



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

PURIFICAREA LIMONENULUI OBȚINUT PRIN DISTILARE CU VAPORI DE APĂ

Violeta POPESCU, George Liviu POPESCU

PURIFICATION OF LIMONENE OBTAINED BY STEAM DISTILLATION

The paper presents the results obtained by steam distillation of limonene from citrus peels. FT-IR spectra are presented for a sample of limonene following the preparation in comparison with the spectra for a sample purified by extraction in trichloroethylene and dehydrated with magnesium sulphide. The paper has mainly a teaching character, in order to teach laboratory techniques such as steam distillation, extraction, drying for purification. The identification of some adsorption bands in IR spectra is also a good practice in order to consolidate the theoretical knowledge's.

Cuvinte cheie: limonen, extracție, proces de distilare, spectrometru FT-IR

1. Introducere

Limonenul este un compus monoterpenic natural, care se găsește în uleiul de citrice. Are o temperatură de fierbere cuprinsă între 175,5 și 176 °C și o densitate de 0,842 g/cm³.

Se poate obține prin distilare cu antrenare cu vapori, deoarece formează cu apa un amestec azeotrop. Din acest motiv, extracția cu ajutorul unui aparat Soxhlet nu este eficientă, deoarece extrasul (limonenul) distilă împreună cu apa și nu este posibilă concentrarea în faza lichidă, ca în cazul altor compuși.

O serie din aplicațiile limonenului sunt legate de mirosul plăcut [1] al acestuia, fiind utilizat în industria alimentară (pentru prepararea unor sucuri, condimente, băuturi), în industria produselor cosmetice [2] și a materialelor de curățenie. Alte aplicații ale acestuia sunt legate de capacitatea limonenului de a solubiliza compuși organici nepolari, fiind utilizat ca solvent [2].

Există totodată preocupări legate de posibilitatea obținerii unor substanțe utilizate ca materii prime în sinteza organică [3-9].

2. Partea experimentală

O primă încercare experimentală a vizat obținerea limonenului din coji de portocale. Pentru aceasta, s-au decojit 5 portocale și s-a separat partea portocalie a cojii. Cojile au fost introduse în apă, într-un pahar cu fund rotund conectat prin intermediul unui șlif la un refrigerent cu apă (figura 1). S-a realizat un proces de distilare în care apa evaporată antrenază o parte din faza organică care conține în principal limonen. Această fază se separă cu ajutorul unei pâlnii de separare și se analizează cu ajutorul unui spectrometru FT-IR Perkin Elmer BX, cu ajutorul unui dispozitiv cu reflexie atenuată (ATR).

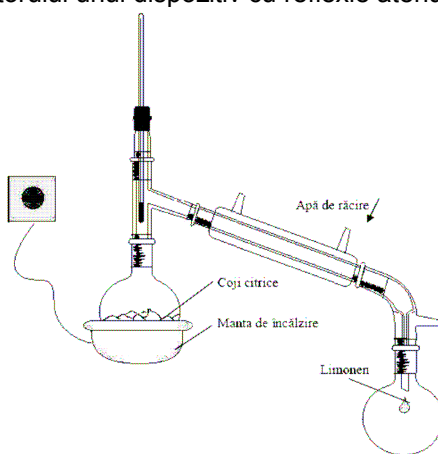


Fig. 1 Reprezentare schematică a unei instalații de distilare cu aburi

O altă probă s-a obținut pornindu-se de la coji de lămâie, utilizându-se 160 g de coji de lămâie, 500 ml de apă distilată. Limonenul obținut din coji de lămâie s-a purificat prin extracție în 5 ml clorură de metilen. Extractul separat s-a deshidratat prin adăugarea a

0,5 g $MgSO_4$ anhidru. Sulfatul de magneziu s-a pregătit prin tratare termică în etuvă timp de 2 ore la temperatura de $110\text{ }^{\circ}C$. Soluția obținută s-a filtrat, iar clorura de metilen a fost evaporată la temperatura camerei timp de aproximativ 24 de ore.

Limonenul obținut se analizează cu un spectrometru FT-IR cu ajutorul unui dispozitiv cu reflexie atenuată (ATR).

3. Rezultate și discuții

Spectrul de absorbție FT-IR pentru limonenul obținut din coji de portocale, a celui obținut din coji de lămâie purificat prin metoda descrisă la punctul 2 sunt prezentate în figura 2.

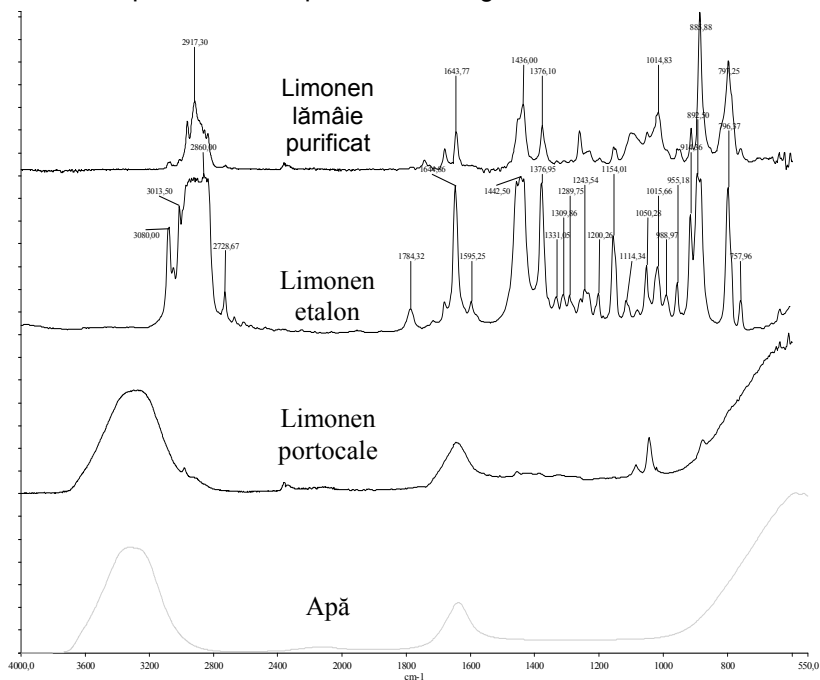


Fig. 2 Spectrele de absorbție a probelor de limonen obținute experimental, în comparație cu spectrul apei și a unui spectru etalon al limonenului

Din figura 2 se observă că în spectrul probei de limonen obținut din coji de portocale apar benzile de absorbție ale apei. Practic benzile de absorbție specifice limonenului nu se observă, ceea ce arată că în proba de limonen a fost înglobată o cantitate importantă de apă, iar

intensitatea semnalelor în domeniul IR este prea mică în comparație cu intensitatea semnalelor probelor de apă.

Spectrul rezultat în cazul limonenului extras din coji de lămâie, după purificare diferă în mod evident de spectrul limonenului de portocale nepurificat. Deoarece din spectrul IR al probei de limonen-lămâie, după purificare, au dispărut benzile de absorbție caracteristice apei.

Spectrul obținut se compară cu un spectru din baza de date a spectrometrului.

În spectrul limonenului purificat prin extracție se identifică vibrațiile legăturilor C-H din grupările CH₃, contopite cu vibrațiile din grupările CH₂, pentru hidrogenul legat de atomi de carbon hibridizat sp³ și respectiv sp². Numărul de atomi hibridizați sp³ fiind mai mare decât numărul atomilor hibridizați sp², intensitatea absorbției este mai mare pentru vibrațiile corespunzătoare atomilor hibridizați sp³ [10]. Apar de asemenea benzile de absorbție ale legăturilor duble C=C implicate în compuși alifatici. În spectrul probei din baza de date a aparatului apare și un pic la 1595 cm⁻¹, care poate fi atribuit unor legături duble aromatice. Prezența picului se poate datora unor impurități care conțin compuși aromatici, limonenul fiind un produs natural, care conține peste 26 de alți compuși organici [11].

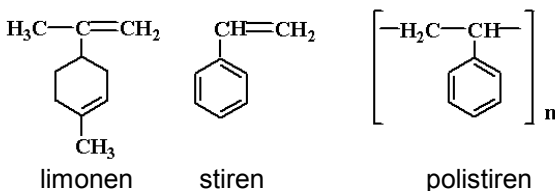
În tabelul 1. sunt prezentate atribuirile pentru grupările identificate.

Tabelul 1

Domeniu de frecvențe [cm ⁻¹]	Atribuirea grupărilor identificate
2970-2950/2880-2860 1470-1430/1380-1370	Grupare metil -CH ₃ , atom de carbon sp ³ Vibrație C-H de întindere asimetrică/simetrică Vibrație C-H de încovoiere asimetrică/simetrică
2935-2915/2965-2845 1485-1445	Grupare metilen >CH ₂ , atom de carbon sp ³ Vibrație C-H de întindere asimetrică/simetrică Vibrație C-H de încovoiere
2900-2880 1350-1330 1300-700	Grupare metilen >CH-, atom de carbon sp ³ Metilen vibrație C-H de întindere Metilen vibrație C-H încovoiere Metilen vibrația scheletului C-C
1680-1620 3095-3075/3040-3010 895-885	Grupare C=C alifatică, atom de carbon sp ² Grupare vinil terminală vibrație C-H de întindere Grupare viniliden vibrație C-H în afara planului

Se evidențiază astfel importanța etapelor de purificare aplicate ulterior extracției.

Dizolvarea polistirenului în limonen se datorează similitudinilor structurale, deoarece substanțele se solubilizează în solvenți asemănători. Astfel, substanțele nepolare sunt solubile în solvenți organici nepolari, în timp ce substanțele polare sunt solubile în solvenți polari.



Utilizarea limonenului pentru dizolvarea polistirenului în procese de reciclare nu determină procese de degradare a lanțului polimeric [R]. O alternativă viabilă în România ar fi utilizarea terebentinei [R] în locul limonenului, având în vedere faptul că în țara noastră nu există unități de prelucrare a citricelor, iar limonenul tehnic ar trebui importat.

4. Concluzii

- Purificarea limonenului obținut prin distilare cu abur are un rol important pentru obținerea unui solvent organic biodegradabil din coji de citrice.

- Se poate realiza prin extracție într-un solvent potrivit, iar pentru înlăturarea umidității se poate deshidrata cu ajutorul unei sări higroscopice.

BIBLIOGRAFIE

- [1] 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.
- [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] Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837, Ó John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000
- [11] 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.
- [12] 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.

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