

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

ESTUDO SINTÉTICO DE DERIVADOS DO ÓLEO
DE SASSAFRÁS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

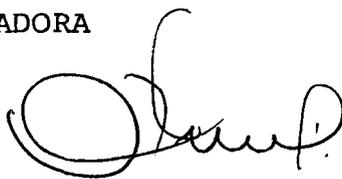
JOSÉ LUIZ NUNES DA SILVA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
MARÇO - 1987

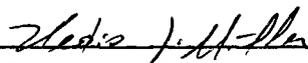
ESTUDO SINTÉTICO DE DERIVADOS DO ÓLEO
DE SASSAFRÁS

JOSÉ LUIZ NUNES DA SILVA

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS
DA BANCA EXAMINADORA

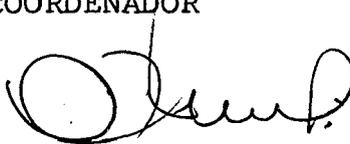


PROF. CESAR ZUCCO, Dr.
ORIENTADOR



PROF. HÉDIO JOSÉ MULLER, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. CESAR ZUCCO, Dr.



PROF. MAURO CESAR MARGHETTI LARANJEIRA, Dr.



PROF. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Dr.

À minha esposa e filhas,
Fernanda e Vanessa, pelo
estímulo e compreensão.

AGRADECIMENTOS

- Aos professores do Departamento de Química e Instituto de Pesquisas Tecnológicas da Fundação Universidade Regional de Blumenau (FURB).
- A FURB, UFSC e CAPES pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Professor César Zucco pela amizade e dedicação na orientação deste trabalho.
- Às bibliotecárias da Físico-Química pela presteza e dedicação.
- Ao Grupo de Orgânica e Instituto de Pesquisas Tecnológicas que possibilitaram a utilização de equipamentos e laboratórios necessários no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos colegas da Pós-Graduação pela amizade.
- Aos professores da Pós-Graduação pela colaboração e ensinamentos.
- A Deus.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo e justificativa	01
1.2. Histórico	01
1.3. Descrição Morfológica	05
1.3.1. Árvore	05
1.3.2. Tronco	05
1.3.3. Raiz	05
1.3.4. Folhas	05
1.3.5. Flores	06
1.3.6. Fruto	06
1.3.7. Semente	06
1.4. Nomes vulgares	06
1.5. Habitat	07
1.6. Partes usadas	07
1.7. Plantas que contém safrol	07
1.8. Comparação entre o óleo brasileiro e americano	09
1.9. Precauções e intoxicação	13
1.10. Reações do safrol e derivados	13

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes utilizados	20
2.2. Equipamentos	20
2.3. Preparações e identificação	22
2.3.1. Safrol	22
2.3.2. Isossafrol	23
2.3.3. Piperonal	26
2.3.4. Ácido Piperonílico	28
2.3.5. Protocatecolaldeído	31

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Separação do Safrol	33
3.2. Isomerização do safrol a isossafrol	34
3.3. Oxidação do isossafrol e piperonal	36
3.4. Mecanismo da oxidação com ozônio	37
3.5. Preparação do ácido piperonílico	38
3.6. Preparação do protocatecolaldeído	39

CAPÍTULO IV - UNIDADE PILOTO

4.	Considerações referentes a unidade piloto para isomerização do safrol e isossafrol	41
4.1.	Fluxograma do processo	41
4.1.1.	Relação básica de reagentes utilizados	43
4.2.	Balanço de material	43
4.2.1.	Determinação da quantidade de safrol....	43
4.2.2.	Balanço de material no reator de isomerização	43
4.2.3.	Outros dados referentes ao reator	44
4.3.	Cálculos relativo ao reator de isomerização...	46
4.3.1.	Balanço térmico	46
4.3.2.	Área de aquecimento	47
4.3.3.	Potência necessária para mover o agitador do reator	48
4.4.	Condensador	49
4.4.1.	Cálculos relativo ao condensador	49
4.5.	Considerações sobre ensaios em unidade piloto	50
CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Situação da zona de produção da essência de "sassafrás brasileiro" (Ocotea Pretiosa Mez) dentro dos limites do Vale do Itajaí	03
FIGURA 2 - Vale do Itajaí - Zona de produção da essência formada pelos municípios de Rio do Sul, Ituporanga, Taió, Ibirama, Indaial e Timbó	04
FIGURA 3 - Cápsula de aço inox com revestimento interno de teflon	21
FIGURA 4 - Ozonizador e meio reacional	21
FIGURA 5 - Espectro de absorção no infravermelho do safrol	24
FIGURA 6 - Cromatograma gasoso dos compostos: safrol, cis e trans isossafrol, piperonal e acetona (solvente).....	25
FIGURA 7 - Espectro de absorção no infravermelho do isossafrol	27
FIGURA 8 - Espectro de absorção no infravermelho do piperonal....	28
FIGURA 9 - Espectro de absorção no infravermelho do ácido piperonílico	30
FIGURA 10 - Espectro de absorção no infravermelho do protocatecolaldeído	32
FIGURA 11 - Fluxograma do processo	42
FIGURA 12 - Dimensões do reator de isomerização	45
FIGURA 13 - Esquema - Balanço térmico	46
FIGURA 14 - Modelo para cálculo da área de aquecimento	47

ÍNDICE DA TABELA

TABELA 1 - Comparação dos componentes da essência de sassafrás brasileiro e da essência de sassafrás americano.....	10
---	----

RESUMO

O óleo essencial de sassafrás brasileiro é originário de Santa Catarina da espécie "Ocotea Pretiosa Mez". O safrol é o principal e o mais abundante componente dessa essência.

O presente estudo tem por objetivo o uso da matéria-prima básica - safrol - em transformações sintéticas.

Numa primeira etapa realizou-se a transformação do safrol em isossafrol (isomerização), cujos resultados foram utilizados na projeção de uma unidade piloto.

O isossafrol foi posteriormente oxidado com ozônio e permanganato de potásio obtendo-se piperonal e ácido piperonílico respectivamente.

A partir do piperonal obteve-se através de reação com pentacloreto de fósforo, seguido de hidrólise, o protocatecol-aldeído.

Há perspectiva de utilização desses processos em escala industrial, sobretudo devido aos seus bons rendimentos e simplicidade. No entanto, a viabilidade econômica dependerá de um estudo detalhado em unidade piloto.

ABSTRACT

The sassafras oil is extracted from the "Ocotea Pretiosa Mez", a native plant of the State of Santa Catarina, Brasil. The principal and most abundant component of this essential oil is the safrole.

In this study it is intended to use the raw material - safrole - in synthetic transformations.

In the first stage of the work the isomerization of safrole into isossafrole was carried out and the results were used in the projection of a pilot plant.

The isossafrole thus obtained was oxidized with ozone and potassium permanganate into piperonal and piperonic acid respectively.

The protocatechuic aldehyde was obtained from the reaction of piperonal with phosphorous pentachloride followed by hydrolysis.

The industrial application of the above processes depends on the economical viability of the tests to be done in a pilot plant since the yields in the laboratory scale were quite satisfactory.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo e Justificativa

A região do Vale do Itajaí, em Santa Catarina é tida como a principal região produtora do óleo de sassafrás no Brasil. No entanto, em nenhum momento esta atividade econômica ultrapassa o nível de indústria extrativa.

O presente trabalho tem por objetivo realizar a partir do óleo de sassafrás bruto, transformações sintéticas quais sejam: isolamento do safrol, obtenção do isossafrol, piperonal, ácido piperonílico, aldeído protocatecuico e que possam ser desenvolvidas em escala industrial, na própria região produtora da essência.

A viabilidade de projetos de tal natureza é de interesse da comunidade, em geral formada de pequenos produtores e incapazes de produzirem tecnologia necessária para a industrialização do setor.

Além disso, o presente estudo encontra justificativa no interesse em produzir aqui derivados do óleo de sassafrás que o País importa, após exportar a essência.

1.2. Histórico

Foi em 1940 que o industrial Otto Grimm, na localidade de Ribeirão do Tigre, município de Rio do Sul, Estado de Santa Catarina, iniciou em escala industrial a produção de uma essência obtida por destilação a vapor de troncos de árvores denominadas, naquela localidade, de "Canela Sassafrás"¹.

Os primeiros lotes da essência obtidos por Otto Grimm foram oferecidos ao mercado estrangeiro com o nome de "essência de sassafrás", sendo acrescida pelos compradores da palavra "brasileiro", pois suas características físico-químicas eram, em grande parte, semelhantes às da "essência de sassafrás americano".

Apesar da essência de sassafrás americano ser destilada exclusivamente das raízes de uma outra espécie, a "essência de sassafrás brasileiro" foi considerada como ótima substituta da essência produzida nos Estados Unidos.

A essência de sassafrás de Otto Grimm conseguiu impor

se no mercado internacional a ponto de tornar impossível atender a todos os interessados. Motivo este que ocasionou uma verdadeira corrida ao seu habitat natural. Fábricas surgiram e houve época em que se contava cento e cinquenta delas.

A quantidade de essência produzida aumentou de tal maneira que chegou a haver um excesso de derrubada das árvores que forneciam a essência.

Entretanto, em 1945 a repartição "Food and Drug Administration", subordinada nos Estados Unidos ao departamento de agricultura, exigiu que o óleo brasileiro fosse denominado pelo nome científico para que lá pudesse ser comercializado².

No entanto, apesar dos esforços do Instituto de Óleos, as dúvidas quanto à identidade da espécie produtora da essência persistiam.

Foram consultadas bibliotecas especializadas em botânica para verificar o que se dizia sobre "canela sassafrás" ou assunto relacionado¹, pois somente sabia-se, com certeza, que a planta pertencia a família das Lauráceas.

Em virtude disso, os exportadores, para satisfazer a exigência das autoridades americanas, resolveram adotar, não se sabe como, o nome de "Óleo de Ocotea Cymbarum" nome de uma espécie mal conhecida das selvas amazônicas.

Em 1950 Ernest Guenther³ publica no "The Essential Oils" o seguinte: "A taxionomia da árvore de cujo lenho o óleo brasileiro deriva não foi esclarecida completamente. Tem sido classificada diversamente como "Ocotea Pretiosa Benth" ou "Ocotea Cymbarum", localmente chamada "canela sassafrás". Diversas remessas de material botânico foram efetuadas ao "Instituto de Óleos" (Rio de Janeiro), porém nenhuma conclusão precisa foi obtida sobre a espécie.

Tendo em vista um estudo (botânico) mais detalhado foi realizada excursão à zona de produção da essência (Figura 1 e 2), zona esta formada principalmente pelos municípios de Rio do Sul, Ituporanga, Taió, Ibirama, Indaial e Timbó¹.

As excursões foram realizadas por Guilherme Gemballa e pelo professor Dr. J. G. Kuhlmann, onde uma centena de árvores foram examinadas e grande quantidade de material botânico foi colhido e submetido a um estudo botânico sistemático e descritivo.

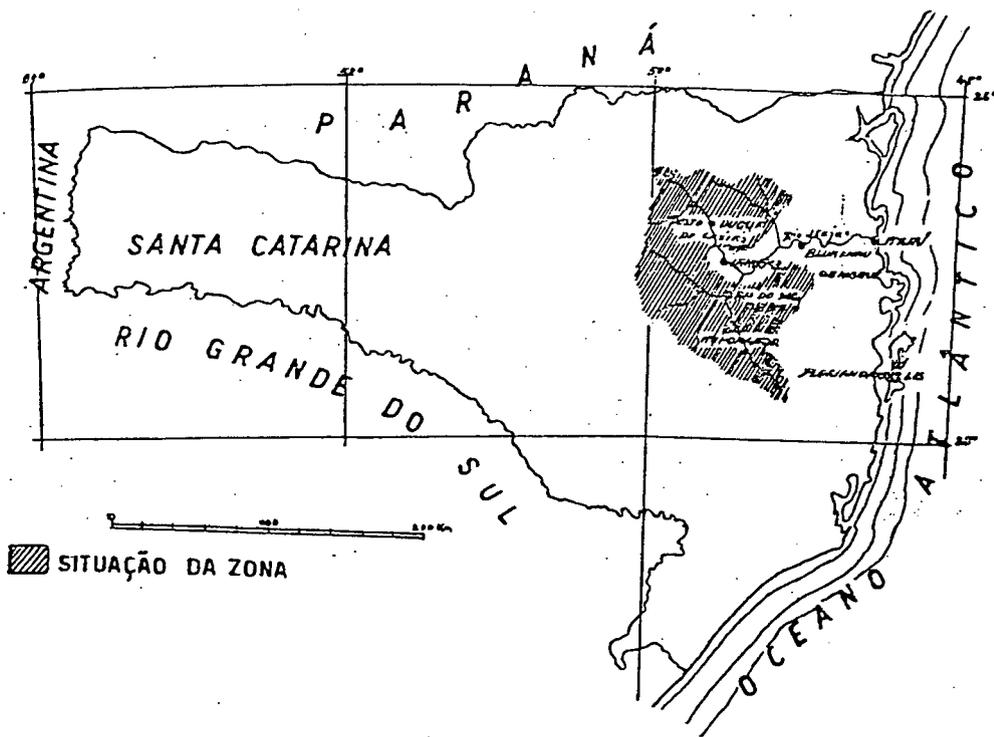


Figura 1.- Situação da zona de produção da essência de "sassafrás brasileiro" (OCOTEA PRETIO-SA MEZ), dentro dos limites do Vale do Itajaí, correspondente a parte hachurada na figura.

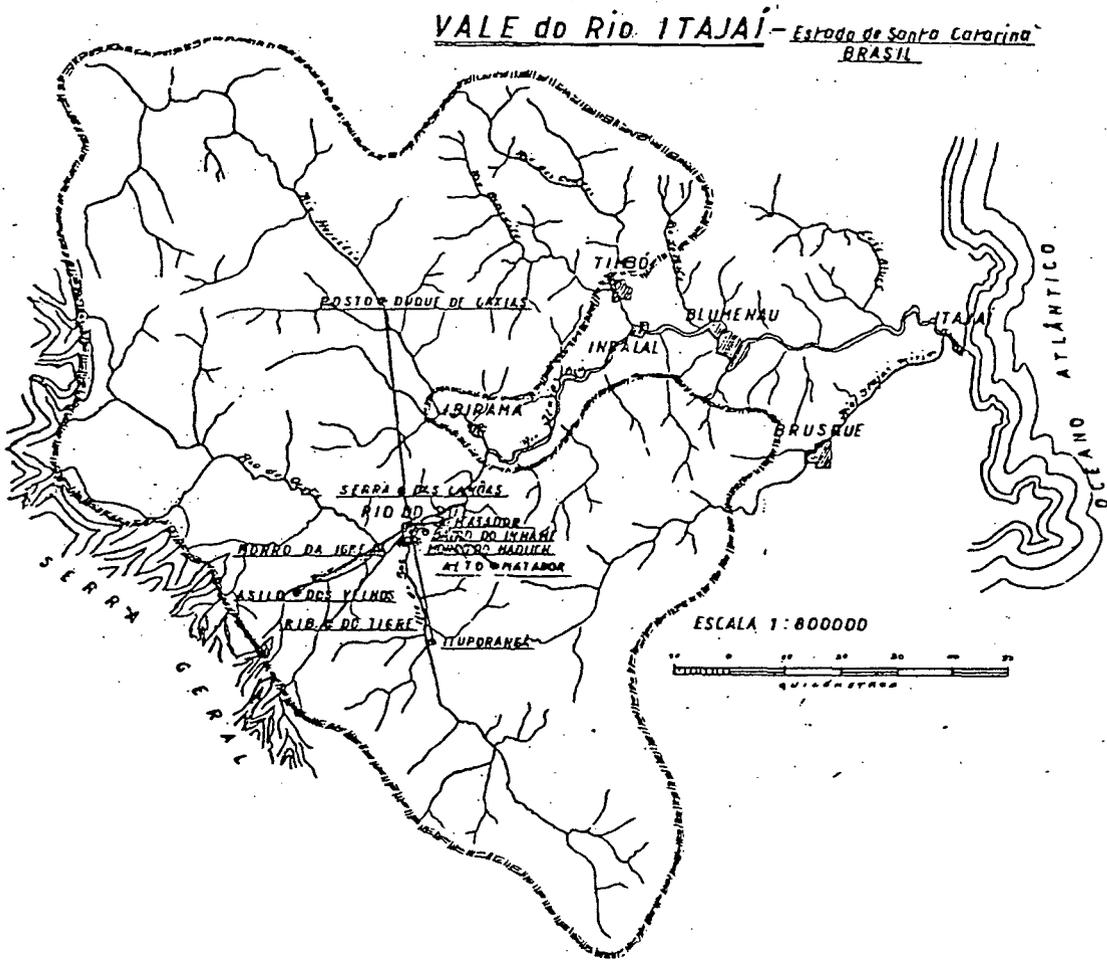


Figura 2 - Vale do Itajaí - Zona de Produção da Essência-Formada pelos Municípios de Rio do Sul, Ituporanga, Taió, Ibirama, Indaial e Timbó.

1.3. Descrição Morfológica¹

1.3.1. Árvore

Quando em descampado, atinge até 10 metros de altura, apresentando-se com copa arredondada bastante frondosa; na mata ou floresta semi-desmatada alcança até 25 metros de altura, mostrando copa menos desenvolvida e, às vezes, a base do tronco pode atingir até 1,20 metros de diâmetro; as árvores no mato atingem em média de 8 a 16 metros, com um diâmetro aproximado de 30-50cm e excepcionalmente de 75cm.

1.3.2. Tronco

É recoberto por uma casca aromática, pouco rugosa externamente, de coloração acinzentada e internamente de cor castanho escura e castanho-avermelhada, finamente estriada no sentido longitudinal; a fratura externa é lisa e a interna fibrosa; na base dos troncos velhos a casca é frequentemente recoberta por musgos e líquens; a coloração do lenho é variada, podendo apresentar-se amarelada, castanho-amarelada, castanho-avermelhada, castanho-escuro e ainda amarelo-esverdeada com tonalidades pardo-escuras até quase pretas e pretas.

1.3.3. Raiz

Apresenta uma casca fina, aromática, de mais ou menos 2mm de espessura, sendo de coloração externamente castanho-acinzentada e internamente de cor marrom-avermelhada ea parte interna (alburno) é de coloração amarelo-avermelhada.

1.3.4. Folhas

Alternas simples, penivérveas, glabras, oblongolanceoladas levemente coriáceas; a página superior é verde escura brilhante e a inferior, verde mais clara; o ápice, obtuso acuminado e a base é atenuada; a nervura principal é pouco saliente na página inferior, na qual as nervuras secundárias se inserem em ângulo de 45-65°, curvando-se junto ao bordo do limbo, onde se anastomosam com as nervuras seguintes; o limbo, pode atingir até 13 cm de comprimento por 5-6 cm de largura; o período é curo, côncavo convexo, com até 1,5 cm de comprimento por 1 mm de diâmetro.

1.3.5. Flores

Reunem-se em fascículos nas extremidades dos ramos; sendo a inflorescência do tipo recemoso paniculado, menores do que as folhas; as flores são pequenas, andróginas, alvas, com pendúculo medindo até 5 mm de comprimento; perianto distinto, com pecas sublanceoladas, pouco carnosas e pilosas; androceu com estames em três séries de filetes curtos, pouco pilosos, os da terceira série com duas glândulas nectaríferas grandes, sésseis e dilatadas na base; as anteras são elípticas com quatro valvas que se abrem para cima; estaminódios liguliformes e quase sempre abortados; o gineceu ou ovário súpero, obovóide e unicelular, unicarpelar e uniovulado; apresenta um estilete curto mais ou menos um terço menor que o ovário e estigma ligeiramente globoso.

1.3.6. Fruto

É uma baga elipsóideia, emergente de uma cúpula de superfície verrugosa, medindo mais ou menos 1,6 cm de largura e atingindo (cobrindo) quase a metade do fruto; este mede até 1,5 cm de comprimento por 1 cm de largura; sua superfície é lisa mostrando frequentemente uma estriação longitudinal, formando uma depressão no ponto de junção com a cúpula.

1.3.7. Sementes

Exalbuminosa com até 1,20 cm de comprimento por 0,90 cm de largura; apresenta cotilédones grossos, plano-convexo, com superfície lisa ou finamente rugosa, encerrando uma pequena plúmula e radícula.

1.4. Nomes Vulgares

As árvores que fornecem a matéria prima para a destilação da "essência de sassafrás brasileiro" são popularmente denominadas: Canela Sassafrás

Sassafrás

Sassafrás Amarelo

Sassafrás Rajado

Sassafrás Preto

Canela Funcho⁴

1.5. Habitat

Aparecem espontaneamente na zona de produção, Figura 1 e 2, sendo encontradas em maior quantidade nas regiões onde começa aparecer a espécie *Araucária Angustifolia*.

Árvores típicas da espécie produtora da essência são encontradas ao "Asilo dos Velhos" (Fundação Pastor Richard Lima), na localidade de Braço Trombudo, Município de Rio do Sul em seu "habitat" predileto.

1.6. Partes Usadas

A matéria prima utilizada para a destilação da essência são os troncos das árvores geralmente abatidos recentemente e aproveitados integralmente, casca, lenho, galhos, raízes e folhas⁴.

Raríssimas vezes são aproveitadas também troncos velhos colhidos nas roças de agricultores, que em virtude da ação do tempo ou do fogo não apresentam mais vestígios da casca, mas somente de cerne velho; esta madeira fornece na destilação em média uma quantidade menor de essência do que os troncos e galhos recentemente abatidos.

1.7. Plantas que Contêm Safrol (1)

Aproximadamente 80% da essência de sassafrás é constituída por safrol (1) que devido ao seu cheiro característico é inconfundível (a estrutura de (1) aparece na página 11).

A espécie *Ocotea Pretiosa* não consta da relação abaixo das plantas que contêm safrol (1), pois somente se tornou importante após 1940, quando sua essência, com teor de safrol (1) acima de 92%, obtida dos troncos das árvores, surgiu no mercado internacional, graças aos esforços e dedicação de Otto Grimm.

O safrol (1) existe em muitíssimas plantas como componente de essências de folhas, casca, madeira, raízes, frutos de dicotiledôneas, principalmente nas Lauráceas; cita-se uma relação destas plantas como se acham enumeradas por C. Whemer, W. Thies e M. Hadders no "Handbuch der Pflanzenanalyse"⁵.

Fam. Aristolochiaceae:

ASARUM ARIFOLIUM Michx (raízes e parte contígua da haste)

Fam. Magnoliaceae:

MAGNOLIA KOBUS DC. (folhas e ramos, óleo de Kobuschi)

ILLICIAM VERUM Hook., Anis estrelado, verdadeiro (frutos, essência de anis estrelado chinês)

ILLICIAM RELIGIOSUM Sieb. et Zucc. (fruto)

Fam. Anonaceae:

CANANGA ODORATA Hook (flores)

Fam. Myristicaceae:

MYRISTICA FRAGRANS Houtt., Árvore de noz moscada (semente, óleo de noz moscada)

Fam. Lauraceae:

BEILSCHMIEDIA OPPOSITIFOLIA Benth. et Hook (casca)
CINNAMOMUM CEYLANICUM Nees, (essência de folhas e raízes)

CINNAMOMUM PEDATINERVIUM Meissn. (casca)

CINNAMOMUM PEDUNCULATUM Presl. (folhas)

CINNAMOMUM CAMPHORA Nees (LAURUS CAMPHORA L.).
(óleo de cânfora e óleo de raízes).

CINNAMOMUM GLANDULIFERUM Meisen., "Nepal Camphor tree" (madeira).

CINNAMOMUM OLIVERI Baill., "Sassafrás de Brisbane" (casca)

CINNAMOMUM MERCADOI Vid. (casca)

CINNAMOMUM LAUBATII F.v.M. (casca)

CINNAMOMUM KANAHIRAI Hay., "Shô-Gyu" (madeira)

CINNAMOMUM PARTEHENOXYLON Meissn. (madeira selasian)

CINNAMOMUM sp. (óleo de Lawang)

CINNAMOMUM sp. ("Casca Massoi, verdadeira)

CINNAMOMUM sp. desconhecida, Canforeira Schiu (folhas, madeira; óleo de Schiu ou Apopin)

NECTANDRA PUCHURY-MAJOR Nees (óleo de favas de Pichurim).

MESPIOLODAPHNE SASSAFRAS Meissn. (casca)

SASSAFRAS OFFICINALE Nees (LAURUS SASSAFRAS L.),

Árvore sassafrás (essência das raízes de sassafrás).

UMBELLURARIA CALIFORNICA Meissn., Loureiro da Califórnia (óleo de loureiro de Califórnia)

Fam. Monimiaceae:

ATHEROSPERMA MOSCHATUM Lab., "Australian sassafrás (casca e folhas).

LAURELIA SERRATA Bert., "Hua Huang" (casca e folhas).

LAURELIA ARIMATICA Juss., "Laurel" (folhas).

DAPHNANDRA AROMATICA Bail., (casca).

DORYPHORA SASSAFRAS Endl., Árvore sassafrás (folhas e casca)

Fam. Hamamelidaceae:

HAMAMELIS VIRGINICA L. (casca)

Fam. Rutaceae (RUTOIDEAE):

BORONIA SAFROLIFERA Cheel. (planta)

BORONIA THUJONA Welch. var.A. (folhas)

XANTHOXYLUM OVALIFOLIUM Wight. (sementes)

ZIERA SMITHIL Andr., "Stinkwood" (folhas).

Fam. Labiateae:

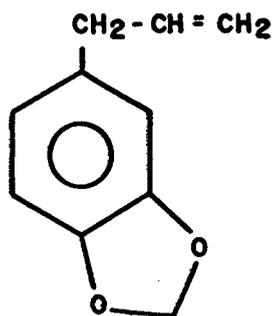
COLLINSONIA ANISATA Sims (MICHELILELLA a. Briq.), (erva).

1.8. Comparação entre o Óleo Brasileiro e o Americano

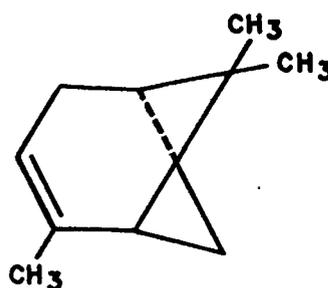
Na Tabela 1 constam os componentes da essência de Ocotea Pretiosa Mez (essência de sassafrás brasileiro) e os componentes de Sassafrás Albidum⁶ (essência de sassafrás americano).

TABELA 1 - Comparação dos componentes da essência de sassafrás brasileiro e da essência de sassafrás americano.

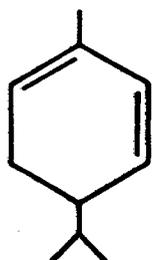
Componentes	% Componentes da Essência	
	Ocotea Pretiosa	Sassafrás Albidum
Safrol (1)	92,9	80
Pineno (2)	0,7	menos de 10
Felandreno (3)	-	menos de 10
d-Cânfora (4)	-	6,8
Eugenol (5)	0,6	0,5
Furfural (6)	0,17	-
Cineol (7)	0,21	-
n-Valeraldeído (8)	0,001	-
Benzaldeído (9)	0,03	-
Sesquiterpenos (10)	5,1	3,0



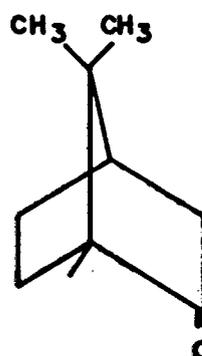
(1)



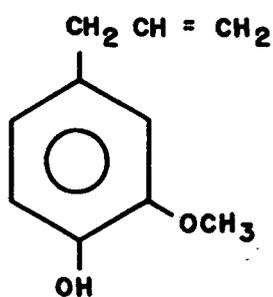
(2)



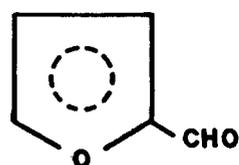
(3)



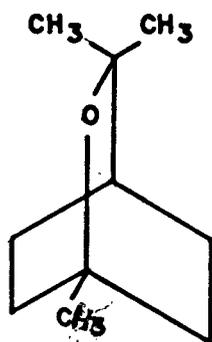
(4)



(5)



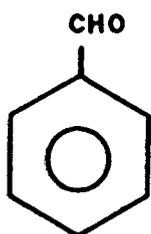
(6)



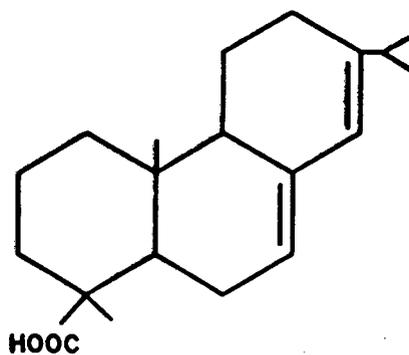
(7)



(8)



(9)



(10)

Grimaux e Ruotte⁷ descobriram em 1896 um componente na essência de sassafrás americano perfazendo aproximadamente oitenta por cento da essência. O nome científico e fórmula estão de acordo com Grignard no "Traité de Chimie Organique": 4-alil-1,2-dioximetileno-benzeno (safrol(1))⁷.

Amaro Henrique de Souza² obteve cristais de safrol a partir da essência do seguinte modo: a fração do óleo essencial que destilou entre 228-235°C foi submetida à forte refrigeração (-15°C) em tubo de ensaio e, cristais de safrol(1) formavam-se quando atri-tava-se com um bastão as paredes internas do tubo.

Para a obtenção de cristais de safrol(1) adiciona-se à essência de Ocotea Pretiosa Mez previamente desidratada um cristal de safrol(1), desta forma não se torna necessário baixar muito a temperatura, pois a congelação processa-se, conforme a percentagem de safrol(1) na essência³, aproximadamente entre 4,5 e 9,0°C.

1.9 - Precauções e Intoxicação

O safrol(1) provoca uma diminuição da pressão arterial por paralisação dos centros vasomotores. O safrol(1) produz os mesmos fenômenos característicos observados nas intoxicações pelo fósforo amarelo, isto é, uma degeneração gordurosa principalmente do fígado e dos rins; manifesta-se uma verdadeira icterícia.

Nas intoxicações pelo safrol(1) não são observadas manifestações por parte dos sistema nervoso central; observa-se unicamente uma fraqueza geral que aparece de imediato, assim como também um enfraquecimento geral que vai aumentando com rapidez.

Estudos do metabolismo⁹ em cobaias de laboratório acusaram que o safrol(1) também apresenta ação carcinogênica.

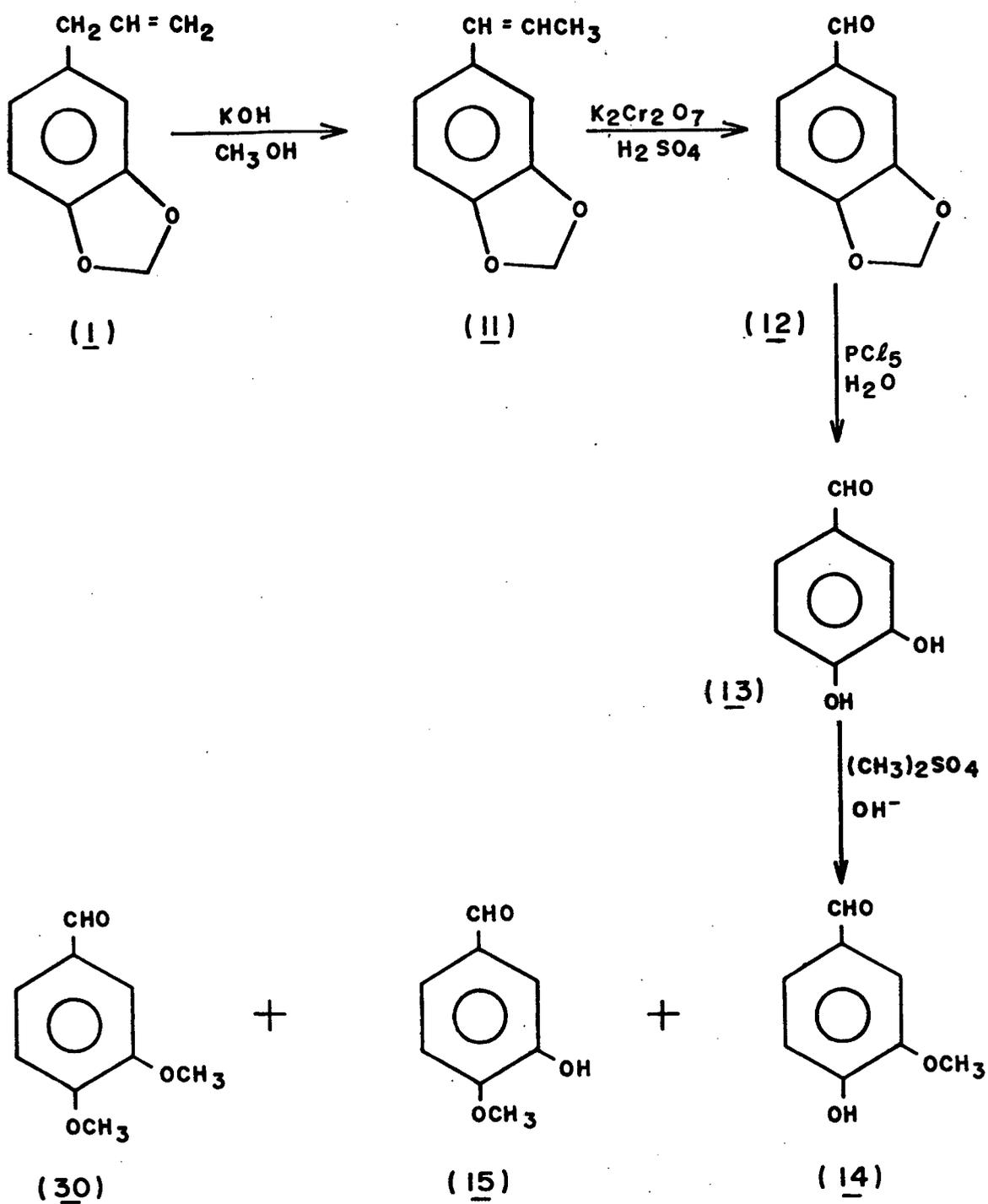
Esta substância tem sido catalogada como carcinogênica pelo EPA¹⁰ (Agência de Proteção do Ambiente).

1.10 - Reações do Safrol(1) e Derivados

O safrol(1) quando tratado com álcali é convertido em isossafrol(11) por migração da dupla ligação^{11,12}.

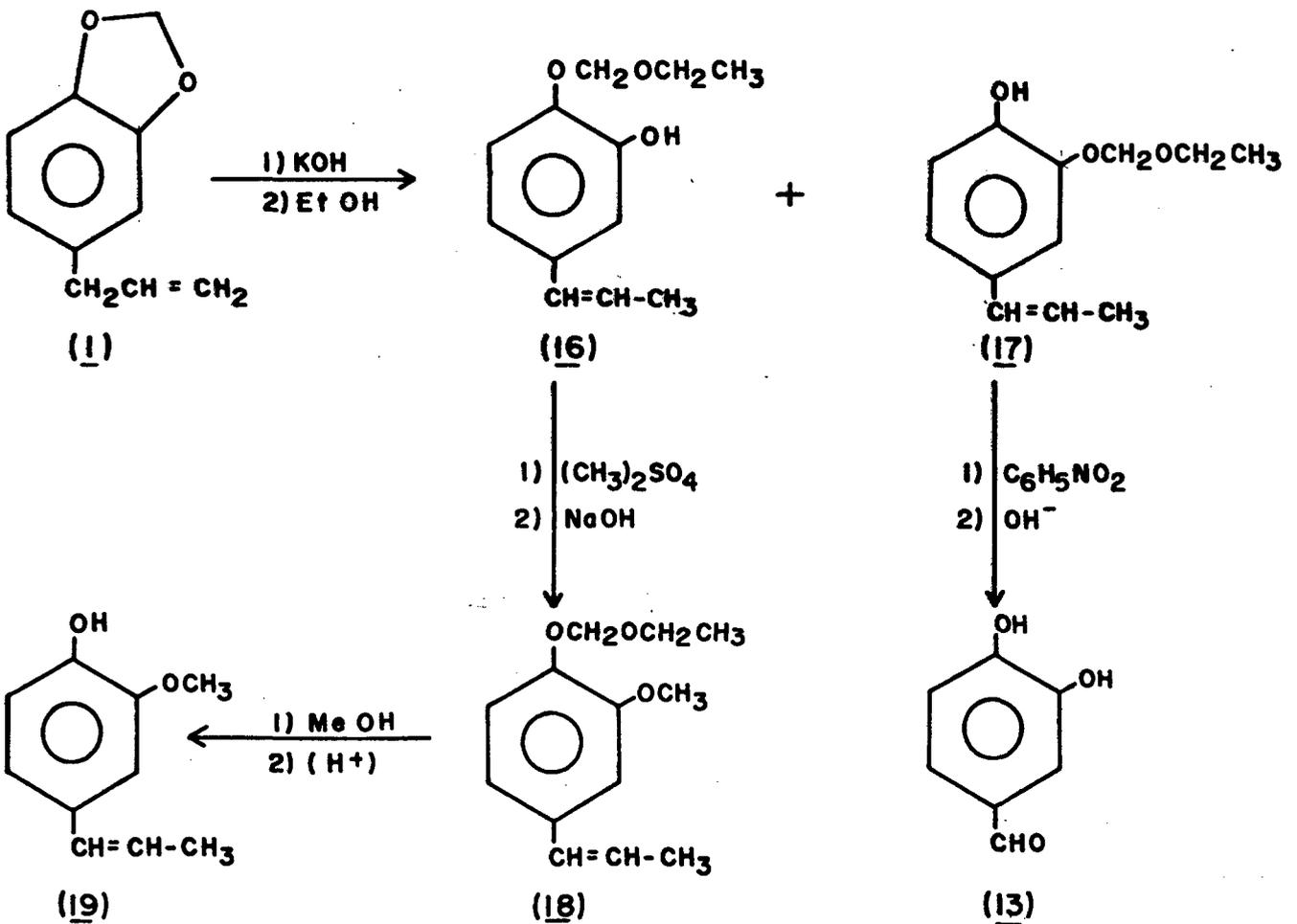
O isossafrol(11) pode ser oxidado para dar o piperonal(12) a qual tratado com pentacloreto de fósforo dá protocatecolaldeído(13) (3,4-di-hidroxibenzaldeído)^{11, 12}.

A metilação de (13) com dimetilsulfato em ácali dá como resultado a vanilina(14), isovanilina^{11,12} (15) e a provável estrutura(30) (3,4-di-metoxibenzaldeído), esquema 1.



Esquema 1

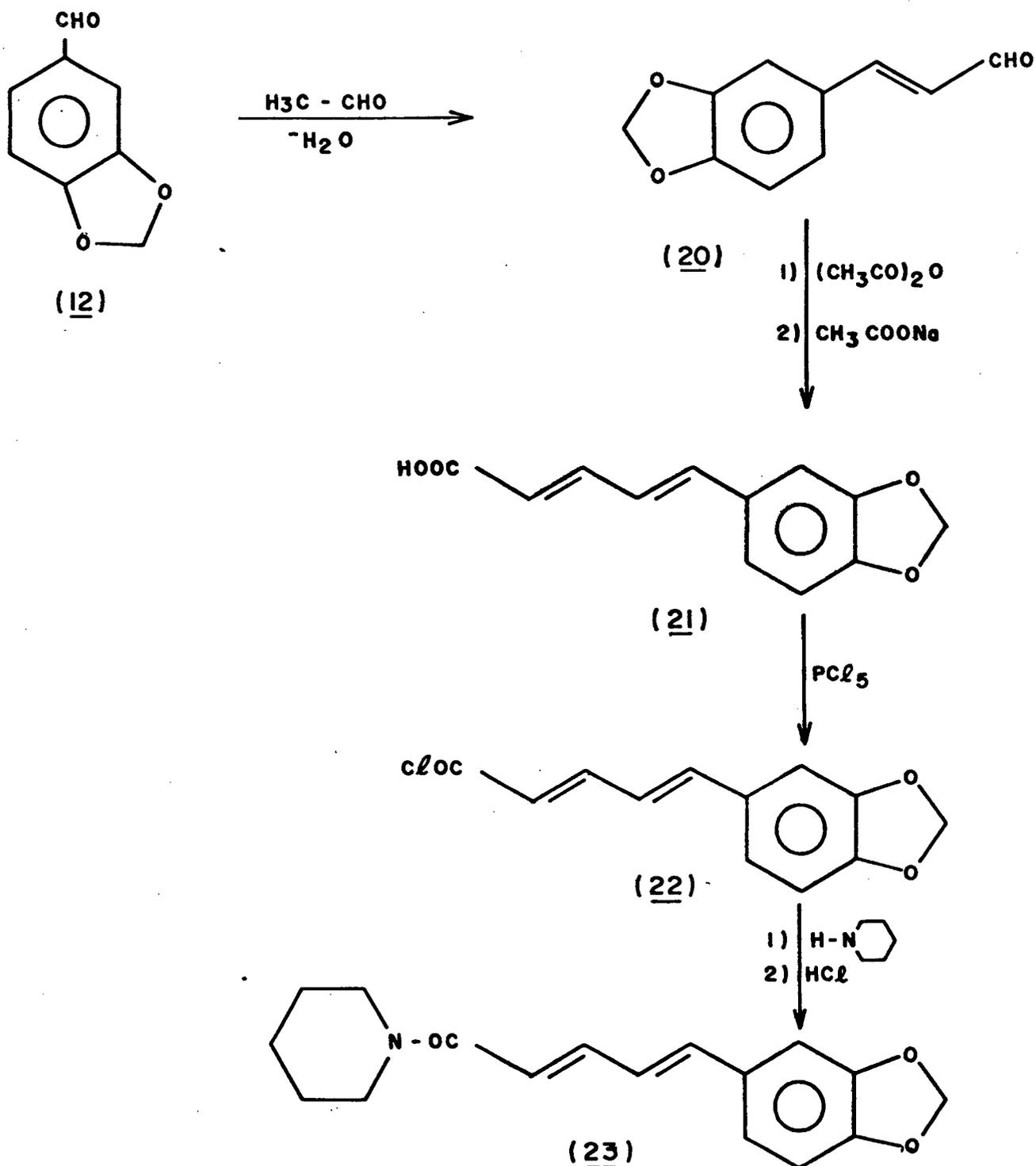
Quando o safrol (1) é aquecido com hidróxido de potássio alcoólico na temperatura de 140-170°C, ocorre um rearranjo intra-molecular, resultando numa mistura de dois isômeros o 4-etoximetoxi-3-hidroxi-1-propenilbenzeno (16) e o 4-hidroxi-3-etoximetoxi-1-propenilbenzeno (17), segundo Friedrich Boedecker, (Esquema 2). Esta mistura é submetida à oxidação com nitrobenzeno em meio básico e, só o isômero 4-hidroxi (17) é oxidado, resultando no protocatecolaldeído (13). O isômero 3-hidroxi (16), após separado, é tratado com dimetil sulfato em presença de hidróxido de sódio, resultando no intermediário (18). Posteriormente o intermediário (18) é tratado com metanol, em meio ácido, produzindo o isoeugenol¹³ (19), Esquema 2.



Esquema 2

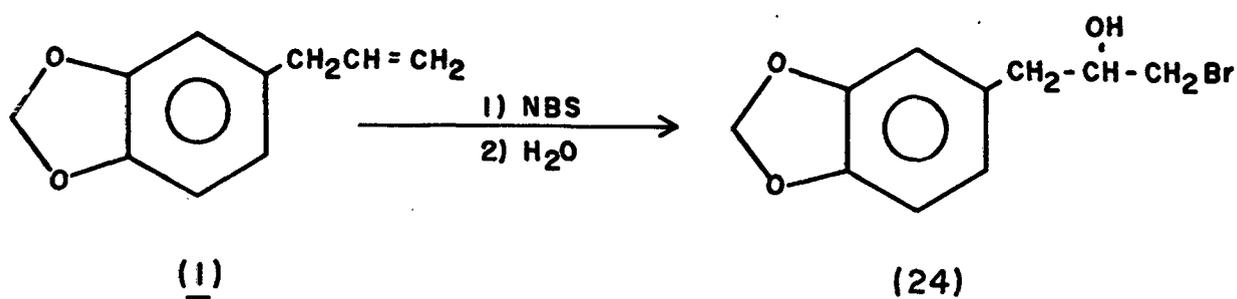
A reação do piperonal (12) com acetaldeído conduz ao aldeído cinâmico (20) com eliminação de água.

O aldeído cinâmico (20) é condensado com anidrido acético e acetato de sódio (condensação de Perkin) originando o ácido piperínico (21), que após tratado com pentacloreto de fósforo produz o cloreto do ácido piperínico (22), que em presença da piperidina resulta na piperina¹⁴ (23), Esquema 3.



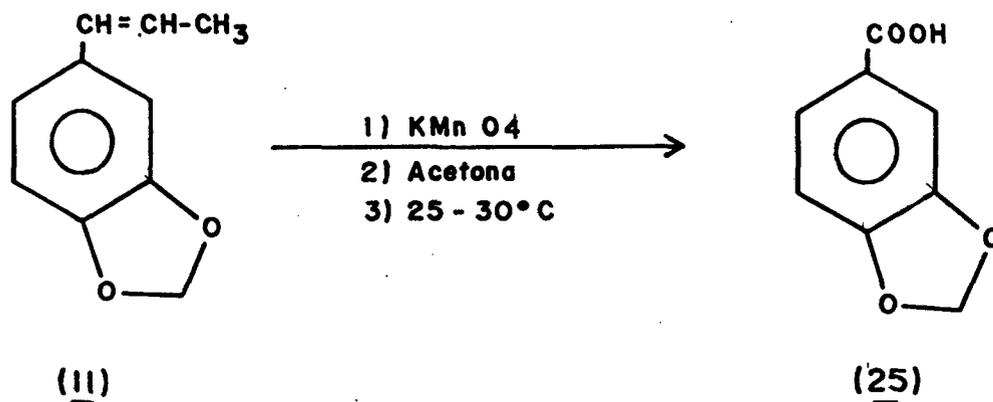
Esquema 3

A adição de ácido hipobromoso à dupla ligação pode ser feita através do uso da N-bromosuccinimida (NBS) em solução aquosa. A aplicação desse tipo de reação ao safrol (1) conduz a formação da bromohidrina¹⁵ (24), Esquema 4.



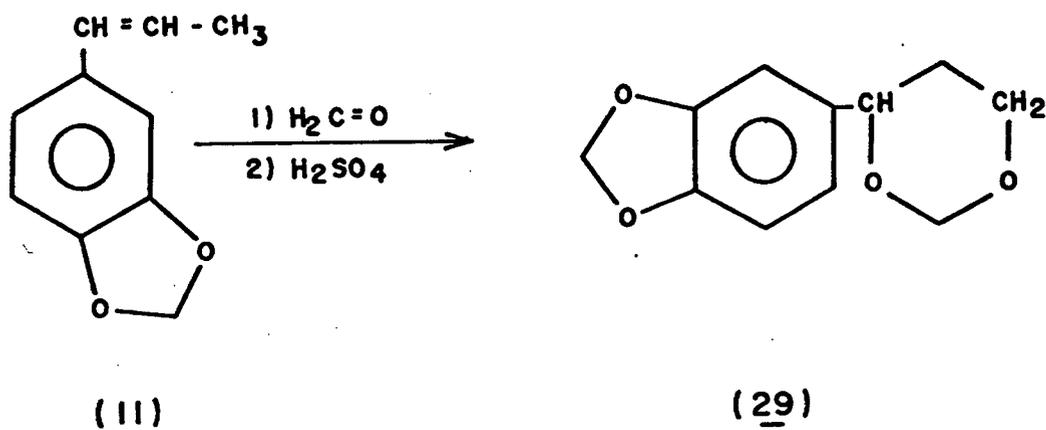
Esquema 4

A adição de permanganato de potássio a uma solução de isossafrol (11), em acetona, resulta num resíduo sólido que é seco ao ar. Posteriormente o resíduo sólido é tratado com solução de hidróxido de sódio e filtrado. Por acidificação do filtrado ocorre a precipitação do ácido piperonílico¹⁵ (25), Esquema 5.



Esquema 5

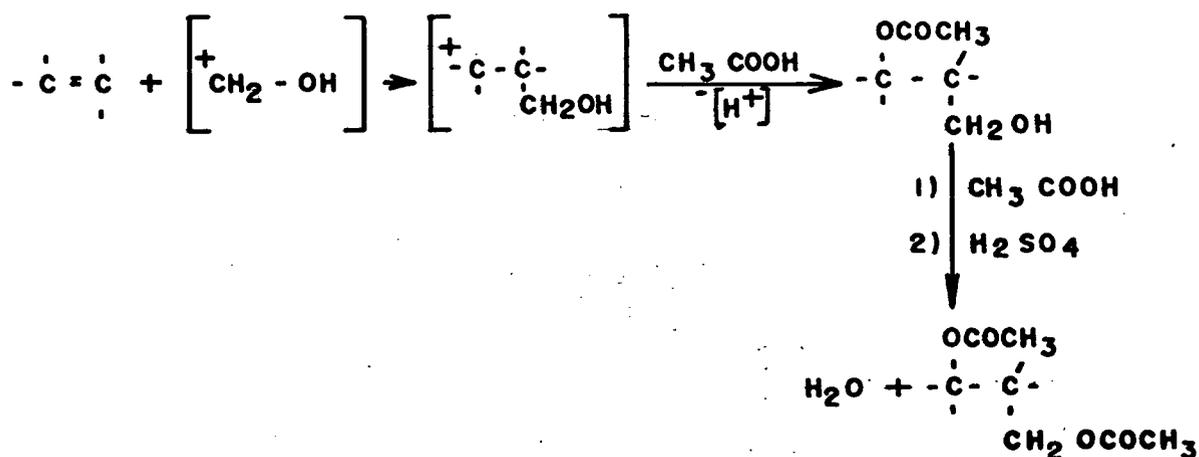
Aplicando-se a Reação de Prins ao isossafrol(11) ob-
têm-se 4-(3,4-metilenodioxifenil)-1,3 dioxano(29), Esquema 8.



Esquema 8

O mecanismo da reação consiste das etapas (Esquema 9):

- 1) Formação do ácido conjugado do formaldeído;
- 2) Adição do íon hidroximetilcarbônio (o ácido conjugado do formaldeído) à dupla ligação do alceno;
- 3) Adição do ácido acético ao íon carbônio resultante, e
- 4) Uma reação normal de esterificação de Fischer.



Esquema 9

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes Utilizados

A matéria prima principal, óleo de sassafrás, foi obtido em Rio do Sul por doação dos Laboratórios Gemballa.

Os outros reagentes hidróxido de potássio, etanol, ácido acético, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, bissulfito de sódio, acetona, permanganato de potássio, pentacloreto de fósforo, éter etílico, metanol, butanol, sulfato de magnésio, iodeto de potássio, iodeto de sódio e ácido sulfúrico, eram de pureza analítica e de procedência Merck, Reagen ou Riedel.

Os compostos safrol(1) e isossafrol(11) foram obtidos em laboratório, partindo-se do óleo de sassafrás.

O safrol(1) foi obtido por destilação simples do óleo de sassafrás (temperatura de 233°C).

2.2. Equipamentos

Utilizou-se de um espectrofotômetro de infra-vermelho Perkin-Elmer modelo 781 para registro dos espectros.

Os índices de refração foram determinados em refratômetro tipo ABBE Carl Zeiss com banho termostaticado.

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo gasoso modelo CG-30-S (Instrumentos Científicos CG Ltda), equipado com detector de ionização de chama, coluna OV-17 5% compr. 6 pés, diâmetro 1/8 sup. chro.wsil, gás de arraste N₂.

No acompanhamento das reações empregou-se a cromatografia em camada fina, utilizando-se placas de 2x5cm em sílica gel tipo 60.

A reação de isomerização do safrol(1) foi realizada em cápsula de aço inox 316 com tampa rosqueada, revestida internamente com teflon (Figura 3).

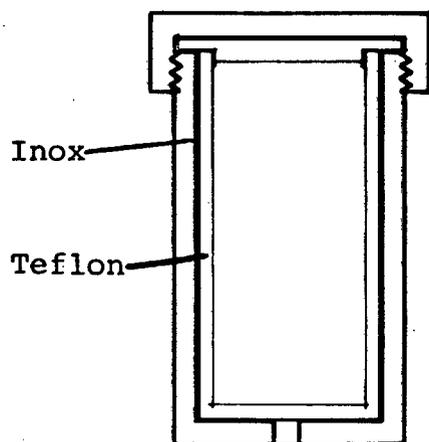


Figura 3 - Cápsula de aço inox com revestimento interno de teflon

O ozônio foi gerado através de um ozonizador modelo Gasozon, com adaptação para o meio racional.

Esta adaptação consistia em se conduzir o ozônio gerado através de uma mangueira de plástico transparente conectada ao equipamento gerador de ozônio e a um tubo de vidro de ponta porosa que era inserido no meio reacional (Figura 4).

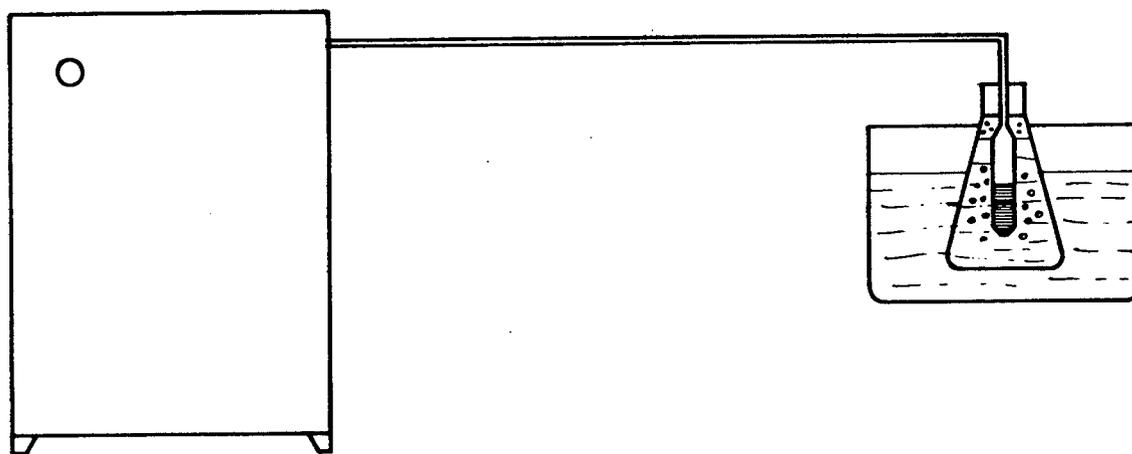
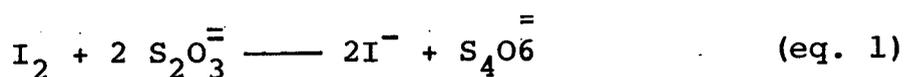


Figura 4 - Ozonizador e meio reacional

Para a utilização do ozonizador fez-se necessário a sua calibração que foi realizada borbulhando-se ozônio numa solução aquosa de 3,49% de iodeto de potássio a 0°C, com agitação.

Procedeu-se a determinação da concentração de ozônio através do método iodométrico, que consiste em se tratar a substância oxidante com um excesso de iodeto de potássio a titular o iodo liberado, equivalente à quantidade de substância oxidante, com solução padrão de tiosulfato de sódio¹⁸, equação 1.



Preparou-se várias soluções de iodeto de potássio, onde borbulhava-se ozônio. A cada hora de borbulhamento retirava-se uma amostra, acidulava-se com ácido clorídrico e titulava-se com solução padrão 0,1 N de tiosulfato de sódio. Desta forma, através da quantidade de iodo formado, calculou-se a quantidade de ozônio pela equação 2.

$$mO_3 = \frac{\text{eq } O_3 \cdot Ns \cdot Vs}{2} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

mO_3 = massa (g) de O_3

eq = equivalentes de O_3

Ns = normalidade da solução padrão de $Na_2S_2O_3$

Vs = volume (ml) da solução padrão de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação

Devido a baixa solubilidade do ozônio em água os resultados obtidos não correspondiam exatamente à quantidade de ozônio gerada pelo ozonizador, mas à quantidade que se dissolveu na solução aquosa.

O valor médio encontrado (de ozônio) por hora foi de 0,01596g/l, e que foi utilizado como base para a oxidação do isossafrol(11) a piperonal(12).

2.3. Preparações e identificação

2.3.1. Safrol

O safrol(1) foi obtido por destilação simples do óleo de sassafrás a 233°C, sob pressão normal.

Rendimento = 91,57%

$n_D^{20} = 1,538$

$n_D^{20} \text{ lit}^{19} = 1,5383$

P.E. = 233°C

P.E. lit¹⁹ = 234,5

I.V. (filme) $\bar{\nu}$: 3008, 2790, 1640, 1610, 1495, 1245,
1040, 860 e 810 cm^{-1} (Figura 5)

Verificou-se o grau de pureza por cromatografia gasosa, utilizando-se as temperaturas da coluna, detector e vaporizador 140,190 e 170°C respectivamente.

No cromatograma, Figura 6, identificou-se um único pico com tempo de retenção de 1,18 minutos.

2.3.2. Isossafrol

A isomerização do safrol(1) a isossafrol(11) foi realizada em hidróxido de potássio alcoólico.

A solução alcoólica era obtida misturando-se 40g de hidróxido de potássio pulverizado com 100 mililitros de etanol sob agitação.

A mistura reacional composta por 8,0g de safrol(1) e 8,0g de solução alcoólica básica foi mantida em reação na cápsula de aço inox, descrita anteriormente, por 12 horas na temperatura 110-120°C.

Ao término do tempo previsto deixou-se a mistura reacional esfriar e neutralizou-se ao tornassol com solução de ácido sulfúrico 10%. Em seguida juntou-se éter etílico, 50 ml, para a extração do isossafrol.

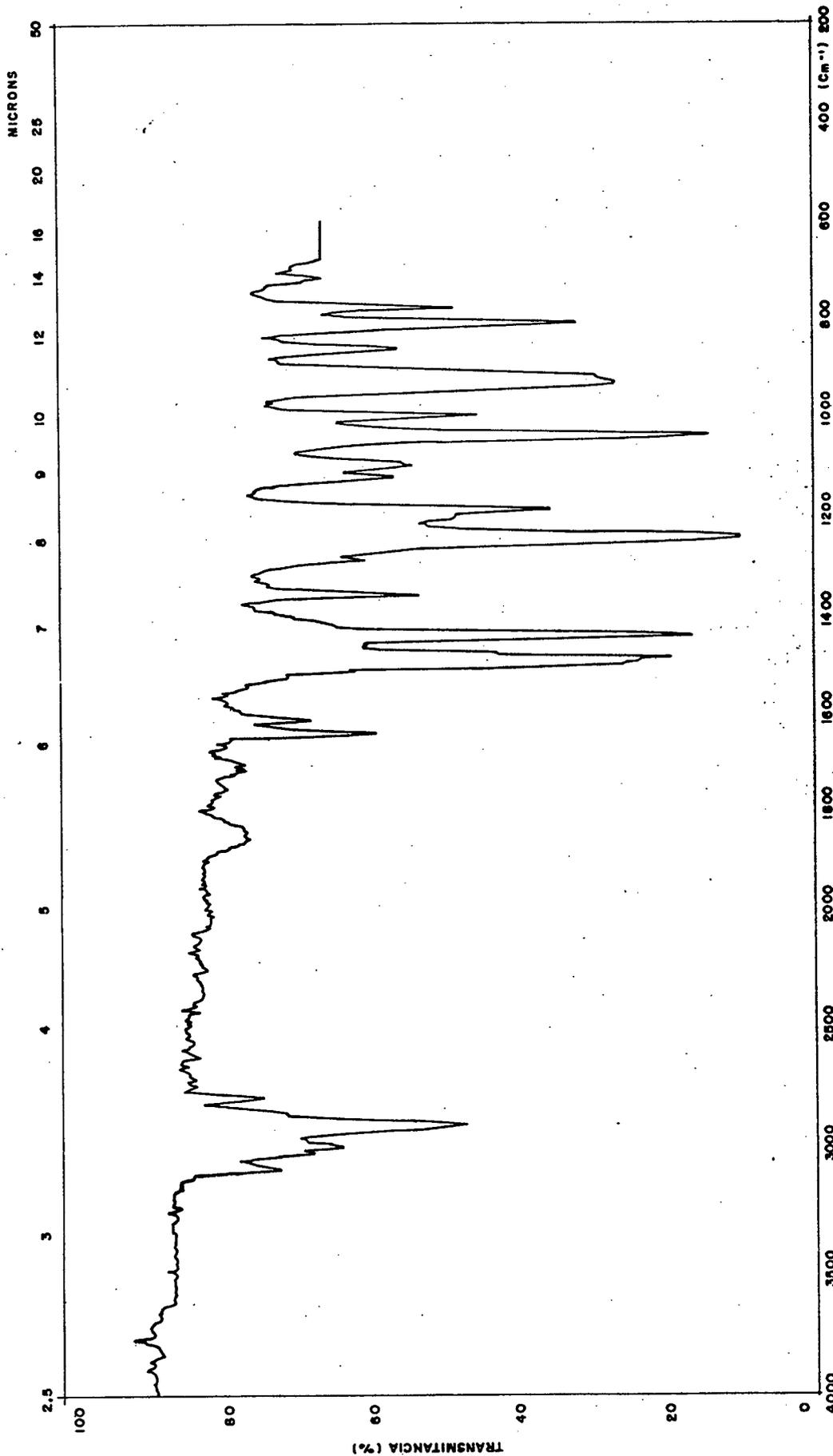


Figura 5 - Espectro de absorção no infravermelho do SAFROL

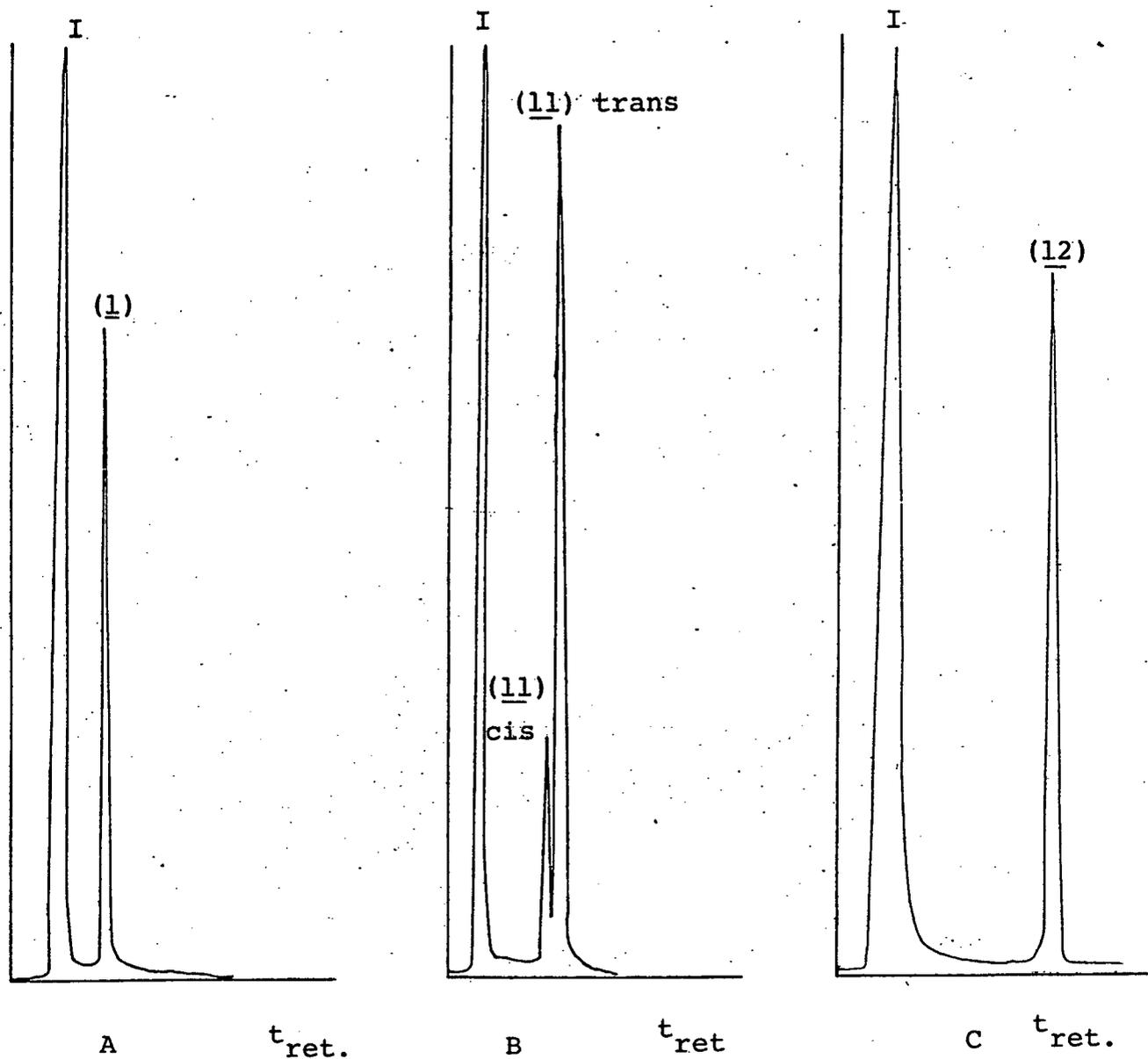


Figura 6 - Cromatograma gasoso dos compostos: Safrol(1), Cis e Trans Isossafrol(11), Piperonal(12) e Acetona(I) (solvente).

A - Safrol(1) - Temp. Coluna - 140°C
 Temp. Detector - 190°C
 Temp. Vaporizador - 170°C
 $t_{ret.}$ - 1,18 minutos

B - Isossafrol(11) - Temp. Coluna - 145°C
 Temp. Detector - 200°C
 Temp. Vaporizador - 175°C
 $t_{ret.}$ Cis - 1,35 minutos
 Trans - 1,50 minutos

C - Piperonal(12) - Temp. Coluna - 140°C
 Temp. Detector - 190°C
 Temp. Vaporizador - 170°C
 $t_{ret.}$ - 2,36 minutos

Após a remoção do éter etílico obteve-se 7,2g de isosafrol(11) (V. discussão).

Rendimento = 90%

$$n_D^{20} = 1,578$$

$$n_D^{20} \text{ lit.}^{20} = 1,5782$$

$$\text{P.E.} = 253^{\circ}\text{C}$$

$$\text{P.E. lit}^{20} = 253^{\circ}\text{C}$$

I.V. (filme) $\bar{\nu}$: 3008, 2790, 1610, 1605, 1495, 1250, 1042, 965, 868 e 820cm^{-1} (Figura 7).

O cromatograma, figura 6, do composto foi realizado com as temperaturas da coluna, detector e vaporizador de 145,200 e 175°C, respectivamente, com dois picos distintos que corresponde a forma cis e trans do isossafrol(11), com tempos de retenção de 1,35 minutos para a cis e 1,50 minutos para a trans.

2.3.3. Piperonal

O piperonal(12) foi obtido por ozonólise do isossafrol(11).

A 2 mililitros de isossafrol(11) juntou-se 20 ml de ácido acético glacial¹² e a esta mistura, mantida a 0°C, borbulhou-se ozônio. A dispersão de ozônio na solução foi obtida com um dispersor de ponta porosa.

O borbulhamento do ozônio promovia a agitação da mistura, não sendo necessário o uso de agitador mecânico.

A reação durou 57 horas, tempo correspondente ao desaparecimento do isossafrol(11), segundo análise da mistura reacional por cromatografia em fase gasosa.

A solução ozonizada foi diluída com 20 ml de água destilada a qual juntou-se 0,16g de iodeto de potássio. Em seguida adicionou-se bissulfito de sódio²¹ com agitação até a cor amarela de iodo livre desaparecer.

A solução foi diluída com mais 40ml de água destilada e adicionou-se solução saturada de bicarbonato de sódio com agitação até cessar o desprendimento de gás.

Após adicionou-se solução saturada de carbonato de sódio até alcalinização (pH=10).

A extração do piperonal(12) foi realizada com quatro porções de 10 ml de éter etílico. Após secagem com sulfato de magnésio anidro, o éter foi evaporado em rota-vapor e o produto final co

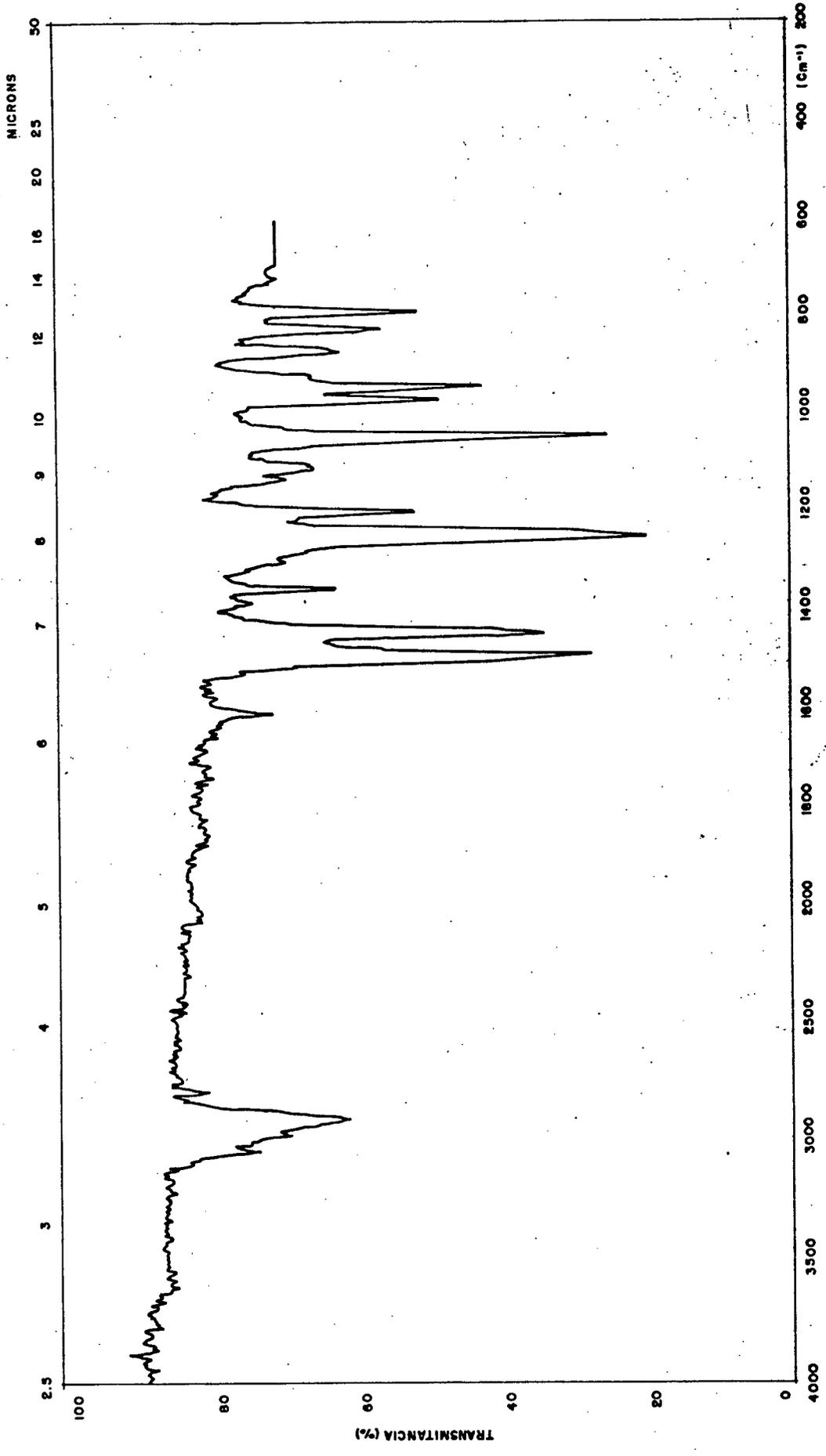


Figura 7 - Espectro de Absorção no Infravermelho do ISOSSAFROL

locado em freezer a 0°C para que tivesse início o processo de cristalização.

Obteve-se 1,6g de piperonal(12).

Rendimento = 80%

P.F. = 37°C

P.F.lit²² = 37°C

P.E. = 263°C

P.E.lit²² = 263°C

I.V. (filme) $\bar{\nu}$: 2790, 1600, 1480, 1260, 1040, 872, 815
cm⁻¹ (Figura 8).

Por cromatografia gasosa determinou-se o grau de pureza do composto, usando-se as temperaturas da coluna, detector e vaporizador de 140,190 e 170°C, Figura 6, que apresentou um único pico com tempo de retenção de 2,36 minutos, concluindo-se, quando comparado ao padrão, que o piperonal(12) era puro.

2.3.4. Ácido Piperonílico¹⁵

O ácido piperonílico(25) foi obtido por oxidação direta do isossafrol(11) com permanganato de potássio.

A 4,5g de isossafrol(11) em 15ml de acetona adicionou-se 18g de permanganato de potássio aos poucos com agitação mantendo-se a temperatura entre 25-30°C.

Após o desaparecimento da cor do permanganato a mistura foi filtrada, e a parte sólida (bióxido de manganês e produto) foi seca ao ar.

Por evaporação do solvente do filtrado obteve-se resíduo.

O sólido total (resíduo da evaporação do filtrado mais bióxido de manganês e produto) foi tratado com uma solução de hidróxido de potássio a 5% com resfriamento e agitação. Após agitação (15 - 30 minutos) a mistura é filtrada.

Por acidificação do filtrado com solução de ácido sulfúrico 30%, ocorre a precipitação do ácido piperonílico(25), o qual foi separado por filtração e seco ao ar.

Obteve-se 2,9g de ácido em estado puro.

Rendimento = 65%

P.F. = 230 - 232°C

P.F. lit²³ = 229 - 231°C

I.V. (pastilha de KBr) : 3000, 2500, 1680, 1450, 1300,
1260, 1040, 872 e 815 cm⁻¹

(Figura 9).

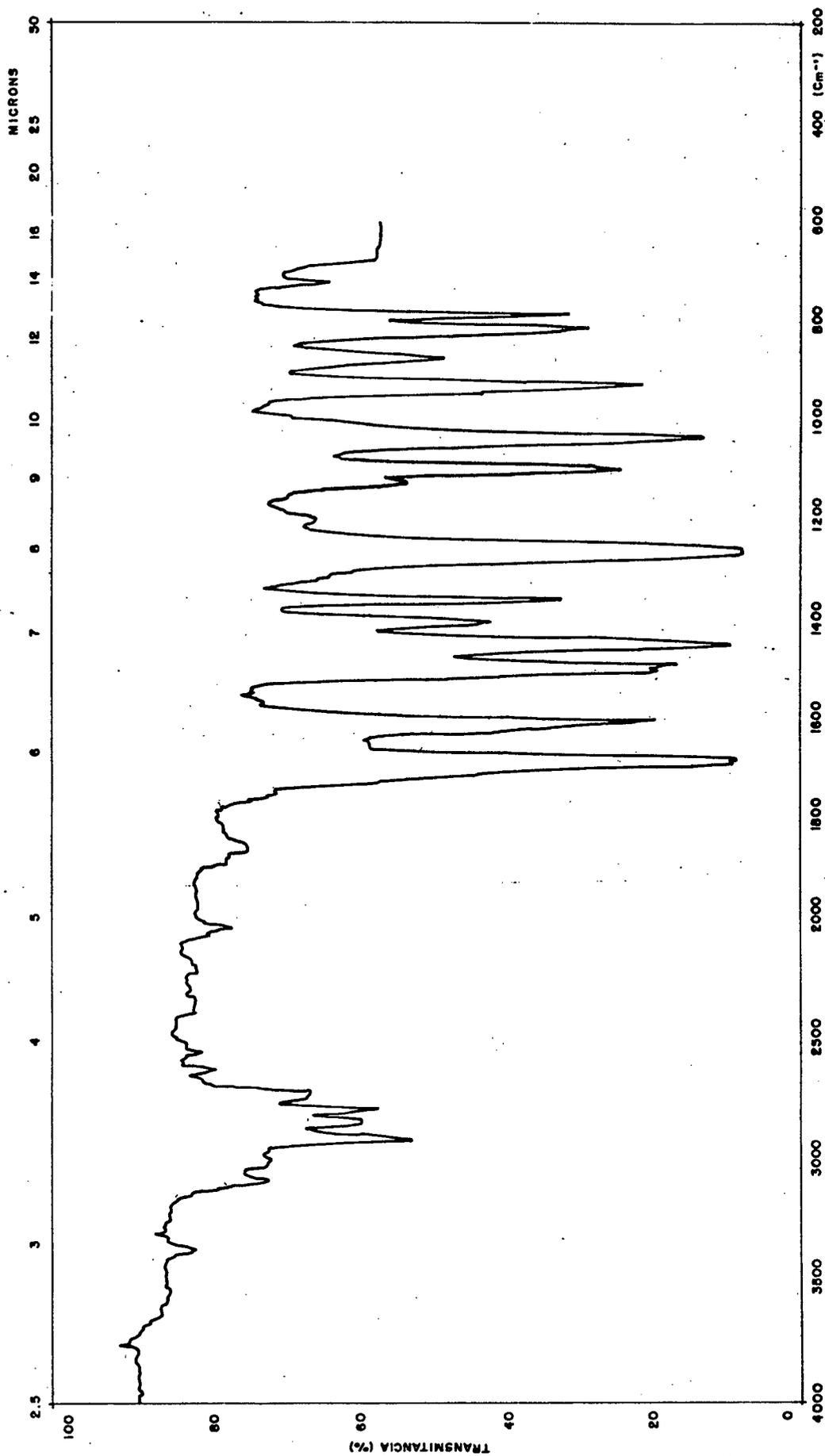


Figura 8 - Espectro de Absorção no Infravermelho do PIPERONAL

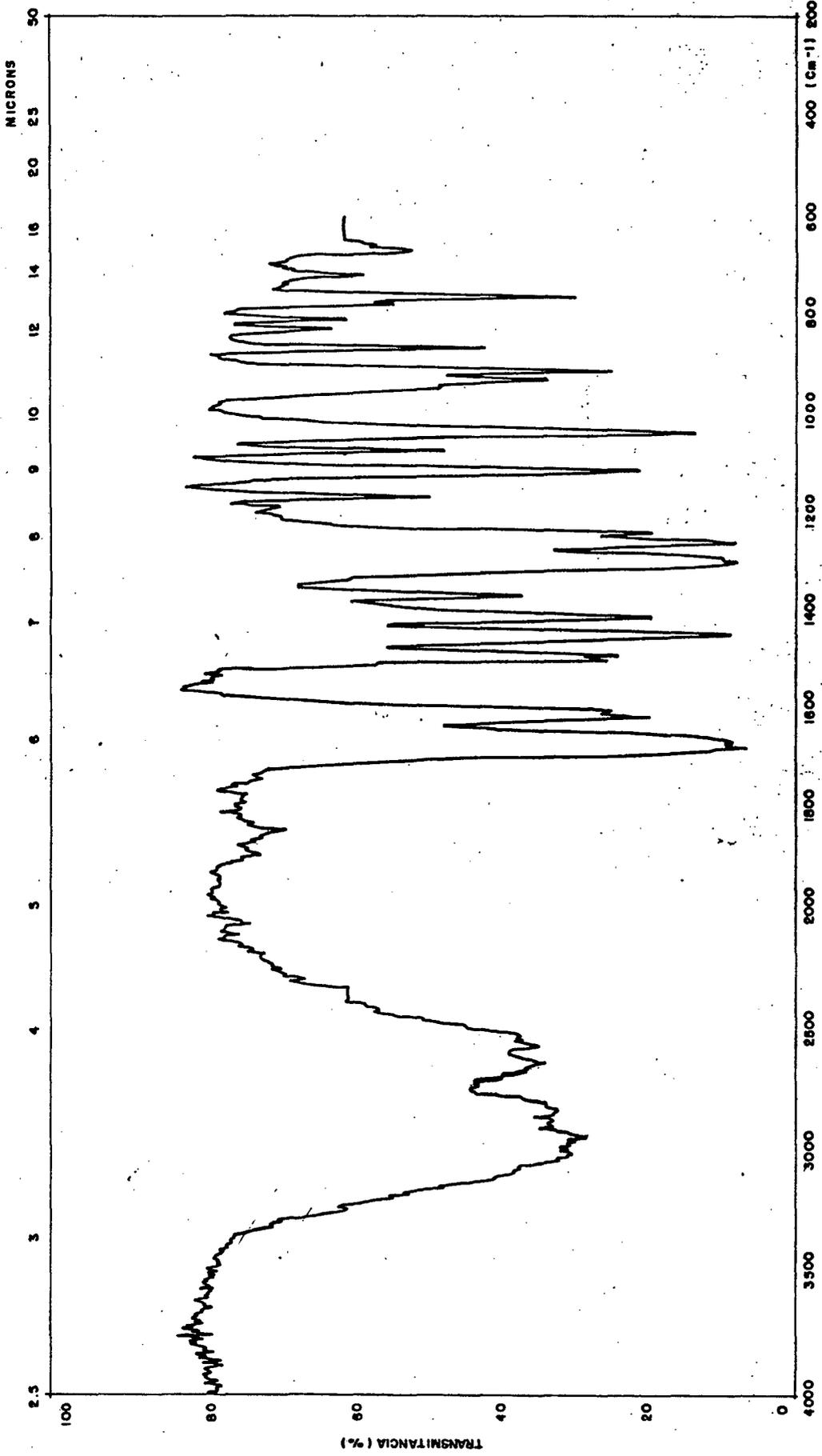


Figura 9 - Espectro de Absorção no Infravermelho do ÁCIDO PIPERONÍLICO

2.3.5. Protocatecolaldeído (16)

Em balão de duas bocas de 250 ml, protegido por um tubo contendo dessecante (sulfato de magnésio), introduziu-se 5,4g de piperonal(12) e adicionou-se em seis porções 22,7g de pentacloreto de fósforo, mantendo-se o balão em banho de gelo até a adição da metade do pentacloreto de fósforo.

Após a adição da massa total de pentacloreto de fósforo, aqueceu-se a mistura por 60 minutos para eliminar o ácido clorídrico formado.

O material volátil foi removido em rota-vapor durante 30 minutos, resultando num líquido turvo e escuro que foi vazado sobre 250ml de água. Formou-se uma camada leitosa que sobrenada e em seguida precipita. A mistura foi deixada em repouso por uma noite e em seguida ferveu-se suavemente por 3 horas. Após a fervura a solução escura é clarificada com carvão ativo e filtrada.

O filtrado teve seu volume reduzido em rota-vapor até 35ml, quando o aldeído começa a cristalizar-se. A solução é deixada em repouso por 12 horas a 0°C, e ocorreu a separação dos cristais que foram coletados em filtro e lavados com água.

Purificou-se o produto por recristalização em três vezes seu peso em água.

Obteve-se 3,32g do aldeído em estado puro.

Rendimento = 61,5%

P.F. = 154°C

P.F.lit²⁴ = 153 - 154°C

I.V (pastilha deKBr) $\bar{\nu}$: 3320, 3220, 1650, 1390, 1170, 880 e 815 cm⁻¹ (Figura 10)

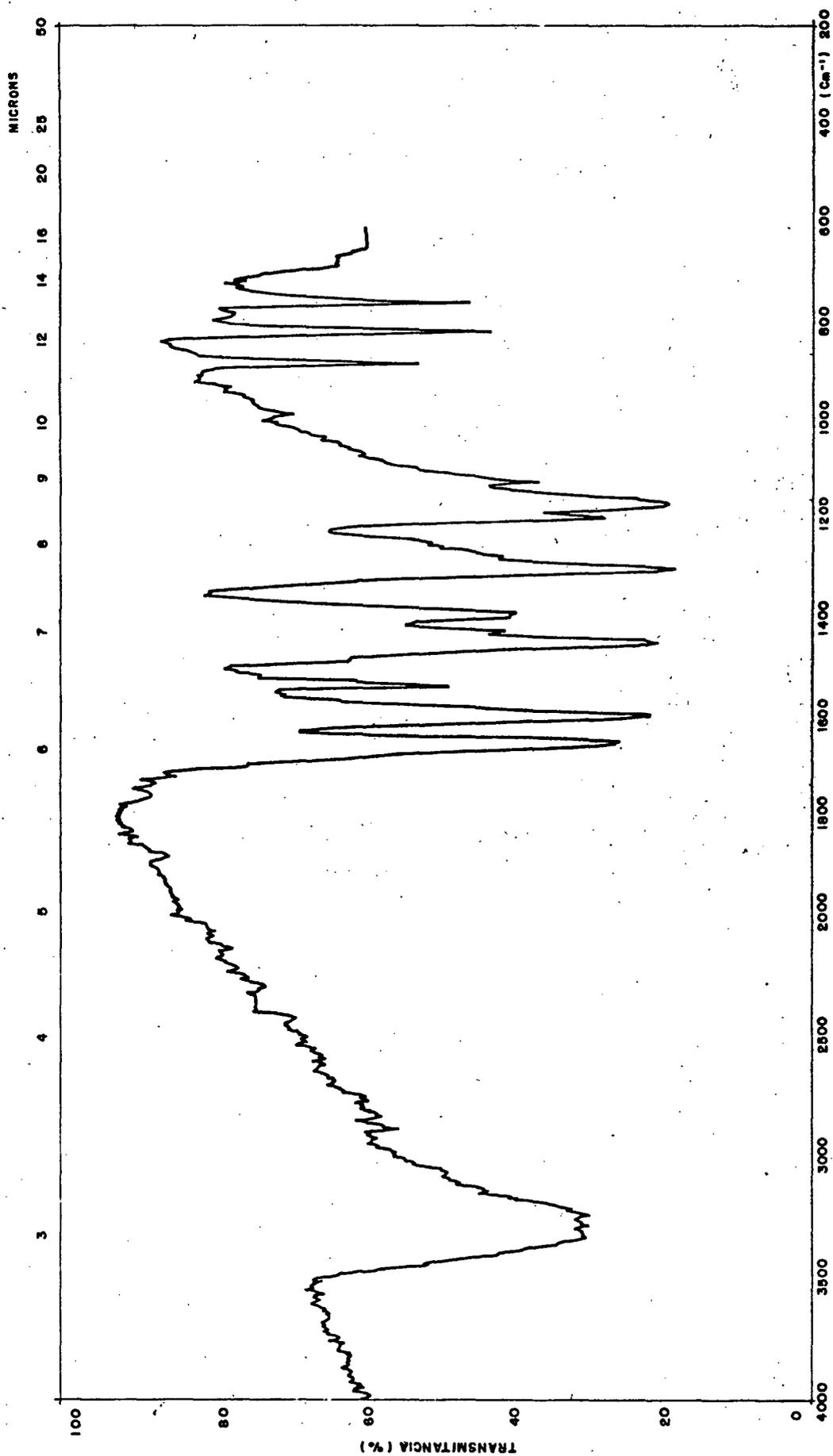


Figura 10 - Espectro de Absorção no Infravermelho do PROTOCATECOLALDEÍDO

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Separação do Safrol

A separação do safrol(1) da essência de sassafrás foi realizada por destilação simples a uma temperatura¹⁹ de 233°C.

Escolheu-se esse método de separação devido ao fato de que a quantidade a ser utilizada era pequena e fornecia safrol (1) praticamente puro.

O rendimento desse processo foi de 91,57% (de safrol (1)) em relação a massa total de óleo essencial destilado.

Observou-se que no processo de destilação há formação de piche (como resíduo) em função do alto ponto de ebulição.

A alta temperatura de destilação também possibilita a transformação do safrol(1) em isossafrol(11).

O teor de safrol(1) no óleo de sassafrás está intimamente ligado com a parte da planta (tronco, galhos, casca e folhas) da qual é extraído, e época do ano em que ocorreu o corte das árvores.

O lenho contém a fração mais rica em safrol(1) (81-95%) a casca possui 59% e as folhas das mesmas árvores²⁵ só 54%.

Analisando-se, posteriormente, as constantes físicas do safrol(1) verificou-se que na temperatura de 11°C este se mantém no estado sólido (cristalino) e que sua cristalização ocorre mais facilmente quando toda a massa de óleo essencial é levada até a temperatura de 0°C e for adicionado ao meio uma semente de cristal previamente preparada.

A operação de cristalização e recristalização pode ser repetida inúmeras vezes até se atingir o grau de pureza desejado.

Outra grande vantagem neste tipo de separação é a não formação de sub-produtos, além disso a quantidade de energia a ser gasta, se comparada com a destilação, é pequena.

Reside, portanto nestes pontos de extrema importância a utilização de um dos métodos de purificação em escala industrial.

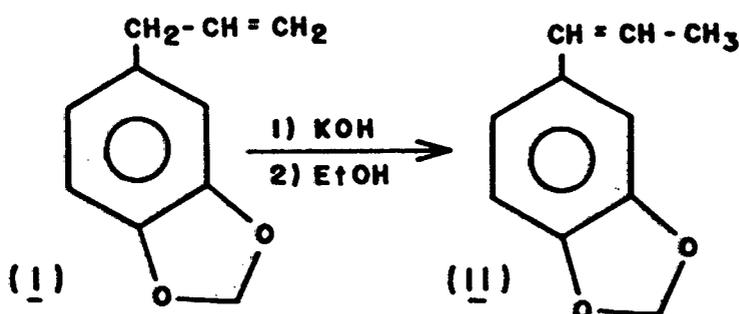
A identificação do safrol(1) foi feita através de suas constantes físicas (ponto de ebulição e índice de refração) como também por espectrofotometria de infra-vermelho²⁶.

O infra-vermelho, Figura 5, exibe ainda bandas características dos grupos : C=C não conjugado (1640cm^{-1}); $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (2790cm^{-1}) e bandas na região de ($810 - 860\text{cm}^{-1}$), característica de anel aromático tri-substituído em 1,2 e 4.

A pureza do safrol(1) destilado foi considerada boa para usos posteriores uma vez que suas propriedades físicas eram concordantes com a literatura, além do cromatograma, Figura 6, indicar a presença de um único composto.

3.2. Isomerização do Safrol e Isossafrol

A isomerização do safrol(1) à isossafrol(11), esquema (10), constitui a etapa essencial da transformação do safrol(1) em outros compostos.



Esquema 10

Dos métodos de isomerização descritos na literatura 12, 13 nenhum apresentava rendimentos satisfatórios, pois fixou-se para o processo em pauta 70% como valor base para o uso industrial.

Por isso foi necessário desenvolver um estudo detalhado das influências da temperatura, do tempo sobre a reação e solvente a ser utilizado.

Neste estudo considerou-se a temperatura como parâmetro constante e trocava-se o tipo de solvente.

Nos inúmeros testes realizados utilizou-se como solventes metanol e etanol e verificou-se o tempo total gasto na transformação. Nos testes executados sempre levou-se em conta o gasto energético no sistema de aquecimento, visando a sua exequibilidade industrial.

Os melhores resultados foram alcançados refluxando-se (110 a 120°C) a mistura reacional composta de safrol(1) e hidróxido de potássio alcoólico na proporção de 8,0g de safrol(1) para 8,0g de safrol(1) para 8,0g de solução alcoólica básica por 12 horas.

O método foi testado inúmeras vezes e acompanhado pelo desaparecimento do safrol(1) por cromatografia em camada delgada.

O rendimento alcançado foi de 90%, calculado em relação a massa de safrol(1) usada.

O isossafrol(11), assim obtido, é uma mistura dos isômeros cis e trans que poderá ser utilizado na etapa posterior sem nenhum problema.

Outro fato que merece atenção são as variáveis tempo e temperatura que não devem exceder a 12 horas e 120°C respectivamente, pois atuam negativamente na região baixando sistematicamente o rendimento da isomerização devido a formação de piche (detectado nas experiências realizadas em até 20% em massa comparado com a de safrol(1)).

A recuperação do solvente (etanol) foi realizada por destilação.

Tendo em vista que o objetivo básico deste estudo é a aplicação industrial do processo em questão e que, hoje, a energia é um fator preponderante e considerável no balanço econômico e energético de um processo, passou-se, então, a concentrar esforços na redução do tempo total de reação.

Verificou-se, desta forma, que resultados ainda melhores são obtidos por uma simples troca de solvente do etanol por butanol mantendo-se as demais condições.

A redução do tempo de reação é fantástica, chegando a ser quatro vezes menor, quando comparada com o procedimento anterior.

A identificação do isossafrol(11) foi feita através das constantes físicas (ponto de ebulição e índice de refração) e da espectrofotometria de infravermelho²⁷.

O infravermelho do composto, Figura 7, exhibe bandas características dos grupos: RCH=CHR conjugado com anel (1610 - 965cm⁻¹).

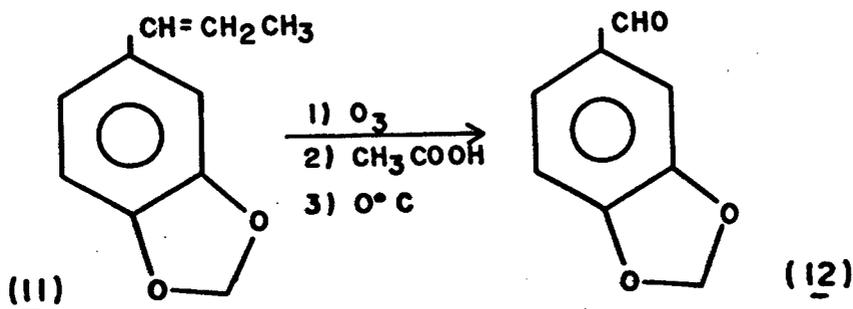
As bandas de 1610cm⁻¹ confirma que houve o deslocamento da dupla ligação, portanto, confirmando que a isomerização ocorreu.

3.3. Oxidação do Isossafrol à Piperonal

O piperonal (12) é uma das matérias primas mais importantes obtida do óleo de sassafrás.

Tem uso direto na indústria de perfumaria, sabores e na síntese de outros produtos.

A oxidação do isossafrol (11) a piperonal (12), Esquema 11, foi efetuada com ozônio em meio de ácido acético a 0°C com agitação.



Esquema 11

Comparado com outros oxidantes como permanganato de potássio, dicromato de potássio²⁸ e nitrobenzeno-anilina²⁸, o ozônio apresenta inúmeras vantagens.

O borbulhamento do ozônio no meio reacional provoca por si só a agitação necessária para sua maior dissolução. Aliás, a dissolução é um fator importante da efetividade da reação e por isso é necessário manter-se a temperatura mais baixa possível.

Outro ponto de destaque do presente processo é a ausência de produtos secundários, eliminando-se dessa forma, etapas de purificação do piperonal (12).

Segundo a literatura²⁹, durante a oxidação ocorre a formação de um composto intermediário ozonida (28), que é explosivo, mas que tem seus riscos eliminados por decomposição com zinco e ácido acético ou hidrogenação catalítica. No entanto, não se observou nesta reação em momento algum a ocorrência de tal fato ou, se houve foi de intensidade tão pequena que não foi percebido.

Na obtenção do piperonal (12) há uma relação direta entre a quantidade de ozônio gerada e o tempo de reação, considerando-se o limite de solubilidade do ozônio em água, que na temperatura de 0°C é de 49g por 100ml. Considerou-se, portanto, para efeito da reação que do ozônio gerado apenas a metade se dissolva no meio reacional e, portanto, reagia.

O tempo total de reação, determinado por cromatografia em camada delgada foi de 57 horas e, em princípio exageradamente longo se relacionado com a quantidade de isossafrol (11) oxidada.

Este excesso de tempo tem fundamento uma vez que está intimamente relacionado com a pequena capacidade do equipamento gerador de ozônio. Entretanto, se for levado em conta a grande solubilidade do ozônio na temperatura de 0°C e for utilizado equipamento de maior capacidade de geração de ozônio, o tempo de reação será significativamente reduzido.

O produto obtido apresentou rendimento de transformação de 80% em relação a massa inicial.

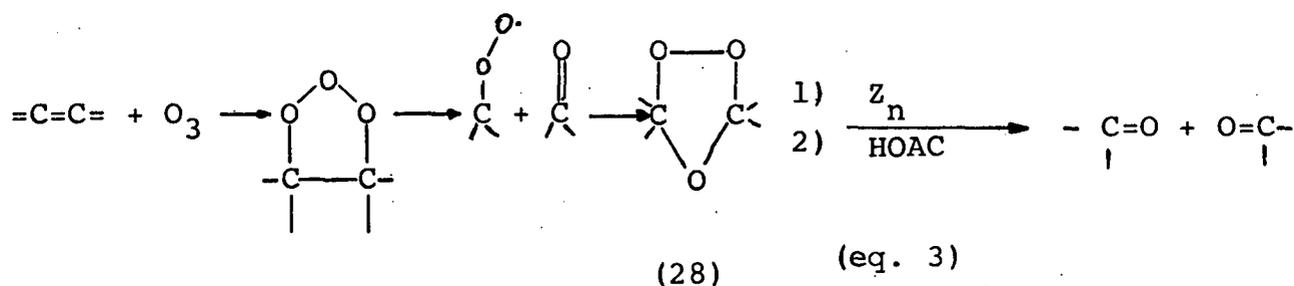
Na identificação do piperonal (12) observou-se suas constantes físicas (ponto de fusão e ebulição) e utilizou-se a espectrofotometria de infravermelho³⁰.

O infravermelho deste composto, Figura 8, exibe bandas características dos grupos: C=O (1685cm⁻¹); aldeído aromático (1480-1600cm⁻¹) e a indicação de aromático tri-substituído 1, 2, 4 (815-872cm⁻¹).

Na análise por cromatografia gasosa, Figura 6, encontrou-se um único pico com tempo de retenção de 2.36 minutos, concluindo-se que o produto era puro.

3.4. Mecanismo da Oxidação com Ozônio

Quando compostos contendo duplas ligações são tratados com ozônio, usualmente a baixa temperatura, eles são convertidos em intermediários denominados ozonidas (28), equação 3.



As ozonidas(28) podem ser reduzidas ou eliminadas por decomposição com zinco e ácido acético ou hidrogenação catalítica , na mesma velocidade na qual são formadas. Dessa decomposição resulta dois moles de aldeído ou dois moles de cetona ou um mol de cada dependendo do grupo unido a olefina ^{29,31}.

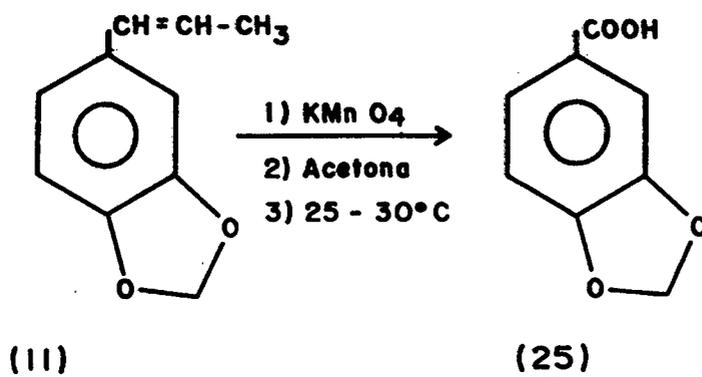
A decomposição da ozonida(28) também ocorre com outros agentes de redução como o trimetil fosfito³² e a dimetil sulfato³³.

De acordo com pesquisadores a escolha do solvente também afeta o rendimento do produto.

Observou-se que maiores rendimentos em aldeídos são obtidos quando metanol é substituído por ácido acético¹¹.

3.5. Preparação do Ácido Piperonílico

A preparação deste ácido está centrada basicamente na oxidação direta do isossafrol(11) com permanganato de potássio, utilizando-se como solvente acetona, esquema 12.



Esquema 12

Uma vez que o ponto de ebulição do solvente é baixo (56°C) é importante que o meio reacional seja mantido na faixa de 25-30°C, evitando-se assim a sua evaporação.

Observou-se, nesta preparação, que parte do produto formado era retido (no filtro) durante o processo de filtração e, como esta etapa tinha por finalidade a eliminação do solvente, passou-se simplesmente a fazê-lo por evaporação em condições próximas a

ambiente.

Na fase de tratamento do resíduo total, o resfriamento em banho de gelo é fundamental, pois a temperatura do meio reacional se eleva a ponto de provocar a combustão de todo o resíduo.

O rendimento da transformação do isossafrol (11) a ácido piperonílico (25) em relação a massa inicial foi de 65%.

Na identificação do ácido observou-se o ponto de fusão e utilizou-se a espectrofotometria de infravermelho³⁴.

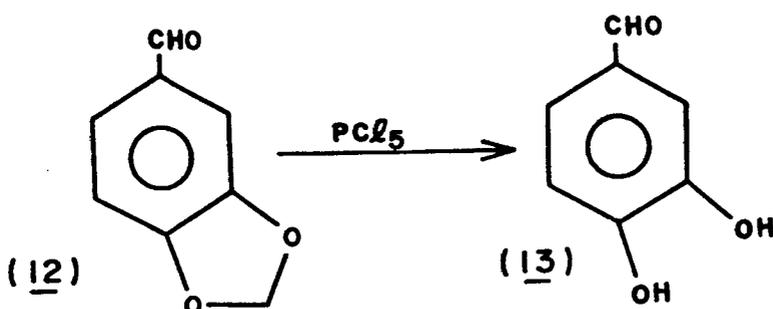
O espectro infravermelho deste composto, Figura 9, exibe bandas características dos grupos: C=O (1680cm^{-1}); OH ($3000-2500\text{cm}^{-1}$) e C-O (1300cm^{-1}), além da indicação de anel aromático trissubstituído nas posições 1,2,4 ($815-872\text{cm}^{-1}$).

Dos espectros obtidos e do ponto de fusão, concluiu-se que o produto era puro.

3.6. Preparação do Protoacatecolaldeído

O protocatecolaldeído (13) é intermediário fundamental para a obtenção da vanilina (14).

A obtenção do aldeído apresentou alguns problemas que vão desde a reação do piperonal (12) com o pentacloreto de fósforo até a fase final. Esquema 13.



Esquema 13

Na fase inicial de adição do pentacloreto de fósforo, o resfriamento em banho de gelo evita que a reação entre em combustão. Observou-se este fato pelo menos até a adição da metade do pentacloreto de fósforo.

Finda a adição do pentacloreto, a mistura é aquecida brandamente para a eliminação do ácido clorídrico formado. Este aquecimento, apesar de ter sido rigorosamente controlado, em algumas preparações conduziu à queima total do produto.

Este problema foi solucionado deixando-se a mistura reacional, após o término da adição do pentacloreto de fósforo, em repouso por 12 horas e só após este tempo o ácido clorídrico foi retirado em rota vapor. Mesmo retirando-se o ácido clorídrico por aquecimento em rota vapor, o produto final ainda continha traços de ácido. Eliminou-se, dessa forma o ácido residual por lavagens consecutivas com água.

Durante a redução do volume do filtrado em rota-vapor, temperaturas acima de 40-45°C devem ser evitadas, pois provocam o amarelamento da solução. Em consequência os cristais obtidos terão menor grau de pureza.

Obteve-se deste modo 61,5% de rendimento em relação a massa inicial de piperonal(12).

Na sua identificação utilizou-se a determinação do ponto de fusão e espectrofotometria de infravermelho³⁵.

O infravermelho do composto, Figura 10, exhibe bandas características dos grupos: C=O(1650cm⁻¹); OH(3220cm⁻¹), além das bandas características de aromático tri-substituído nas posições 1,2,4(815-880cm⁻¹).

A literatura cita outros procedimentos para a obtenção do protocatecolaldeído(13): reação do piperonal(12) com ácido clorídrico a 200°C em autoclave³⁷ e ação de cloretos de ácidos sobre piperonal(12) em ausência de luz³⁸.

CAPÍTULO IV

4. CONSIDERAÇÕES REFERENTES À UNIDADE PILOTO PARA ISOMERIZAÇÃO DO SAFROL A ISOSSAFROL

Conhecidos os parâmetros e as variáveis envolvidas desde a obtenção da matéria prima até o produto final e tendo em vista os rendimentos obtidos na fase laboratorial, tanto da isomerização quanto da oxidação, elaborou-se um projeto de utilização dos resultados em escala piloto.

Na determinação do processo e realização das operações de separação, já estudadas em laboratório, adotou-se um plano de ação no qual o etanol é recuperado por destilação e o hidróxido de potássio recuperável está em solução aquosa na concentração de 5%.

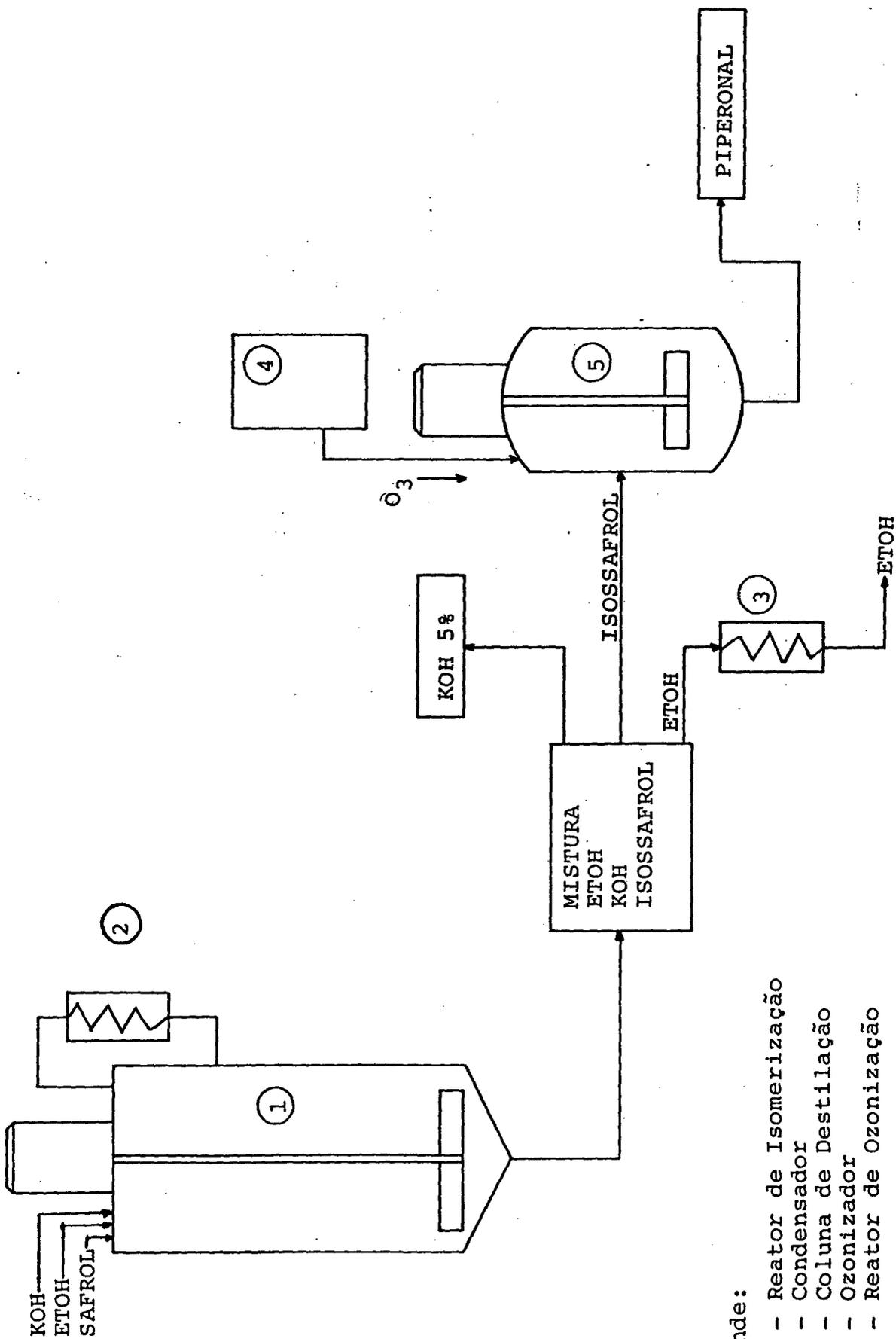
Para uma produção estimada de 500kg de piperonal (12) por mês o sistema de operação deve ser descontínuo, com reator tipo batelada.

O conjunto reator será equipado com um condensador de refluxo para a condensação dos vapores de etanol que se originam durante a reação e retornam ao meio reacional.

Para que o sistema opere na temperatura determinada, e em função da quantidade estimada de produção, optou-se por aquecimento elétrico, além de um sistema de agitação para uma melhor uniformização da mistura reacional.

4.1. Fluxograma do Processo

A Figura 11 mostra o fluxograma do processo de isomerização e oxidação com todos os detalhes necessários.



- Onde:
- 1 - Reator de Isomerização
 - 2 - Condensador
 - 3 - Coluna de Destilação
 - 4 - Ozonizador
 - 5 - Reator de Ozonização

Figura 11 - Fluxograma do Processo

4.1.1. Relação Básica de Reagentes Utilizados

Safrol - 1000 g
ETOH - 600 g
KOH - 400 g
Total - 2000 g
Piche Formado - 97 g (4.85%)

4.2. Balanco de Material

4.2.1. Determinação da quantidade de Safrol

Dados:

Produção de Piperonal Desejada - 500 kg/mês

Regime de Trabalho - 18 dias/mês

Produção de Piperonal - 27,78 kg/dia

Rendimento da Ozonólise - 80%

Produção Necessária de Isossafrol:

$$27,78 \text{ kg/dia} \times \frac{162 \text{ kg Isossafrol}}{150 \text{ kg Piperonal}} = 30,00 \text{ kg/dia}$$

Rendimento da Isomerização - 90%

Produção de Safrol Necessária - 33,33 kg/dia

4.2.2. Balanco de Material no Reator de Isomerização

a) Alimentação

Safrol - 33,33 kg

$$\text{Etanol} : \frac{600\text{g ETOH}}{1000\text{g Safrol}} \times 33,33 = 19,99$$

$$\text{Hidr\u00f3xido de Pot\u00e1ssio} : \frac{400\text{g KOH}}{1000\text{g Safrol}} \times 33,33\text{kg} = 13,33\text{kg}$$

Total de Material : 66,65 kg

b) Descarga

b.1 - Piche : 0,0485 x 66,65 kg = 3,23 kg

b.2 - Mistura de Produtos:

Etanol : 19,99

Hidr\u00f3xido de Pot\u00e1ssio : 13,33

Isossafrol e Safrol : 30,10

Total : 66,65 (mistura de produtos)

c) Balanço de Material do Reator (kg/dia)

<u>Entrada</u>	<u>Saída</u>
Safrol : 33,33	Safrol + Isossafrol : 30,10 kg
Etanol : 19,99	KOH : 13,33 kg
KOH : 13,33	ETOH : 19,99 kg
Total : 66,65	Prod. Secundários : 3,23
	Total : 66,65

4.2.3. Outros Dados Referentes ao Reator

- a) Volume do Reator : 100 litros
Volume Útil : 62 litros
- b) Área de Aquecimento : 0,719m²
- c) Tipo de Aquecimento : elétrico
- d) Temperatura de trabalho : 120°C
Máximo : 150°C
Mínimo : 25°C
- e) Material de Construção : Aço Inox 316 AISI
- f) Acessórios :
Agitador mecânico acionado por motor elétrico
Potência do motor elétrico : 0,1 Hp
Agitador Tipo "Impeller" c/ duas lâminas paralelas
Comprimento das lâminas : 30,48cm
Largura das lâminas : 4,87cm
Velocidade Angular de Trabalho : 125rpm
- g) Isolamento :
O isolamento lateral dependerá da instalação do aquecimento elétrico. Na superfície horizontal da parte superior do reator não há isolamento.
- h) Dimensões :
As dimensões do reator de isomerização é mostrado na Figura 12.

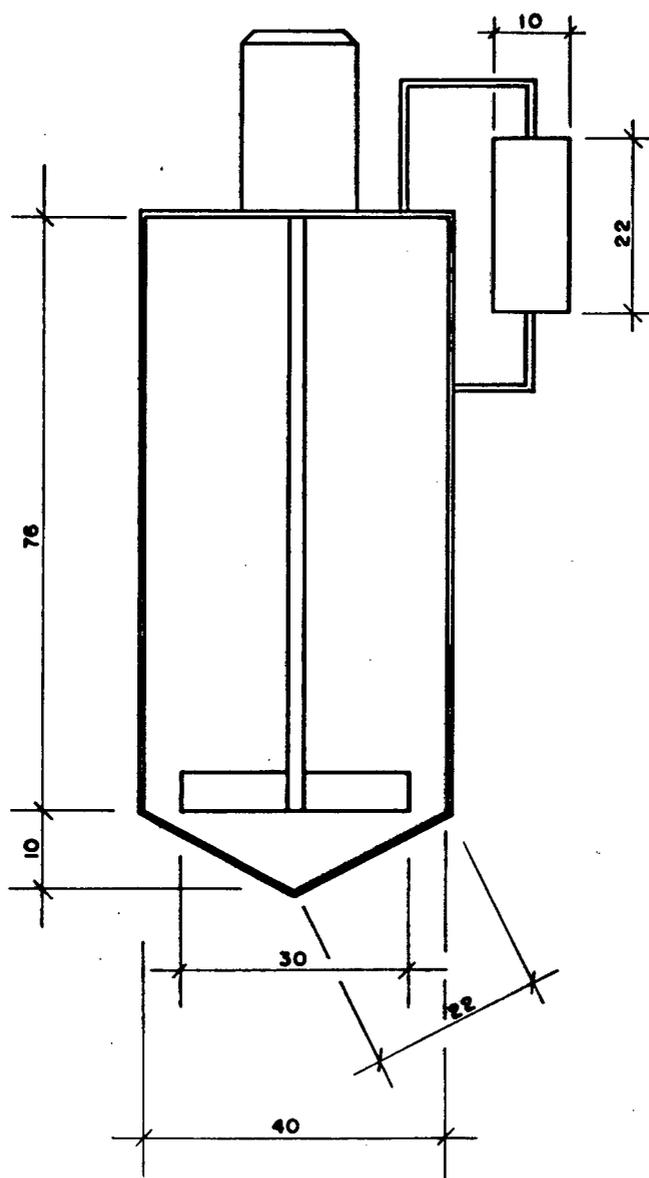
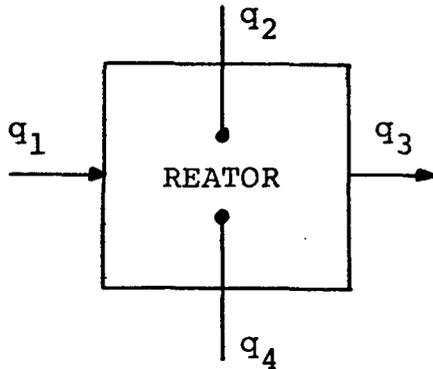


Figura 12 - Dimensões (cm) do Reator de Isomerização

4.3. Cálculos Relativo ao Reator de Isomerização

4.3.1. Balanco Técnico



Na Figura 13,

q_1 - calor fornecido pelo aquecimento elétrico

q_2 - calor gerado pela reação

q_3 - calor cedido ao exterior

q_4 - calor acumulado no reator

Figura 13

Uma vez definidas as quantidades de entrada e saída do reator, pode-se estabelecer a equação do balanço de energia. (eq. 4).

$$|q_1| + |q_2| - |q_3| = |q_4| \quad (\text{eq. 4})$$

Para facilidade dos cálculos será estipulado que o calor gerado pela reação durante o aquecimento é maior do que as perdas de calor para o exterior. Assim a equação 4 toma a forma da equação 5.

$$|q_1| < |q_4| \quad (\text{eq. 5})$$

Pretende-se calcular a área de aquecimento a partir de q_1 e para tanto considerar-se-á $q_1 = q_4$, o que significa um valor conservativo.

Das observações anteriores, sabe-se que a temperatura deve ter pequenos aumentos para minimizar a ocorrência de reações secundárias que produzam piche.

Assim determinou-se experimentalmente que a elevação de temperatura até o valor máximo deva ocorrer em 50 minutos, e a temperatura entre a parede de aquecimento (T_1) e a mistura (T_2) seja igual ou menor do que 20°C .

Para se obter esta condição dever-se-á utilizar aquecimento elétrico com regulador de temperatura.

4.3.2. Área de Aquecimento

Para o cálculo da área de aquecimento considerou-se dois períodos: o primeiro compreendendo o aquecimento da mistura de 26°C a 120°C e o segundo compreendendo a reação exotérmica que ocorre sob temperatura constante. Sendo a reação exotérmica, o período crítico de aquecimento é o primeiro.

Assim para efeito de cálculo da área de aquecimento considerou-se o modelo descrito pela Figura (14) com as dimensões descritas abaixo:

$Z+a$ = altura do líquido

$L+a$ = altura do reator

d = diâmetro interno

V = volume do reator(l)=100

V^* = volume do líquido(l)=62

a = 10cm

d = 40cm

Z = 46cm

L = 76cm

S = 22cm

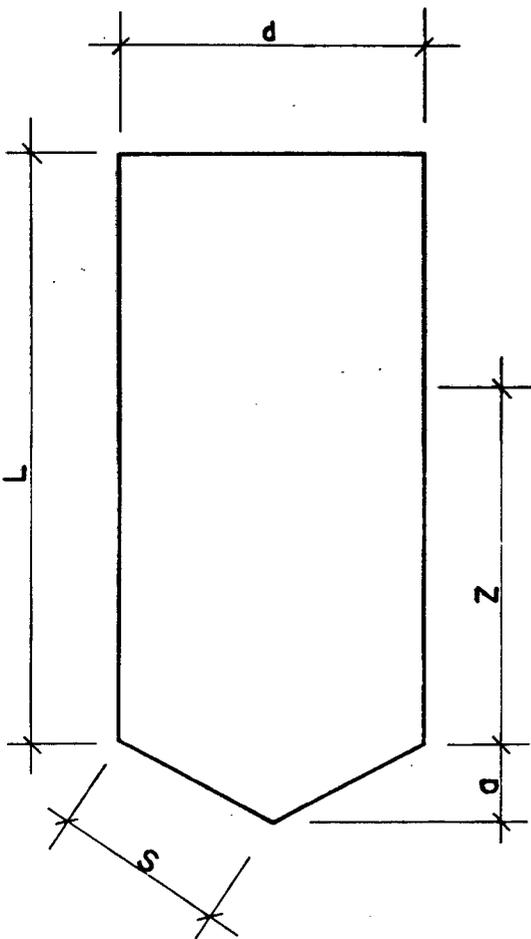


Figura 14 - Modelo para Cálculo da Área de Aquecimento

A área molhada (A) do reator, dada pela equação 6, corresponde à área que deve ser aquecida e foi calculada pela equação 6, como sendo de 0,719m².

$$A = dZ + 1/S\pi d \quad (\text{eq. 6})$$

4.3.3. Potência Necessária para Mover o Agitador do Reator

A potência (P) necessária para mover o agitador do reator é dado pela equação 7.

$$P = 1,29 \times 10^4 D_J^{1,1} L^{2,72} N^{2,36} Y^{0,3} Z^{0,6} \mu^{0,14} \rho^{0,86} \quad (\text{Unidade Hp}) \quad (\text{eq. 7})$$

Onde:

D_J = diâmetro do vaso = 1,65 ft

L = comprimento da pá do agitador = 1ft

N = velocidade angular do agitador = 7500/3600rps

Y = largura do agitador = 0,16ft

Z = altura do líquido do reator = 1,8ft

μ = viscosidade do líquido = 62,9lb/ft³

ρ = peso específico do líquido = 62,9lb/ft³

D_a = diâmetro do impulsor = 1ft

Substituindo-se estes valores na equação 7 encontra-se : P = 0,017 Hp.

Entretanto, para um cálculo mais real da potência necessária para mover o agitador, tem-se que considerar o tipo de escoamento no interior do reator, que é dado pelo número de Reynolds³⁹.

Se o regime em questão é do tipo turbulento, o número de Reynolds é maior que o fator 10⁴ e a potência é dada pela equação 8.

$$P = K N^3 D_a^5 \quad (\text{eq. 8})$$

O cálculo do número de Reynolds num reator com ou sem turbulência é definido³⁹ pela equação 9.

$$Re = \frac{D_a^2 N \rho}{\mu} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde:

D_a = diâmetro do impulsor (ft)

N = velocidade de rotação (rps)

ρ = densidade do fluido (lb/ft³)

μ = viscosidade (lb/ft)

Substituindo os valores na equação 9 chega-se a $Re = 18653$, de onde conclui-se que o regime no reator é do tipo turbulento e a equação 8 passa a ser válida para os cálculos da potência.

Para o cálculo de potência pela equação 8 necessita-se da constante K , que é calculada a partir da equação 8 com o valor da potência (P) obtido pela equação 7. Desse modo teremos :

$$K = 1,8$$

$$N = 2,0833 \text{ s}^{-1}$$

$$Da = 1 \text{ ft}$$

Assim chega-se a uma potência de $0,03 \text{ Hp}$, (eq. 8) como a necessária para mover o agitador num regime turbulento.

4.4. Condensador

O condensador funciona junto ao reator como condensador de refluxo. Sua finalidade é obter a condensação dos vapores de etanol que se formam durante a reação.

Para que a condensação seja eficiente o condensador deve ser vertical e do tipo serpentina.

A evaporação do etanol vai depender do calor liberado pela reação. Na verdade, este calor não está inteiramente disponível para a evaporação, pois há perdas para o ambiente.

4.4.1. Cálculos relativos ao condensador

a - Vazão Maxima dos Valores de Etanol

O calor latente de vaporização do etanol (λ) a 120°C é 396 BTU/lb^{39} .

Através da equação 10 pode-se calcular a vazão (W) do etanol ($5,56\text{kg}$) onde q é o calor liberado pela reação (4854BTU/h).

$$W = \frac{q}{\lambda} \quad (\text{eq. 10})$$

b - Área de Condensação

A área (A) de condensação é dada pela equação 11, onde U é o coeficiente global de transmissão de calor, obtido através da literatura⁴⁰.

$$A = \frac{q}{U \Delta T} \quad (\text{eq. 11})$$

Utilizando-se os valores de q (4854 BTU/h), T ($2,203^{\circ}\text{F}$) e o valor conservativo de U ($50 \text{ BTU/hft}^2^{\circ}\text{F}$), obtém-se para a área de

condensação o valor de $44,06\text{cm}^2$ (eq. 11). Portanto, o condensador mais viável será do tipo cilíndrico com 22cm de altura e 10cm de diâmetro externo, dentro do qual passará uma serpentina com área de troca térmica de $44,06\text{cm}^2$.

4.5. Considerações sobre ensaios em unidade piloto

Conhecidos os parâmetros e resultados obtidos a nível de bancada e que mostraram-se favoráveis quanto a possível utilização industrial, passou-se a executar numa pequena unidade piloto o teste referente ao processo de isomerização do safrol, verificando-se desse modo a sua viabilidade econômica.

Como o projeto no seu todo desperta interesse no setor industrial, procurou-se aqui não fazer qualquer alusão aos dados obtidos ou utilizados.

Para os testes iniciais, utilizou-se um reator de capacidade 20 vezes menor que o proposto inicialmente. O aquecimento era obtido e mantido no reator por fluido térmico, através de um conjunto termostatizado.

Para alimentação do reator utilizou-se uma quantidade de massa 26 vezes menor que a proposta, perfazendo um total de 2,25 kg que correspondia ao safrol mais solução alcoólica básica.

No transcurso dos testes todos os parâmetros citados para a unidade piloto mantiveram-se dentro do previsível, o que confirmou mais uma vez a sua viabilidade econômica.

CONCLUSÕES

Após os estudos desenvolvidos sobre as transformações sintéticas a partir do óleo de sassafrás conclui-se:

1. O método de separação do safrol por resfriamento é viável tendo em vista o alto rendimento e elevado grau de pureza.
2. A isomerização do safrol a isossafrol utilizando-se butanol como solvente apresentou os melhores resultados relativamente à pureza e rendimentos.
3. O processo de transformação do isossafrol a piperonal com o oxidante ozônio mostrou-se vantajoso em relação aos demais processos tendo em vista a formação de um único produto com bons rendimentos e pureza.
4. Após testes desenvolvidos em unidade piloto, verificou-se a viabilidade do projeto de isomerização do safrol, confirmando-se assim os resultados obtidos a nível de bancada.

BIBLIOGRAFIA

01. GEMBALLA, Guilherme. Contribuição para a caracterização da essência de "Octea Pretiosa Mez". Rio de Janeiro, 1955. 179p. Tese Doutorado, Faculdade Nacional de Farmácia do Brasil.
02. MACHADO, R. D. & SOUZA, A. H. Sassafrás Notas sobre o óleo essencial; Boletim do Instituto de Óleos. Rio de Janeiro, v.VI, 1949.
03. GUENTHER, E. The Essencial Oils. New York. D. Van Nostrand Company, Inc. 1950. v. IV.
04. REITZ, Raulino; KLEIN, Roberto & REIS, Ademir. Anais do herbário "Barbosa Rodrigues", Projeto Madeira do Rio Grande do Sul, Itajaí, SC, 1983.
05. KLEIN, G. Handbuch der Pflanzenanalyse. Wien, 1932, v.II.
06. HICKEY, M. J. Investigacion of the chemical constituents of Brazilian Sassafrás Oil. Journal Org. Chem. XIII:443-6, 1948.
07. GRIGNARD, V. Traité de chimie Organique. Paris, Masson et Cie, 1948, v.VI, p. 901.
08. FRANENKEL, S. Arzneimittel-Synthese. Berlin. Springer-Verlag, 1927, 6. ed. p. 127.
09. OSWALD et alli. Biochim Biophys Acta. 1971. p. 230-7.
10. The Merck Index. Tenth Edition. Published by Merck e Co. Inc. USA. 1983.
11. KIRK, Othmer. Encyclopédia of Chemical Technology. USA. Copyright by John Willey e Sons. 1969. v.14-21.
12. BOEDEBECKER, F. US Pat. 1,812,132. June 30, 1931.
13. STOCKEBACK, F. E. US Pat. 1,792,716. Feb 17, 1931.
14. KLAGES, Frederico. Tratado de Química Orgânica. Espanha. Ed. Reverté, 1968. Tomo III, p.599-600.
15. Projeto Sassafrás. IME. Rio de Janeiro, 1974. Trabalho não publicado.
16. BLATT. Organic Synthesis. New York, 1943. v.II, p.549.
17. BREWSTER, Ray Q. Química Orgânica. Argentina. Editorial Médico Quirúrgica, 1968.
18. OHLWEILER, Otto Alcides. Química Analítica Quantitativa II. Rio de Janeiro, Livro Técnico e Científico Editora S/A, 1976.
19. Hanbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, CRC Press, 1974, C-488.
20. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, CRC Press, 1974, C-350.

21. MEISLICH, Herbert. Química orgânica. Rio de Janeiro, McGraw-Hill, 1981.
22. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio, CRC Press, 1974, C-138.
23. Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio, CRC Press, 1974, C-190.
24. Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio, CRC Press, 1974, C-136.
25. COSTA, Alcísio Fernandes. Farmacognosia. São Paulo, 1968, v.I.
26. POUCHERT, Charles J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. USA. Aldrich Chemical Company, 1981, espectro 634B.
27. The Sadtler Standard Spectra. Philadélfia. Published by Sadtler Research Laboratories, 1967, espectro 9062.
28. BOTS, R. H. US Pat. 1,643,805. Sept 27, 1927.
29. CASON, James. Principles of Modern Organic Chemistry. New Jersey, Printice Hill, Inc. Englend Cliff. 1966.
30. POUCHERT, Charles J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. USA. Aldrich Chemical Company, 1981, espectro 919A.
31. MARCH, Jerry. Advanced Organic Chemistry. Tokio. McGraw-Hill Kogakush Ltda, 1977.
32. KNOWLES and THOMPSON. J. Org. Chem. 25:1031, 1966.
33. PAPPAS, KEAVENEN, GNCHER, and BERGER. Tetrahedron Letter. 4273, 1966.
34. POUCHERT, Charles J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. USA. Aldrich Chemical Company, 1981, espectro 969E.
35. POUCHERT, Charles J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. USA. Aldrich Chemical Company, 1981, espectro 920A.
36. SPATH, E., and LANG, N. Ber., 54B, 3064. 1921.
37. FITTIG, R. and RENSEN, I. Ann. 168, 93. 1873.
38. SCHMIDT, L. German Patent 278,778. Sept.16, 1913. Chem. Abst. 9, 1096. 1915.
39. PERRY, Robert H. & CHILTON Cecil H. Chemical Engineers' Handbook. Tokio, Mc Graw-Hill Kogakusha LTD, 1973, seção 3.125, 19.6 e 19.7.
40. PERRY, Robert H. & CHILTON Cecil H. Manual de Engenharia Química. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980, seção 10.38.