



A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2010

LIMONENUL CA SURSĂ DE MATERII PRIME DIN RESURSE REGENERABILE

Violeta POPESCU, George Liviu POPESCU

LIMONENE AS A RAW MATERIAL FROM REGENERABLE SOURCES

Limonene is a monoterpenic compound extracted from citrus peels. Limonene can be used as is due to its characteristic pleasant smell or can be used as raw material for a series of synthesis in order to obtain valuable compounds. Being a non-polar organic compound it may be used as a solvent for non-polar organic compounds, including polystyrene. This paper presents a succinct set of data from the literature related to the obtaining and possible applications of limonene.

Cuvinte cheie: limonen, ulei de citrice, polymer

1. Introducere

Limonenul este un component major din uleiul de citrice care se extrage din coaja exterioară de culoare galbenă sau portocalie a citricelor. Este un compus monoterpenic care se găsește de asemenea în componentele unor plante aromatice (în frunze de mentă, eucalipt, mărar, cimbru, salvie, brad, fenicul, semințe de pin, semințe de chimen etc.).

2. Aplicații ale limonenului

Uleiurile esențiale pot fi extrase prin distilare cu vapori de apă sau prin extracție cu solvenți organici. Recent s-au folosit metode care

implică utilizarea dioxidului de carbon lichid în loc de alți solvenți organici [1].

Se utilizează, datorită mirosului plăcut într-o serie de produse alimentare (suc, condimente, arome naturale, băuturi) [2] și cosmetice (parfumuri, creme).

Fiind un bun solvent, găsim limonenul în compoziția unor produse de curățenie.

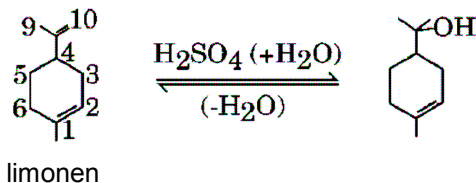
Din limonen se pot sintetiza o serie de produse, dintre acestea cel mai important este p-cimenu, cu aplicații directe în:

- industria aromelor, a materialelor polimerice;
- industria farmaceutică sau ca solvent [2].

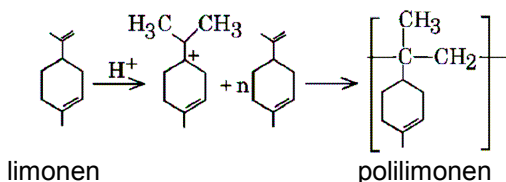
O altă utilizare a acestuia o întâlnim la obținerea unor materiale polimerice prin copolimerizare cu metacrilat de metil [3, 4, 6]. Polimerizarea poate avea loc radicalic, utilizând peroxidul de benzoil ca inițiator, în atmosferă inertă de azot, în xilen la temperatura de 80 °C.

Reacția este catalizată de acizi, care favorizează adăptia apei la dubla legătură a unei grupări vinil formând un α -terpeniol.

Reacția este reversibilă, deoarece prin deshidratare are loc formarea limonenului [3].

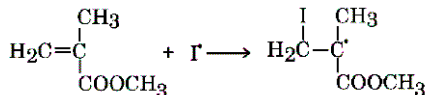
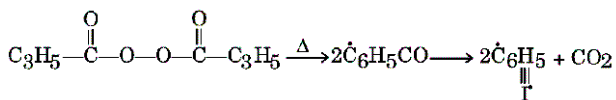


Pe de altă parte, limonenul formează prin polimerizare cationică polilimonen [3]:

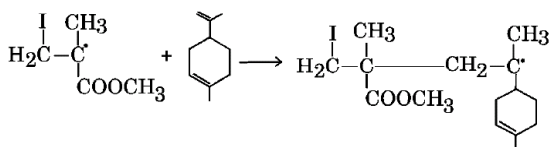


Pentru formarea copolimerilor cu metacrilatul de metil, autorii [3] propun următorul mecanism:

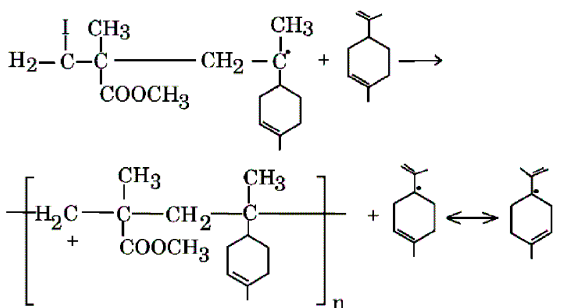
I. Inițierea



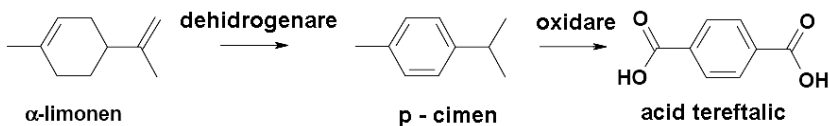
II. Propagarea



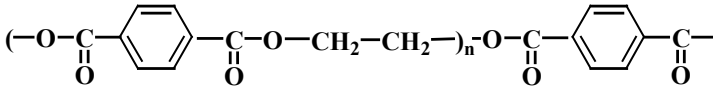
III. Întreruperea



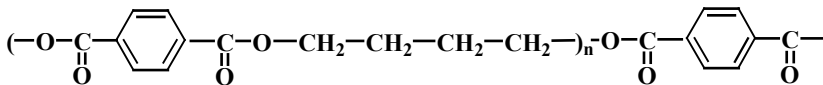
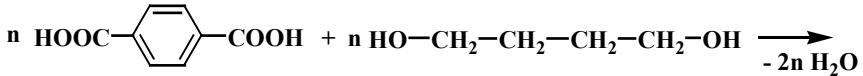
Limonenul poate de asemenea intra în reacții de copolimerizare cu N vinil pirodona [5], cu stirenul și metacrilat de metil [6], sau poate sta la baza sintezei acidului tereftalic, utilizat pentru producerea polietilentereftalatului (PET) [2], pe baza reacției:



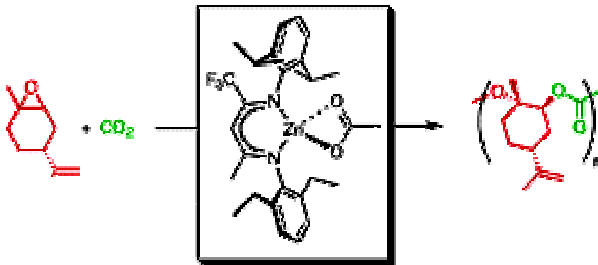
Acidul tereftalic format reacționează cu etilenglicolul și formează PET:



sau cu 1,4 – butandiolul și formează polibutilentereftalat:



Oxidul limonenului poate fi de asemenea utilizat pentru obținerea unor polimeri prin copolimerizare cu dioxid de carbon [7]. În acest caz, reacționează oxidul limonenului cu dioxidul de carbon și se formează pol-limonen carbonat, conform ecuației reacției:



Reacția are loc la 25 °C, la o presiune de 100 psi dioxid de carbon, în prezența unor catalizatori pe bază de compuși organici ai zincului [7].

Datorită structurii și compoziției sale, limonenul este un bun solvent pentru o serie de compuși organici, dintre care și polistirenul.

Se utilizează în consecință pentru solubilizarea polistirenului expandat, în procese de reciclare mecanică a polistirenului [8], pentru reducerea volumului acestuia în vederea scăderii cheltuielilor legate de transport [9].

O metodă de reciclare a polistirenului implică dizolvarea acestuia în limonen și obținerea unor fibre prin procedeul de „electrospinning” [11].

Ca solvent poate înlocui xilenul (toxic, inflamabil) într-o serie de aplicații [2].

Preocupări recente vizează micoîncapsularea limonenului pentru obținerea unor textile parfumate [12].

Uleiul obținut prin distilare cu vapori de apă conține până la 92,4 % limonen, alături de alți compuși organici [13].

O serie de studii de literatură se axează pe investigarea proprietăților anticancerigene ale limonenului. Astfel, Pamela L. Crowell, [8], a arătat că limonenul are atât proprietăți preventive cât și proprietăți terapeutice anticancerigene, jucând un rol important și în inhibarea producerii unor metastaze.

Alți autori, prezintă rolul antiproliferativ al unor derivați ai limonenului [14], arătând că produșii derivați ai limonenului și chimenului au un rol anticancerigen mai pronunțat. Studiile au fost realizate cu celule canceroase provenite de la tumori umane.

Alte studii au arătat că limonenul favorizează formarea unor tumori în cazul unor șobolani masculi.

Pe baza studiilor de laborator s-a explicat mecanismul producerii tumorilor și s-a arătat că limonenul nu are efect cancerigen în cazul oamenilor [15,16].

3. Concluzii

- Limonenul este un compus natural din clasa monoterpenelor, obținut ca produs secundar în industria alimentară.

- Se poate utiliza ca atare, datorită parfumului caracteristic.

- De asemenea este un compus care poate fi utilizat ca solvent sau ca materia primă în sinteza organică.

BIBLIOGRAFIE

[1] McKenzie, L. C., Thompson, J. E., Sullivan, R., Hutchison, J. E., *Green chemical processing in the teaching laboratory: a convenient liquid CO₂ extraction of natural products*, Green Chem., 6, 2004, pag. 355-358.

[2] * * * <http://www.greenchemistrynetwork.org/pdf/LimonenePractical.pdf>

[3] Mishra, S., Srivastava, A.K., *Side-chain liquid-crystalline polymers with a limonene-co-methyl methacrylate main chain: Synthesis and characterization of polymers with phenyl benzoate mesogenic groups*, Journal of Applied Polymer Science, 102, 2006, pag. 4595-4600.

- [4] Sharma, S., Srivastava, A. K., *Alternating copolymers of limonene with methyl methacrylate: Kinetics and mechanism*, Journal of Macromolecular Science, Part A—Pure and Applied Chemistry, A40 (6), 2003, pag. 593-603.
- [5] Sharma, S., Srivastava, A.K., *Radical co-polymerization of limonene with N-vinyl pyrrolidone: Synthesis and characterization*, Designed Monomers and Polymers, 9(5), 2006, pag. 503-506.
- [6] Sharma, S., Srivastava, A. K., *Synthesis and characterization of a terpolymer of limonene, styrene, and methyl methacrylate via a free-radical route*, Journal of Applied Polymer Science, 91, 2004, pag. 2343-2347.
- [7] Byrne, C.M., Allen, S.D., Lobkovsky, E.B., Coates, G.W., *Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide*, Journal of the American Chemical Society, 126 (37), 2004, pag. 11404-11405.
- [8] Noguchi, T., Miyashita, M., Inagaki, Y., Watanabe, H., 1998. *A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent*. Packaging Technology Science, 11(1), 1998, pag. 19-34.
- [9] * * * Sony High Quality *Foamed Polystyrene Recycling System*, <http://www.sony.net/SonyInfo/Environment/recycle/development/01/qfhh7c00000054ci-att/qfhh7c00000054gw.pdf>.
- [10] García, M.T., Gracia, I., Duque, G., de Lucas, A., Rodríguez, J.F., *Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process*, Waste Management, 29, 2009, pag. 1814-1818.
- [11] Shin, C., Chase, G.G., *Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent*, Polymer Bulletin, 55(3), 2005, pag. 209-215.
- [12] Rodrigues, S.N., Fernandes, I., Martins, I.M., Mata, V.G., Barreiro, F., Rodrigues, A.E., *Microencapsulation of Limonene for Textile Application*, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2008, pag. 4142-4147.
- [13] Amanzadeh, Y., Ashrafi, M., Mohammadi, F., *New Elaborated Technique for Isolation and Purification of Limonene from Orange Oil*, Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2(2), 2006, pag. 87-90.
- [14] Crowell, P.L., *Journal of Nutrition, Prevention and Therapy of Cancer by Dietary Monoterpenes*, 129, 1999, pag. 775.
- [15] Chen, J., Lu, M., Jing, Y., Dong, J., *The synthesis of l-carvone and limonene derivatives with increased antiproliferative effect and activation of ERK pathway in prostate cancer cells*, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 14(19), 2006, pag. 6539-6547.
- [16] Whysner, J., Williams, G.M., *d-Limonene mechanistic data and risk assessment: Absolute species-specific cytotoxicity, enhanced cell proliferation, and tumor promotion*, Pharmacology & Therapeutics, 71(1-2), 1996, pag. 127-136.

Prof. Dr. Ing. Violeta POPESCU
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR,
 e-mail: violeta.popescu@chem.utcluj.ro
 Ing. George Liviu POPESCU
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR
 e-mail: georgepopescu60@gmail.com