

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL  
UNIDADE UNIVERSITÁRIA EM BENTO GONÇALVES  
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA**

**HISSASHI IWAMOTO**

**DESULFURIZAÇÃO DE TEREBINTINA SULFATADA UTILIZANDO CARVÃO**

**ATIVADO:** Síntese de  $\alpha$ -terpineol a partir da terebintina tratada em carvão

Trabalho de Conclusão de Curso

**BENTO GONÇALVES**

**2019**

**HISSASHI IWAMOTO**

**DESULFURIZAÇÃO DE TEREBINTINA SULFATADA UTILIZANDO CARVÃO**

**ATIVADO:** Síntese de  $\alpha$ -terpineol a partir da terebintina tratada em carvão

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual do Rio Grande do Sul como requisito para obtenção do Título de Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> M.<sup>a</sup> Marlene Guevara dos Santos

Coorientador: Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Evilazio da Silva Andrade

**BENTO GONÇALVES**

**2019**

**HISSASHI IWAMOTO**

**DESULFURIZAÇÃO DE TEREBINTINA SULFATADA UTILIZANDO CARVÃO  
ATIVADO**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado à Universidade Estadual do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Ma. Marlene Guevara dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Evilazio da Silva Andrade

Aprovado em:     /     /

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Christa Korzenowski  
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul - UERGS

---

Prof.<sup>a</sup> Ma. Anamélia Saenger de Vasconcellos  
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – UERGS

---

Prof. Dr. Fábio Luis Maciel  
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – UERGS

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, meu agradecimento vai a todos os meus professores e integrantes desta instituição, por terem dedicado, paciência, esforço e atenção no meu período de estudo.

Aos amigos que fiz durante o curso, por terem compartilhado comigo muitos momentos alegres e, também de dificuldades.

Então à minha família e a Deus, que sempre estarão comigo e que são a raiz de tudo que sou hoje.

## RESUMO

O trabalho consiste primeiramente no estudo da desulfurização por adsorção em carvão ativado da terebintina sulfatada, resíduo da indústria de papel e celulose pelo processo Kraft, em busca de uma terebintina livre de odor e compostos de enxofre afim de agregar valor tanto à terebintina quanto aos seus componentes ( $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno) e seus derivados (outros aromas sintéticos como  $\alpha$ -terpineol). O segundo objetivo é caracterizar a terebintina quanto à presença de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, que são matéria prima de partida para a síntese de produtos de grande valor no mercado de aroma, sabor e fragrância. A metodologia envolveu um único tratamento de adsorção, cuja proporção foi de 15 ml de terebintina para cada 5 g de carvão ativado. Foi adicionado em Erlenmeyer com agitação e posterior filtração para coleta da terebintina tratada. Foi realizada também a síntese do  $\alpha$ -terpineol a partir da terebintina tratada. As amostras obtidas de terebintina bruta e da tratada foram submetidas à análise de Cromatografia em Camada Delgada, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa, Titulação Potenciométrica de metil mercaptanas e percepções sensoriais de odor e característica visuais dessas amostras. Os resultados qualitativos da adsorção, que envolveu o teste em cromatografia e os sensoriais olfativos e visual (cor), mostraram que o carvão ativado em pó foi capaz de diminuir, mas não eliminar o mal cheiro; houve diminuição na coloração aparente da terebintina. Outros compostos foram observados nas amostras quando comparadas com padrões de  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno na cromatografia em camada delgada. Caracterização dos compostos da terebintina sulfatada e bruta foi obtido pela cromatografia gasosa. A titulação potenciométrica mostrou que o tratamento foi capaz de reduzir a quantidade de metil mercaptanas em até 65%. A cromatografia também confirmou a possibilidade de síntese do  $\alpha$ -terpineol a partir da terebintina tratada e surgimento de compostos após tratamento em carvão ativado. A metodologia adotada foi capaz de reduzir a quantidade de metil mercaptana da terebintina bruta, e confirmou que mesmo após o tratamento em carvão ativado é possível ter a produção sintética de  $\alpha$ -terpineol.

**Palavras-chave:** Terebintina. Carvão. Mercaptana. CCD. Titulação potenciométrica.  $\alpha$ -pineno.

## ABSTRACT

The work first objective in this study is the activated carbon adsorption of sulfur compounds in the sulfated turpentine, a residue from the pulp and paper industry where the Kraft process is applied, in search of an odor and sulfur compounds free turpentine, in order to add value to both turpentine and its components ( $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene) and its derivatives (other synthetic aromas such as  $\alpha$ -terpineol). The second objective is to qualify turpentine for the presence of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene, which are the starting material for the synthesis of products of great value in the aroma, flavor and fragrance market. The methodology involved a single adsorption treatment, the ratio of which was 15 ml of turpentine to every 5 g of activated charcoal. It was added in Erlenmeyer with stirring and subsequent filtration to collect the treated turpentine. The synthesis of  $\alpha$ -terpineol was also carried out from the treated turpentine. The samples obtained from crude and treated turpentine were submitted to Thin Layer Chromatography, Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Potentiometric Titration of methyl mercaptans and sensorial perceptions of odor and visual characteristic of these samples. The qualitative results of the adsorption, which involved the test in chromatography and the sensory olfactory and visual (color), showed that activated carbon powder was able to decrease but not eliminate the bad smell; there was a decrease in the apparent staining of turpentine. Other compounds were observed in the samples when compared with  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene standards, and others was identified after the treatment. The potentiometric titration showed that the treatment was able to reduce the amount methyl mercaptans by up to 65%. Chromatography also confirmed the possibility of synthesis of  $\alpha$ -terpineol from the treated turpentine. This experiment was able to reduce the methyl mercaptan amount of crude turpentine and confirmed that even after the treatment in activated charcoal, it is possible to have synthetic  $\alpha$ -terpineol production.

**Keywords:** Turpentine. Charcoal. Mercaptan. Deodorization. TLC. Potentiometric titration.  $\alpha$ -pinene.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química de um Isopreno .....	15
Figura 2 - Estrutura molecular dos monoterpenos $\alpha$ -pineno e $\beta$ -pineno .....	16
Figura 3 - Diferentes funções químicas atribuídas a monoterpenos e monoterpenóides .....	16
Figura 4 - Reação de isomerização do $\alpha$ -pineno a $\alpha$ -terpineol.....	17
Figura 5 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	21
Figura 6 - Sistema de síntese do terpineol.....	27
Figura 7 - Placa de cromatografia comparando padrões de $\alpha$ -pineno e $\beta$ -pineno com a terebintina sulfatada .....	33
Figura 8 - Placa de cromatografia comparando padrões de $\alpha$ -pineno e $\beta$ -pineno com a terebintina tratada.....	34
Figura 9 - Mudança da aparência visual da terebintina conforme tratamento em carvão ativado.....	36
Figura 10 - Titulação potenciométrica de amostra de terebintina bruta.....	37
Figura 11 - Derivada da titulação direta da terebintina bruta.....	38
Figura 12 - Titulação potenciométrica de amostra de terebintina tratada.....	38
Figura 13 - Derivada da titulação direta da terebintina tratada.....	39
Figura 14 - Placa cromatográfica de síntese de terpineol revelada com iodo. ....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultado de integração dos compostos identificados em <b>terebintina sulfatada</b> .....	35
Tabela 2 - Resultado de integração dos compostos identificados em <b>terebintina tratada</b> .....	36
Tabela 3 - Cálculo da segunda derivada para determinação do volume de titulação da terebintina bruta.....	39
Tabela 4 - Cálculo da segunda derivada para determinação do volume de titulação da terebintina tratada. ....	40



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetros de análise. ....	30
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Carvão ativado
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
CG	Cromatografia Gasosa
CP	Carvão ativado em Pó
TB	Terebintina
T0	Refere-se à amostra de terebintina sulfatada
T1	Refere-se à amostra de terebintina tratada em carvão ativado em pó
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
2.1 TEREBINTINA.....	13
2.2 TERPENOS E TERPENÓIDES.....	14
2.3 MERCADO .....	18
2.4 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO .....	18
2.5 CROMATOGRAFIA.....	22
2.6 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (TP).....	23
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	25
3.1 ADSORÇÃO EM CARVÃO EM PÓ.....	25
3.2 SÍNTESE DE TERPINEOL A PARTIR DAS AMOSTRAS DE TEREBINTINA. ...	26
3.3 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA .....	28
3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTOMETRIA DE MASSA .....	29
3.5 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA .....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
4.1 ADSORÇÃO .....	33
4.2 SÍNTESE .....	40
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	42
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	42

## 1 INTRODUÇÃO

A terebintina, conhecida como óleo essencial contido nas plantas do tipo pináceas, recebe uma atribuição dependendo de como é extraída da árvore. Terebintina de goma ou de resina, quando é extraída pelo processo manual semelhante ao da extração de látex. Terebintina destilada ou de vapor, oriunda do processo de destilação ou do arraste por vapor diretamente da madeira. Terebintina sulfatada ou Kraft, obtida do processo de deslignificação de pinus para a produção de papel que gera uma terebintina contaminada com compostos de enxofre, de odor desagradável.

A terebintina de origem Kraft, que foi o material de estudo deste trabalho, é vendida para o exterior como *commoditie*, ou utilizada como combustível pela própria indústria devido ao seu baixo valor agregado. A terebintina, no entanto, é uma mistura de hidrocarbonetos de terpenos, contendo cerca de 65 a 85% de sua composição de  $\alpha$ - e  $\beta$ -pínenos.

Segundo dados de Bain e Company (2014), em 2012, os mercados de “Aromas e Sabores” e de “Fragrâncias” movimentaram 11,2 bilhões e 12,2 bilhões de dólares, respectivamente. Este segmento como um todo, têm crescido desde 2007. Este crescimento é justificado não somente pelo aumento de demanda, mas principalmente pela mudança nos hábitos dos consumidores, o que impõe a necessidade de descentralização dos produtos, buscando atender uma demanda diversificada.

A busca de alternativas para síntese de compostos que venham a entrar neste mercado se torna necessária e muitos estudos para a conversão, síntese e purificação destes têm sido realizados. Entre eles o  $\alpha$ -pínenos e  $\beta$ -pínenos são compostos interessantes, uma vez que servem de matéria prima para síntese de *canfenos*, *borneol*, *limoneno*, *terpineóis*, *mentóis*, entre muitos outros

Dentre os muitos outros produtos sintetizados a partir de compostos da terebintina está o  $\alpha$ -terpineol, que tem várias aplicações, entre elas, a fabricação de fragrâncias, solventes, ceras, aromas, tintas, solventes, desinfetantes e sabões. Este composto é também utilizado como agente espumante na flotação mineral, agente bactericida em produtos veterinários e agente umectante na indústria têxtil.

A terebintina sulfatada possui valor agregado baixo devido aos compostos de enxofre que dificultam sua utilização como matéria prima direta e são causadores de mau odor. Diferentemente do seu produto tratado, que possui valor agregado maior e

é utilizado no exterior com matéria de produção, o que tornando interessante a busca por método de desulfurização da terebintina Kraft.

Tratamentos que envolvem adsorção física, são muitas vezes utilizados em processos de separação e purificação por serem rápidos e facilmente reversíveis. A adsorção é resultado da ação de forças de atração intermoleculares fracas, dipolos permanentes e dipolos induzidos, entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Devido à natureza dessas interações, espécies envolvidas não sofrem alterações em sua natureza.

O carvão ativado é um sólido predominantemente amorfo com uma elevada área superficial interna, grande volume de poros e devido ao tratamento recebido (ativação), possui grande poder de adsorção de moléculas.

O objetivo específico deste trabalho é estudar a eficiência do carvão ativado em pó na remoção de compostos de enxofre causadores de odor na terebintina sulfatada. Juntamente, foi testado a possibilidade de síntese de  $\alpha$ -terpineol a partir da terebintina tratada.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos, e é descrito brevemente a seguir.

No capítulo 2 é apresentado uma revisão da literatura sobre: a terebintina, o que ela é, seu processo de obtenção, sua composição e aplicação no mercado; sobre o carvão ativado, sua estrutura e fabricação; sobre os métodos de análises de cromatografia em camada delgada e titulação potenciométrica aplicadas neste trabalho.

No capítulo 3 é descrito a metodologia e material utilizados para realização experimental da adsorção em carvão ativado e da síntese do terpineol utilizando a terebintina tratada em carvão.

No capítulo 4 é demonstrado a interpretação dos dados e resultados da adsorção obtidos da análise por titulação potenciométrica. É apresentado o resultado e discussão sobre as análises cromatográficas.

No capítulo 5 apresenta-se as conclusões a que se chegou e perspectivas futuras.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 TEREBINTINA

A terebintina é extraída como o produto volátil da resina das coníferas *Pinus ellioti* e *Pinus taeda* e é uma mistura de hidrocarbonetos monoterpênicos bicíclicos  $C_{10}H_{16}$ . Nesta classe de hidrocarbonetos estão inseridos o  $\alpha$ -pineno (50 a 60%) e o  $\beta$ -pineno (15 a 25%). O  $\alpha$ -pineno está presente como componente majoritário em todos os tipos de terebintina. No componente minoritário há uma mistura complexa de outros compostos aromáticos, compostos oxigenados, monociclo-terpenos, e materiais poliméricos.

Como é extraído de plantas, a concentração dos componentes da terebintina é influenciada pelo tipo da espécie de árvore, localidade e tipo de solo onde estas árvores cresceram, proporção de cerne da árvore, estação do corte, idade da árvore e tratamento durante o refino. Dentre estes o fator que mais influência na composição é a espécie da árvore que está sendo processada. (SANTOS, 2005).

A terebintina é denominada conforme seu processo de obtenção, aqui descrevemos três tipos de processamentos, conhecidos como: terebintina *de goma* ou *de resina* (resinagem), *terebintina destilada* ou *de vapor* e *terebintina Kraft* ou *sulfatada bruta*.

A resinagem é um processo que se assemelha ao de extração de látex, e é aplicado em pináceas vivas. A terebintina é extraída posteriormente da resina, por destilação a vapor de água. (IKAN, 1991 *apud* SANTOS, 2005).

Terebintina destilada de madeira é oriunda de tocos ou de árvores velhas abatidas e pode ser obtida diretamente por destilação a vapor ou por extração por solventes após a cominuição dos tocos de árvore do gênero *Pinus*.

Terebintina Kraft é obtida como subproduto da manufatura de polpa de papel pelo processo de sulfato alcalino conhecido como processo Kraft. A terebintina contida nos cavacos de madeira é extraída e arrastada através do vapor injetado durante o cozimento da fibra da madeira; esta mistura de vapor e terebintina solubiliza compostos orgânicos de enxofre formados durante a digestão da fibra de celulose. A recuperação da terebintina crua sulfatada é um procedimento relativamente simples; consiste meramente em condensar o vapor que deixa o digestor e separar a camada de óleo da camada aquosa no condensado. A terebintina assim obtida contém uma

grande quantidade (cerca de 12%) de moléculas de mercaptanas que lhe conferem mau odor.

Terebintina sulfatada refinada, ou desodorizada é obtida a partir da terebintina crua sulfatada, após refino para a retirada dos compostos orgânicos de enxofre.

Neste trabalho foi utilizado uma amostra de terebintina Kraft fornecida pela indústria Kablin S.A, atualmente maior produtora de papel e celulose do Brasil.

Segundo Moura; Foelkel; Frizzo (2002) o principal causador de mau odor no processo Kraft é o sal Sulfeto de Sódio, que durante o processo de cozimento colabora para a formação de compostos orgânicos sulfurados, as mercaptanas.

O odor de enxofre da terebintina deve ser removido dos pinenos para que sejam utilizados na síntese de aromas. Inclusive, as mercaptanas em si podem ser aplicadas industrialmente na síntese da metionina, um aminoácido nutritivo, ou o ácido 2-hidróxi-4-metil-mercaptobutírico-hidróxi análogo, bem como para a produção de sulfóxido de dimetila e dimetilsulfona. (SANTOS, 2005).

Nos capítulos seguintes serão descritos sobre os pinenos, metabólitos secundários presentes em plantas e que estão presentes na terebintina e tem grande potencial de exploração para o comércio de aromas, fragrâncias e sabores.

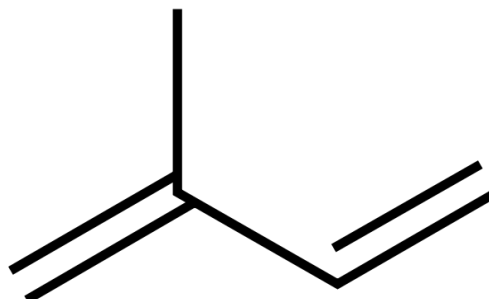
## 2.2 TERPENOS E TERPENÓIDES

Os terpenos e seus derivados compõem majoritariamente os óleos essenciais de uma planta, e segundo Lorena e Bicas (2017), a Terebintina pode ser considerada o óleo essencial das coníferas.

Os terpenos representam o vasto grupo de moléculas orgânicas produzidas como metabólitos secundários dos vegetais, presentes para evitar injúrias promovidas por agentes externos, agindo como repelentes de predadores, ou para agir como um atrativo para polinizadores. (CORREIA *et al.*, 2008; VIEGAS JÚNIOR, 2003)

Os terpenos são originados da fusão de duas ou mais moléculas de isopreno (Figura 1). Se apenas dois se fundem, recebem o nome de monoterpenos; se três, são chamados sesquiterpenos. Quando ocorre a fusão de quatro moléculas são conhecidos como diterpenos.

Figura 1 - Estrutura química de um Isopreno. Considerado uma unidade estrutural de um terpeno. Duas unidades dessa forma um monoterpreno.



Fonte: Autor (2019)

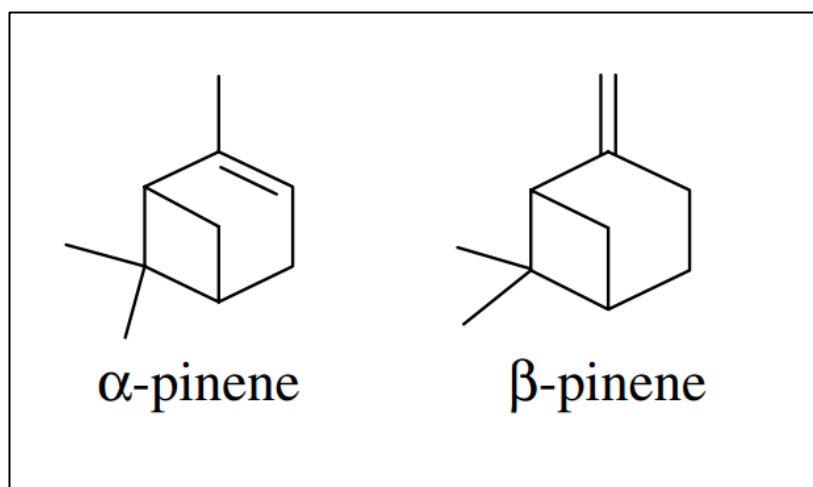
Os monoterprenos e sesquiterpenos com estruturas terpênicas de menor massa molecular, apresentam volatilidade acentuada. Essa característica, por sua vez, apresenta grande importância para o aroma dos produtos naturais, particularmente de frutas cítricas, ervas aromáticas, especiarias e condimentos. (FARKAS; MOHÁCSI-FARKAS, 2014)

Apenas para deixar claro, os monoterprenos citados nos parágrafos anteriores também podem ser referidos como *pinenos* ou  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, que são os únicos dois que compõem os monoterprenos (Figura 2).

Quimicamente, os terpenos podem ser definidos como “alcenos naturais”, isto é, apresentam uma dupla ligação carbono-carbono sendo caracterizado como um hidrocarboneto insaturado (MCMURRY, 2011). Por outro lado, se um terpeno contém oxigênio, ele é denominado de terpenóide, podendo apresentar diferentes funções químicas, entre as quais: ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis ou epóxidos terpênicos. (LORENA E BICAS, 2017)

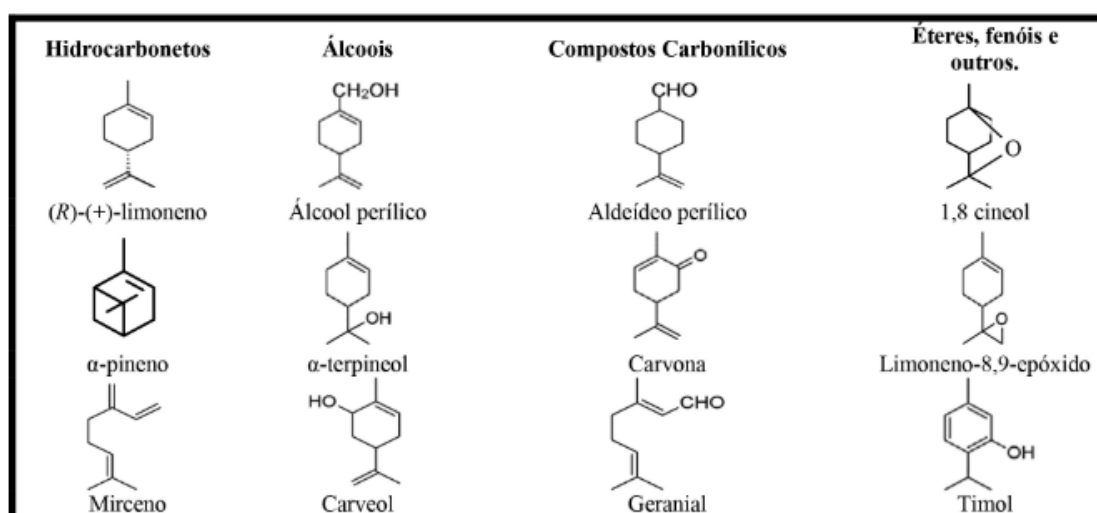


Figura 2 - Estrutura molecular dos monoterpenos  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno.



Fonte: <engenharia-quimica.blogspot.com>, Acesso: 01/08/2019.

Figura 3 - Diferentes funções químicas atribuídas a monoterpenos e monoterpênóides.



Fonte: LORENA E BICAS (2017)

Como já descrito, majoritariamente a terebintina é composta de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno, esses são diferentes entre si através de isomeria óptica (d ou l), e tem a fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$ . Ambos apresentam acentuada diferença química.

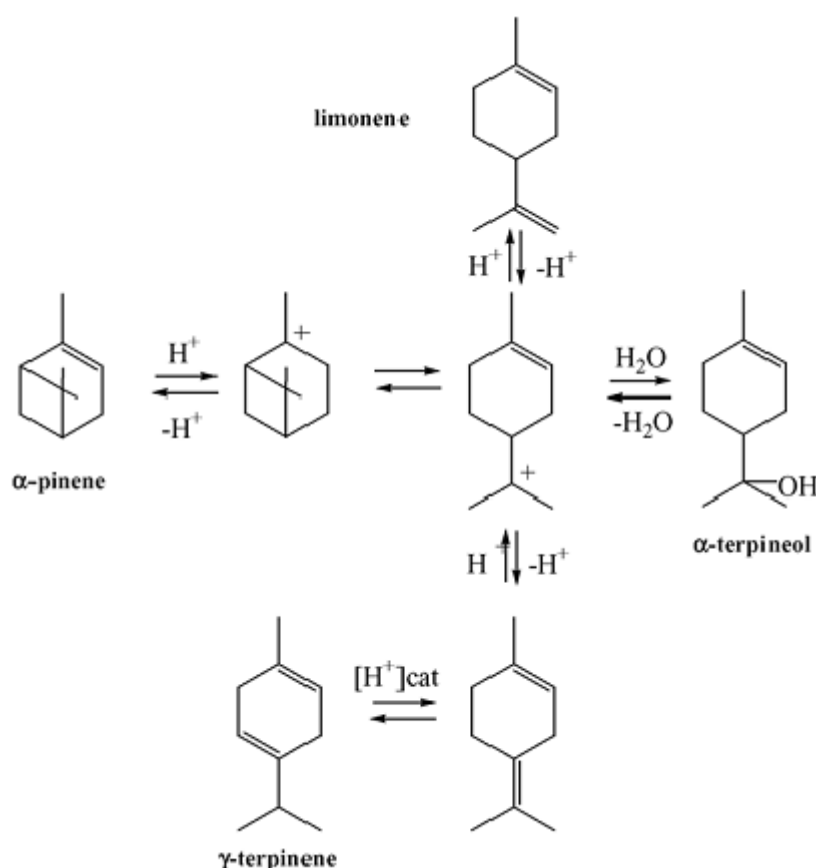
A diversidade molecular dos terpenos proporciona muitas vantagens e desafios para o químico. A polimerização de pinenos via catalisadores de Ziegler leva à formação de resinas poliméricas terpênicas. Estas são utilizados em adesivos hot-melt sensíveis à pressão.

Os pinenos - $\alpha$  e - $\beta$  podem ser hidrolisados e convertidos a terpineóis (óleo de pinho sintético) quando em contato com ácidos minerais. Um exemplo, a síntese

realizada por PAKDEL; SARRON E ROY (2001), que também serviu de base neste trabalho, foi a hidratação de  $\alpha$ -pineno a  $\alpha$ -terpineol em acetona catalisada por ácido sulfúrico.

Um esquema de reação de  $\alpha$ -pineno a  $\alpha$ -terpineol pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Reação de isomerização do  $\alpha$ -pineno a  $\alpha$ -terpineol.



Fonte: <engenharia-quimica.blogspot.com>, Acesso: 01/08/2019

Liu; Li e Xie (2016) estudaram a utilização de Líquidos Ionizados (ILs) na conversão de  $\alpha$ -pineno em *canfeno* (monoterpeno bicíclico). Numa reação de 4 horas obtiveram uma conversão de 97,4% do pineno e a seletividade para canfeno foi de 64,8%.

Stekrova *et al.* (2015) trabalhou na conversão de  $\alpha$ -pineno à *trans*-carveol. Composto que possui alto valor agregado na indústria de perfumes e farmacêutica.

MA *et al.* (2017) experimentou a capacidade de um catalisador ácido sólido, em converter 100% do  $\beta$ -pineno em outros produtos, sendo 76,2% *limoneno* e 17,5%

*canfeno*. O trabalho também testou a capacidade regenerativa do sólido quando lavado com base.

Não apenas por sínteses químicas diretas, Vespermann *et al.* (2017) cita vários trabalhos com bioconversão de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno.

## 2.3 MERCADO

A importância da diversidade no mercado de aromas, sabores e fragrâncias é ressaltado pelo relatório elaborado pela Bain e Company (2014) para o BNDES. A indústria de aroma ou sabor, em média, faz uso de muitos ingredientes e para o ramo da fragrância essa média sobe a até 30%. O Brasil não possui produção de aromas sintetizados, sendo um grande importador, isso justifica a necessidade da busca por novos investimentos. O relatório ressalta ainda que para os próximos anos, é esperado que a demanda aumente, uma vez que há mudança nos hábitos da população. O ramo de produtos de higiene, beleza pessoal e alimentos devem aumentar devido à maior preocupação com saúde, aparência e consumo de alimentos processados.

Como já foi mencionado, os monoterpenos são importantes para representação de aromas de produtos naturais, em particular as frutas cítricas, os terpenos naturais de laranja e cítricos são a alavanca do superávit da balança comercial brasileira de aromas químicos, movimentando 93 milhões de dólares nas exportações de 2012. Esse valor representou 34% do mercado global de aromas químicos.

Como já foi citado, o Brasil não produz aromas sintetizados, no entanto, vende muitos recursos que são base para produção desses produtos, entre eles a terebintina, potencial fonte de terpenos, é vendida como resíduo de produção quando obtida por processo Kraft ou vendida como *commodities* principalmente no mercado de resinagem. A busca por uma terebintina dessulfurizada agrega valor ao produto, e é economicamente inteligente pois abre novas oportunidades de comercialização (MEDEIROS *et al.*, 2017).

## 2.4 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

A adsorção é o fenômeno que ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido enriquecendo o material sólido. O termo adsorção ou dessorção é

atribuído para indicar a direção em que o equilíbrio foi atingido. (ROUQUEROL *et al.*, 2013, p. 6)

A maneira como a capacidade de adsorção de materiais sólidos é analisada envolve muitas características físico-químicas. É importante conhecer a disponibilidade da superfície de contato do adsorvente, isso acompanhado do estudo do formato do sólido, presença e tamanho dos poros. Para adsorções *sólido-líquido*, a simples medida da “*adsorção aparente*”, ou seja, da diminuição da concentração do analito após adsorção permite plotar a isoterma para o ponto de equilíbrio. (ROUQUEROL *et al.*, 2013, p. 14)

A adsorção pode ocorrer de duas maneiras entre o sólido e a fase fluída, por adsorção física e adsorção química.

A adsorção física é um processo rápido e facilmente reversível, resultado da ação de forças de atração intermoleculares fracas tais como dipolos permanentes e dipolos induzidos, entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Devido à natureza dessas interações, espécies envolvidas não sofrem alterações em sua natureza. (PEREIRA, 2011)

A pequena energia envolvida na adsorção física permite que o equilíbrio entre adsorbato e fase fluída atinja rapidamente. Da mesma forma, a adsorção não é responsável pela aceleração de reações químicas catalisadas por sólidos. (GOMIDE, 1980).

A adsorção química diferentemente da física, depende de uma constante de reação, ou seja, é resultado de ligações químicas e ocorre transferência de energia. A energia necessária para adsorção química é a mesma da reacional. Essas interações costumam ser permanentes, e alteram a molécula adsorvida.

Apesar de a adsorção ter sido utilizada como um processo físico-químico por muitos anos foi somente nas últimas décadas que o processo atingiu um estágio de principal técnica de separação industrial. (RICHARDSON *et al.*, 2002 *apud* MORAIS, 2014)

A eficiência da adsorção depende do comportamento do adsorvente tanto no equilíbrio quanto na cinética. Um bom sólido adsorvente é aquele que possui boa capacidade de adsorver e boa velocidade de adsorção.

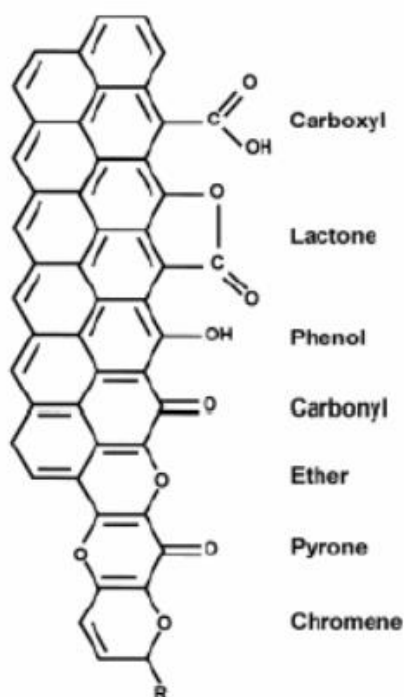
Entre os vários sólidos utilizados pela indústria o carvão ativado é um dos mais complexos, porém um dos mais versáteis, pois, é um sólido predominantemente amorfo com uma elevada área superficial e grande volume de poros, (JABIT 2007

*apud* MORAIS, 2014) que possui a capacidade de adsorver gases, líquidos e vapores em sua superfície.

Além da estrutura amorfa do carvão ativado, uma outra parte de sua complexidade se deve ao tratamento de ativação recebido que resulta na formação de radicais em sua superfície. Fernandes (*apud* SCHNEIDER, 2008) diz que na superfície do carvão existem radicais ácidos e básicos. Os ácidos estão associados a superfícies com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions. Na Figura 5 é ilustrado uma representação de radicais oxigenados presentes na superfície do carvão.

Zhou; Ma; Song (2009) demonstraram, em um estudo prévio, que em processos adsorção de desulfurização utilizando modelo de óleo diesel com diferentes compostos sulfurados de *tiofeno* e aromáticos a capacidade adsorção não foi dependente da área superficial ou da característica dos poros do carvão ativado. A adsorção desses compostos sulfurados foi mais significativa devido à presença dos grupos funcionais de oxigênios presentes na superfície do carvão.

Figura 5 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.



Fonte: Schneider (2008).

Atualmente muitas práticas com o carvão são estudadas para tratamento de efluentes na remoção de matérias orgânicas, ânions (nitratos, amônias e outros), óleos e graxas, e principalmente em processos de refinamento do efluente na remoção de odores (MORAIS, 2014).

Gomide (1980 *apud* SCHNEIDER, 2008), apresenta algumas aplicações industriais do carvão ativado:

- Desumidificação de gases;
- Recuperação de vapores de solventes valiosos;
- Branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais;
- Recuperação de vitaminas e de outros produtos contidos em mostos de fermentação;
- Separação de gases raros;
- Desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários;
- Secagem de gases;
- Remoção de contaminantes em efluentes industriais;

## 2.5 CROMATOGRAFIA

Em trabalhos onde há a necessidade da análise de material natural ou bruto, como extratos de plantas, de animais ou de seus derivados, se torna-se fundamental a realização dos seguintes procedimentos:

- *Fracionamento* e isolamento de compostos, em grupos menos complexos, através de técnicas físico-químicas, por diferença de cargas, tamanhos, densidades e solubilização. O fracionamento se baseia em isolar as moléculas ou os grupos de moléculas.
- *Caracterização* das moléculas conforme suas similaridades.
- *Identificar* através da comparação com padrões conhecidos.
- *Quantificar* se necessário.

As técnicas cromatográficas são ótimas para o fracionamento, caracterização e identificação de misturas de compostos. A cromatografia é composta por 3 partes: uma *fase estacionária*, podendo ser sólida ou líquida; *fase móvel* (solvente), líquida ou gasosa; e a *amostra*, que será carregado pela fase móvel ao longo da estacionária.

O tipo de cromatografia utilizada neste trabalho foi a Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM).

Como metodologia primária na identificação dos compostos da terebintina foi feito a CCD. É uma técnica de separação por adsorção, usada para fracionar, caracterizar e até identificar componentes, composta basicamente de uma fase sólida, de um eluente e o material a ser analisado.

A fase estacionária da CCD é parte responsável pela afinidade com amostras de maior carga. Dessa forma, as moléculas com maior polaridade se deslocam menos no caminho do eluente, logo, ocorre uma separação ao longo da superfície da cromatografia entre grupo de moléculas mais ou menos polares.

Através do adequado preparo da solução da fase móvel, é possível a obtenção de diferentes graus de separação. Ou seja, com um único tipo de fase estacionária é possível inúmeras combinações de teste somente mudando o preparo da fase móvel. (GLICK, 1964).

Além dessas três partes que compõem a CCD, temos o *revelador*. Este deve permitir que a visualização das regiões (*spots*) seja clara ou simplesmente visível. Em trabalhos com terpenóides é de extrema importância, uma vez que os terpenos em si

são incolores. Para este trabalho, foi utilizado o iodo e o anisaldeído sulfúrico, que também foi utilizado no trabalho de SANTOS (2005).

A técnica de CG-EM foi utilizada não somente para identificar claramente os compostos presentes na amostra de terebintina, mas também como método de quantificação desses componentes.

Na técnica de cromatografia gasosa a amostra é vaporizada através de um sistema de injeção para dentro de uma coluna e sofre sua partição entre as fases estacionária e móvel dentro da coluna (SKOOG, 2004).

Diferentemente de muitas outras técnicas de cromatografia (como a CCD), na CG a fase móvel (eluente) não entra em contato com o analito, seu papel é somente transportar o analito ao longo da coluna.

E por final, há o detector, que é responsável pelo monitoramento do arraste sobre a coluna. Este é bastante complexo e pode apresentar diversas diferenças entre os vários fabricantes. Em nossa análise foi utilizado um CG-EM com impacto eletrônico e detector quadrupolo (HARRIS, 2011).

## 2.6 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (TP)

Os métodos potenciométricos de análises consistem na medida que um voltímetro registra entre dois eletrodos, cada qual imerso em uma solução e que estão conectados por uma ponte salina. Este processo é praticamente nulo em corrente, ou seja, não ocorre troca de elétrons, dessa forma o valor medido é o módulo do potencial para que uma reação aconteça no sentido do equilíbrio. À essa montagem dá-se o nome de célula eletroquímica, e é substituída por um eletrodo de referência (equivalente a uma meia célula, cujos parâmetros são conhecidos) e um eletrodo indicador em técnicas mais acuradas de potenciometria.

Embora pareça ser algo extremamente complicado e complexo, “os analistas em geral realizam mais medidas potenciométricas do que, talvez, qualquer outra medida química instrumental” (SKOOG *et al.*, 2004, p. 553).

A técnica tem se mostrado uma boa referência para localização de pontos finais de titulações. E atualmente as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membranas seletivas a íons. Esses eletrodos, relativamente livres de interferência, representando uma forma rápida,



conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros íons importantes.

A quantificação de mercaptanas para compostos orgânicos voláteis, pode ser determinado nos métodos analíticos para gasolina, querosene, combustíveis de aviação e combustíveis destilados.

O método da norma ASTM D3227-13, titulação em solvente acetato de sódio alcoólico, e nitrato de prata como titulante, com ponto de virada assistido potenciométricamente, garante a análise de Metil mercaptanas, sem interferência de componentes de sulfetos, dissulfetos de hidrogênio e tiofenos. O aparelho, sugerido pela norma, mede a diferença de potencial da solução através de dois eletrodos, um de vidro (indicador) e um metálico Ag/AgS.

Atualmente, os eletrodos de membrana *seletivo* ou *membrana de vidro* geralmente remete-se ao mesmo tipo, o *eletrodo combinado*. Este eletrodo é o mesmo utilizado para medidas em pH. Para que se possa entender facilmente, o *eletrodo combinado* já possui o eletrodo de referência e o eletrodo indicador (SKOOG *et al.*, 2004).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Nesta etapa do trabalho a terebintina sulfatada foi submetido a vários testes utilizando carvão ativado em pó (CP) e granulado (CG). O carvão em pó utilizado foi o Pró-análise e o granulado foi adquirido comercialmente como material para filtros de aquário.

O tratamento utilizando o carvão em pó foi preparado após ensaios prévios que se mostraram necessário após as dificuldades encontradas no preparo da mistura TB x CP, uma vez que, quando a mistura continha muito pó ela formava uma pasta densa praticamente impossível de agitação ou até mesmo de ser manuseada para posterior separação por filtração. Buscando a melhor mistura TB x CP chegamos à quantidade de 15 ml de TB para cada 5 g de CA.

Outra observação de análise prévia foi que o tempo de 2 horas de adsorção era suficiente para se ter o mesmo resultado quando comparado com uma adsorção de pernoite.

Vale destacar que era esperado que o carvão em pó tivesse melhores resultados de adsorção devido à maior área superficial comparado ao de um carvão com partículas maiores (o granulado). Por esta razão qualquer ensaio ou teste analítico prévio da TB tratada em carvão sempre foi iniciado com a de CP.

O tratamento em CA escolhido para os resultados deste trabalho foi o tratado em CP, e este recebeu o nome de T1, e sendo o branco de comparação a terebintina sulfatada nomeada de T0. O CA foi seco em estufa à 80 °C por pelo menos 2h imediatamente antes da adição da amostra de TB. A quantidade de TB/CP seguiu a proporção de 15 ml/5 g. A mistura foi preparada em frasco Erlenmeyer e deixado sob agitação por 2h em agitadora horizontal. Após, a TB foi separada através filtração à vácuo.

Amostras do branco T0 e de terebintina tratada T1 foram submetidas à análise em CCD, TP, CG-MS e submetidas ao processo de síntese de terpineol, descritos nos próximos tópicos.

Segue materiais utilizados na adsorção:

- Amostra de Terebintina sulfatada bruta fornecida pela indústria de papéis Klabin S.A (T0).

- Amostra de Carvão ativado em pó P.A. (CA).
- Frasco Erlenmeyer com tampa.
- Balança analítica.
- Proveta ou pipeta volumétrica.
- Plataforma agitadora horizontal.

Como foi dito anteriormente, muitos testes foram realizados com tratamentos de TB x CA como: tratamento de múltiplas passagens em carvão ativado ou até mesmo do tratamento em CG, mas por falta de tempo e quantidade de amostra disponível para todos os ensaios apenas o tratamento T1 será discutido.

### 3.3 SÍNTESE DE TERPINEOL

Para a síntese do terpineol, óleo de pinho sintético, foi utilizada a amostra de terebintina tratada (T1) obtida do processo de adsorção. O método utilizado foi semelhante ao realizado por Pakdel; Sarron E Roy (2001) e Santos (2005), uma reação catalisada por ácido sulfúrico diluído em acetona. O método foi descrito como eficaz, simples, demanda pouco tempo de reação e apresenta alto rendimento. O produto da síntese foi chamado de ST1.

A síntese, em escala de bancada, foi montada com: chapa aquecedora com agitação magnética e béquer de 1L contendo 600mL de óleo de soja. A agitação e controle da temperatura foi realizado no óleo com termômetro de mercúrio.

Sobre o banho de soja, foi montado o balão de 250mL com cacos de porcelana, e então colocado o condensador de Allihn para refluxo do solvente.

Foi adicionado ao sistema 15mL do ácido sulfúrico e 150 ml de acetona.

Após estabilizado a temperatura do sistema entre 80 e 85°C, foi adicionado 15mL da amostra de terebintina.

A síntese durou por 4h horas, contando a partir da adição da amostra e encerrando com adição do NaOH (15 ml de solução 0,57 M NaOH) e imediata retirada do banho de óleo. É aguardado a diminuição da temperatura do balão para manuseio.

O líquido é levado para o rotoevaporador, onde é extraído toda a acetona (cerca de 30min).

O produto então é levado para funil de separação de 150mL e é lavado com 300mL de água destilada em 5 frações de 60mL.

O produto lavado é colocado em béquer de 50mL onde é seco em sal anidro e então filtrado.

O produto da síntese ST1 foi submetido à análise em CCD para confirmação da síntese.

Figura 6 - Sistema de síntese do terpineol. Béquer com óleo de soja e agitação magnética. Termômetro para estabilizar a temperatura entre 80 e 85 °C. Balão de 250 mL. Coluna de Allihn para condensação da solução reacional.



Fonte: Autor (2019).

Segue materiais utilizados na síntese de terpineóis:

- Amostra de 15 ml de terebintina tratada em carvão em pó (T1).
- Acetona P.A. (150 mL por reação).
- Solução 15% de ácido sulfúrico (15 mL por reação).
- Solução de neutralização 0,57 M de NaOH (15 mL por reação).
- Béquer de 1 L.
- Balão de boca esmerilhada 250 mL.

- Condensador de bolas para refluxo.
- Chapa aquecedora com agitação magnética.
- Óleo de soja.
- Termômetro.
- Funil de separação.
- Cacos de porcelana.
- Rotoevaporador.
- Bomba de vácuo para rotoevaporador.

### 3.3 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

A Cromatografia em Camada Delgada foi o método qualitativo utilizado para anteceder os demais métodos analíticos, identificando os terpenos em T0 e T1 e a confirmação da síntese em ST1.

A placa utilizada era recoberta com 0,2 mm de silicagel, e o solvente para arraste dos *spots* (pontos de interesse) foi preparado utilizando-se 15 ml de hexano e 1 ml de acetato de etila. O eluente foi preparado imediatamente antes da análise, uma vez que esses componentes são extremamente voláteis.

A adição das amostras e dos padrões sobre a placa foi feita utilizando capilares de vidros, que possibilitou um melhor controle do tamanho da gota adicionada.

A revelação das placas foi feita com a utilização de lodo e de solução de anisaldeído sulfúrico. A utilização do lodo requer o uso de frasco âmbar de boca larga, para formação de uma atmosfera apropriada. A revelação com anisaldeído também requer cuidados, como o aquecimento em estufa a 120 °C e a sua conservação em meio gelado e isento de luz.

O revelador lodo utilizado foi o pró-análise (P.A) com pureza superior a 98%, então foi adicionado algumas pedras dentro do frasco e fechado para formação da atmosfera.

O revelador de *p*-anisaldeído sulfúrico foi preparado no volume de 500 ml, utilizando-se 5 ml de ácido etanóico, 465 ml de etanol, 12,5 ml de *p*-anisaldeído e 17,5 ml de ácido sulfúrico. Todos os reagentes possuíam classificação pró-análise (P.A) e pureza superior a 98%. Antes da mistura, os reagentes foram armazenados em *freezer*, uma vez que a reação pode ser violenta à temperatura ambiente. O preparo da mistura foi realizado em capela e evitando ao máximo a exposição à luz, utilizando balão volumétrico âmbar e armazenando a solução pronta em frasco âmbar recoberto com alumínio.

Os *spots* migrados são calculados e comparados com base no índice de retenção ( $R_f$ ), que é a razão da distância percorrida do *spot* ( $d$ ) pela distância total percorrida pelo solvente ( $D$ ), conforme a fórmula:

$$R_f = d/D$$

Os  $R_f$  obtidos para os padrões de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno ( $P_a$  e  $P_b$ , respectivamente) e para o terpineol (Tol), foram:

$$P_a = 0,18$$

$$P_b = 0,28$$

$$Tol = 0,55$$

Embora, quando é realizado a corrida cromatográfica das amostras na mesma placa dos padrões, é possível dispensar o uso dos  $R_f$ , uma vez que os *spots* estão emparelhados lado a lado. Esses valores, no entanto, são fundamentais para comparação entre *spots* que foram corridos em placas diferentes, mas sobre mesmas condições de fase sólida e fase móvel.

Através disto, foram comparados os *spots* identificados nas amostras analisadas com os padrões em questão.

Segue materiais utilizados na análise em CCD:

- Placas de CCD, recoberta com 0,2mm de silicagel com indicador fluorescente UV<sub>254</sub> (Macherey-Nagel, ALUGRAM<sup>R</sup> Xtra SIL G/UV<sub>254</sub>).
- Revelador, Iodo P.A.
- Revelador, solução anisaldeído sulfúrico (preparo descrito no texto).
- Solvente (parte móvel da análise em CCD), preparado com hexano e acetato de etila, 15:1 (v/v).
- Capilar de vidro.
- Amostra de  $\alpha$ -pineno ( $P_a$ ) para comparação.
- Amostra de  $\beta$ -pineno ( $P_b$ ) para comparação.
- Amostra de Terpineol (Tol) para comparação.
- Amostras estudadas: T0, T1, ST0 e ST1.

### 3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTOMETRIA DE MASSA

A análise por CG-EM foi realizada no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em Porto Alegre/RS.

Foi utilizado cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas com impacto eletrônico como modo de ionização e analisador quadrupolo, modelo Shimadzu GCMS-QP2010 SE, equipado com coluna Restek RTX-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25  $\mu$ m). Das amostras recebidas diluídas em acetona, 10  $\mu$ L foram diluídos em

1 mL de acetona grau HPLC. Destas soluções, 10 µL foram diluídos em 1 mL de acetona e, por fim, 50 µL destas foram diluídas em 1 mL de acetona para as soluções de trabalho, que foram analisadas por GC-MS utilizando-se os parâmetros de análise que estão apresentados a seguir.

Quadro 1 - Parâmetros de análise.

<b>CG</b>	<b>Temperatura do injetor</b>	290 °C
	<b>Modo de injeção</b>	<i>Splitless</i>
	<b>Gás de arraste</b>	Helio
	<b>Fluxo do gás de arraste</b>	1,10 mL.min <sup>-1</sup>
	<b>Rampa de aquecimento</b>	50 °C (2 min) – 5 °C/min – 300 °C
<b>EM</b>	<b>Temperatura da Interface</b>	300 °C
	<b>Temperatura da Fonte</b>	250 °C
	<b>Voltagem de ionização por EI</b>	70 eV
	<b>Modo de análise MS</b>	SCAN (45 m/z – 400 m/z)

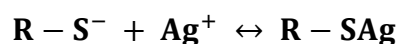
Fonte: Instituto de Química UFRGS (2019).

Foi analisado a terebintina sulfatada T0 e uma amostra da terebintina tratada em carvão ativado T1.

### 3.5 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A titulação potenciométrica foi o método utilizado para determinar a eficiência da remoção dos compostos de metil mercaptanas em meio orgânico. A técnica utilizada, como descrito na introdução, foi adaptada da norma ASTM D3227-13.

O método consistiu na titulação direta de grupamentos de mercaptanas com íons de Ag<sup>+</sup>:



As soluções utilizadas foram: um titulante AgNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em etanol, que foi preparado da dissolução de 16,865 g de AgNO<sub>3</sub> P.A. em 100 ml de água destilada e então completado com etanol 98% P.A. em balão volumétrico de 1 L; e solução solvente, com 2,6 g de acetato de sódio tri-hidratado (NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) diluído em 25 ml de água destilada e completo com etanol em balão volumétrico de 1 L.

A titulação necessita de uma atenção especial, uma vez que o solvente utilizado precisa ser titulado e ter seu valor registrado para ser descontado na hora da titulação com as amostras em questão.

Desta forma, a equação para determinar a quantidade de mercaptanas em  $\text{mg kg}^{-1}$  (*ppm*) é:

$$\text{Mercaptana} \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{C_{tit} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times [V_{tit} - V_{branco}] (\text{mL}) \times M_{mercap} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{V_{amostra} (\text{mL}) \times \rho_{amostra} \left( \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right)} \times 1000$$

Por questão de praticidade, todas as titulações foram realizadas com 50 ml de solvente, assim, o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equilíbrio foi ajustado em 9,5 ml ( $V_{branco}$ ) E completando a fórmula com valores já conhecidos:

$$C_{tit} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$V_{branco} = 9,5 \text{ mL}$$

$$M_{mercap} = 48,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Mercaptana} \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{0,1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times [V_{tit} - 9,5] (\text{mL}) \times 48,1 \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{V_{amostra} (\text{mL}) \times \rho_{amostra} \left( \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right)} \times 1000$$

A densidade das amostras ( $\rho_{amostra}$ ) foram determinadas utilizando-se uma pipeta graduada de 10 mL. A diferença do peso da pipeta vazia pelo peso da pipeta com a amostra de T0 e T1 foi a base para o cálculo.

$$\rho_{amostra T0} = 0,88 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\rho_{amostra T1} = 0,85 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Os dados coletados da titulação potenciométrica serão submetidos na construção do gráfico de titulação direta, gráfico que relaciona a variação do potencial medido (**E**, mV) com o volume de titulante adicionado (**v**, mL).

No entanto a resolução para a determinação do ponto de equilíbrio no gráfico da titulação direta é muito baixa. Para isso é comum a plotagem da derivada da titulação, que nada mais é do que o gráfico que representa a variação da inclinação do primeiro gráfico.

Deve ser observado que devido ao esgotamento da terebintina sulfatada em estoque, o volume máximo da amostra que poderiam ser tituladas foi limitado a 1 mL. Isso prejudicou a determinação do ponto de equilíbrio da titulação também pelo gráfico da derivada.



Para tentar corrigir isso, foi aplicado a segunda derivada diretamente nos valores obtidos pela titulação. O método apesar de parecer incomum, é recomendado por Skoog (2004) e Harris (2012) para a exata determinação do ponto de equilíbrio.

Segue materiais utilizados na análise de TP:

- pHmetro e potenciômetro de bancada.
- Solução titulante de etanol com  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Solução solvente etanol de acetato de sódio tri-hidratado (2,7 g em 1 L).
- Agitador magnético.

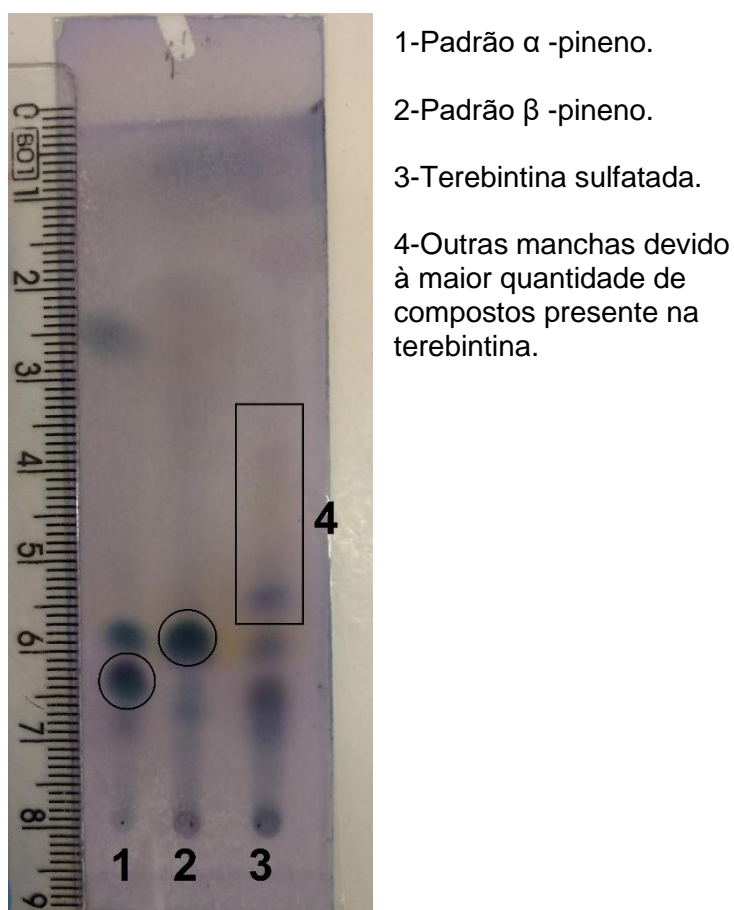
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ADSORÇÃO

O resultado da adsorção pelo carvão ativado foi observado pela análise por cromatografia em camada delgada, embora estivesse pouco visível, é possível notar a presença de uma grande quantidade de substâncias presentes na terebintina bruta e na tratada.

A Figura 7 apresenta a placa cromatográfica com amostra da terebintina sulfatada.

Figura 7 - Placa de cromatografia comparando padrões de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno com a terebintina sulfatada



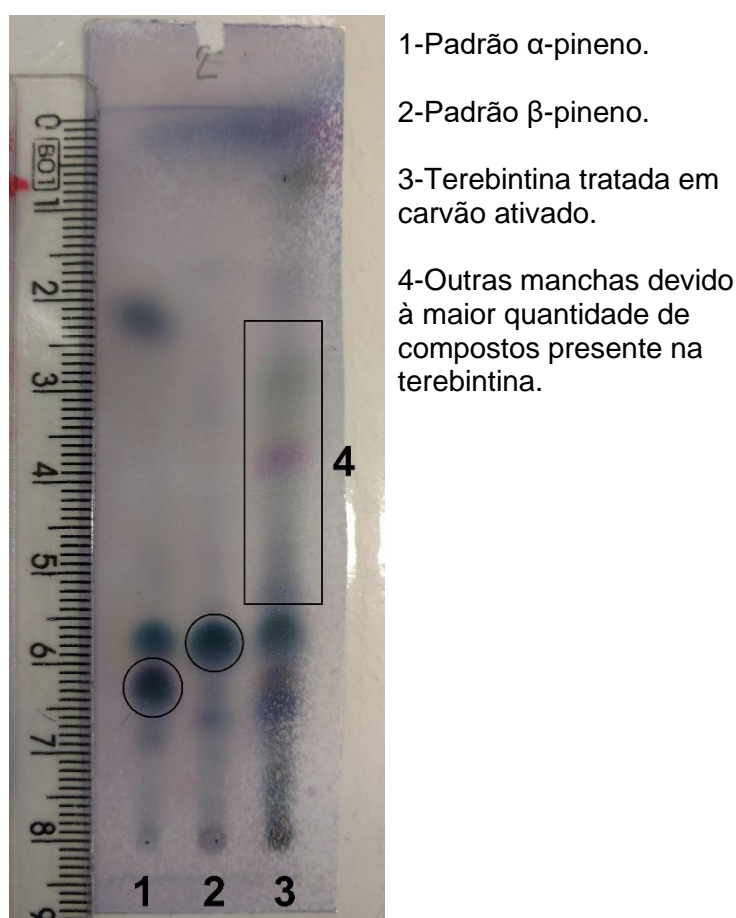
Fonte: Autor (2019).

Na Figura 7, no *spot* 1 foi analisado o padrão de  $\alpha$ -pineno pureza 95%, e está destacado com um círculo. No *spot* 2 é analisado o padrão de  $\beta$ -pineno de pureza

95%. No terceiro, mais à direita, foi analisado a terebintina sulfatada (T0). É possível notar uma quantidade maior de cargas (destacado no retângulo 4) na linha da terebintina comparado aos padrões. É notável a presença de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno na terebintina, o que sustenta sua composição.

Na Figura 8 é apresentada a placa cromatográfica com amostra da terebintina tratada.

Figura 8 - Placa de cromatografia comparando padrões de  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno com a terebintina tratada.



Fonte: Autor (2019).

Nesta placa (Figura 8) é analisado no *spot* 1 o padrão de  $\alpha$ -pineno. No *spot* 2 está o padrão de  $\beta$ -pineno. E no *spot* 3 está a terebintina tratada em carvão ativado. Mesmo para a amostra tratada a quantidade de carga é notável (destacado no retângulo 4) quando comparado ao dos padrões.

O resultado obtido pela CG-EM é apresentado em duas tabelas.

Tabela 1 - Resultado de integração dos compostos identificados em **terebintina sulfatada**.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>	<b>Área (%)</b>
<b><math>\alpha</math>-Pineno</b>	7.311	<b>73.50</b>
Canfeno	7.738	0.61
<b><math>\beta</math>-Pineno</b>	8.537	<b>18.81</b>
$\beta$ -Mirceno	8.936	0.90
Limoneno	10.057	5.16
$\beta$ -Ocimeno	10.327	0.26
allo-Ocimeno	13.055	0.76

Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 1 é possível observar que  $\alpha$ -pineno e o  $\beta$ -pineno são os compostos majoritários da terebintina.

Já na Tabela 2 é possível observar que além do  $\alpha$ -pineno e o  $\beta$ -pineno serem os componentes majoritários, a T1 apresentou a identificação de Triciclono e Mirteneol. O surgimento desses compostos após tratamento pode ser explicado através das interações químicas que acontecem entre CA e componentes da TB. Essas interações, passíveis são passíveis de reação, podendo transformar ou modificar compostos permanentemente.

Tabela 2 - Resultado de integração dos compostos identificados em **terebintina tratada**.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>	<b>Área (%)</b>
<b><math>\alpha</math>-Pineno</b>	7.310	<b>74.19</b>
Canfeno	7.731	0.55
<b><math>\beta</math>-Pineno</b>	8.536	<b>19.18</b>
$\beta$ -Mirceno	8.929	0.43
Limoneno	10.057	3.74
$\beta$ -Ocimeno	10.325	0.45
allo-Ocimeno	13.052	0.69
<b>Triciclono</b>	6.982	<b>0.38</b>
<b>Mirtenol</b>	15.109	<b>0.39</b>

Fonte: Autor (2019).

Outra observação feita entre os tratamentos foi a mudança na aparência da terebintina. A T0 (destaque 1 da Figura 9) apresenta cor amarelada e aparência turva e após ser tratada no carvão, a T1 (destaque 3 da Figura 9) é praticamente incolor e transparente. Na mesma figura é possível observar no destaque número 2 (Figura 9), que é a representação de um tratamento intermediário realizado com carvão granulado, que a terebintina ainda possui aparência amarelada.

Figura 9 - Mudança da aparência visual da terebintina conforme tratamento em carvão ativado. Em 1, é representado a terebintina sulfatada filtrada. Em 2, terebintina tratada em carvão ativado granulado. No 3, amostra de terebintina tratada em carvão ativado em pó.



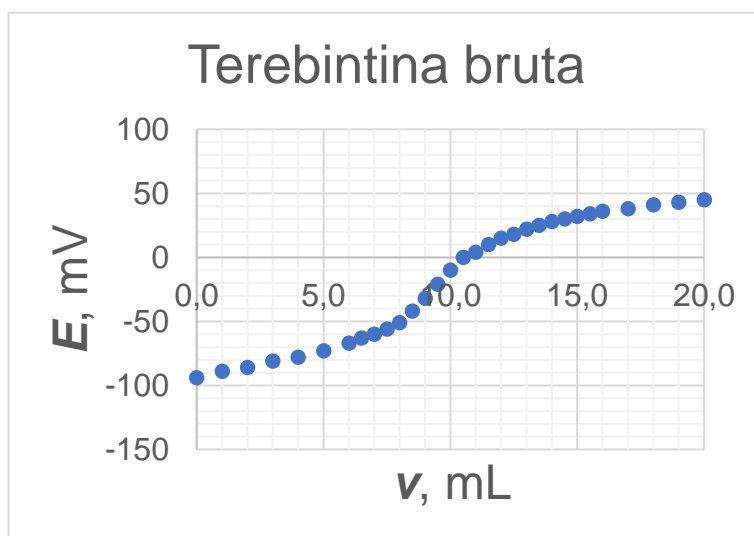
Fonte: Autor (2019).

Através da titulação foi possível obter-se valor da quantidade de metil mercaptanas presentes na terebintina sulfatada e na tratada. Este valor quando

comparado permitiu determinar a eficiência do tratamento sobre a redução desses compostos de odor.

A seguir, nas Figuras 10 e 11, é demonstrado a plotagem dos gráficos da titulação direta e da primeira derivada, respectivamente, utilizando os dados obtidos na titulação da amostra de terebintina bruta.

Figura 10 - Titulação potenciométrica de amostra de terebintina bruta.

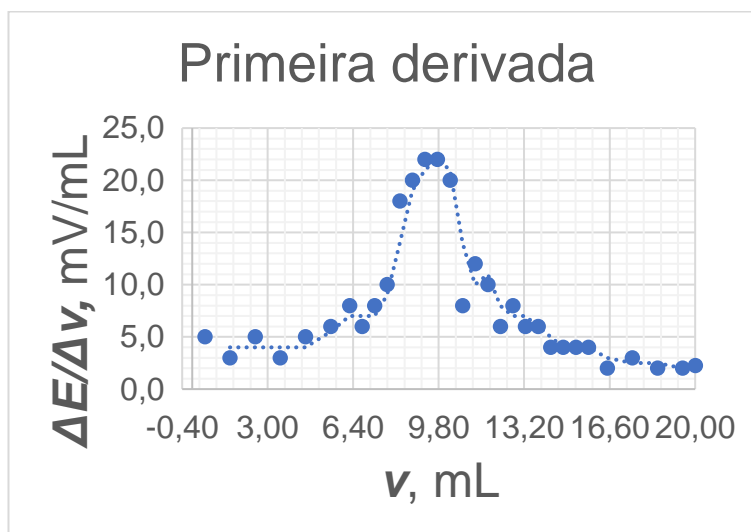


Fonte: Autor (2019).

A Figura 10 representa o gráfico obtido na titulação da terebintina sulfatada, relacionando a medida do potencial em função da adição de volumes de titulante de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. A determinação do ponto de equilíbrio é imprecisa apenas por este gráfico, e este problema é facilmente resolvido ao plotar o gráfico da derivada.

Na Figura 11 está representado o gráfico da derivada do gráfico da titulação direta.

Figura 11 - Derivada da titulação direta da terebintina bruta.

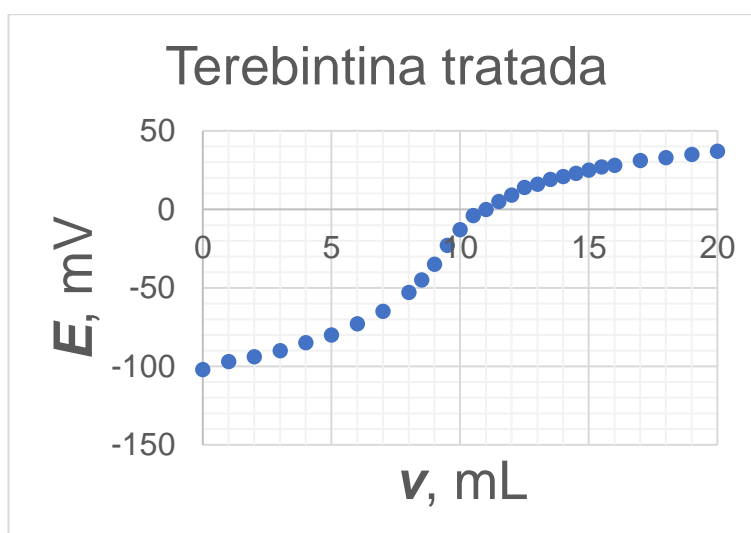


Fonte: Autor (2019).

Através da derivada (Figura 11), ou seja, do gráfico que expressa a variação da inclinação da reta (ou diferença entre os pontos) é possível determinar o ponto de equilíbrio da titulação direta com maior precisão.

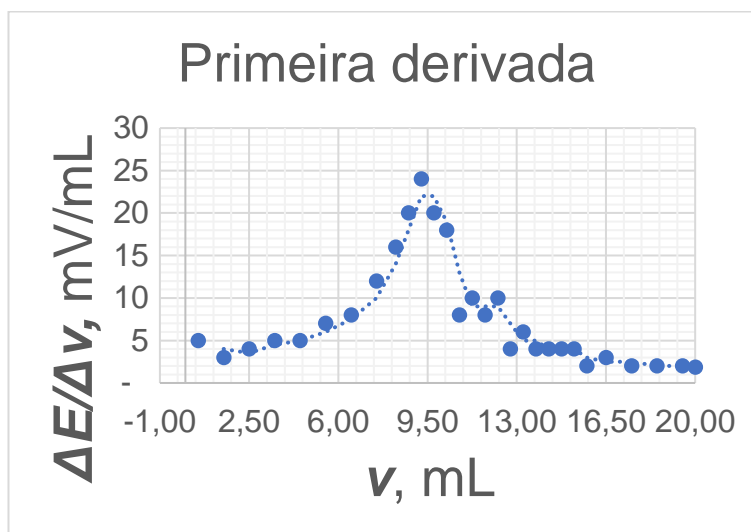
A Figura 12 representa o gráfico da titulação direta da terebintina tratada, e em seguida, na Figura 13 é plotado a derivada da titulação.

Figura 12 - Titulação potenciométrica de amostra de terebintina tratada.



Fonte: Autor (2019).

Figura 13 - Derivada da titulação direta da terebintina tratada.



Fonte: Autor (2019).

A comparação entre os gráficos da primeira derivada, no entanto; como foi descrito nos materiais e métodos (Capítulo 3.4); não se mostrou adequado, não por causa do método em si, mas devido à falta de volume das amostras que foram analisadas.

O cálculo da segunda derivada, utilizando os dados diretos permitiu obter com exatidão os volumes de titulantes utilizados para atingir o ponto de equilíbrio.

Tabela 3 - Cálculo da segunda derivada para determinação do volume de titulação da terebintina bruta.

$E$ , mV	$v$ , mL	$\Delta E/\Delta v$ , mV/mL	$\Delta^2 E/\Delta v^2$ , mV <sup>2</sup> /mL <sup>2</sup>
-10	9,75	22,0	0,0
0	<b><u>10,25</u></b>	20,0	<b><u>-4,0</u></b>
4	10,75	8,0	-24,0

Fonte: Autor (2019).

Analisando a Tabela 3 chegamos ao volume de 10,25 ml de titulante necessário para atingir o ponto de equilíbrio de 1 ml de amostra de terebintina bruta.



Tabela 4 - Cálculo da segunda derivada para determinação do volume de titulação da terebintina tratada.

$E$ , mV	$v$ , mL	$\Delta E/\Delta v$ , mV/mL	$\Delta^2 E/\Delta v^2$ , mV <sup>2</sup> /mL <sup>2</sup>
-23	9,25	24	4
-13	<b><u>9,75</u></b>	20	<b><u>-4</u></b>
-4	10,25	18	-2

Fonte: Autor (2019).

O mesmo procedimento foi aplicado para a amostra de terebintina tratada, e obtivemos o volume de 9,75 ml de titulante necessário para atingir o ponto de equilíbrio de 1 ml da amostra.

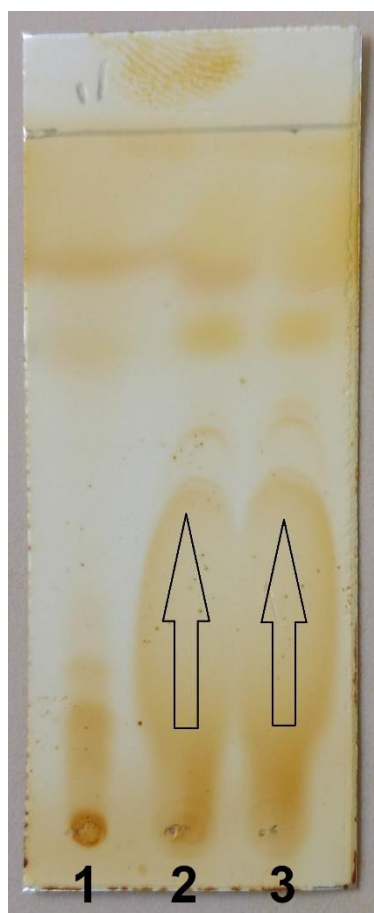
O cálculo da quantidade de metil mercaptanas presentes na T0 foi de 4.100 mg kg<sup>-1</sup>. O valor obtido para a T1 foi de 1.415 mg kg<sup>-1</sup>. Com esses dados podemos calcular que, através do tratamento da terebintina em carvão ativado, na proporção de 15 ml para 5 g, é possível obter-se uma redução de até 65% de redução de metil mercaptanas.

## 4.2 SÍNTESE

A análise da síntese de terpineol pela cromatografia em camada delgada da amostra de ST1 manifestou em sua composição a formação de terpineol. Na Figura 4.8 é possível visualizar essa análise.

O *spot* 1 que se pode observar na placa da Figura 14, é amostra de terebintina tratada em carvão. No *spot* 2 temos o padrão de terpineol. E no *spot* 3 temos a síntese utilizando a terebintina tratada. É possível observar uma boa revelação da “mancha” (destacado na imagem) característica do arraste do  $\alpha$ -terpineol, composto majoritário presente no padrão de terpineol. A análise confirmou então, que é possível obter-se a síntese utilizando terebintina tratada em carvão ativado.

Figura 14 - Placa cromatográfica de síntese de terpineol revelada com iodo. Em 1 terebintina tratada em carvão em pó. Em 2 padrão de terpineol. Em 3 terpineol sintetizado a partir da terebintina tratada.



1-Amostra T1  
2-Padrão de terpineol  
3-Amostra ST1  
Setas representam a mancha característica de *terpineol*.

Fonte: Autor (2019).

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A tentativa de remoção do odor da terebintina sulfatada, oriundo principalmente dos compostos sulfurados, metil mercaptanas, atingiu parcialmente o objetivo. Através da adsorção da terebintina sulfatada em carvão ativado foi possível reduzir a quantidade de metil mercaptanas em até 65%. Essa redução não foi suficiente para deixar o odor imperceptível sendo necessário a realização de tratamentos mais eficientes, como múltipla passagem em carvão ou busca de um material adsorvente mais adequado.

Através da análise CCD foi possível observar a quantidade de compostos que ainda podem ser identificados na terebintina. E isso pôde ser ainda confirmado pela análise por CG-EM que identificou a presença de pelo menos 6 outros compostos nas terebintinas. A CG-MS confirmou o surgimento de triciclono e mirtenol após o tratamento em carvão ativado, que pode ser resultado de interação química entre o carvão e componentes da terebintina.

O carvão ativado se mostrou capaz de adsorver não somente moléculas causadoras de odor, mas também as moléculas de pigmentos.

Foi possível realizar a síntese de terpineol utilizando a terebintina tratada em carvão.

## REFERÊNCIAS

- ASTM D3227-13. **Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)**. West Conshohocken, PA. 2013.
- BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira - Aromas, sabores e fragrâncias**. São Paulo. 2016.
- GLICK, David. **Methods of Biochemical Analysis**. Hoboken, NJ. 1988
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias. 3º volume: Separações Mecânicas**. São Paulo. 1980.
- LIU, Yue; LI, Lu; XIE, Cong Xia. Acidic functionalized ionic liquids as catalyst for the isomerization of  $\alpha$ -pinene to camphene. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 2, p. 559–569, 2016.
- LORENA, O. Felipe; BICAS, Juliano L. Terpenos , aromas e a química dos compostos naturais. **Química e Sociedade**, v. 39, n. 2, p. 120–130, 2017.
- MA, Xuetao et al. Highly selective isomerization of biomass  $\beta$ -pinene over hierarchically acidic MCM-22 catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p. 180–188, 2017.
- MEDEIROS, Giovanna I. B. De et al. Análise da competitividade da cadeia produtiva de oleresina de pinus brasileira. **Revista Espacios**, Porto Alegre, v. 38, n. 27, p. 29–42, 2017.
- MORAIS, Everaldo Dantas De. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco - da - baía(cocos nucifera linn) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2014.
- MOURA, Afonso Moraes De; FOELKEL, Celso Edmundo Bochetti; FRIZZO, Sonia Maria Bitencourt. CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE GERADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT E PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT. **Ciência Florestal**, v. 12, n. 1, p. 49–58, 2002.
- PAKDEL, Hooshang; SARRON, Stéphanie; ROY, Christian. A-Terpineol From Hydration of Crude Sulfate Turpentine Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 9, p. 4337–4341, 2001.
- PEREIRA, Fulvy Antonella Venturi. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011.
- ROUQUEROL, Jean et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications: **Academic Press**, 2013.

SANTOS, M. **Refino da terebintina sulfatada desodorizada por destilação e sua utilização na síntese do  $\alpha$ -terpineol**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2005.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8 ed: American Chemical Society, 2004.

STEKROVA, M. et al. H- and Fe-modified zeolite beta catalysts for preparation of trans-carveol from  $\alpha$ -pinene oxide. **Catalysis Today**, v. 241, PB, p. 237–245, 2015.

VESPERMANN, Kele A. C. et al. Biotransformation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene into flavor compounds. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 5, p. 1805–1817, 2017.

ZHOU, Anning; MA, Xiaoliang; SONG, Chunshan. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 190–199, 2009.