR

Na Figura 5.4 temos o espectro vibracional do 3-PDPA, com suas principais freqüências vibracionais localizadas na Tabela 5.4, em regiões concordantes com a literatura.⁵⁹

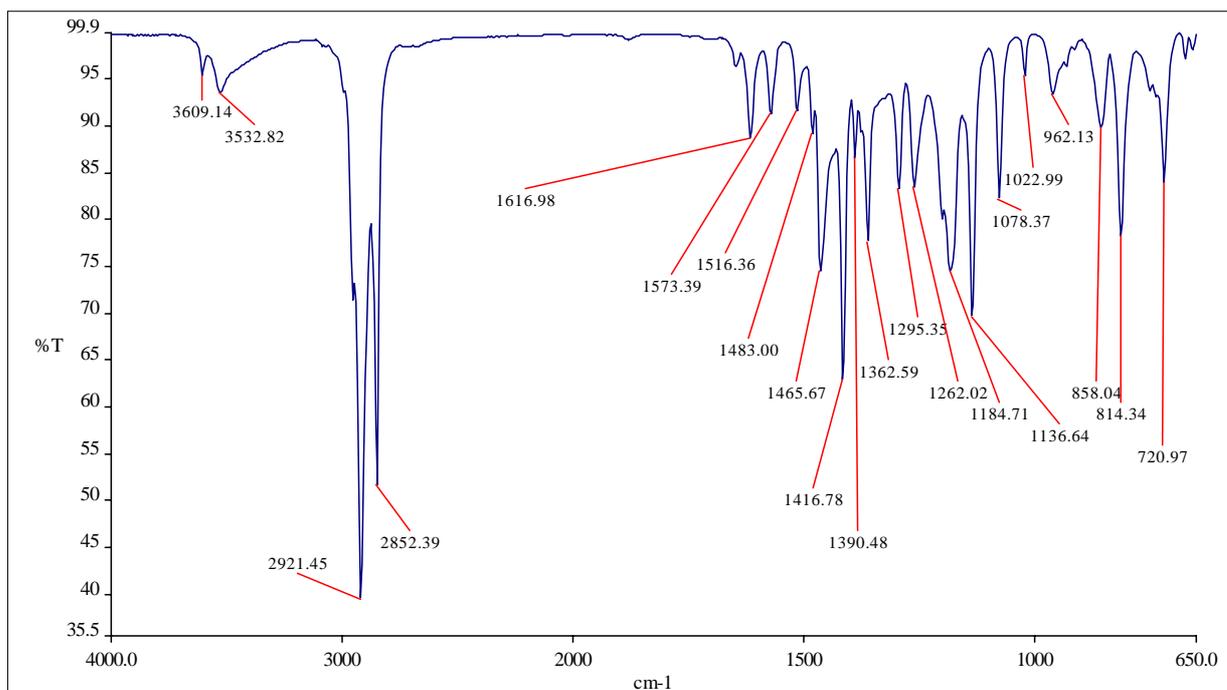


Figura 5.4 – Espectro vibracional na região do Infravermelho do 3-PDPA, forma de filme.

Tabela 5.4 – Freqüências vibracionais do 3-PDPA

FREQÜÊNCIA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3532	Deformação axial OH do fenol
2921 e 2852	Deformação axial C-H alifático
1616 – 1416	Deformação axial C=C do anel aromático
1390 e 1362	Deformação axial de C-H do grupo <i>terc</i> -butila C(CH ₃)

Estes resultados apresentaram fortes indícios de ser o 3-PDPA, uma vez que as bandas 1390 cm⁻¹ e 1362 cm⁻¹ caracterizam a deformação axial de C-H do grupo *terc*-butila introduzido ao 3-PDP.

5.5.1.3 Através de RMN do 3-PDPA

5.5.1.3.1 Através de RMN ^1H do 3-PDPA

Os deslocamentos químicos de RMN ^1H do 3-PDPA (Figura 5.5) podem ser observados na Tabela 5.5. Este apresentou um dubleto em $\delta = 7,2$ ppm, um dubleto em $\delta = 6,7$ ppm e um singleto em $\delta = 6,5$ ppm representando os hidrogênios aromáticos. Um tripleto em $\delta = 2,5$ ppm [$\text{Ar} - \underline{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$](2H), um multiplete em $\delta = 1,6$ ppm [$\text{Ar} - \text{CH}_2 - \underline{\text{CH}_2} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$](2H), um singleto em $\delta = 1,4$ ppm caracterizando os nove hidrogênios do grupamento *terc*-butila introduzidos a molécula de 3-PDPA, um multiplete em $\delta = 1,3$ ppm [$\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\underline{\text{CH}_2})_{12} - \text{CH}_3$](24H) e um tripleto em $\delta = 0,9$ [$\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{12} - \underline{\text{CH}_3}$](3H).

Tabela 5.5 - Deslocamentos químicos de RMN ^1H do 3-PDPA

NÚMERO DOS HIDROGÊNIOS	3-PDPA $\delta^1\text{H}$ (ppm)
1	-
2	6,5 (s)
3	-
4	6,7 (d)
5	7,2 (d)
6	-
1'	2,5 (t)
2'	1,6 (m)
3'-14'	1,3 (m)
15'	0,9 (t)
1''	-
2''	1,4 (s)

Onde: s = singleto; d = dupleto; t = tripleto e m = multiplete

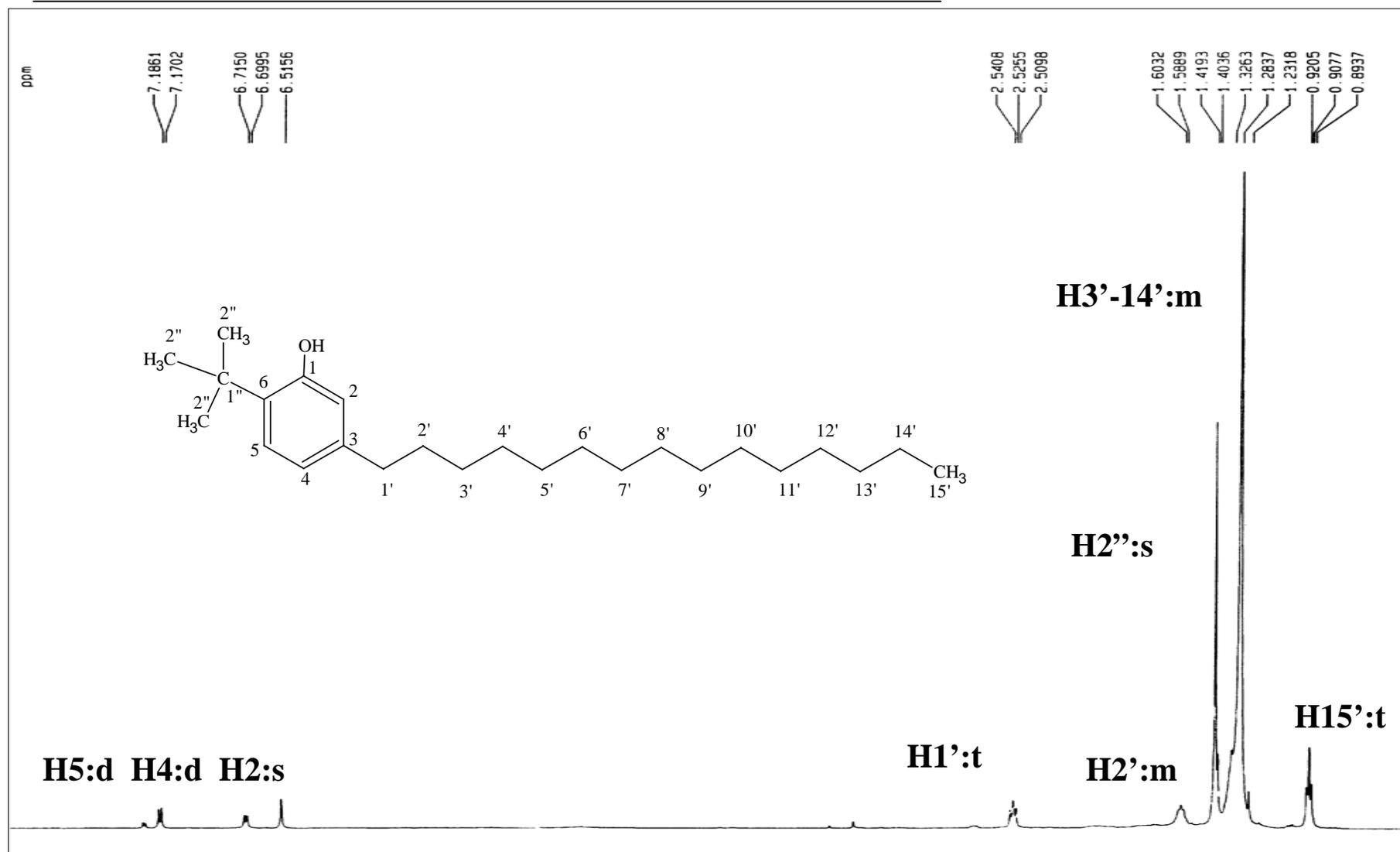


Figura 5.5 - Espectro de RMN¹H em CDCl₃ do 3-PDPA.

5.5.1.3.2 Através de RMN ^{13}C

O espectro de RMN ^{13}C do 3-PDPA (Figura 5.6) apresentou os deslocamentos (ver Tabela 5.6) $\delta = 155,6$; $143,6$; $134,8$; $128,4$; 122 e $118,2$ ppm, referentes aos carbonos aromáticos [C – Ar](6C). Os deslocamentos em $\delta = 36,7$ e $31,2$ ppm são referentes aos carbonos nas posições 1'' e 2'' respectivamente, caracterizando o grupamento *terc*-butila adicionados a molécula de 3-PDP. O deslocamento em $\delta = 35,8$ ppm corresponde ao carbono na posição 1', o deslocamento $\delta = 33,5$ ppm corresponde ao carbono na posição 13', o deslocamento em $\delta = 32,8$ ppm corresponde ao carbono na posição 2', o deslocamento entre $\delta = 30,9 - 31,3$ ppm corresponde aos carbonos nas posições 3' a 12', o deslocamento em $\delta = 24,3$ ppm corresponde ao carbono na posição 14' e o deslocamento em $\delta = 15,7$ ppm é correspondente ao carbono na posição 15'.

Tabela 5.6 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C do 3-PDPA.

NÚMERO DOS CARBONOS	3-PDPA $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	155,6 (C)
2	118,2 (CH)
3	143,6 (C)
4	122 (CH)
5	128,4 (CH)
6	134,8 (C)
1'	35,8 (CH ₂)
2'	32,8 (CH ₂)
3'-12'	30,9 – 31,3 ([CH ₂] _n)
13'	33,5 (CH ₂)
14'	24,3 (CH ₂)
15'	15,7 (CH ₃)
1''	36,7 (C)
2''	31,2 (CH ₃)

De acordo com as análises de ressonância, confirma-se que o material analisado como produto da reação é de fato o 3-PDPA, comparando o espectro de RMN¹³C do 3-PDP e do 3-PDPA observa-se a introdução do grupamento *terc*-butila, e, de acordo com o RMN¹H verificando-se que este grupamento ocupa a posição 6 do anel aromático.⁵⁹

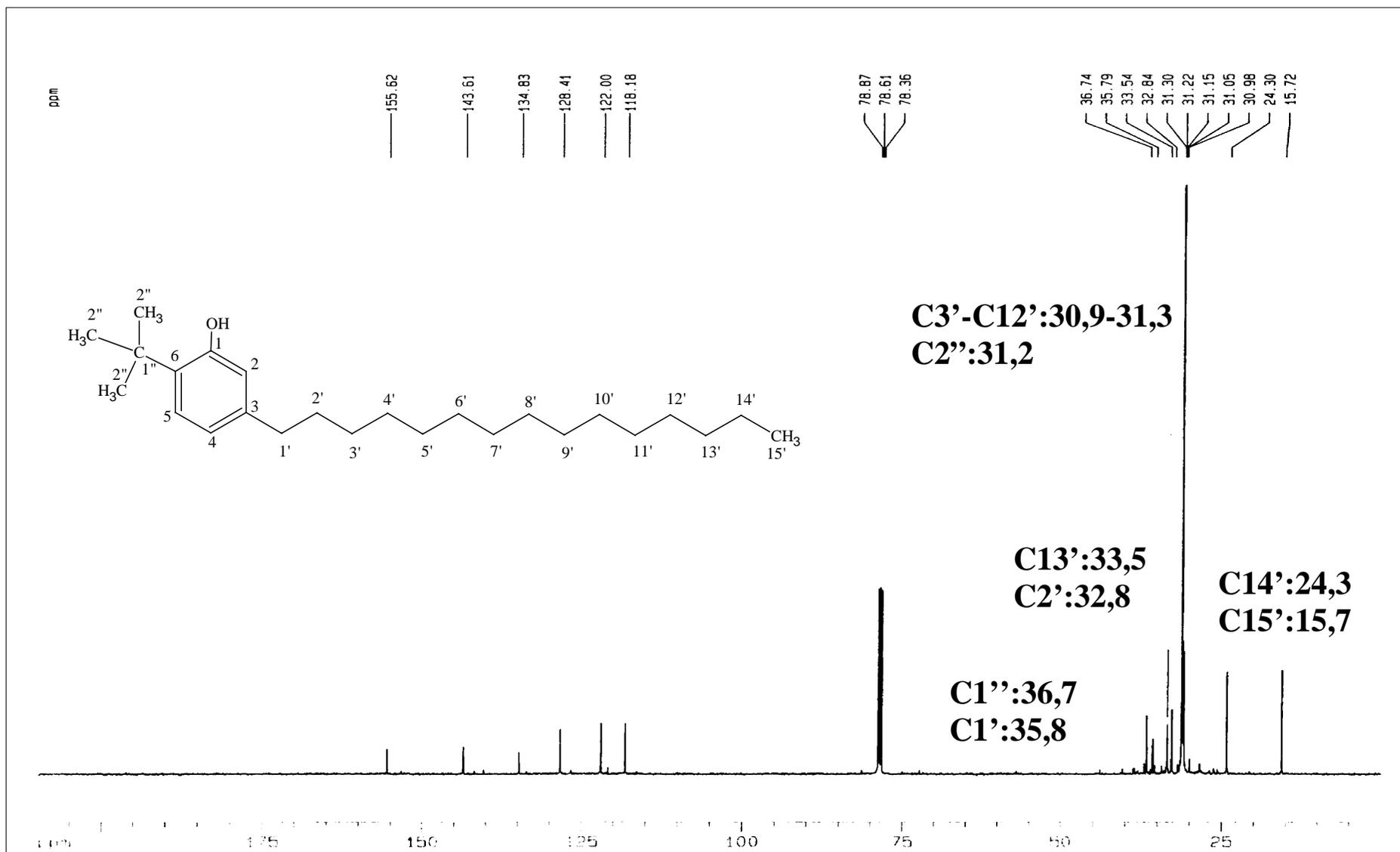


Figura 5.6 - Espectro de RMN¹³C em CDCl₃ do 3-PDPA.



6. Conclusões

6 CONCLUSÕES

Os estudos termodinâmicos da reação de alquilação do 3-PDP com isobutileno como agente alquilante revelaram que se trata de um processo espontâneo nas temperaturas estudadas. Da mesma forma, os estudos de modelagem molecular referente a alquilação do cardanol hidrogenado com o radical *terc*-butila indicam que esta reação é teoricamente possível e que o 3-PDPA apresenta propriedades antioxidantes ligeiramente superiores ao BHT, que é um antioxidante comercial de largo uso industrial.

Conforme discutido neste trabalho, o uso do MTBE e dos álcoois como agentes alquilantes se deve ao potencial de geração de cátions promotores da reação de alquilação. Neste sentido as seguintes conclusões podem ser mencionadas:

Com relação ao uso do MTBE para alquilação do cardanol destilado e hidrogenado em sistema de catálise heterogênea na temperatura de 120 °C, com resina de troca catiônica AMBERLYST 35WET[®], os valores indicados no capítulo de resultados e discussão, mostram rendimentos da reação de alquilação na faixa de 22%, considerados baixos. Alternativamente, foi estudado o uso de um outro catalisador (CaO), sem contudo se ter obtido resultado aceitável;

O uso de MTBE no sistema de catálise homogênea, utilizando H₂SO₄ como catalisador na temperatura de 60 °C por 48 horas, apresentou um rendimento da ordem de 70%, o qual foi considerado satisfatório, apesar do elevado tempo de reação. De acordo com o mecanismo proposto na literatura para descrição desta reação, a formação do cátion *terc*-butila (CH₃)₃C⁺ ⁶² constitui a etapa mais importante;

Este resultado comparativamente ao processo de catálise heterogênea revela que a ação da catálise ácida (H⁺) foi mais efetiva, embora sendo a temperatura inferior (60°C).

A caracterização do produto alquilado resultante da alquilação com MTBE foi feita com base nos seguintes métodos:

A cromatografia acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) mostrou um pico base em 345 g/mol, referente à eliminação do grupo metila (CH_3) pertencente ao íon molecular, 3-PDPA (360 g/mol);

A espectroscopia de infravermelho (IR), indicou a introdução do grupo *terc*-butila com o surgimento das bandas em 1390 cm^{-1} e 1362 cm^{-1} caracterizando a deformação axial da ligação C-H do grupo *terc*-butila;

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono ^{13}C (RMN ^{13}C) do 3-PDP e do 3-PDPA revelou a introdução do grupamento *terc*-butila, e, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) indicou que este grupamento ocupa a posição 6 do anel aromático;

No que se refere aos experimentos realizados com os álcoois ciclohexanol e iso-amílico, utilizando como catalisador ZnCl_2 , nas temperaturas de 70, 90 e 120 °C por 24 horas, e glicerol utilizando o H_2SO_4 como catalisador, nas temperaturas de 70, 90 e 120 °C por 24 horas não obtivemos rendimentos superiores a 3%, fato esse que nos leva a sugerir que estes estudos sejam realizados em outras condições.

A análise da literatura revela que o processo de alquilação com isobutileno é potencialmente a melhor opção para a alquilação do 3-PDP, visando à obtenção de um antioxidante equivalente ao BHT. Este processo não foi possível de ser realizado no LDPP em face da dificuldade de obtenção de isobutileno puro ou mesmo da corrente C4 das refinarias. Apesar deste fato, o LDPP já comprovou indiretamente esse resultado através da geração do grupo *terc*-butila a partir da decomposição do cloreto de *terc*-butila.



7 SUGESTÕES

Realizar estudo termogravimétrico do produto alquilado em diferentes produtos da indústria do petróleo, visando comparar estes resultados com aqueles obtidos através do estudo da modelagem molecular;

Utilizar o 3-PDPA como intermediário de síntese para novos compostos, como por exemplo, os antioxidantes aminados;⁶³

Estudar a síntese do 3-PDPA através do uso de catalisadores sólidos específicos para alquilação como, por exemplo, a resina AMBERLYST 36DRY[®], óxido de cálcio, alumina e zeólitas, utilizando isobutileno ou a corrente C4 como agentes alquilantes, inclusive realizando a síntese em pressões superiores a atmosfera;

Decompor o MTBE utilizando microondas precedendo assim a etapa de alquilação, e;

Avaliar economicamente a transposição para a escala industrial.



8. Referências bibliográficas

¹GROGGINS, P. H. Unit Processes in Organic Synthesis. In: **Alkylation**. 5 ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958. 1070 p.

²KUREK, P. R. **Preparation of 2,6-di-tert-butyl-4-alkylphenols**. US. n. Pat. 4380677, 19 abril 1983.

³CARIOCA, J. O. B.; FILHO, R. C.; CORRÊA, R. G. C. ARAÚJO, R. F. OLIVEIRA, H. M. M.; Documento técnico: **Estudo sobre as rotas de alquilação de fenóis impedidos**, Fortaleza, 2002.

⁴YADAV, G.D.; DOSHI, N.S.. Alkylation of aniline with methyl-tert-butyl ether (MTBE) and tert-butanol over solid acids: product distribution and kinetics. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 194, p.195-209, 2003.

⁵MITCHELL J. D.; MORI S. A. **The Cashew and its relatives (*Anacardium: Anacardiaceae*)**. New York: Botanical garden, v. 42, 1987. 76 p.

⁶JOHNSON, D. V. **O Caju do Nordeste do Brasil – Um Estudo Geográfico**, Fortaleza: ETENE/BNB, 1974. 169 p.

⁷TYMAN, J. H. P. The identification of a novel phenol in cashew nut-shell liquid. **Chemical Communications**, n. 19, p. 982, 1967.

⁸GEDAM, P. H., SAMPATHKUMARAN, P. S. Cashew Nut Shell Liquid: Extraction, Chemistry and Applications. **Progress in Organic Coatings**, v.14, p.115-157, 1986.

⁹CARIOCA, J. O. B., ATTANASI, A. O., CORRÊA, R. C. C. **CNSL Chemistry, Cashew Agro-Industrial: An Approach to Technological Innovation**. No prelo.

¹⁰KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J.; SUBBA RAO, P. V.; SRINIVASA RAO, A. Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4705–4708, 2002.

¹¹TYMAN, J. H. P. Determination of the component phenols in natural and technical cashew nut-shell liquid by gas-liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 30-34, 1976.

¹²AVELLAR, I. G. J.; GODOY, K.; MAGALHÃES, G. C. New quaternary ammonium salts derived from cardanol and their use as phase transfer catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 22-26, 2000.

¹³ATTANASI, O. A.; BURATI, S.; FILIPPONE, P. Cardanol : A versatile natural fine chemical largely available today. **Chim. Ind.**, n. 6, v. 78, p. 693-696 1996.

¹⁴TYMAN, J. H. P. Non-isoprenoid long chain phenols. **Chemical Society Review**, v. 8, p. 499-537, 1979.

¹⁵WASSERMAN, D.; DAWSON, C. R. Cashew Nutshell Liquid. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 396-399, 1945.

¹⁶CAPLAN, S.; US n. Pat. 2181119, 28 novembro 1939.

¹⁷CAPLAN, S. US n. Pat. 2284369, 26 maio 1942.

¹⁸GEDAM, P.H.; SAMPATHKUMARAN, P. S. Cashew nut shell liquid: extraction, chemistry and applications. **Progress in Organic Coatings**, v.14, p.115-157, 1986.

¹⁹BEWLEY, T.; KEEBLE, J. A.; SALT, F. E. Br. n. Pat. 603987, 25 junho 1948.

²⁰HARVEL CORP. GB n. Pat. 633165, 12 dezembro 1949.

²¹SETHI, C. C.; NANAWATHI, B. C.; RAO, B. C. S. Indian n. Pat. 782161961.

²²MADHUSUDHAN, V. et al. **Indian Journal of Technology**, v. 11, p. 347-350, 1973.

²³BLAZDELL, P. The mighty cashew. **Interdisciplinary Science Reviews**, v. 25, n. 3, p. 220-226, 2000.

²⁴BARNET H.C. **Natl. Advis. Comm. Aeronaut.** Wartime Report ACR N° E4 H03, 1944.

- ²⁵ANCILLOTTI, M. M.; PESCAROLLO, E.; ROMANGNONI, L. **J. Mol. Cat.**, v. 4, p. 37-48, 1978.
- ²⁶MTBE Demand Leads Overall Rise in Methanol Market. **Chem. Eng. Prog.**, v. 2, n. 11. p. 86, 1990.
- ²⁷Research on MTBE Technology Continues, **The Oil Daily**, october 13, 1988.
- ²⁸ELVERS, B.; HAWKINS, S.; WEINHEIM, G. S. Magnetic Materials to Mutagenic Agents. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 4 ed., v. A16. New York: John Wiley & Sons, p. 543-550.
- ²⁹ATTANASI, O. A.; FILIPPONE, P.; MARIO, G. **Preparation of tert.-butyl derivs. of cardanol and 3-N-penta:decyl-phenol**. n. Pat. IT 1190278, 16 fevereiro 1988.
- ³⁰CARIOCA, J. O. B. et al. DEINPI/CE, Depósito de patente, protocolo 000188, 2002.
- ³¹CARIOCA, J. O. B. et al. Green Chemistry Series. **Química Verde em Latinoamérica**, n. 11. p. 185-203, 2004.
- ³²DREYER, C. G.; BROOKS, W.; MORRELL, J. C.; EGLOFF, G. **Universal Oil Products Co.**, Booklet 211, 1937.
- ³³WEINRICH, W. Alkylated. **Industrial and engineering chemistry**, v. 35, n. 3, p. 264-272, 1943.
- ³⁴PARDEE, W. A.; WEINRICH, W. Physical Properties of Alkylated Phenols. **Industrial and engineering chemistry**, v. 36, n. 7, p. 595-603, 1944.
- ³⁵WITSCHONKE, C. R. Freezing Point and Purity Data for Some Organic Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 562-564, 1954.
- ³⁶STEVENS, D. R. Separation of Individual Cresols and Xylenols from Their Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 655-660, 1943.
- ³⁷COWIE, C. T. Y. **Production of phenols**. US. n. Pat. 2773274, 31 janeiro 1956.

- ³⁸D'ALELIO, G. A. **Alkylation-dealkylation catalysts**. US. n. Pat. 2802884, 31 maio 1952.
- ³⁹KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3 ed., v. 2. New York: John Wiley & Sons, p. 50-97, 1978.
- ⁴⁰BORTNICK, N. M. US. n. Pat. 3037051, 29 maio 1962.
- ⁴¹DODD, J. R. **Preparation of 5-t-butyl alkyl-substituted phenols**. US. n. Pat. 4236031, 25 novembro 1980.
- ⁴²MERGER, F.; NESTIER, G. **Manufacture of alkylphenol compounds**. US. n. Pat. 4202199, 13 maio 1980.
- ⁴³DODD, J. R. **Preparation of 6-T-butyl alkyl-substituted phenols**. US. n. Pat. 4236032, 25 novembro 1980.
- ⁴⁴KLEMCHUCK, P. P. Antioxidants. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. v. A3, 5 ed., p. 91-111, 1985.
- ⁴⁵RIOS, M. A. F. Síntese de um Antioxidante Fosforado a partir do Cardanol Hidrogenado. 2004. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 2004.
- ⁴⁶BRAUN, J.; OMEIS, J. Additives. In: **Lubricants e Lubrications**. MANG, T.; DRESSEL, W (eds), Nova York: Wiley-VCH, p. 85-113, 2001.
- ⁴⁷CARIOCA, J. O. B. et al. DEINPI/CE, Depósito de patente, protocolo 000188, 2002.
- ⁴⁸ATTANASI, O. A.; FILIPPONE, P.; MARIO, G. **Preparation of tert.-butyl derivs. of cardanol and 3-N-penta:decyl-phenol**. n. Pat. IT 1190278, 16 fevereiro 1988.
- ⁴⁹ROSENWALD, R. H.; HOATSON, J. R.; CHENICEK, J. A. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 162-165, 1950.

- ⁵⁰NAGPAL, J. M.; JOSHI, G. C.; RASTOGI, S. N. Stability of Cracked Naphthas From Thermal and Catalytic Processes. Part II. Composition and Effect of Olefinic Structures. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 714-719, 1995.
- ⁵¹HOWARD, J. A.; INGOLD, K. U. The inhibited autoxidation of styrene: part iii. the relative inhibiting efficiencies of ortho-alkyl phenols. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 2800-2806, 1963.
- ⁵²SCOTT, G. Antioxidants. **Chemistry and Industrial**, v. 41, n. 7, p. 271-281, 1963.
- ⁵³FARRINGTON, R. A.; DANIELS, A. **Physical Chemistry**, 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- ⁵⁴REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**, 4 ed., New York: McGraw-Hill, Inc., 1987. 741 p.
- ⁵⁵McMURRY, J. **Química Orgânica**. v. 1, 4 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. 666 p
- ⁵⁶PITOCHELLI, A. R. Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects, **Separation Technologies**. Philadelphia: Rohm and Haas Company, p. 1-6, 1988.
- ⁵⁷CUNIL, F.; TORAL, L.; IZQUIERDO, J. F.; TEJERO, J.; IBORRA, M. Influence of resin type and water on the kinetics of the decomposition of methyl tert-butyl ether in the gas phase. **Reactive Polymers**, v.10, n. 2-3, p. 175-184, 1989.
- ⁵⁸HYPERCHEM[®] RELEASE 7 FOR WINDOWS[®]. HyperCube, Inc. Publication HC70-00-01-00, 2002.
- ⁵⁹SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. 299 p.
- ⁶⁰LOPES, A. A. S. **Síntese de Antioxidante tio-fosforado a partir do 3-PDP**. 2005. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- ⁶¹ROHM and HASS COMPANY. **Amberlyst-35 Wet**. New Jersey: Cherry Hill, 2001.

⁶²ALLINGER, N. L. et al. **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976.

⁶³PEREIRA, F. M. M. **Síntese de Antioxidante Alquilado e Nitrado a partir do 3-pentadecilfenol**. 2003. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

⁶⁴TROTTA, R.; MIRACCA, I.; Case history: synthesis and decomposition of MTBE. **Catalysis Today**, v. 34, p. 447-455, 1997.

⁶⁵KEYWORTH, D. A. **Production of isobutene from methyl tertiary butyl ether**. Pat. n. 4570026, 11 fevereiro 1986.