

SÍNTESE DE ÉSTERES ALIFÁTICOS CATALISADOS POR ÁCIDO *p*-TOLUENOSSULFÔNICO EMPREGANDO ULTRASSOM EM LARGA ESCALA

SINHOR, Vanderleia¹; PACHECO, Bruna Silveira²; NUNES, Camila Francine Paes²; CAMPOS JR, José Coan³; RITTER, Marina³; SANTOS, Marco Aurélio Ziemann dos³; ELICKER, Carolina⁴; PEREIRA, Claudio Martin Pereira de⁵

¹UFPeI/Engenharia Sanitária e Ambiental; ²UFPeI/Bacharelado em Química Industrial;

³UFPeI/PPGBBio; ⁴UFPeI/PPGCEM; ⁵UFPeI/CCQFA.

E-mail: claudiochemistry@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de ésteres de fragrância e sabor usado em alimentos, cosméticos e nas indústrias farmacêuticas impõe a descoberta de formas alternativas à extração exploratória de suas matérias-primas naturais, onerosas e escassas. Adicionalmente, os ésteres de ácidos graxos de cadeia longa são explorados para a sua utilização como biodiesel e como ceras na indústria oleoquímica. A síntese de ésteres industriais é baseada em esterificação química direta de ácidos graxos com álcool, na presença de catalisadores inorgânicos a temperaturas elevadas (200-250°C). No entanto, estas reações químicas são lentas, não seletivas e consomem uma grande quantidade de energia. Uma alternativa para contornar este problema é a utilização de métodos não convencionais, tais como reações em meio aquoso e sonocatálise.

A situação atual de degradação ambiental exige que a comunidade química desenvolva metodologias limpas, eficientes, com menor consumo de energia e baixa produção de resíduos. Assim, o ultrassom é considerado uma ferramenta importante para a química verde em termos de minimização na formação de resíduos e conservação de energia, devido a redução no tempo de reação, consumo de energia e volume de solvente, além de potencializar a eficiência reacional¹⁻².

O que torna o ultrassom uma ferramenta tão poderosa é o fenômeno físico da cavitação, baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases¹⁻². A origem da cavitação se deve ao fato que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade, evaporam resultando na expansão da cavidade. Por outro lado, durante a etapa de compressão, estes gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. Este processo ocorre em ciclos periódicos de expansão e compressão, causando o aumento do tamanho desta cavidade, que atinge um tamanho crítico e implode. Então ocorre a liberação de grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido¹, o que fornece energia suficiente para acelerar processos químicos.

Relatamos aqui um procedimento rápido e fácil para a síntese de ésteres de ácidos alifáticos saturados utilizando metanol ou etanol na presença de ácido *p*-toluenossulfônico (APTS) à temperatura ambiente sob irradiação de ultrassom induzido. Também a reação em larga escala é executada.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

2.1 Aparelhagem e análise

As reações foram realizadas com sonda Tapered Microtip ligado a um aparelho Sonics W500 Vibracell operando com frequência de 20 kHz a 25% da potência máxima e monitoradas num GC FID 2010 (Shimadzu) equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax de polietileno glicol (0.32 mm x 30 m). Os espectros de massa foram obtidos num GC-MS Hewlett Packard 6890/MSD5973, com um injetor split/splitless equipado com uma coluna capilar HP-Inowax (30m x 0.25 mm), tendo He como gás carreador (56Kpa). Os espectros de IV foram feitos em espectrofotômetro IR Prestige-21 (Shimadzu) em pastilha de KBr.

2.2 Síntese de ésteres por irradiação de ultrassom

Foram adicionados num frasco 4,0 mmol de ácido graxo, 2,0 mmol de APTS e 27,6 mL de etanol ou 16,8 mL de metanol e sonicados durante 20 minutos à temperatura de 25 °C, conforme Fig. 1. Após o tempo indicado na Tabela 1, o álcool foi evaporado sob pressão reduzida. O resíduo sólido foi dissolvido em água (35 mL) e o produto foi extraído em éter etílico (3 x 20 mL). A fração orgânica foi seca com MgSO₄ e o solvente evaporado sob vácuo.

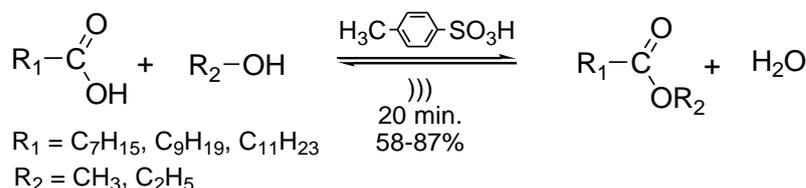


Figura 1 – Esquema para síntese de ésteres metílicos e etílicos.

2.3 Síntese de ésteres por irradiação de ultrassom em larga escala.

Os ésteres metil octanoato e metil dodecanoato foram sintetizados também em larga escala. Para isto utilizou-se 50 mmol de ácido graxo, 25 mmol de ácido *p*-toluenossulfônico e 210 mL de metanol, sonicados durante 20 minutos à temperatura ambiente de 25 °C. O procedimento de extração foi idêntico ao acima descrito.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ésteres sintetizados estão relacionados na Tab. 1, juntamente com os dados de massas e infravermelho. Para o ester metil octanoato e metil dodecanoato estão demonstrados os rendimentos para a síntese em larga escala.

De acordo com a Tab.1 os produtos sintetizados apresentaram rendimentos de 54 a 87%. Pode-se constatar também que os rendimentos para a síntese em larga escala foram bem próximos aos de menor escala, mostrando a viabilidade do processo para produção industrial.

Tabela 1 – Ésteres metílicos e etílicos sintetizados.

Éster	Massa Molar (g/mol)	Ultrassom		Literatura	
		Tempo (min.)	Rendimento (%)	Tempo (h.)[ref.]	Rendimento (%) [ref.]
Metil octanoato: C ₉ H ₁₈ O ₂ , IR: ν (cm ⁻¹) 1720-1760, 1160-1200, 2800-2960; m/z (%) 158 (M ⁺ 1, 2), 127 (19), 115 (11), 101(10), 87(48), 74(100), 55(27), 43(38).	158,24	20	84	21[5]	73[3]
			83 ^b		
Metil decanoato: C ₁₁ H ₂₂ O ₂ , IR: ν (cm ⁻¹) 1720-1760, 1120-1200, 2800-2960; m/z (%) 186(M ⁺ 1, 3), 155 (12), 143 (26), 101 (9), 87 (55), 74 (100), 55 (26), 43 (34).	186,29	20	48	48[6]	71[4]
Metil dodecanoato: C ₁₃ H ₂₆ O ₂ , IR: ν (cm ⁻¹) 1720-1760, 1160-1200, 2800-2960; m/z (%) 214 (M ⁺ 1, 3), 183 (8), 171(12), 143(17), 87(67), 74(100), 55(28), 43(33).	214,34	20	87	4,5[7]	94[5]
			80 ^b		
Etil dodecanoato: C ₁₄ H ₂₈ O ₂ , IR: ν (cm ⁻¹) 1720-1760, 1160-1200, 2800-2960; m/z (%) 228(M ⁺ 1, 7), 183(15), 157(17), 143(8), 129(8), 115(8), 101(54), 88(100), 73(18), 55(27), 43(33).	228,37	20	68	6[7]	65[7]
Etil decanoato: C ₁₂ H ₂₄ O ₂ , IR: ν (cm ⁻¹) 1720-1760, 1160-1200, 2800-2960; m/z (%) 200(M ⁺ 1,3), 155(21), 143(5), 88(100), 73(19), 55(26), 43(30).	200,32	20	82	8[8]	86[8]
Etil octanoato: C ₁₀ H ₂₀ O ₂ , IR: ν (cm ⁻¹) 1720-1760, 1160-1200, 2800-2960; m/z (%) 172(M ⁺ 1, 2), 127 (36), 115 (11), 101 (40), 88 (100), 73 (20), 57 (40), 41 (31).	172,26	20	54	3,5[7]	95[5]

^b Rendimento para síntese em larga escala.

Além disso, o tempo de reação em ultrassom foram inferiores aos reportados na literatura, visto que o período reacional foi reduzido de horas⁵⁻⁸ à minutos e as reações ocorreram em temperatura ambiente, sem que houvesse perdas nos rendimentos dos produtos.

Na análise de infravermelho, todos os ésteres analisados apresentaram banda entre 1720 e 1760 cm⁻¹, correspondente à carbonila de éster; 1160 e 1200 cm⁻¹, correspondentes a ligação C-O e 2800-2960 cm⁻¹ correspondente as ligações C-H. Os dados de massas mostraram concordância entre o íon molecular e a massa dos ésteres, confirmando que a técnica utilizada foi eficiente para a esterificação dos ácido graxos.

4 CONCLUSÃO

O procedimento aqui descrito é um método econômico e eficiente para a realização de reações de esterificação de importância comercial. Vantagens significativas do método incluem o fato de que a reação é simples de executar e pode ser conduzida à temperatura ambiente, os tempos de reação necessários são curtos (20 min) e os produtos são isolados em bons rendimentos (50-95%). Este protocolo para preparação de ésteres via ultrassom pode igualmente ser explorado para a síntese de biodiesel.

5 REFERÊNCIAS

- 1 MARTINES, Marco Antonio Utrera; DAVOLOS, Marian Rosaly; JÚNIOR, Miguel Jafelicci. O efeito do ultrassom em reações químicas. **Quím. Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.
- 2 CINTAS, Pedro; LUCHE, Jean-Louis. Green chemistry. The sonochemical approach. **Green Chem.**, v.1, p. 115-125, 1999.
- 3 WEINGÄRTNER, Hermann. Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems and controversies. **Angewandte Chemie Int. Ed.**, v.47(4), p.654-670, 2008.
- 4 GULATI, Ruchi; ARYA, Pragma; MALHOTRA, Bhawna; PRASAD, Ashok K.; SAXENA, J; KUMAR, Jayant; WATTERSON, Arthur C.; PARMAR, Virinder S. Novel biocatalytic esterification reactions on fatty acids: synthesis of sorbitol 1(6) – monostearate. **Arkivoc**, Nova Deli, v. 3, p. 159-170, 2003.
- 5 LI, Xinzhong; ELI, Wumanjiang. A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature. **J. Mol. Catal. A**, v. 279, p. 159-164, 2008.
- 6 SUN, Shu Yang; XU, Yan; WANG, Dong. Novel minor lipase from *Rhizopus chinensis* during solid-state fermentation: biochemical characterization and its esterification potential for ester synthesis. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2607–2612, 2009.
- 7 LI, Congming.; YANG, Jie; WANG, Peiyuan; LIU, Jian; YANG, Qihua. An efficient solid acid catalyst: Poly-p-styrenesulfonic acid supported on SBA-15 via surface-initiated ATRP. **Dalian**, v. 123, p. 228-233, 2009.
- 8 QIAO, Kun; HAGIWARA, Hisahiro; YOKOYAMA, Chiaki. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions. **J. Mol. Catal. A Chem.** v.246, p.65-69, 2006.