

## Artigo

## Síntese de Ésteres de Aromas de Frutas: Um Experimento para Cursos de Graduação dentro de um dos Princípios da Química Verde

Oliveira, C. A.;\* Souza, A. C. J.; Santos, A. P. B.; Silva, B. V.; Lachter, E. R.; Pinto, A. C.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (1), 152-167. Data de publicação na Web: 20 de dezembro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

### Synthesis of Fruity Flavor Esters: An Experiment for Undergraduate Courses within one of the Principles of Green Chemistry

**Abstract:** The esters are among the classes of organic substances responsible for the pleasant odor of flowers and fruits. The synthesis of these substances occurs through the reaction between carboxylic acids and alcohols, usually catalyzed by Brønsted-Lowry acid. This work presents the results of different methods of esterification using homogeneous catalysis like sulfuric acid and heterogeneous catalysis with commercial sulfonic resin (Amberlyst 35) and montmorillonite clay. All reactions were carried out with heating under reflux and repeated with use of the system *Dean-Stark* to remove water produced in the reaction. The use of *Dean-Stark* moves the equilibrium to the formation of the products and, consequently, reduces significantly the reaction time. The heterogeneous catalysts proved to be advantageous relatively to the use of sulfuric acid since the process of isolation is easier and provides an approach of Green Chemistry in Undergraduate experimental classes.

**Keywords:** Esterification; heterogeneous catalysis; Green Chemistry.

### Resumo

Os ésteres estão entre as classes de substâncias orgânicas responsáveis pelo odor agradável de flores e frutos. A síntese destas substâncias ocorre através da reação entre ácidos carboxílicos e alcoóis, geralmente catalisadas por ácidos de Brønsted-Lowry. Este trabalho apresenta os resultados de diferentes métodos de esterificação, utilizando catálise homogênea com ácido sulfúrico e catálise heterogênea com resina sulfônica comercial (Amberlyst 35) e argila montmorilonita. Todas as reações foram realizadas com aquecimento sob refluxo e repetidas com o uso do sistema *Dean-Stark* para remoção da água produzida durante a reação. A remoção de água do meio de reação através do sistema *Dean-Stark* desloca o equilíbrio para a formação dos produtos e, conseqüentemente, reduz significativamente o tempo de reação. Os catalisadores heterogêneos mostraram-se vantajosos em relação ao ácido sulfúrico, devido à facilidade do processo de isolamento, além de propiciar uma abordagem de Química Verde em aulas experimentais de cursos de graduação.

**Palavras-chave:** Esterificação; catálise heterogênea; Química Verde.

\* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ [camilaoliveira2602@gmail.com](mailto:camilaoliveira2602@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140012](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140012)

## Síntese de Ésteres de Aromas de Frutas: Um Experimento para Cursos de Graduação dentro de um dos Princípios da Química Verde

Camila A. Oliveira,<sup>a,\*</sup> Aline C. J. Souza,<sup>a</sup> Ana Paula B. Santos,<sup>b</sup> Bárbara V. Silva,<sup>a</sup> Elizabeth R. Lachter,<sup>a</sup> Angelo C. Pinto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Avenida República do Paraguai, Sarapuí, CEP 25050-100, Duque de Caxias-RJ, Brasil.

\* [camilaoliveira2602@gmail.com](mailto:camilaoliveira2602@gmail.com)

*Recebido em 27 de novembro de 2013. Aceito para publicação em 13 de dezembro de 2013*

### 1. Introdução

### 2. Parte experimental

### 3. Resultados e discussão

**3.1.** Caracterização dos ésteres por espectroscopia na região do infravermelho

**3.2.** Caracterização dos ésteres por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

**3.3.** Caracterização dos ésteres por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

Os ésteres são substâncias orgânicas frequentemente encontradas na natureza, e utilizadas como importantes intermediários em síntese orgânica. Tais substâncias desempenham um papel importante na indústria farmacêutica, de perfumes, de polímeros, de cosméticos e estão presentes na composição de produtos alimentícios para realçar e imitar sabores e aromas.<sup>1</sup>

Os ésteres, principalmente os de baixo

peso molecular, são encontrados em flores e frutas propiciando-lhes um odor agradável devido às baixas massas moleculares e alta volatilidade.<sup>1</sup> Durante o amadurecimento, as bananas produzem substâncias voláteis, como o acetato de isoamila, o principal responsável pelo seu aroma.<sup>2</sup>

Os ésteres também estão presentes em gorduras animais (ésteres graxos) e em muitas moléculas biológicas, incluindo os fosfolípidios.<sup>3</sup> Na indústria química, são usados com vários propósitos. O acetato de etila, por exemplo, é um solvente orgânico de ampla aplicação e ésteres de alquila

derivados de ácidos graxos são empregados como plastificantes para evitar que os polímeros tornem-se quebradiços.<sup>4</sup>

Existe uma grande variedade de ésteres encontrados na composição de polímeros. Dentre estes ésteres pode-se citar o éster polivinílico presente na forma de emulsões na composição de tintas, o poliéster utilizado principalmente na fabricação de tecidos, e o acetato de celulose presente em filmes fotográficos. Outro polímero bastante comum é o politereftalato de etileno (PET), produzido pela reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, que se apresenta como uma resina plástica de grande resistência. O PET pode ser usado na produção de embalagens, fibras, filmes fotográficos, fitas magnéticas, placas para radiografia e resina para material automobilístico.<sup>5</sup>

Na indústria de medicamentos, os ésteres estão presentes tanto no revestimento de

cápsulas quanto na composição química do princípio ativo. O ácido acetilsalicílico (AAS) é um anti-inflamatório não esteroide com propriedades analgésicas e antipiréticas de maior comercialização e popularidade em todo o mundo. Sua síntese envolve a reação de esterificação do ácido salicílico com anidrido acético, sob aquecimento.<sup>6</sup>

Os ésteres também são utilizados como flavorizantes. Estes conferem aos alimentos e medicamentos aromas e sabores característicos. Normalmente, são usados como aditivos para realçar o aroma de uma bebida ou de um alimento. Na maior parte das vezes, o aroma encontrado em alimentos industrializados é devido a essas substâncias sintéticas. O acetato de benzila, por exemplo, é um dos componentes de medicamentos com sabor artificial de cereja, abricó e morango. O acetato de pentila é o éster que confere o aroma e o sabor de pêra a gomas de mascar.<sup>7</sup>

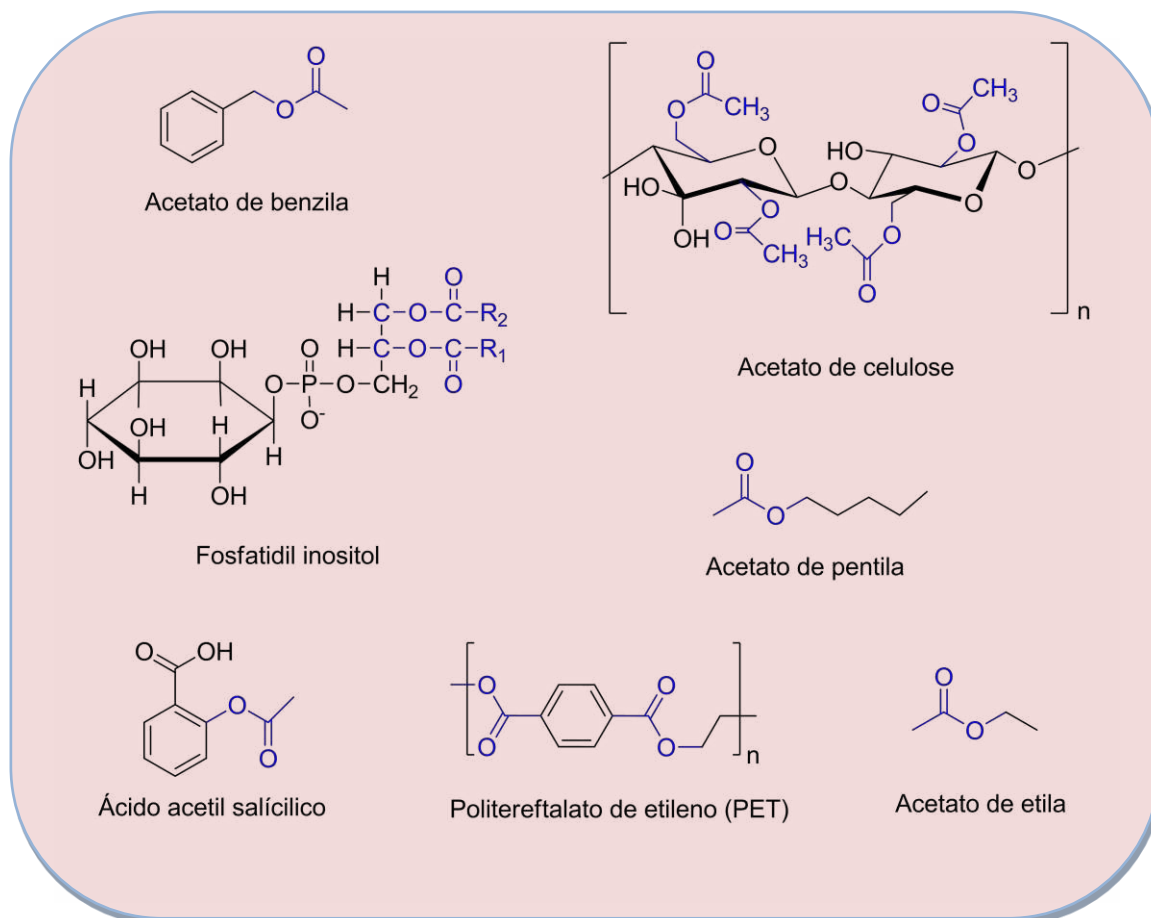
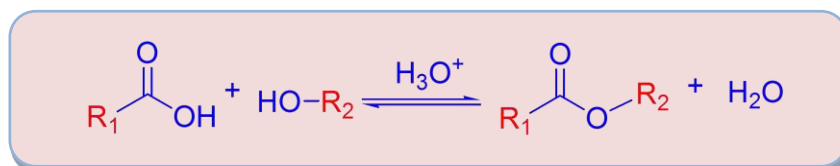


Figura 1. Estruturas dos ésteres mencionados no texto

O método mais comum e mais utilizado em processos industriais e em escala de laboratório para obtenção de ésteres é a reação reversível entre um ácido carboxílico e um álcool (Esquema 1). Essa reação é conhecida como reação de esterificação de Fisher em homenagem ao químico Emil Fisher que a descobriu em 1895. Essas

reações geram água e são facilitadas através do aumento da temperatura do meio de reação e na presença de um catalisador ácido de Brønsted-Lowry. Sem catalisador, em condições normais de temperatura e pressão, essa reação ocorre lentamente, devido a sua reversibilidade.<sup>8</sup>



Esquema 1. Reação de esterificação de Fisher catalisada por ácido

Devido à reversibilidade da reação, a utilização de alguns artifícios são necessários para deslocar o equilíbrio para formação dos produtos, entre os quais a adição de excesso de um dos reagentes, remoção do éster ou

da água por destilação, remoção da água com agente desidratante ou através de uma vidraria especial chamada *Dean-Stark* (Figura 2). A remoção de água evita a hidrólise do éster.<sup>9</sup>

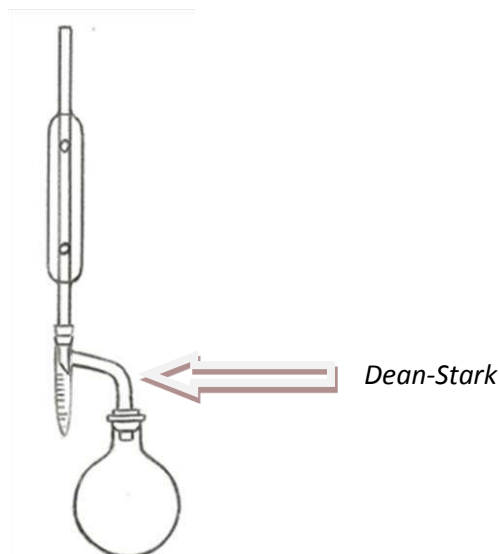


Figura 2. O aparato *Dean-Stark* conectado a um condensador e um balão de fundo redondo<sup>10</sup>

Entre os parâmetros que interferem na reação de esterificação encontra-se o tipo de catalisador utilizado. O processo catalítico convencional consiste na catálise homogênea com ácido sulfúrico, o qual permanece dissolvido no meio de reação. Neste

processo, o catalisador deve ser removido ao final da reação por lavagem aquosa alcalina. Algumas das desvantagens deste método são a dificuldade de reutilização do catalisador, corrosão de reatores industriais e a liberação de resíduo para o meio ambiente.<sup>11</sup>

Buscando uma postura consciente dentro dos princípios da Química Verde, a substituição do ácido sulfúrico por dois catalisadores heterogêneos revela-se viável para minimizar os impactos ambientais gerados pela eliminação de rejeitos químicos em práticas experimentais de laboratório de cursos de graduação como, por exemplo, nas reações de esterificação.

Nos últimos anos, a química assumiu papel importante na sociedade, gerando processos que melhoram a qualidade de vida. A fim de minimizar os impactos causados pelos processos químicos, inúmeras alternativas baseadas na Química Verde visam o desenvolvimento de técnicas, equipamentos e processos de produção capazes de reduzir ou eliminar a geração de substâncias agressivas ao meio ambiente e à saúde humana.<sup>12</sup>

Para atender aos princípios citados acima, uma alternativa para diminuir o descarte de resíduos provenientes de síntese é a utilização da catálise heterogênea, trabalhando-se com argilominerais e resinas reaproveitáveis. Na catálise heterogênea, o catalisador não se dissolve no meio de reação. Desta forma, o processo de separação dos catalisadores do meio, após a síntese, é de fácil execução, evitando custos associados à geração de águas residuais, podendo estes catalisadores ser reciclados e reutilizados.<sup>13</sup>

Entre os tipos de argilominerais, a classe das esmectitas (montmorilonita) é a mais utilizada para fins catalíticos. Diversos tratamentos podem ser aplicados nestes materiais para melhorar as propriedades catalíticas. O tratamento ácido, por exemplo, aumenta a área específica da argila devido à desorganização da sua estrutura, eliminando diversas impurezas minerais (principalmente ferro), além de remover cátions metálicos trocáveis que são substituídos por íons hidrônios e pela criação de mesoporos que facilitam a entrada dos reagentes nos poros do catalisador.<sup>14</sup>

Já as resinas são polímeros de natureza complexa. Quase sempre insolúveis em água

e em solventes orgânicos, possuem grande capacidade de troca iônica. São catalisadores versáteis, menos corrosivos, resistentes a oxidação e podem ser utilizados em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. As resinas devem ser pré-ativadas devido à presença de água em seus poros.<sup>15,16</sup> A resina Amberlyst é um copolímero de estireno divinilbenzeno funcionalizada com grupos sulfônicos.

A esterificação de ácidos carboxílicos com alcoóis é realizada comercialmente com o uso de catalisadores ácidos homogêneos, tais como ácido sulfúrico, ácido iodídrico e ácido clorídrico.<sup>17</sup> O ácido sulfúrico é um ácido mineral diprótico forte, inodoro, incolor, líquido e excelente desidratante. Tem aplicações importantes na indústria química, como na fabricação de fertilizantes, refino de petróleo, limpeza de metais antes da galvanização, entre outras.<sup>18</sup>

Diferentes metodologias podem ser empregadas na reação de esterificação via catálise homogênea ou heterogênea.<sup>19</sup> Este trabalho teve como proposta a substituição do ácido sulfúrico pela argila montmorilonita e resina sulfônica comercial (Amberlyst 35) nas reações de esterificação em aulas de Química Orgânica Experimental. Os catalisadores heterogêneos podem minimizar os impactos ambientais gerados pela eliminação de rejeitos químicos quando se utiliza o ácido sulfúrico como catalisador, atendendo aos princípios da Química Verde.<sup>20-25</sup>

## 2. Parte experimental

### Metodologia da reação com aquecimento sob refluxo

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 0,125 mol de álcool, 0,250 mol de ácido carboxílico e a quantidade de catalisador mostrada no Quadro 1. Os catalisadores heterogêneos foram pré-ativados em estufa a 100 °C durante 24 horas

para remoção de água presente em seus sítios ácidos. O condensador de refluxo foi adaptado e a mistura de reação aquecida durante 2 horas em banho de óleo na temperatura de ebulição do álcool correspondente. Após 2 horas de aquecimento, foi feita uma filtração simples para remoção do catalisador (quando se utilizou argila ou a resina) e colocou-se a mistura de reação em um funil de separação, adicionando-se cuidadosamente 100 mL de água. A fase aquosa (inferior) foi desprezada e a fase orgânica foi lavada 2 vezes com 50 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio. Desprezou-se novamente a fase aquosa e lavou-se a fase orgânica com 25 mL de água. O éster bruto foi transferido para

um béquer, ao qual se adicionou sulfato de sódio ou sulfato de magnésio anidro. Após a filtração, o éster puro foi analisado pelas técnicas de infravermelho (IV), cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ). As reações foram realizadas em triplicata.

A conversão de todos os ésteres foi determinada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas. Por isso, após as duas horas de reação, a fim de remover os resíduos ácidos, uma alíquota de 1 mL retirada do meio de reação foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 M e fenolftaleína como indicador. Em seguida, a amostra foi analisada por CG-EM.

**Quadro 1.** Quantidade dos catalisadores utilizados nas reações de esterificação

Catalisadores	Acidez (mmol de $\text{H}^+$ / g)	Quantidade usada
Ácido sulfúrico conc.	20,4	0,05 mL
Resina Amberlyst 35	5,2	0,36 g
Argila montmorilonita	0,5	3,75 g

#### Metodologia da reação usando a vidraria Dean-Stark

Essa metodologia se diferenciou do aquecimento em refluxo pela adaptação da vidraria *Dean-Stark* entre o balão de reação e o condensador (Figura 2). Adicionou-se 7 mL de ácido carboxílico no copo coletor da vidraria. As reações ocorreram em 40 minutos.

#### Determinação dos sítios ácidos da resina Amberlyst 35<sup>26,27</sup>

A acidez da resina Amberlyst 35 foi determinada através de titulação ácido-base. Um grama da resina Amberlyst 35 foi adicionada a um Erlenmeyer de 125 mL de

capacidade. Em seguida, adicionou-se 10 mL de solução de NaOH 0,9692 mol.L<sup>-1</sup> padronizada. A mistura ficou em agitação por 24 horas. Após 24 horas, filtrou-se a solução de hidróxido de sódio com o catalisador, lavando-o, em seguida, com água deionizada. A solução filtrada de NaOH foi titulada com solução padronizada de 0,09692 mol.L<sup>-1</sup> de HCl (Esquema 2). O volume de HCl gasto na titulação foi 51,00 mL. O n° de mol de NaOH em excesso pode ser observado no Esquema 3. O valor encontrado está apresentado no Quadro 1.

A determinação dos sítios ácidos do catalisador foi realizada conforme o Esquema 4.

Obteve-se 4,749 meq  $\text{H}^+$ / g resina, valor próximo do descrito pela Rohm e Haas, fabricante da resina, de 5 meq  $\text{H}^+$ / g resina.

$$\begin{aligned} \text{n}^\circ \text{ de mmol de NaOH}_{\text{total}} &= M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \\ \text{n}^\circ \text{ de mmol de NaOH}_{\text{total}} &= 0.9692 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 10 \text{ mL} \\ \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH}_{\text{total}} &= 9,692 \text{ mol} \end{aligned}$$

**Esquema 2.** Cálculo do n° de mol de NaOH total

$$\begin{aligned} M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} &= M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \\ \text{n}^\circ \text{ de mmol de NaOH} &= 0,09692 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 51,00 \text{ mL} \\ \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH} &= 4,943 \text{ mol} \end{aligned}$$

**Esquema 3.** Cálculo do n° de mol de NaOH que não foi adsorvido no catalisador (em excesso)

$$\begin{aligned} \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH que reagiu com o catalisador} &= \\ \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH total} &- \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH em excesso} \end{aligned}$$

↓

$$\begin{aligned} \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH que reagiu com o catalisador} &= 9,692 \text{ mol} - 4,943 \text{ mol} \\ \text{n}^\circ \text{ de mol de NaOH que reagiu com o catalisador} &= 4,749 \text{ mol} \end{aligned}$$

**Esquema 4.** Cálculo da determinação dos sítios ácidos da resina Amberlyst 35

#### Determinação dos sítios ácidos da argila montmorilonita

A medida de acidez da argila montmorilonita K10 usada neste trabalho foi feita através da titulação com butilamina de acordo com o procedimento descrito na literatura.<sup>28</sup> Antes de iniciar a análise, a unidade de vidro foi submetida a um fluxo de 40 mL/min. de gás hélio. Em seguida, 25 mg da argila montmorilonita na faixa de 42-115 mesh, foram colocadas em um reator de vidro com a forma de tubo reto possuindo uma haste lateral. O reator foi acoplado à unidade e a amostra foi submetida a aquecimento a uma temperatura de 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob um fluxo de 40 mL/min de gás hélio, até alcançar a temperatura de pré-

tratamento, permanecendo a 150 °C durante 30 minutos. Após pré-ativação, a amostra foi resfriada até atingir a temperatura ambiente, quando se desviou o fluxo de gás hélio (10 mL/min) para um saturador contendo *n*-butilamina. O fluxo de gás hélio enriquecido com a amina passou pela amostra durante 10 minutos, sendo suficiente para saturá-la. Em seguida, foi realizada uma purga de 20 minutos para remover o excesso de *n*-butilamina. A amostra obtida foi submetida à análise por dessorção termo-programada com o emprego de um analisador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu. O objetivo desta análise foi verificar a quantidade de sítios ácidos totais presentes na argila montmorilonita, observando o comportamento térmico de dessorção da amina. Ou seja, a perda de massa adsorvida

com aumento da temperatura. O valor encontrado está representado no Quadro 1.

### Análise dos produtos

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um aparelho Nicolet Magna IR 760, com pastilhas comprimidas de brometo de potássio anidro. Os valores de absorção foram expressos em números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

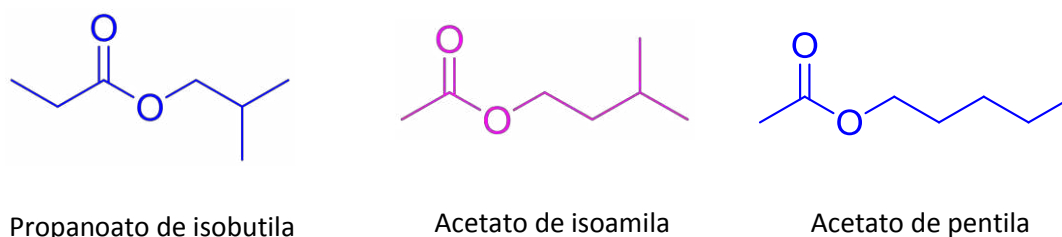
As análises de CG-EM foram realizadas em cromatógrafo Agilent modelo 6890 acoplado a um detector de massas Agilent modelo 5973, com ionização por elétrons a 70 eV e analisador do tipo quadrupolo. A coluna capilar utilizada foi DB-1 HT (J&W) 30 m x 0,25 mm de 0,10 mm de espessura de fase. O gás de arraste utilizado foi hélio ( $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e a pressão na cabeça da coluna foi de 8 psi. A solução da amostra foi injetada com volume de 0,1 mL com divisão de fluxo de 20:1. A temperatura inicial do forno, do injetor e do detector foi de 40 °C, 260 °C e 260 °C, respectivamente. A rampa empregada foi de 4 °C/min, mantendo-se o aquecimento por 5 min na temperatura final de 160 °C. O

tempo total de corrida foi de 36 minutos e o cromatograma foi obtido no modo de varredura de íons totais (scan).

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos em um espectrômetro BRUKER – modelo AVANCE, operando a 200 MHz e RMN  $^{13}\text{C}$  operando a 50 MHz.

### 3. Resultados e discussão

Os ésteres sintetizados neste trabalho foram o acetato de isoamila (aroma de banana), acetato de pentila (pêra), e propanoato de isobutila (rum), todos possuem baixo peso molecular, alta volatilidade e aromas agradáveis (Figura 3). Esta escolha foi realizada em virtude do interesse em se implementar os procedimentos aqui descritos em aulas experimentais de cursos de graduação, de modo a permitir que os estudantes possam identificar os ésteres associando-os aos odores de frutas.



**Figura 3.** Ésteres selecionados para este trabalho

Para a síntese dos ésteres foram utilizados o ácido sulfúrico, a argila montmorilonita e a resina Amberlyst 35 como catalisadores. A determinação do número de sítios ácidos presentes na argila montmorilonita e na resina Amberlyst 35 foi realizada através de análise termogravimétrica e por titulação ácido-base, respectivamente, conforme descrito no procedimento experimental.

Desta forma, foi possível utilizar quantidades de catalisadores com o mesmo número de sítios ácidos em todas as reações.

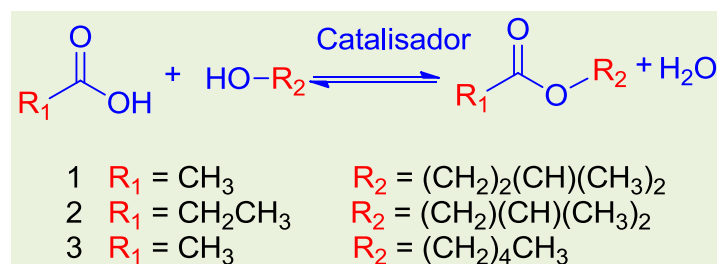
Os rendimentos e conversões dos ésteres obtidos na presença dos catalisadores foram comparados e estão apresentados no Quadro 2. A resina Amberlyst 35 e a argila montmorilonita se mostraram eficientes,



levando a rendimentos ótimos. Embora a catálise homogênea também tenha resultado em bons rendimentos, cabe ressaltar que as reações são de fácil isolamento quando são

utilizados os catalisadores heterogêneos, pois basta fazer uma filtração simples para removê-los.

**Quadro 2.** Conversões das reações de esterificação por catálise homogênea e heterogênea



Ésteres	Catálise Homogênea			
	Ácido sulfúrico			
	Rendimento refluxo	Conversão refluxo	Rendimento <i>Dean-Stark</i>	Conversão <i>Dean-Stark</i>
<b>1</b>	92 %	96 %	87 %	97,2 %
<b>2</b>	91 %	94 %	93 %	96,4 %
<b>3</b>	88 %	98 %	90 %	92,5 %

Ésteres	Catálise Heterogênea							
	Argila Montmorilonita				Resina Amberlyst			
	Rend.* refluxo	Con.* refluxo	Rend.* <i>Dean-Stark</i>	Con.* <i>Dean-Stark</i>	Rend.* refluxo	Con.* refluxo	Rend.* <i>Dean-Stark</i>	Con.* <i>Dean-Stark</i>
<b>1</b>	66 %	89 %	90 %	92 %	91 %	99 %	86 %	92 %
<b>2</b>	65 %	95 %	88 %	97 %	95 %	98 %	82 %	96 %
<b>3</b>	72 %	91 %	72 %	99 %	90 %	91 %	91 %	93 %

Rend\* = rendimento / Con.\* = conversão

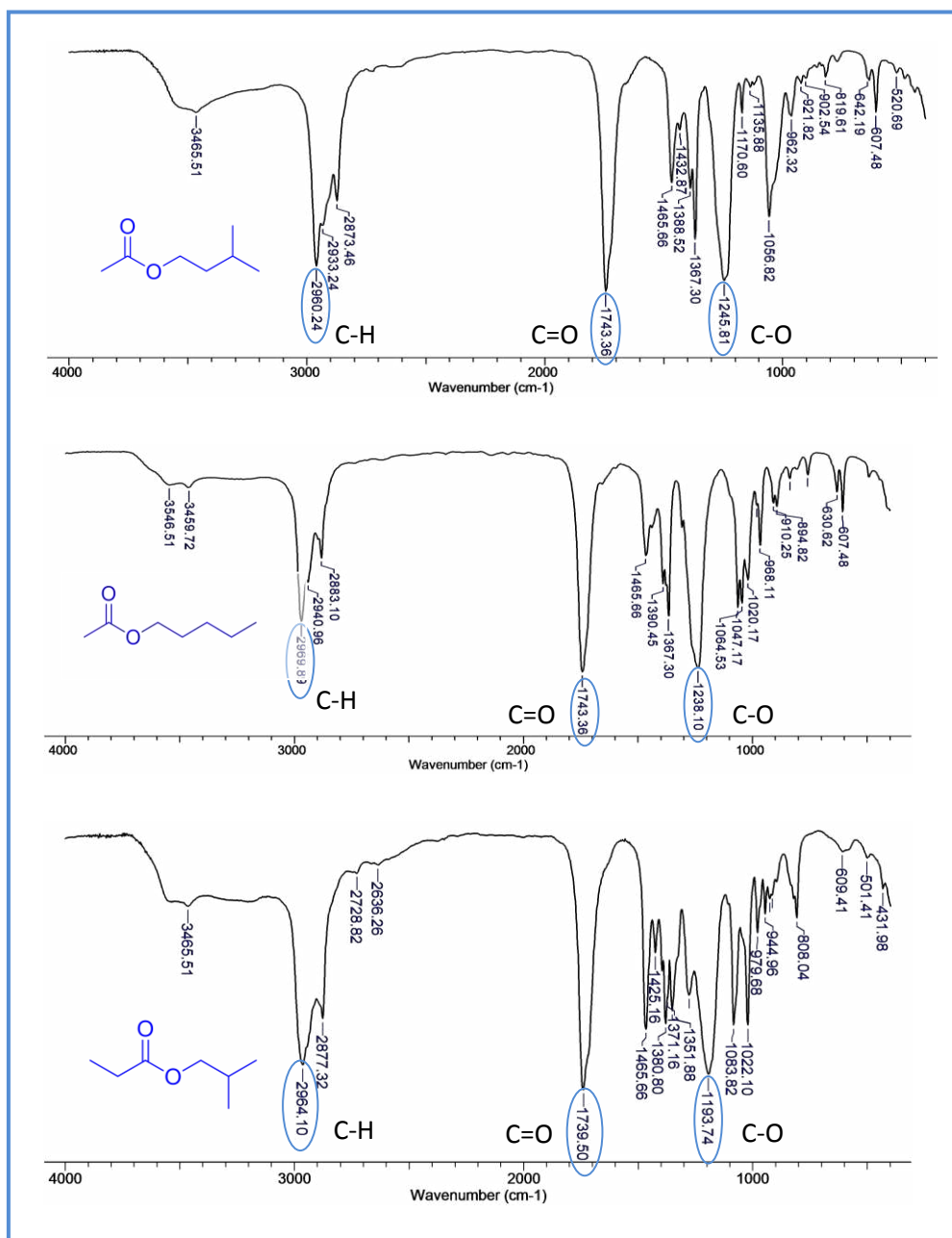
O uso de catalisadores heterogêneos possibilita aos alunos dos cursos de graduação a utilização de uma metodologia diferenciada e que se baseie nos princípios da Química Verde, pois permite o reaproveitamento do resíduo.<sup>29</sup> Há vários estudos na literatura que descrevem a reutilização destes catalisadores, após a sua remoção do meio de reação.<sup>30,31,32</sup>

Outra metodologia utilizada para favorecimento da reação de esterificação foi o aquecimento sob refluxo, empregando a vidraria *Dean-Stark*. Com isso, reduziu-se o tempo de reação de 2 horas para 40 minutos. Devido à redução significativa do tempo de reação, o professor tem condições de discutir com os alunos o tópico de aula. O *Dean-Stark* possibilitou a retirada de água do meio, pois se formou um azeótropo entre os produtos

da reação (éster e água), cuja remoção do meio deslocou o equilíbrio da reação.

### 3.1 Caracterização dos ésteres por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de IV dos três ésteres sintetizados foram semelhantes, conforme apresentado na Figura 4. Foram observadas bandas por volta de 2960, 1740 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , que estão associadas às vibrações de deformação axial de C-H, C=O e C-O, respectivamente.



**Figura 4.** Espectros de infravermelho do acetato de isoamila, acetato de pentila e propanoato de isobutila

### 3.2 Caracterização dos ésteres por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

A cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas permitiu determinar a conversão dos ésteres sintetizados sem um processo de isolamento

prévio do meio de reação. A Figura 5 representa o cromatograma do acetato de pentila, que se mostrou semelhante aos demais ésteres preparados neste trabalho. No cromatograma, pode-se observar um pico correspondente ao reagente de partida (pentanol) e o pico, com maior abundância e maior tempo de retenção, referente ao produto (acetato de pentila).

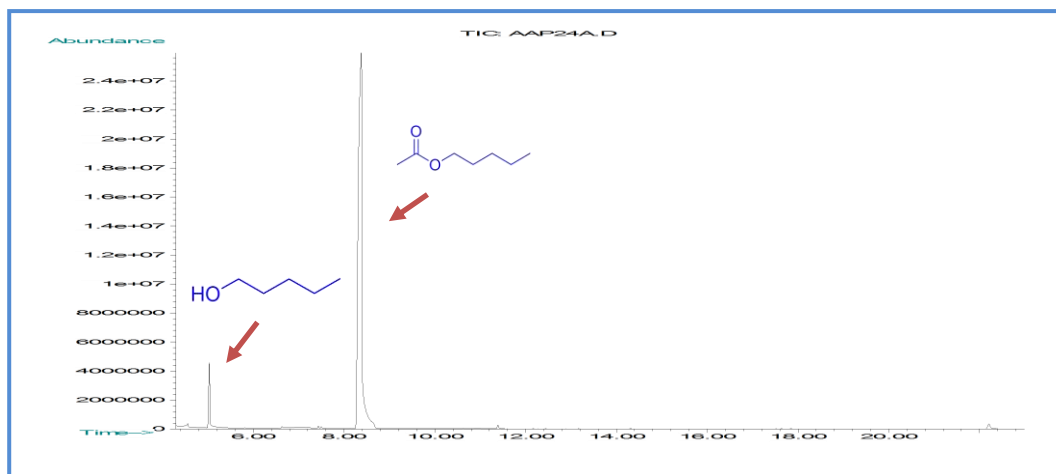
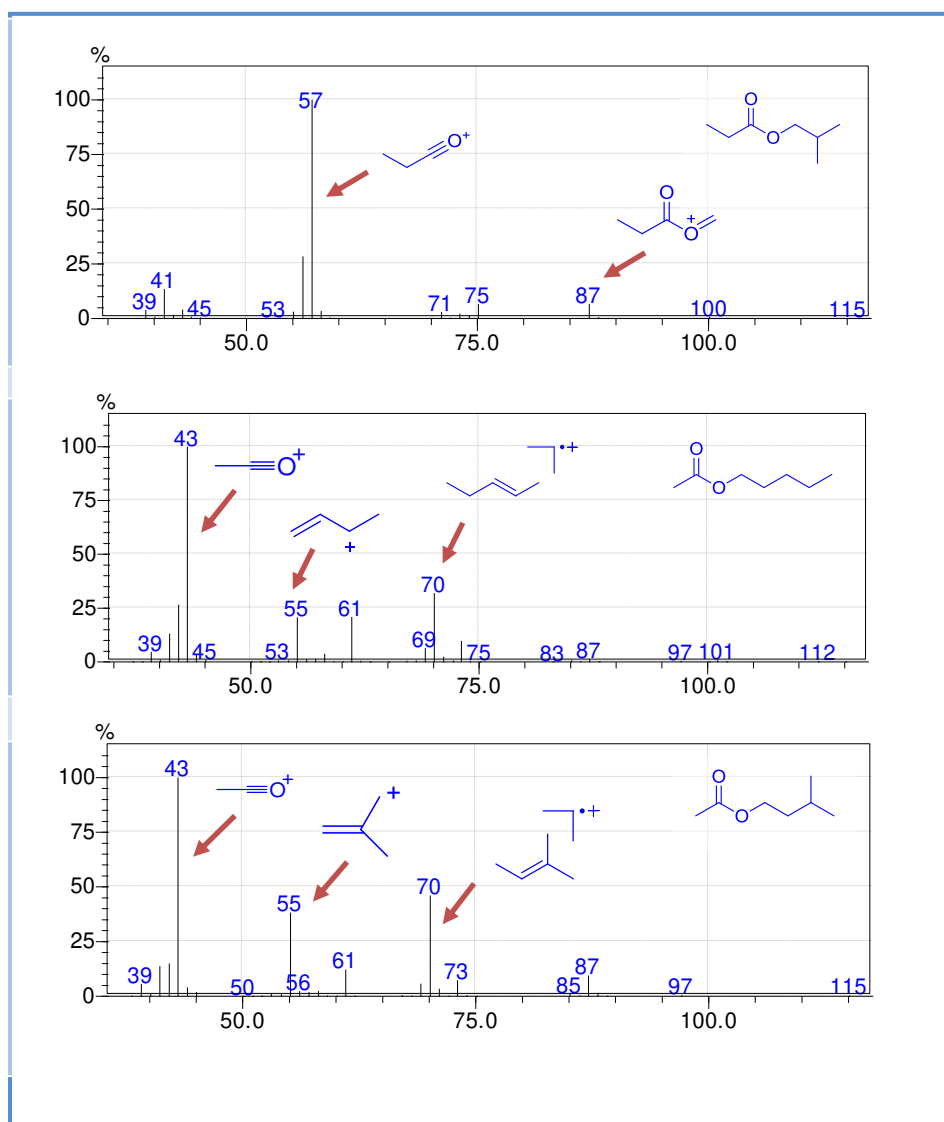


Figura 5. Cromatograma do acetato de pentila

A técnica CG-EM fornece, além do cromatograma, o espectro de massas, que permite analisar a estrutura a partir dos íons gerados pelo impacto de elétrons na

molécula. Na Figura 6, estão apresentadas as propostas de alguns fragmentos produzidos nesta técnica para os três ésteres em estudo.

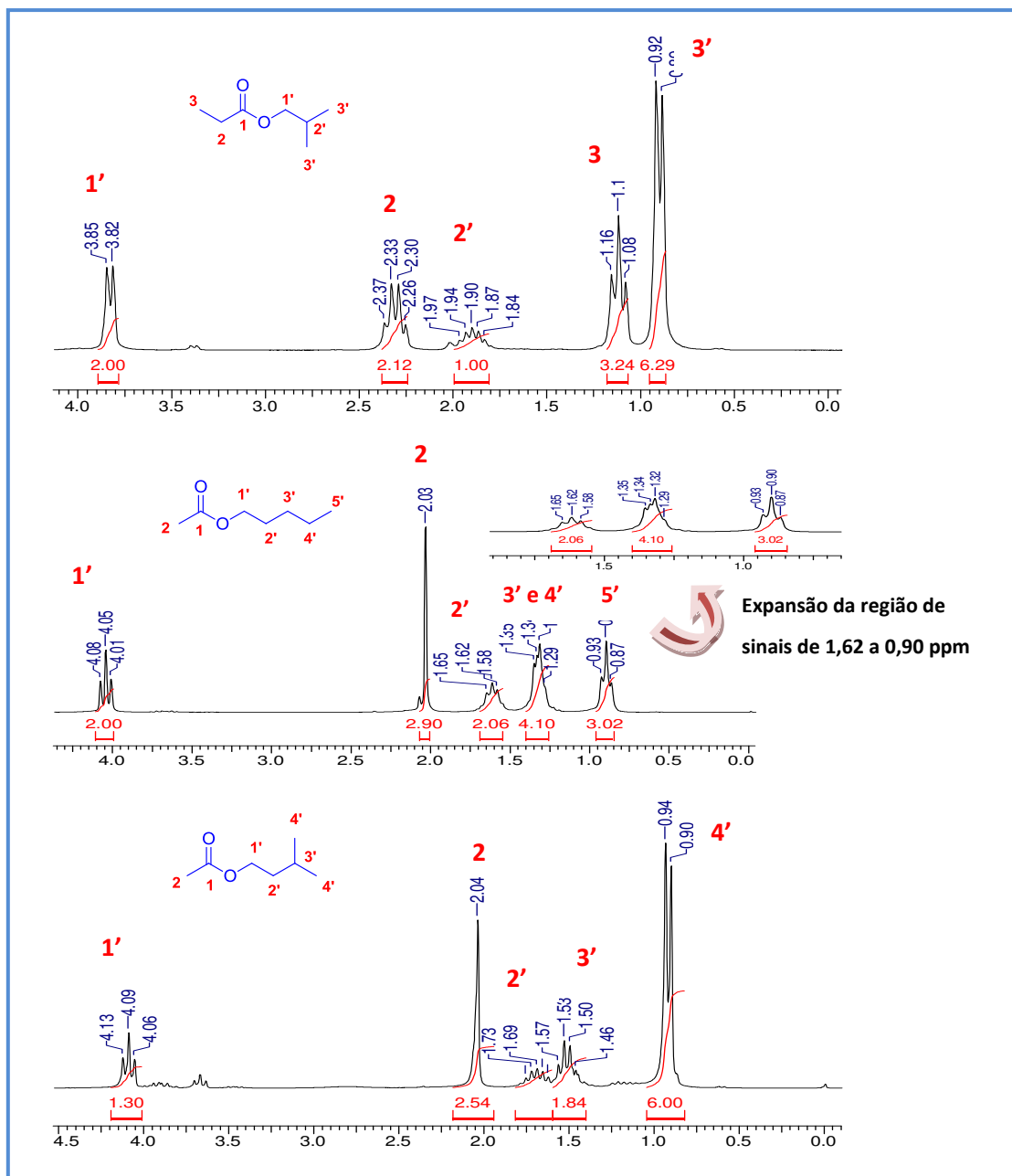


**Figura 6.** Espectros de massa do propanoato de isobutila, acetato de pentila, acetato de isoamila

### 3.3 Caracterização dos ésteres por ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

A ressonância magnética nuclear foi também utilizada para a identificação dos ésteres sintetizados. Esta técnica permitiu a

confirmação inequívoca de cada um dos ésteres apresentados neste trabalho, através da análise das multiplicidades e constantes de acoplamento de seus hidrogênios, e dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono. As Figuras 7 e 8 mostram os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 7.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do propanoato de isobutila, acetato de pentila e acetato de isoamila

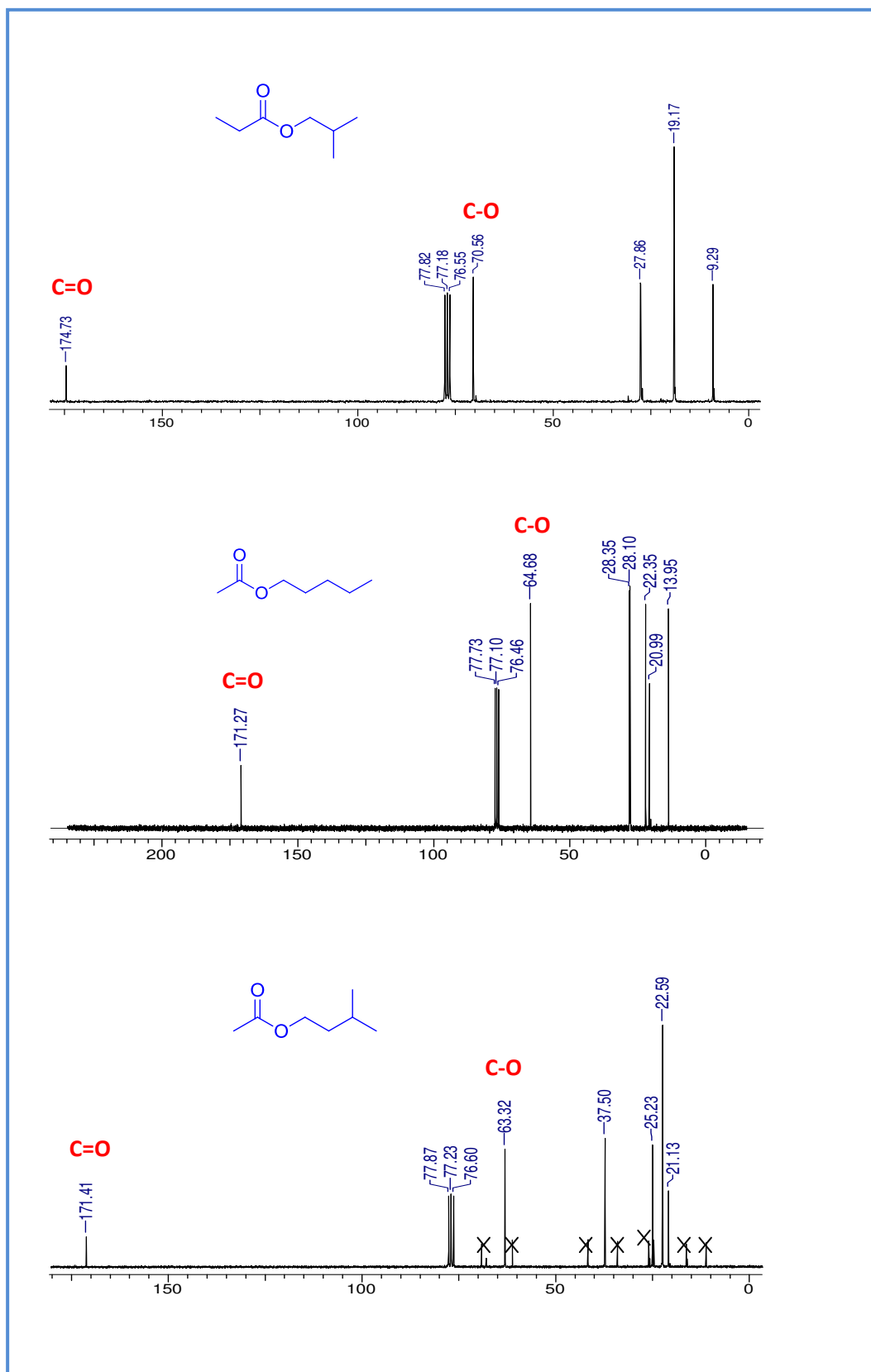


Figura 8. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do propanoato de isobutila, acetato de pentila e acetato de isoamila

## 4. Conclusões

O uso do *Dean-Stark* com os três catalisadores diminui significativamente o tempo de reação devido ao deslocamento do equilíbrio, pela remoção da água formada. Estes experimentos permitem ao professor discutir com os alunos os conceitos e vantagens da catálise heterogênea nas reações de esterificação, aplicando os princípios da Química Verde nas aulas experimentais de graduação.

### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Costa, T. S.; Ornelas, D. L.; Guimarães, P. I. C.; Merçon, F. Confirmando a Esterificação de Fischer por Meio dos Aromas. *Química Nova na Escola* **2004**, 36. [Link]
- <sup>2</sup> Nascimento Junior, B. B. N.; Rezende, C. M.; Soares, A. G.; Fonseca, M. J. O. Efeito do 1-metilciclopropeno sobre a emissão dos ésteres voláteis de bananas ao longo do amadurecimento. *Química Nova* **2008**, 31, 1367. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Visentainer, J. V. Aspectos Analíticos da Resposta do Detector de Ionização em Chama para Ésteres de Ácidos Graxos em Biodiesel e Alimentos. *Química Nova* **2012**, 35, 274. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Rahman, M.; Brazel, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 1223. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Reis, J. H. C.; Tese de Doutorado, Universidade federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2006.
- <sup>6</sup> Menegatti, R.; Fraga, C. A. M.; Barreiro, E. J. A Importância da síntese de fármacos. *Química Nova na Escola* **2001**, 16. [Link]
- <sup>7</sup> Balbani, A. P. S.; Stelzer, L. B.; Montovani, J. C. Excipientes de medicamentos e as informações da bula. *Revista Brasileira de Otorrinolaringologia* **2006**, 72, 400. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*; Estados Unidos: Oxford University Press, 2007.
- <sup>9</sup> Dean, E. M.; Stark, D. D. A Convenient Method for the Determination of Water in Petroleum and Other Organic Emulsions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1920**, 12, 486. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Pinto A. C.; Silva B. V.; A química perto de você: Experimentos de Química orgânica, 1ª. ed., São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.
- <sup>11</sup> McMurry, J.; Química Orgânica, 7ª.ed., Cengage Learning: São Paulo, 2011.
- <sup>12</sup> Prado A. G. S. Química Verde, os Desafios da Química do Novo Milênio. *Química Nova* **2003**, 26, 738. [CrossRef]
- <sup>13</sup> a) Park, J.-Y.; Wang, Z.-M.; Kim, D.-K.; Lee, J.-S. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy* **2010**, 35, 614; [CrossRef] b) Yadav, G. D.; Goel, P. K. Selective synthesis of perfumery grade cyclohexyl esters from cyclohexene and carboxylic acids over ion exchange resins: an example of 100% atom economy. *Green Chemistry* **2000**, 2, 71. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Chitnis, S. R.; Sharma, M. M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers* **1997**, 32, 93. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Carioca, J. O. B.; Sancho, E. O.; Neto H. B. P.; Resumos do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil, 2005.
- <sup>16</sup> Coutinho F. M. B.; Aponte M. L.; Barbosa C. R. Resinas Sulfônicas: Síntese, Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, 13, 141. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G.; J. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis* **2006**, 242, 278. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Campos, V. R. Ácido Sulfúrico (CAS No. 7664-93-9). *Revista Virtual de Química* **2011**, 3, 210. [Link]
- <sup>19</sup> Rezende, M. J. C.; Pinto, A. C.; Suarez, P. A. Z. ; Aroeira, G. O. P.; Pereira, M. S. C.; Albuquerque Jr., T. C. Preparation,

characterisation and evaluation of brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 1209. [CrossRef]

<sup>20</sup> Martinez, S. T.; Silva, B. V.; Pinto, A. C.; Ferreira, V. F.; Silva, F. C. Adição de anilinas à naftoquinona em água e em fase sólida. *Química Nova* **2012**, *35*, 858. [CrossRef]

<sup>21</sup> Silva, B. N. M.; Bastos, R. S.; Silva, B. V.; Pinto, A. C. Síntese de 5-nitro-isatina e 5-cloro-isatina a partir da isonitrosoacetanilida. *Química Nova* **2010**, *33*, 2279. [CrossRef]

<sup>22</sup> Teixeira, E. F.; Santos, A. P. B.; Bastos, R. S.; Pinto, A. C.; Kümmerle, A. E.; Coelho, R. R. O uso de aparelhos de micro-ondas domésticos em aulas experimentais de química orgânica: nitração de salicilaldeído. *Química Nova* **2010**, *33*, 1603. [CrossRef]

<sup>23</sup> Santos, A. P. B.; Gonçalves, I. R. C.; Pais, K. C.; Martinez, S. T.; Lachter, E. R.; Pinto, A. C. Oxidação do borneol à cânfora com água sanitária - um experimento simples, de baixo custo e limpo. *Química Nova* **2009**, *32*, 1667. [CrossRef]

<sup>24</sup> Bastos, R. S.; Cunha, A. S.; Silva, L. C.; Oliveira, C. C. P.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C. Preparo da para-cloroanilina: um experimento simples, rápido e barato. *Química Nova* **2008**, *31*, 172. [CrossRef]

<sup>25</sup> Silva, R. B.; Torres, J. C.; Garden, S. J.; Violante, F. A.; Rezende, M. J. C.; Silva, B. V.; Pinto, A. C. Do isolamento à síntese da convolutamidina A. *Química Nova* **2008**, *31*, 924. [CrossRef]

<sup>26</sup> Reis, M. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

<sup>27</sup> Rezende, M. J. C.; Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

<sup>28</sup> Gonçalves, V.L.C.; Rodrigues, R.C.; Lorençato, R.; Mota, C. J. A. Assessing the acid strength of solid acid catalysts with the use of linear free energy relationship: H/D exchange with substituted benzene derivatives. *Journal of Catalysis* **2007**, *248*, 158. [CrossRef]

<sup>29</sup> Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C.C. "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* **2003**, *26*, 123. [CrossRef]

<sup>30</sup> Vaccari, A.; *Applied. Clays and catalysis: a promising future. Clay Science* **1999**, *14*, 161. [CrossRef]

<sup>31</sup> Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Kumar, G. M.; Murthy, C. V. S. R. Montmorillonite clay catalyzed in situ Prins-type cyclisation reaction. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 89. [CrossRef]

<sup>32</sup> Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Eeshwaraiah, B.; Srinivas, M. Montmorillonite KSF clay catalyzed one-pot synthesis of  $\alpha$ -aminonitriles. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1767. [CrossRef]