

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**RAFAEL MENIN**

**OBTENÇÃO DO BENZOATO DE FENILA PROMOVIDO POR IRRADIAÇÃO DE  
MICRO-ONDAS**

**CAXIAS DO SUL**  
**2019**

**RAFAEL MENIN**

**OBTENÇÃO DO BENZOATO DE FENILA PROMOVIDO POR IRRADIAÇÃO DE  
MICRO-ONDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva e coordenação da Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi e Profa. Dra. Jadna Catafesta.

**CAXIAS DO SUL**

**2019**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família, pelo apoio incondicional, incentivo, e por possibilitar a minha formação.

Ao professor Thiago Barcellos da Silva, pela orientação, compreensão e ideias referentes a este trabalho.

À equipe do LBIOP, em especial à minha prima Gabriela Antonioli, pela ajuda na realização de análises e interpretação dos resultados.

À minha namorada Carolina, que em todos os momentos me apoiou, incentivou e deu forças para conclusão deste trabalho.

À minha psicóloga Bruna Gurjão pelas orientações e por me ajudar a ser uma pessoa melhor em todos aspectos da minha vida.

A todos os meus amigos e pessoas que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

## RESUMO

O benzoato de fenila e seus análogos são compostos com diversas aplicações industriais, principalmente no ramo da indústria farmacêutica, de flavorizantes e plastificantes. Diante das dificuldades da síntese dessas moléculas, se faz necessário o estudo de novas metodologias com altos rendimentos. O objetivo deste trabalho foi promover a síntese do benzoato de fenila através da irradiação de micro-ondas, uma forma mais eficiente para o fornecimento de energia, e sem a utilização de solventes. Para isso, foi utilizado um equipamento de micro-ondas Anton-paar Monowave 300. Foram utilizados os catalisadores ácido sulfâmico e ácido *p*-toluenossulfônico, onde o último se mostrou mais eficiente, atingindo os maiores valores de conversão. Além do tipo e quantidade de catalisador, foram avaliados os valores dos parâmetros reacionais de temperatura e tempo reacional, e sua influência na conversão e seletividade do processo. Em todos os experimentos, a razão de 5 mmol de fenol e 4 mmol de ácido benzoico foi constante. Além desses, o agente dessecante sulfato de magnésio também foi mantido constante, sendo utilizado 0,3 equivalentes. A condição ótima da reação foi atingida ao utilizar o ácido *p*-toluenossulfônico em concentração 10%, 220 °C e 10 minutos, atingindo conversão de 100% e seletividade de 85,95%. Foram realizados cálculos de viabilidade do método, sendo estimado um acréscimo no valor agregado dos produtos em cerca de 188,9%. Desta maneira, pode-se dizer que foi possível realizar a síntese do benzoato de fenila utilizando irradiação de micro-ondas, associando favoráveis condições reacionais a obtenção de boa conversão no processo de síntese do composto de interesse.

## ABSTRACT

Phenyl benzoate and its analogues are composed of various industrial applications, mainly in the pharmaceutical, flavoring and plasticizing industry. Given the difficulties of synthesis of these molecules, it is necessary to study new simple methodologies able to achieve high yields. The objective of this work was to promote the synthesis of phenyl benzoate through microwave irradiation, a more efficient way to supply energy, and without the use of solvents. For this, an Anton-paar Monowave 300 microwave equipment was used. Sulfamic acid and *p*-toluenesulfonic acid catalysts were used, where the latter was more efficient, reaching the highest conversion values. In addition to the type and quantity of catalyst, the values of the reaction temperature and reaction time parameters, and their influence on process conversion and selectivity were evaluated. In all experiments, the ratio of 5 mmol phenol and 4 mmol benzoic acid is constant. In addition, the magnesium sulfate desiccant was also kept constant and 0.3 equivalents were used. The optimum reaction condition was achieved by using *p*-toluenesulfonic acid at 10% concentration, 220 ° C and 10 minutes, reaching 100% conversion and 85.95% selectivity. Feasibility calculations of the method were performed, and it was estimated an increase in the value of the products by about 188.9%. Thus, it can be said that it was possible to perform the synthesis of phenyl benzoate using microwave irradiation, associating favorable reaction conditions to obtain good conversion in the synthesis process of the compound of interest.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>5</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	5
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>6</b>
2.1	OS ÉSTERES CARBOXÍLICOS E SUAS APLICAÇÕES	6
2.2	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	7
2.3	ÉSTERES FENÓLICOS	10
<b>2.3.1</b>	<b>Benzoato de fenila e compostos semelhantes</b>	<b>11</b>
2.3.1.1	Reações de obtenção do benzoato de fenila e análogos	12
2.4	AQUECIMENTO PROMOVIDO POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	13
<b>2.4.1</b>	<b>Superaquecimento</b>	<b>15</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Reações de esterificação promovidas por irradiação de micro-ondas</b>	<b>16</b>
2.5	CATALISADORES	16
<b>2.5.1</b>	<b>Ácido sulfâmico</b>	<b>16</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Ácido <i>p</i>-toluenossulfônico</b>	<b>19</b>
2.6	AGENTES DESSECANTES	20
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
3.1	MATERIAIS	21
3.2	MÉTODOS	21
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização do benzoato de fenila</b>	<b>23</b>
3.2.2.1	Análise da conversão e seletividade por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM)	23
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>24</b>
4.1	REAÇÕES CATALISADAS POR ÁCIDO SULFÂMICO	24
4.2	REAÇÕES CATALISADAS PELO ÁCIDO <i>P</i> -TOLUENOSSULFÔNICO	25
4.3	AVALIAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DAS REAÇÕES	26
4.4	AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO MÉTODO	29

4.4.1	Avaliação da ausência de solventes .....	29
4.4.2	Avaliação das condições reacionais e eficiência energética .....	30
4.4.3	Avaliação do custo de produção.....	31
5	CONCLUSÃO.....	33
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	34
	REFERÊNCIAS.....	32

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, diversos aspectos da vida humana devem ser repensados a fim de atingir a sustentabilidade. A procura constante pela diminuição dos impactos ambientais, sociais e econômicos causados pela atividade química demanda encontrar alternativas eficientes e sustentáveis para a obtenção de compostos químicos.

Neste contexto, otimizar os processos reacionais de ampla utilização da indústria química vai ao encontro dos princípios da química verde. A substituição de reagentes tóxicos e a busca por fontes energéticas renováveis são questões fundamentais no desenvolvimento de metodologias sustentáveis.

Os ésteres carboxílicos são uma importante classe de compostos químicos orgânicos, sendo empregados amplamente na indústria química como flavorizantes, na produção de tintas, adesivos e fragrâncias. A reação química mais importante para a obtenção de ésteres carboxílicos é conhecida como reação de esterificação de Fisher-Speier, o qual ocorre a partir da reação de condensação de um ácido carboxílico e um álcool. Comumente para essas reações, são empregados ácidos fortes, como por exemplo o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico como catalisadores, ou ainda catalisadores metálicos.

Dentro da classe de ésteres carboxílicos, os ésteres fenólicos são compostos com alta aplicação na indústria farmacêutica, como plastificantes e como materiais eletro fosforescentes. A reação de esterificação empregando fenol não é possível através da catálise ácida convencional, uma vez que a constante de equilíbrio para essas reações é cerca de  $10^4$  vezes menor que a de álcoois primários. Devido à dificuldade de atingir boas conversões utilizando o método convencional, outros processos para obtenção de ésteres fenólicos devem ser aplicados.

No presente trabalho, foi avaliado o uso da radiação de micro-ondas como fonte de calor para a síntese do éster carboxílico benzoato de fenila a partir da reação entre os reagentes ácido benzoico e fenol. Foi avaliado o uso de catalisadores heterogêneos, o ácido sulfâmico e ácido *p*-toluenossulfônico.



## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia sintética para obtenção do benzoato de fenila pela reação de esterificação de Fisher-Speier promovida por irradiação de micro-ondas.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Buscar por uma metodologia rápida, e sem solvente, para a síntese do benzoato de fenila;
- b) Fazer o uso de catalisadores heterogêneos, como o ácido sulfâmico e o ácido *p*-toluenossulfônico, buscando rapidez e praticidade na purificação do produto final;
- c) Buscar a partir da metodologia proposta neste estudo uma avaliação da viabilidade econômica do processo.

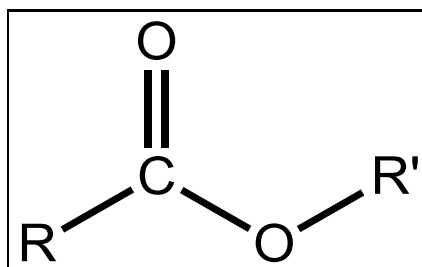
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 OS ÉSTERES CARBOXÍLICOS E SUAS APLICAÇÕES

Os ésteres são indiscutivelmente a classe mais importante de derivados de ácidos carboxílicos.

A estrutura genérica dos ésteres está representada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular dos ésteres.

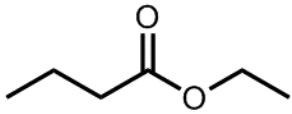
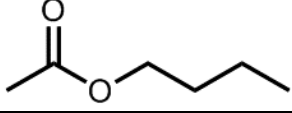
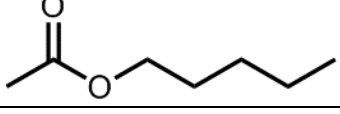
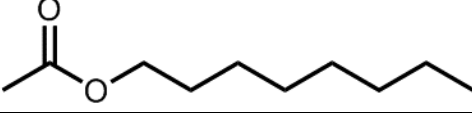
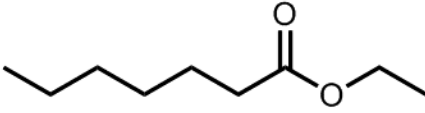


Fonte: O autor (2019).

Encontrados na natureza, são responsáveis por grande parte dos aromas característicos das frutas. Alguns destes ésteres, bem como o aroma que apresentam estão listados no Quadro 1. Sua reatividade está diretamente ligada ao grupo carbonila, embora sejam menos reativos que halogenatos de acila e anidridos (VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

Além de sua utilização como aromatizantes e flavorizantes, os ésteres possuem uma vasta aplicação industrial. Um dos ésteres mais populares, o acetato de etila, é utilizado como solvente em diversas indústrias para a produção de tintas, adesivos, e fragrâncias, possuindo uma produção anual de cerca de 1,2 milhão de toneladas. O metacrilato de metila (MMA) é sintetizado como monômero para a conversão em polimetacrilato de metila, usualmente conhecido como acrílico, com produção estimada em 2,2 milhões de toneladas/ano (OTERA; NISHIKIDO, 2010).

Quadro 1 – Ésteres utilizados como flavorizantes.

Éster carboxílico	Fórmula estrutural	Aroma
Butanoato de etila		abacaxi
Etanoato de butila		maçã
Etanoato de pentila		banana
Etanoato de octila		laranja
Heptanoato de etila		uva

Fonte: O autor (2019).

## 2.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação consistem na transformação de ácidos carboxílicos e seus derivados em ésteres. Estas reações possuem papel essencial na síntese de produtos naturais, proteção e resolução cinética de ácidos carboxílicos, na indústria de ácidos graxos e na produção de fármacos (OTERA; NISHIKIDO, 2010).

A síntese de ésteres provenientes de ácidos carboxílicos é amplamente reconhecida e utilizada, entretanto, estas reações ainda empregam ácido sulfúrico ou catalisadores metálicos, que são tóxicos e de difícil manipulação. Adicionalmente, estas reações são realizadas na presença de solventes. Desta forma, as reações de esterificação oferecem lacunas para a investigação de novas metodologias, buscando suprir a crescente demanda por métodos eficientes e ambientalmente seguros.

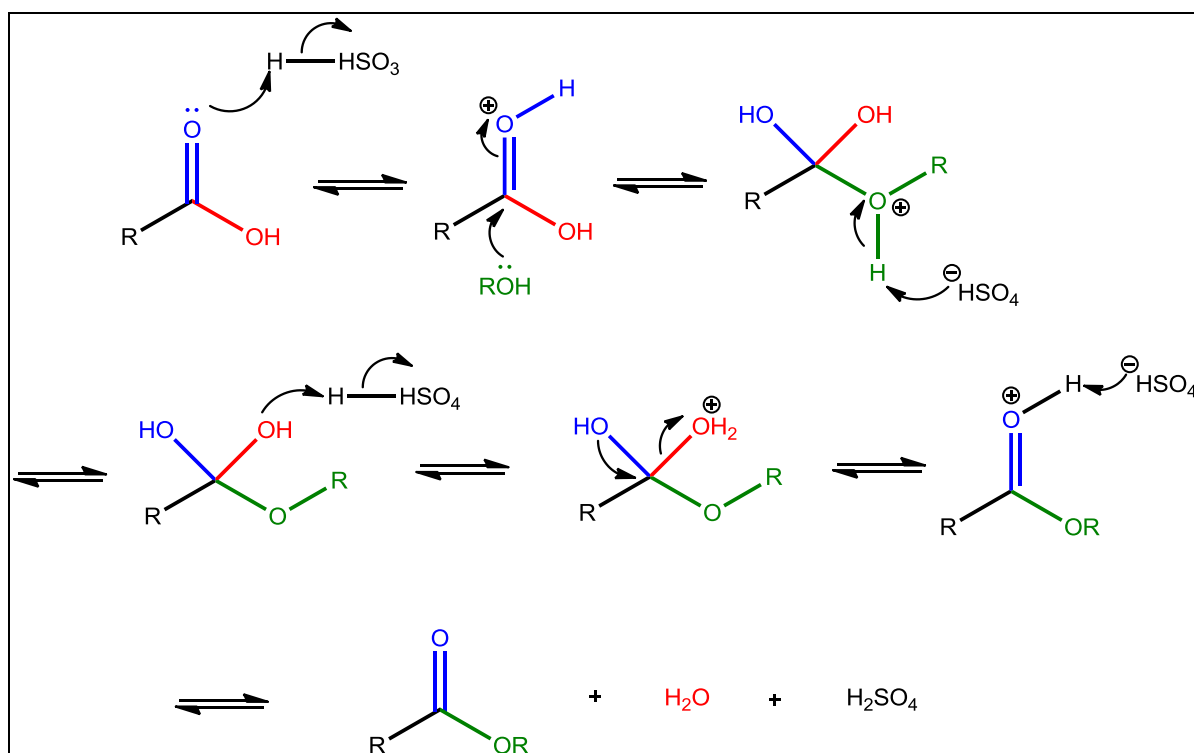
O maior desafio encontrado na produção de ésteres decorre do fato de que a esterificação, na maioria dos casos, envolve reações reversíveis. Para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos, um dos reagentes deve ser utilizado em excesso ou um dos produtos deve ser constantemente removido ao longo da reação (OTERA; NISHIKIDO, 2010).

As constantes de equilíbrio para esterificação com a maior parte dos álcoois primários, embora favoráveis, não são grandes. Um exemplo é a reação de esterificação entre ácido acético e álcool etílico, que possui constante de equilíbrio igual a 3,38. A reação é conduzida a sua conclusão utilizando o álcool reagente como solvente. Como o álcool está presente em grande excesso, o equilíbrio é impulsionado em direção ao produto éster, seguindo o princípio de Le Châtelier (LOUDON; PARIS, 2015).

O método tradicional para a síntese de ésteres é a reação entre ácidos carboxílicos e álcoois em excesso na presença de quantidades catalíticas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com o auxílio do aparato de Dean-Stark, utilizado para remoção da água gerada, a fim de deslocar o equilíbrio a favor dos produtos (MATSUMOTO; YANAGI; OE, 2018).

Esta reação é denominada esterificação de Fischer, onde um catalisador ácido protona o grupo carbonila do ácido carboxílico, tornando-o mais suscetível ao ataque do oxigênio nucleofílico do álcool. Uma molécula de água é então eliminada para a formação do éster. O mecanismo da esterificação de Fischer está representado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo da reação de esterificação utilizando ácido sulfúrico como catalisador.



Fonte: Adaptado de Loudon e Paris (2015).

Embora seja o método mais utilizado, o grande excesso de álcool e a necessidade do uso de aparatos para a remoção da água gerada podem inviabilizar o processo. Desta forma, diversas metodologias para a obtenção de ésteres estão sendo desenvolvidas. Algumas destas metodologias estão listadas no Quadro 2.

Além do método convencional utilizando um ácido carboxílico como material de partida, a acilação de álcoois e fenóis com cloretos de acila ou anidridos é uma alternativa bastante útil para obtenção de ésteres. Apesar de sua versatilidade, a necessidade de longos tempos reacionais ou de meio anidro são desvantagens presentes destas reações (SIMION *et al.*, 2012).

Quadro 2 – Metodologias para síntese de ésteres utilizando quantidades iguais ou muito próximas de ácido e álcool, desde 2000.

Referência	Ano de publicação	Catalisador	Solvente	Condições reacionais
H. Yamamoto <i>et al.</i>	2000	Sais de hafnium (IV)	Tolueno	Refluxo, 5-36 h
Y. Tanabe <i>et al.</i>	2000	Triflato de difenilamina	Tolueno	80 °C, 4-48 h
A. K. Chakraborti <i>et al.</i>	2003	HClO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	Livre de solvente	80 °C, 3,5-20 h
Y. Tanabe <i>et al.</i>	2006	Triflato de pentafluorofenilamônio	Tolueno	80 °C, 2-48 h
K. Ishihara <i>et al.</i>	2008	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico ou ácido 10-canforsulfônico	Livre de solvente	60-80 °C, 3-48 h
W. Wang <i>et al.</i>	2013	<i>p</i> -toluenosulfonato de 2-oleamida-5-nitropiridina	Iso-octano	t.a.-refluxo, 5-144 h
U. Sharma <i>et al.</i>	2018	L-leucina	Livre de solvente	80 °C, 12-24 h

Fonte: Adaptado de Matsumoto *et al.* (2018).

Mesmo nos estudos mais recentes, a utilização de catalisadores de difícil acesso, uso de solventes orgânicos, altas temperaturas e longos tempos de reação ainda são comuns, tornando necessária a busca por formas economicamente e ambientalmente sustentáveis para a obtenção de ésteres.

### 2.3 ÉSTERES FENÓLICOS

Segundo Loudon (2015), a reação de esterificação empregando fenóis e álcoois terciários não é possível por meio da catálise ácida convencional. Álcoois terciários sofrem desidratação e reações secundárias devido às condições ácidas, enquanto a constante de equilíbrio para a esterificação de fenóis é cerca de  $10^4$  vezes menor que a de álcoois primários.

Devido às dificuldades de atingir boas conversões utilizando o método convencional, outros processos para obtenção de ésteres fenólicos devem ser aplicados. A catálise ácida de fenóis com ácidos carboxílicos, tanto aromáticos quanto alifáticos, é possível pela adição de ácido bórico como catalisador complementar ao ácido sulfúrico (OTERA; NISHIKIDO, 2010).

Le, Nishimura e Ebitani (2019) testaram diversos catalisadores para a obtenção do succinato de difenila, entre eles montmorilonitas, zeólitas e resinas catiônicas Amberlyst. A reação foi conduzida por 6 horas utilizando excesso de fenol em relação ao ácido succínico (1,5:1), tolueno como solvente e em condições de refluxo. O succinato de difenila foi obtido com um rendimento de 79% e seletividade acima de 99% quando foi empregado como catalisador a zeólita  $\beta$  com contra íons  $H^+$ , podendo ser reutilizado até cinco vezes com poucas perdas da atividade catalítica. A zeólita também se provou eficiente para esterificação empregando ácido glutárico, ácido adípico e ácido malônico, com rendimentos de 76%, 63% e 37%, respectivamente.

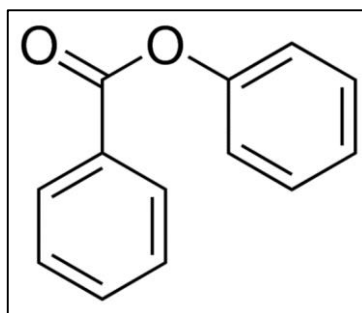
Fattahi, Ayubi e Ramazani (2018) desenvolveram uma metodologia eficiente, econômica e verde para reações de esterificação e amidação. A esterificação de diversos ácidos carboxílicos aromáticos com fenol foi possível utilizando *N,N*-diisopropilcarbodiimida (DIC) em condições reacionais brandas, atingindo rendimentos entre 89 e 94%. A utilização de água como solvente e a condução das reações à temperatura ambiente não apenas reduz os impactos ambientais, evitando a produção de efluentes tóxicos e atingindo uma maior eficiência energética, como

também possui diversas vantagens sintéticas, como a insolubilidade do produto final e a desnecessidade do uso de reagentes anidros.

### 2.3.1 Benzoato de fenila e compostos semelhantes

O benzoato de fenila é um éster fenílico do ácido benzoico de fórmula molecular  $C_{13}H_{10}O_2$ . O benzoato de fenila apresenta-se na forma de cristais à temperatura ambiente e com ponto de fusão de 68 °C. É solúvel em álcool etílico, pouco solúvel em éter etílico e insolúvel em água. É uma molécula de elevado valor agregado, no qual 5 g de benzoato de fenila com 99 % de pureza são vendidas por R\$ 210,00 (SIGMA-ALDRICH, 2019). A sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura molecular do benzoato de fenila.



Fonte: Sigma-Aldrich (2019).

Por possuir diversas aplicações como intermediário de síntese, o benzoato de fenila é um composto de suma importância para a obtenção de moléculas, entre elas, poliésteres aromáticos. Estes compostos possuem boas propriedades de tração, impacto e deformação, altas temperaturas de deformação e decomposição, e resistência à radiação ultravioleta. Embora estes poliésteres possuam tais características químicas e físicas, sua suscetibilidade a hidrólise é uma desvantagem persistente tanto na sua fabricação quanto na sua aplicação (ROSENFELD; JEROLD, 1987).

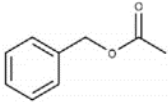
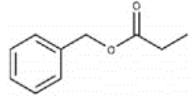
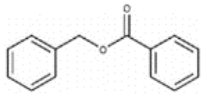
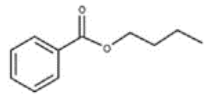
Rosenfeld e Jerold (1987) utilizaram o benzoato de fenila para aprimorar poliésteres aromáticos lineares. A reação do benzoato de fenila ao final, durante, ou preferencialmente no início da reação de polimerização com éster diarílico e bisfenol, em concentrações entre 2,5 mol% e 25 mol% aumentaram significativamente a resistência hidrolítica do polímero gerado.

As propriedades óticas e elétricas do benzoato de fenila o tornam um ótimo monômero para a obtenção de componentes como lentes de alta qualidade para câmeras fotográficas e LCDs. Por possuir elétrons  $\pi$  deslocalizados, o benzoato de fenila, na forma de cristais, possui um grande potencial para sistemas de ótica não-linear (RAJESH *et al.*, 2018).

Além do benzoato de fenila, diversos compostos da classe dos ésteres aromáticos possuem aplicações industriais e podem ser encontrados na natureza. Dentre as suas aplicações, as mais notáveis estão no ramo da indústria alimentícia, como flavorizantes. Alguns desses ésteres podem ser observados no Quadro 3.

A forma mais comum de obtenção desses ésteres é através da extração direta de frutas ou plantas, entretanto, devido à sazonalidade, dependência climática da fonte, baixos rendimentos e alto custo de produção, fazem dessa uma técnica pouco viável para industrialização. A produção química desses flavorizantes também possui diversas desvantagens, como o impacto ambiental dos resíduos gerados na produção e purificação, altos tempos de reação e alto gasto energético por requerer temperaturas elevadas para síntese (SÁ *et al.*, 2017).

Quadro 3 – Ésteres aromáticos utilizados como flavorizantes.

Éster aromático	Aplicação como flavorizante	Ocorrência natural em plantas
Acetato de benzila 	Jasmim, maçã verde, morango, banana, orquídea.	<i>Acacia farnesiana</i> , <i>Hyacinthus sp.</i> , <i>Jasminum</i>
Propionato de benzila 	Amêndoa, maçã, banana, coco, uva, cereja, morango, ameixa.	<i>Michelia champaca</i> , <i>Prunus species</i> , <i>Tanacetum parthenium</i> e melão
Benzoato de benzila 	Maçã, damasco, banana, mirtilo, cereja, amora, uva, jasmim, lírio, melão, abacaxi, framboesa, violeta.	<i>Michelia champaca</i> , <i>Jasminum</i>
Benzoato de butila 	Banana, cereja, gerânio, orquídea, mamão, abacaxi, rosa, morango.	<i>Michelia champaca</i> , <i>Jasminum</i> e morango

Fonte: Adaptado de SÁ *et al.* (2017)

### 2.3.1.1 Reações de obtenção do benzoato de fenila e análogos

Devido à sua vasta gama de empregos, diferentes metodologias para a obtenção do benzoato de fenila e ésteres semelhantes foram desenvolvidas buscando



o maior rendimento sob as mais diferentes condições reacionais. Algumas destas metodologias utilizam haletos de arila ou cloreto de benzoíla como substratos em contrapartida ao ácido carboxílico, ampliando as possibilidades para síntese de ésteres aromáticos.

Ibrahim *et al.* (2016) utilizaram iodetos de arila e álcoois como materiais de partida para obtenção de diversos ésteres aromáticos, incluindo o benzoato de fenila. O catalisador de paládio-bisoxazolina suportado em resina de Merifield apresentou um ótimo poder catalítico, atingindo rendimentos acima de 95% para álcoois tanto alifáticos quanto aromáticos, e podendo ser reutilizado até dez vezes com pouca perda de atividade.

Reações de *o*-acilação de fenol, fenóis *p*-substituídos e 2,6-disubstituídos com os mais diversos cloretos de acila foi possível utilizando o catalisador de transferência de fase cloreto de tetrabutilamônio, temperatura de 0 °C e em apenas 5 minutos de reação. Dentre os ésteres sintetizados, o benzoato de fenila foi obtido com 100% de rendimento sob estas condições (SIMION *et al.*, 2012).

Embora comprovada a eficácia destes substratos, as reações utilizando ácidos carboxílicos são em sua maioria para obtenção de ésteres aromáticos. Dentre elas, Kankanala *et al.* (2009) obtiveram sucesso na síntese de ésteres aromáticos em um sistema livre de solventes e sem o uso de metais. A reação utilizando ácido fosfórico e anidrido trifluoroacético permitiu a obtenção do benzoato de fenila com rendimento de 92%, com tempo reacional de cinco minutos.

#### 2.4 AQUECIMENTO PROMOVIDO POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

As micro-ondas são uma fonte de energia amplamente aceita para síntese orgânica, possuindo diversas vantagens em relação ao aquecimento convencional. Algumas destas vantagens são apresentadas no Quadro 4. A taxa de aquecimento fornecida acarreta uma grande aceleração das reações, aumentando rendimentos, diminuindo tempos de reação e possibilitando a síntese em condições mais brandas, podendo até realizar sínteses irreprodutíveis pelo aquecimento convencional. Os efeitos do uso da irradiação e micro-ondas em reações orgânicas não são resultado apenas de efeitos térmicos, como superaquecimento e aquecimento seletivo, mas também de fatores não-térmicos gerados pelo alto campo de polarização, como

aumento na mobilidade e difusão das moléculas, aumentando as probabilidades de contatos efetivos (LAHOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005).

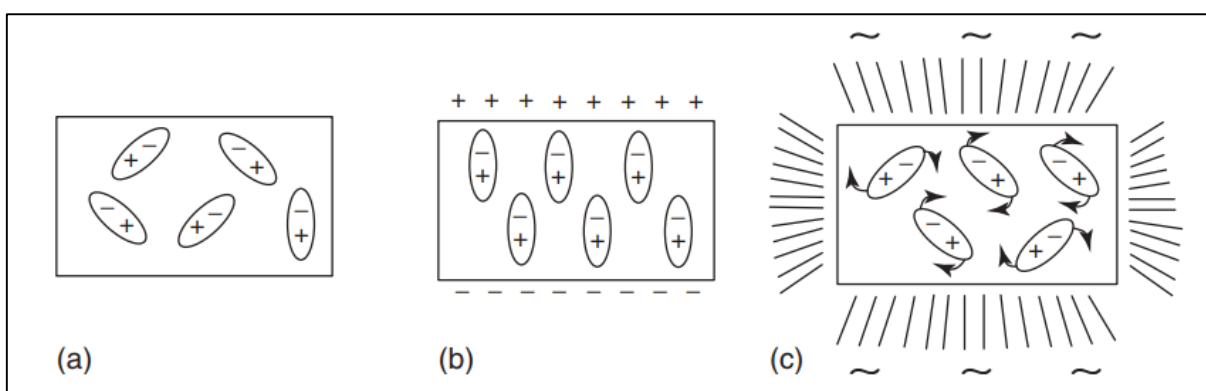
Quadro 4 – Características do aquecimento convencional e por micro-ondas.

<b>Aquecimento por micro-ondas</b>	<b>Aquecimento convencional</b>
Acoplamento energético	Condução/convecção
Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Rápido	Lento
Volumétrico	Superficial
Dependente das propriedades do material	Menos dependente
Seletivo	Não seletivo

Fonte: Adaptado de Hoz *et al.* (2012).

Uma particularidade do aquecimento por energia eletromagnética é a possibilidade de aquecer materiais com baixa condução de corrente elétrica, também chamados de materiais dielétricos. Isto ocorre devido à capacidade do campo elétrico de induzir uma polarização das cargas (dipolos) dentro do material irradiado. Esta polarização não consegue acompanhar as rápidas inversões do campo elétrico, liberando energia através de calor (STUERGA, 2012). As orientações dos dipolos em resposta a campos eletromagnéticos estão representadas na Figura 4.

Figura 4 – Efeitos do campo eletromagnético nos dipolos.



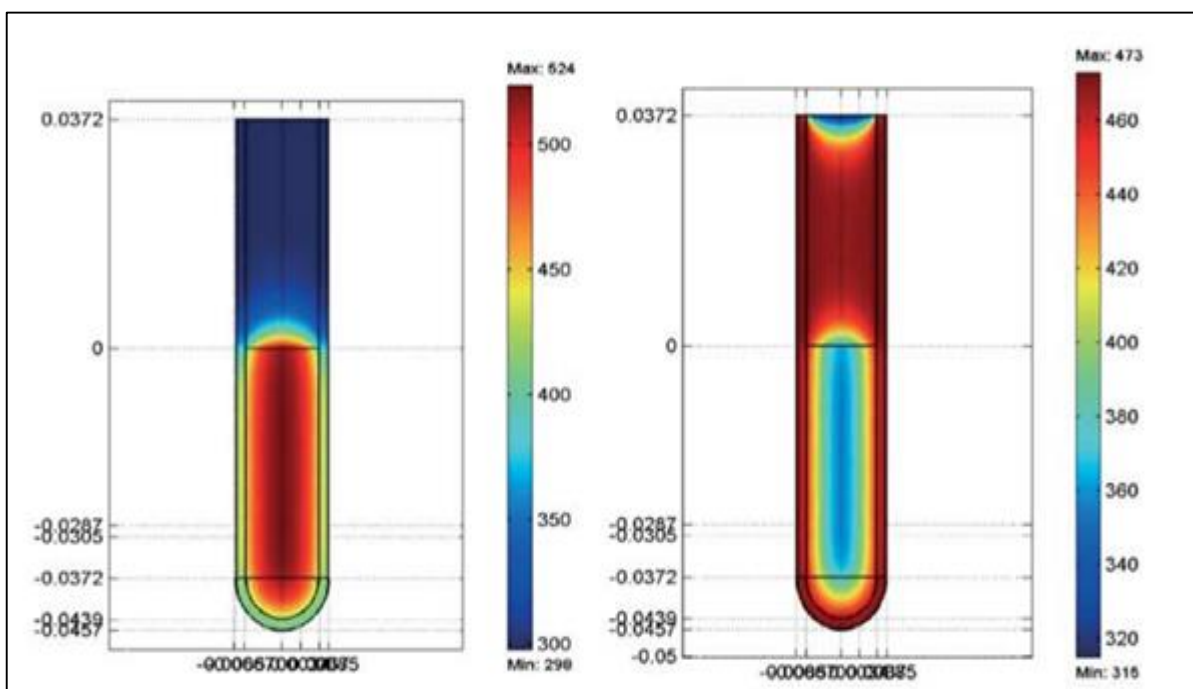
- a) Sem nenhum estímulo  
 b) Sob campo elétrico constante  
 c) Sob campo elétrico alternado de alta frequência

Fonte: Perreux, Loupy e Petit (2012)

A geração de aquecimento pela irradiação de micro-ondas é simultânea, com aumento de temperatura constante em todo o volume, em contraste ao aquecimento

convencional, onde o mesmo é iniciado superficialmente. Isto significa que a síntese ocorre de maneira uniforme, atingindo sua conclusão simultaneamente. Este efeito influencia também no escalonamento de reações, uma vez que o tamanho do recipiente não influencia no perfil térmico da reação (SCHANCHE, 2003). Um comparativo entre os perfis térmicos utilizando aquecimento convencional e irradiação de micro-ondas é representado na Figura 5.

Figura 5 – Perfis de temperatura na superfície após 60 segundos de exposição.



Fonte: Adaptado de Shanche (2003).

#### 2.4.1 Superaquecimento

Outra característica do aquecimento promovido por irradiação de micro-ondas é a capacidade de superaquecer líquidos, acarretando um ponto de ebulição acima do convencional à pressões constantes. Para solventes orgânicos, a faixa de superaquecimento pode ser entre 13 e 26 °C (Figura 7). Este fenômeno pode ser explicado pelo efeito denominado transferência de calor inversa, onde o calor é gerado do interior do meio para o exterior, gerando núcleos de ebulição apenas na superfície do líquido.

Este fenômeno apresenta diversas vantagens para a síntese de compostos, uma vez que é possível atingir maiores temperaturas sem a ebulição do solvente, e conseqüentemente dispensando complexos aparatos de controle de pressão.

#### **2.4.2 Reações de esterificação promovidas por irradiação de micro-ondas**

Por suas características únicas, a irradiação de micro-ondas é amplamente utilizada em diversas reações orgânicas. Entre elas, as reações de esterificação usufruem dos comprovados benefícios dessa forma de aquecimento.

O álcool em excesso utilizado como substrato também atua com considerável eficiência como solvente da reação. Suas características polares o tornam adequado para o aquecimento por micro-ondas.

Marvi, Fekri e Takhti (2014) utilizaram a irradiação de micro-ondas como fonte de energia para a obtenção de diversos ésteres aromáticos. As reações catalisadas por montmorilonitas K10 e KSF apresentaram extraordinários resultados, atingindo altas conversões em baixos tempos reacionais. O benzoato de fenila foi gerado em apenas 25 segundos, com conversão de 92% utilizando a montmorilonita KSF, sem a necessidade de excesso de fenol e sem a geração de coprodutos, provando a metodologia eficiente e altamente seletiva.

### **2.5 CATALISADORES**

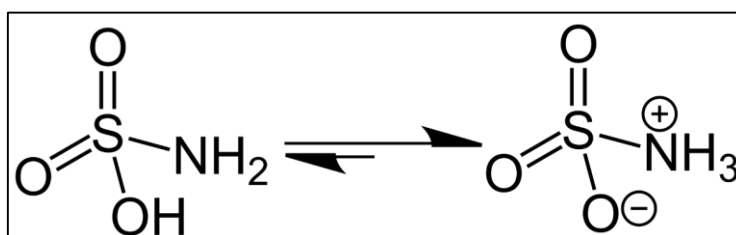
#### **2.5.1 Ácido sulfâmico**

A aplicação de ácido sulfúrico como catalisador de reações de esterificação tende a diminuir com a descoberta de novos compostos com similar atividade catalítica. Desvantagens como alta acidez, toxicidade, difícil manipulação, corrosão de equipamentos e impossibilidade de reutilização impulsionam a busca por catalisadores menos agressivos ao meio ambiente e de mais fácil acesso.

O uso de catalisadores heterogêneos sólidos é uma alternativa que apresenta diversas vantagens sobre catalisadores líquidos homogêneos. Entre elas, a possibilidade de recuperação e reutilização reativando-o ou não após o uso diminui a produção de resíduos e torna o processo mais viável economicamente (HERAVI; BAGHETNEJAD; OSKOOIE, 2009).

O ácido sulfâmico é um ácido inorgânico forte com valor de  $pK_a = 1$ . É encontrado como um sólido branco cristalino, não-higroscópico, não-volátil, inodoro, de baixo custo e disponível comercialmente. Além disso, o ácido é um composto zwitteriônico, possuindo cargas opostas em diferentes átomos, podendo agir tanto na catálise ácida quanto básica (JAISHREE; KANCHANA; KESAVASAMY, 2014). A estrutura zwitteriônica do ácido sulfâmico está representada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura molecular e propriedades zwitteriônicas do ácido sulfâmico.



Fonte: Heravi, Baghetnejad e Oskooie (2009).

Seus cristais podem ser mantidos em laboratório por anos sem mudanças em sua estrutura. É moderadamente solúvel em água e formamida, levemente solúvel em metanol, quase insolúvel em etanol, acetona e éter e insolúvel em hidrocarbonetos. Em soluções aquosas, é altamente ionizado, formando soluções ácidas fortes. Devido às suas propriedades zwitteriônicas, o ácido sulfâmico pode ser reciclado e reutilizado após filtração e lavagem (HERAVI; BAGHETNEJAD; OSKOOIE, 2009).

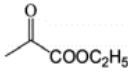
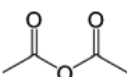
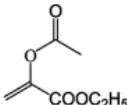
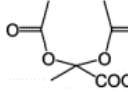
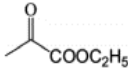
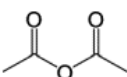
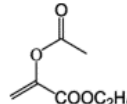
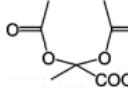
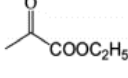
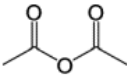
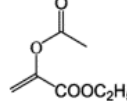
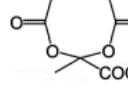
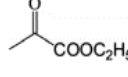
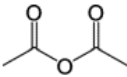
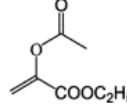
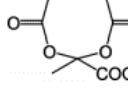
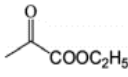
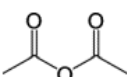
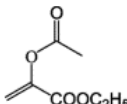
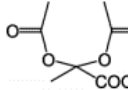
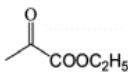
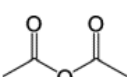
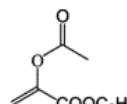
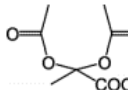
Conforme o *website* da marca Sigma-Aldrich, 1 kg de ácido sulfâmico com pureza de 98% é vendido por R\$ 259,00 (SIGMA-ALDRICH, 2019), um custo relativamente baixo em comparação aos demais catalisadores ácidos, como por exemplo o perclorato de zinco hexahidratado, cujo valor de venda é de R\$ 302,00 a cada 100 g.

Devido às suas características, o ácido sulfâmico tem sido bastante utilizado em reações de catálise ácida, sendo escolhido como catalisador heterogêneo para obtenção de diversas moléculas orgânicas, incluindo ésteres.

O ácido sulfâmico é um catalisador eficiente e verde para reações de acilação de ésteres de piruvato. Diversos ésteres de  $\alpha$ -acilooxicrilato, potenciais monômeros para obtenção de plásticos de base biológica, foram sintetizados com boas conversões. As reações foram conduzidas em meio líquido e apresentaram maior produtividade em relação a catalisadores ácidos líquidos. As conversões e

seletividade obtidas com a aplicação de diversos ácidos de Bronsted-Lowry estão representadas no Quadro 5. O ácido sulfâmico apresentou a maior eficiência para este tipo de reação. Ácido clorídrico não apresentou reatividade, enquanto o ácido fosfórico e o convencional ácido *p*-toluenossulfônico apresentaram baixo poder catalítico. Ainda que o ácido sulfúrico apresente reatividade similar ao ácido sulfâmico, as complicações da sua utilização o tornam uma opção menos viável, tornando assim o ácido sulfâmico o melhor catalisador para a síntese destes compostos (ZHANG *et al.*, 2012).

Quadro 5 – Acilação de ésteres de piruvato por diferentes catalisadores.

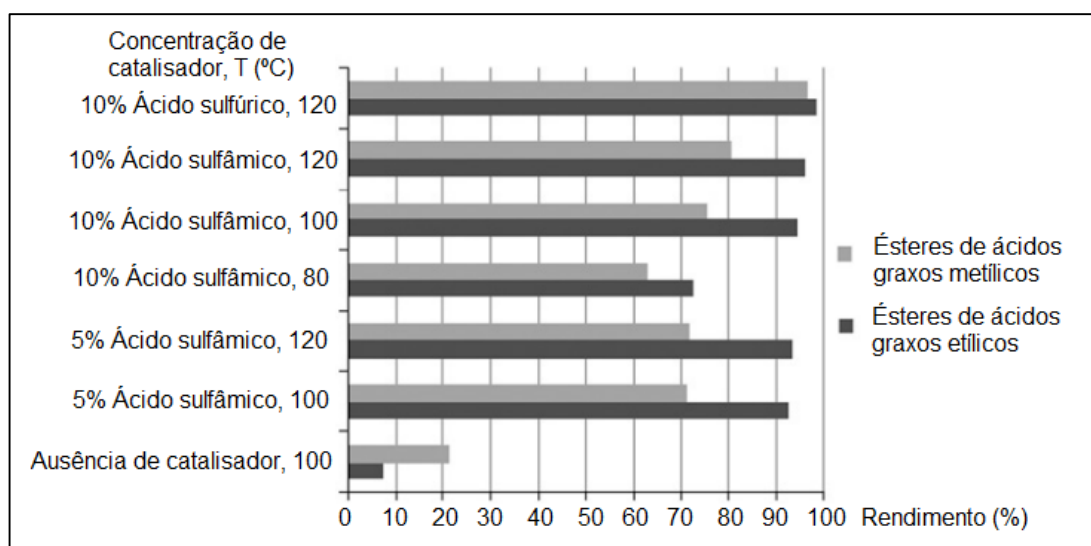
Catalisador	Substratos		Conversão (%)	Rendimentos (%)			
H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H			77		71		4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			75		65		7
HCl			0		0		0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			25		14		9
<i>p</i> -TsOH			38		27		10
-			0		0		0

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

D'Oca *et al.* (2012) provaram a eficiência do ácido sulfâmico como catalisador em reações de esterificação para obtenção de ácidos graxos alquílicos. A mistura contendo álcool e ácido graxo em razões molares de 6:1 e 9:1 foram aquecidas à temperaturas de 80 °C, 100 °C e 120 °C por 3 horas, com concentrações de catalisador de 5 % e 10 %. Os rendimentos obtidos utilizando diferentes

concentrações de ácido sulfâmico em distintas temperaturas, tão como um comparativo com ácido sulfúrico podem ser observados na Figura 7. Além dos consideráveis rendimentos obtidos, o ácido sulfâmico pôde ser recuperado facilmente através de uma filtração com hexano, podendo ser novamente utilizado.

Figura 7 – Desempenho do ácido sulfâmico na esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Adaptado de D'Oca *et al.* (2012).

### 2.5.2 Ácido *p*-toluenossulfônico

O ácido *p*-toluenossulfônico é um catalisador altamente utilizado para reações de esterificação. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (1979), o mesmo se apresenta como um sólido branco. É estável a temperatura ambiente, higroscópico, altamente solúvel em água e possui um  $pK_a = -1,34$ .

Segundo o *website* da marca Sigma-Aldrich, 500g do catalisador em pureza maior que 98% são vendidos por R\$ 380,00, um valor bastante elevado em comparação ao ácido sulfâmico.

Ren *et al.* (2013) obtiveram sucesso na síntese de diversos ésteres alifáticos e aromáticos utilizando o ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador em concentrações de 5%. Alguns rendimentos obtidos na esterificação utilizando distintos álcoois, em refluxo, podem ser observados no Quadro 6.

Quadro 6 – Exemplos de ésteres carboxílicos e os respectivos rendimentos obtidos utilizando o ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.

Ácido carboxílico	Álcool	Rendimento (%)
Ácido etanoico	Álcool benzílico	82
Ácido etanoico	n-butanol	90
Ácido etanoico	Ciclohexanol	87
Ácido etanoico	Metanol	90

Fonte: Adaptado de Ren et al. (2013)

## 2.6 AGENTES DESSECANTES

Com o objetivo de deslocar o equilíbrio das reações de esterificação na direção dos produtos, a remoção da água gerada como subproduto é essencial para o alcance de altos rendimentos.

Os agentes dessecantes são moléculas ou materiais com a capacidade de reter água de um meio, tornando-o anidro. Laboratórios envolvidos com síntese orgânica requerem métodos confiáveis para a remoção de água. Estes métodos frequentemente requerem o uso de metais ou hidretos metálicos, aumentando os riscos de explosão principalmente quando utilizados com solventes quentes (WILLIAMS; LAWTON, 2010).

Williams e Lawton (2010) avaliaram a capacidade de remoção de água de agentes secantes em diversos solventes orgânicos comuns. Entre eles, etanol e metanol são de maior interesse, uma vez que as reações de esterificação utilizam o próprio álcool reagente como solvente.

Outro agente bastante utilizado para a secagem de solventes orgânicos é o sulfato de magnésio. O composto é encontrado na sua forma heptahidratada e é convertido a anidro através de secagem a cerca de 300 °C. Quando anidro, uma molécula de sulfato de magnésio é capaz de remover até sete moléculas de água do meio. O agente é mais rápido e eficiente que o sulfato de sódio, porém, apresenta leve acidez. É recomendado para a secagem preliminar de diversos compostos orgânicos (ARMAREGO; CHAI, 2009).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos referentes ao Trabalho de Conclusão de Curso foram realizados no Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP), da Universidade de Caxias do Sul.

#### 3.1 MATERIAIS

Para a síntese dos ésteres foram utilizados os seguintes reagentes: fenol (>99% de pureza, Sigma-Aldrich), ácido benzoico (>99% de pureza, Neon), ácido sulfâmico (99,3 – 100% de pureza, Cinética), sulfato de magnésio (98 – 102% de pureza, Dinâmica) e ácido *p*-toluenossulfônico monohidratado (>98,5% de pureza, Sigma-Aldrich).

As reações foram realizadas em equipamento de micro-ondas Anton-Paar Monowave 300. O equipamento de micro-ondas específico para síntese orgânica pode ser observado na Figura 8. Após a realização das reações, os produtos passaram por filtração em filtro Chromafil Xtra PA-45/25 para a remoção do catalisador e do agente secante presentes no estado sólido.

Figura 8 – Equipamento de micro-ondas Anton-Paar Monowave 300.

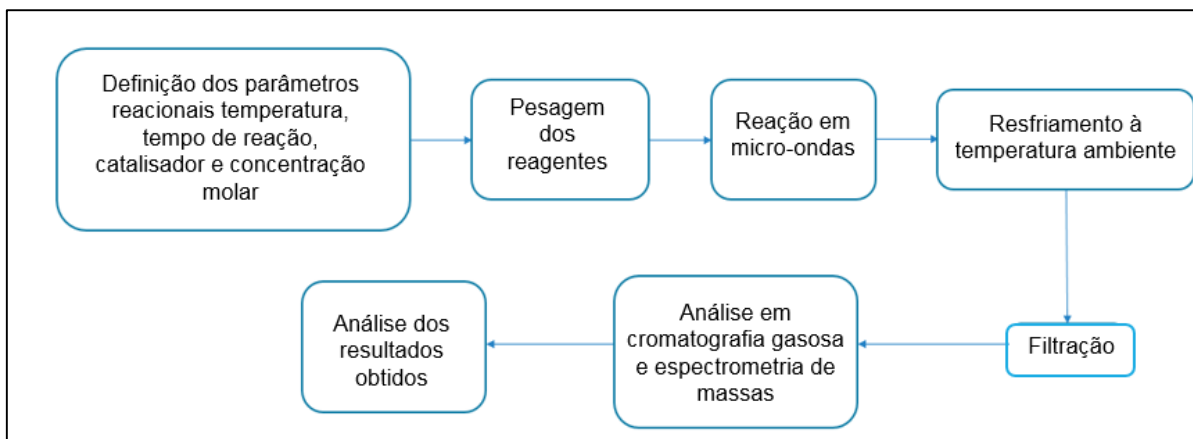


Fonte: ANTON PAAR (2019).

#### 3.2 MÉTODOS

O processo utilizado para síntese do benzoato de fenila está representado em fluxograma na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma de blocos do processo de reação de esterificação.



Fonte: O autor (2019).

A definição dos parâmetros reacionais foi dada através da avaliação dos trabalhos que utilizam a irradiação de micro-ondas para síntese de compostos similares ao benzoato de fenila.

Em todos os experimentos, as proporções entre os reagentes fenol e ácido benzoico foram mantidas, utilizando 4 mmol de ácido benzoico e 5 mmol de fenol. A concentração de 0,3 equivalentes do agente dessecante também foi mantida constante. Foram alterados catalisador e sua quantidade, temperatura e tempo reacional. Os dados dos experimentos estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições reacionais dos experimentos.

Experimento	Ácido sulfâmico (mol%)	TsOH (mol%)	T (°C)	Tempo (min)
RM-01	10	-	250	15
RM-02	5	-	190	10
RM-03	5	-	190	15
RM-04	10	-	190	10
RM-05	-	20	170	20
RM-06	-	10	220	10

Fonte: O autor (2019).

### 3.2.2 Caracterização do benzoato de fenila

#### 3.2.2.1 Análise da conversão e seletividade por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM)

As amostras obtidas nos experimentos foram submetidas à análise de CG-EM para a quantificação de ácido benzoico e benzoato de fenila e, também, para a identificação de formação dos coprodutos da reação.

As amostras foram preparadas da seguinte forma:

- a) Solubilização dos produtos da reação utilizando 5 mL de acetato de etila;
- b) Filtração de 0,5 mL da reação solubilizada;
- c) Separação de 0,1 mL do filtrado;
- d) Solubilização em 1 mL de acetato de etila.

O ensaio analítico utilizando a técnica de CG-EM foi realizado em um cromatógrafo a gás da marca Hewlett Packard (HP 6890 Series) acoplado ao espectrômetro de massas também da marca Hewlett Packard (HP 5973), utilizando uma coluna capilar HP-5MS, com dimensões 30,0 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ , com fase estacionária de (5%-fenil)-metilpolisiloxano e hélio como gás de arraste com fluxo constante de 1,2 mL  $\text{min}^{-1}$  gerando uma pressão de 71,8 kPa. Foram realizadas injeções de 1  $\mu\text{L}$  de amostra, com temperatura do injetor de 230  $^{\circ}\text{C}$  e razão do *Split* de 20:1. O ensaio seguiu as seguintes condições: temperatura inicial de 60  $^{\circ}\text{C}$  por 2 min, em seguida uma rampa de 10  $^{\circ}\text{C}$   $\text{min}^{-1}$  até 280  $^{\circ}\text{C}$  e isoterma de 5 min nessa temperatura, totalizando 29 minutos de análise.

A identificação dos compostos foi realizada pela comparação do padrão de fragmentação dos espectros de massas com a base de dados presente na biblioteca NIST MS Search 2.0. A conversão relativa do ácido benzoico ao benzoato de fenila foi determinada a partir da integração das áreas dos picos obtidos nos cromatogramas. A seletividade ao benzoato de fenila foi calculada através do percentual relativo entre o pico referente ao benzoato de fenila e os demais coprodutos da reação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para os cálculos de conversão e seletividade, o *software* calcula a área total dos picos (integral), sendo assim possível a quantificação dos compostos.

Desconta-se o percentual da área de possíveis contaminantes e reagente limitante, neste caso, ácido benzoico, e considera-se como conversão a soma das áreas correspondentes dos picos de benzoato de fenila, subprodutos. Para a seletividade, calcula-se o percentual de benzoato de fenila na soma das áreas dos produtos.

### 4.1 REAÇÕES CATALISADAS POR ÁCIDO SULFÂMICO

Devido às suas propriedades, baixo custo, e por ser um ácido já utilizado em reações de esterificação, o ácido sulfâmico foi a escolha primária para catalisar os experimentos estudados.

Já nas reações iniciais (RM-01 a RM-04), a eficiência e capacidade catalítica do ácido sulfâmico puderam ser avaliadas. Os resultados para conversão e seletividade obtidas com tal catalisador podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos utilizando ácido sulfâmico.

Experimento	Ácido sulfâmico (mol%)	T (°C)	Tempo (min)	Conversão (%)	Conversão em benzoato de fenila (%)	Seletividade (%)
RM-01	10	250	15	49,73	43,52	87,51
RM-02	5	190	10	4,27	4,27	100
RM-03	5	190	15	31,39	4,45	14,18
RM-04	10	190	10	9,94	9,94	100

Fonte: O autor (2019).

Nestes experimentos, foi possível observar baixos valores de conversão, sendo o melhor resultado obtido na reação RM-01. No tempo reacional de 10 minutos, a seletividade para o produto de interesse foi de 100% em ambos experimentos, enquanto no tempo reacional de 15 minutos, observou-se a formação de subprodutos.

A concentração de ácido sulfâmico afetou positivamente as conversões, confirmando sua capacidade catalítica para reações de esterificação. Entretanto, tal influência não foi elevada. Por outro lado, a temperatura apresentou alta influência na

síntese do composto. Nos experimentos RM-02 a RM-04, realizados a uma temperatura de 190 °C, a maior conversão obtida foi de apenas 9,94%. Ao utilizar uma temperatura de 250 °C (RM-01), a conversão teve um aumento considerável, chegando a 49,73%, porém ainda baixa em relação às outras metodologias encontradas na literatura.

#### 4.2 REAÇÕES CATALISADAS PELO ÁCIDO *P*-TOLUENOSSULFÔNICO

Tendo em vista a baixa conversão ao produto de interesse ao empregar o ácido sulfâmico, avaliou-se também o uso do ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador, buscando atingir conversões maiores.

O ácido *p*-toluenossulfônico foi escolhido por ser um catalisador mais forte e possuir características de um catalisador heterogêneo, bem como estabilidade em altas temperaturas. Os experimentos realizados utilizando o novo catalisador estão apresentados na Tabela 3.

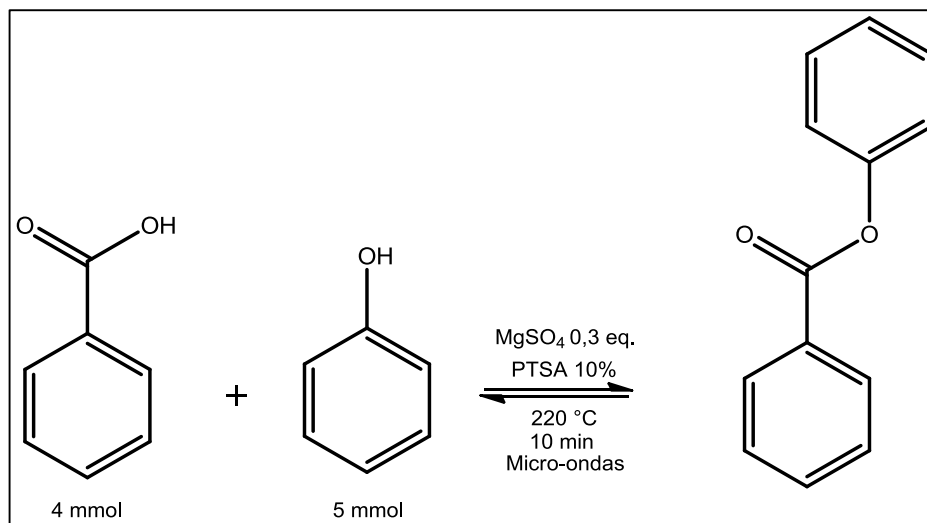
Tabela 3 – Resultados obtidos utilizando ácido *p*-toluenossulfônico.

Experimento	TsOH (mol%)	T (°C)	Tempo (min)	Conversão (%)	Conversão em benzoato de fenila (%)	Seletividade (%)
RM-05	20	170	20	40,62	26,71	65,75
RM-06	10	220	10	100	85,95	85,95

Fonte: O autor (2019)

Utilizando as condições reacionais do experimento RM-06, a metodologia é comprovada como eficaz para a obtenção de benzoato de fenila e possivelmente de compostos similares, sendo competitiva com outros métodos encontrados na literatura. O esquema da reação RM-06 pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema da reação RM-06.

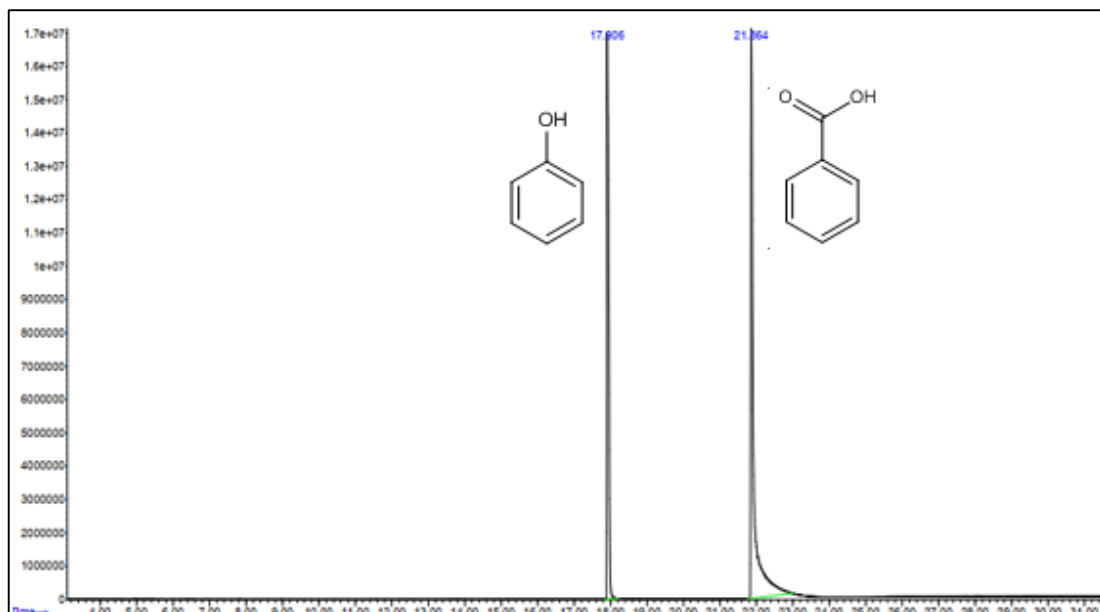


Fonte: O autor (2019).

#### 4.3 AVALIAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DAS REAÇÕES

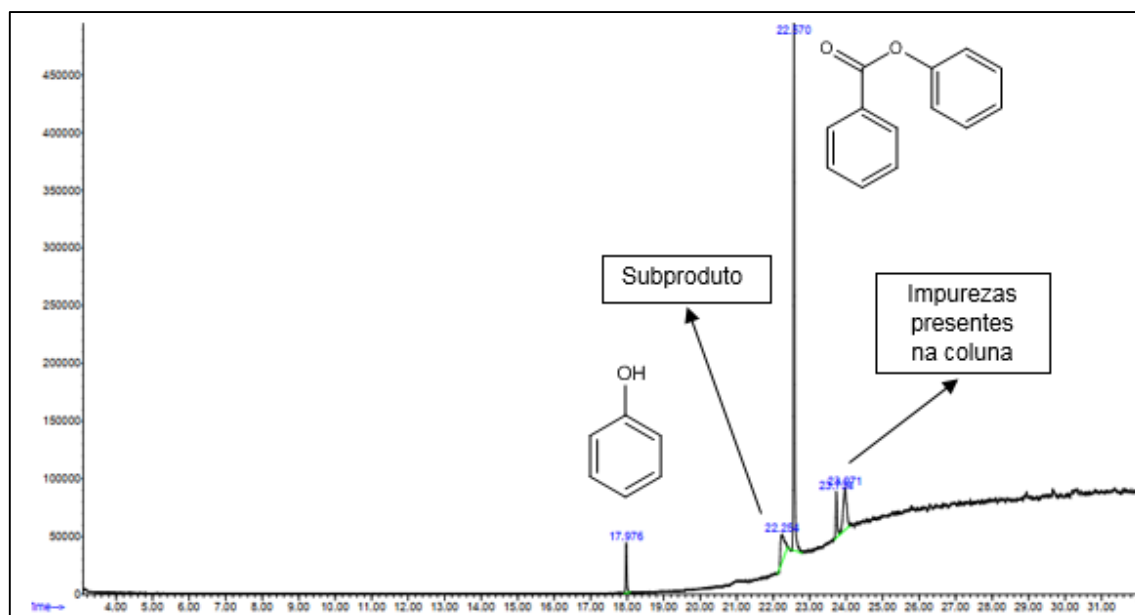
Todas as frações coletadas e valores de conversão e seletividade foram obtidos através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Através da biblioteca NIST MS Search 2.0, que compara espectros de clivagem das moléculas nela presentes com os obtidos na detecção dos compostos, pode-se determinar o tempo de retenção do benzoato de fenila, do ácido benzoico, do fenol e dos coprodutos da reação. Assim, é possível atribuir os picos obtidos nos cromatogramas à cada um destes compostos. Na Figura 11 é apresentado o cromatograma referente aos reagentes fenol e ácido benzóico, com especificações de qual pico pertence à cada substância e seus tempos de retenção 17,9 e 21,8 minutos, respectivamente. Já na Figura 12 é apresentado o cromatograma do experimento RM-06.

Figura 11 – Cromatograma dos materiais de partida.



Fonte: O autor (2019).

Figura 12 – Cromatograma do experimento RM-06.



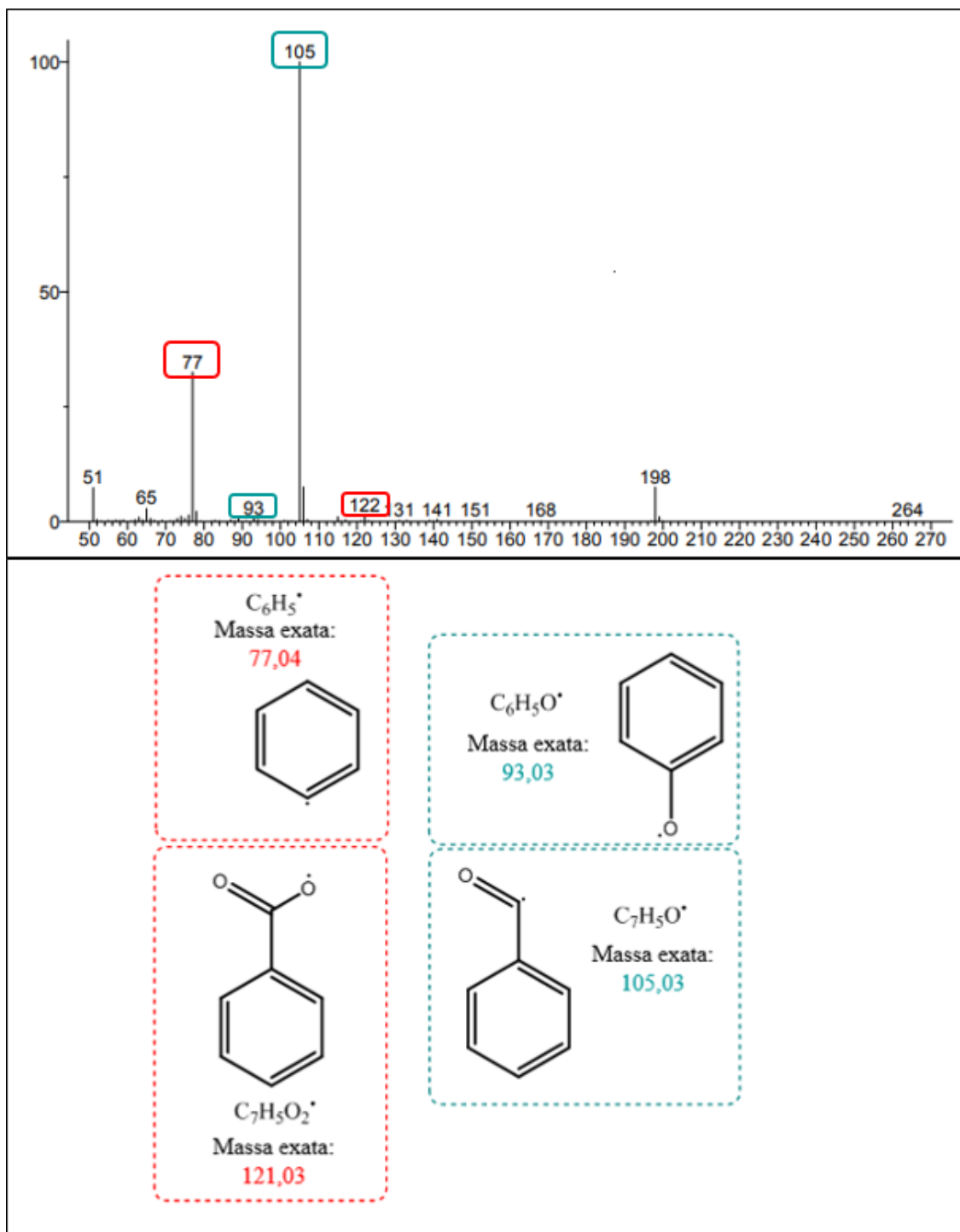
Fonte: O autor (2019).

É válido constatar que as impurezas presentes na coluna cromatográfica não aparecem no cromatograma dos reagentes devido à alta concentração (abundância) dos mesmos, mascarando tais impurezas no ruído do cromatograma.

Através do *software*, as massas referentes às clivagens das moléculas podem ser visualizadas, sendo assim possível a análise qualitativa do composto em questão.

A Figura 13 mostra os picos de massa referentes à clivagem do benzoato de fenila, e as seções da molécula referentes a cada pico de massa.

Figura 13 – Espectro de massas para o benzoato de fenila.



Fonte: O autor (2019)



## 4.4 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO MÉTODO

Tendo em vista todas as características do método, como facilidade de obtenção dos reagentes, custo de obtenção, eficiência energética e conversão, é possível avaliar a viabilidade da utilização da metodologia proposta para obtenção de ésteres aromáticos.

### 4.4.1 Avaliação da ausência de solventes

O primeiro fator a ser considerado é a não utilização de solventes. Não apenas é reduzido o custo de obtenção do produto químico, mas também o de descarte, uma vez que em sua maioria, solventes são tóxicos e requerem um descarte adequado. Além disso, a diminuição dos impactos ambientais e de saúde ocupacional proporcionados pela dispensabilidade do uso de solventes é de alta valia, principalmente se tratando de processos industriais.

Em pesquisa realizada no *website* Reaxys, em 07 de dezembro de 2019, das 445 reações de obtenção do benzoato de fenila encontradas, apenas 10 ocorreram sem o emprego de solventes. Dentre estas, os mais utilizados são dimetilformamida (56), benzeno (50), tetrahidrofurano (47), diclorometano (42), tolueno (39) e acetonitrila (37).

De acordo com os Limites de Exposição Ocupacional (TLVs®) para Substâncias Químicas e Agentes Químicos e Índices Biológicos de Exposição (BEIs®) (2019), da Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais, todos os solventes acima citados são nocivos à saúde e possuem limites de exposição ocupacional. Os limites de exposição para jornadas de 8 horas de trabalho podem ser observados no Quadro 7.

Quadro 7 – Limites de exposição para os solventes mais utilizados.

Agente Químico	Limite de exposição (ppm)	Efeitos nocivos
Acetonitrila	40	Suspeito carcinogênico e irritação no trato respiratório.
Benzeno	0,5	Câncer de bexiga.
Diclorometano	50	Compromete o sistema nervoso central e a carboxihemoglobina.
Dimetilformamida	10	Dano no fígado, irritação dos olhos e trato respiratório.
Tetrahidrofurano	50	Irritação do trato respiratório, compromete o sistema nervoso central e danos nos rins.
Tolueno	20	Compromete visão, dano reprodutivo feminino e aborto.

Fonte: Adaptado de Limites de Exposição Ocupacional (TLVs®) para Substâncias Químicas e Agentes Químicos e Índices Biológicos de Exposição (BEIs®) (2019).

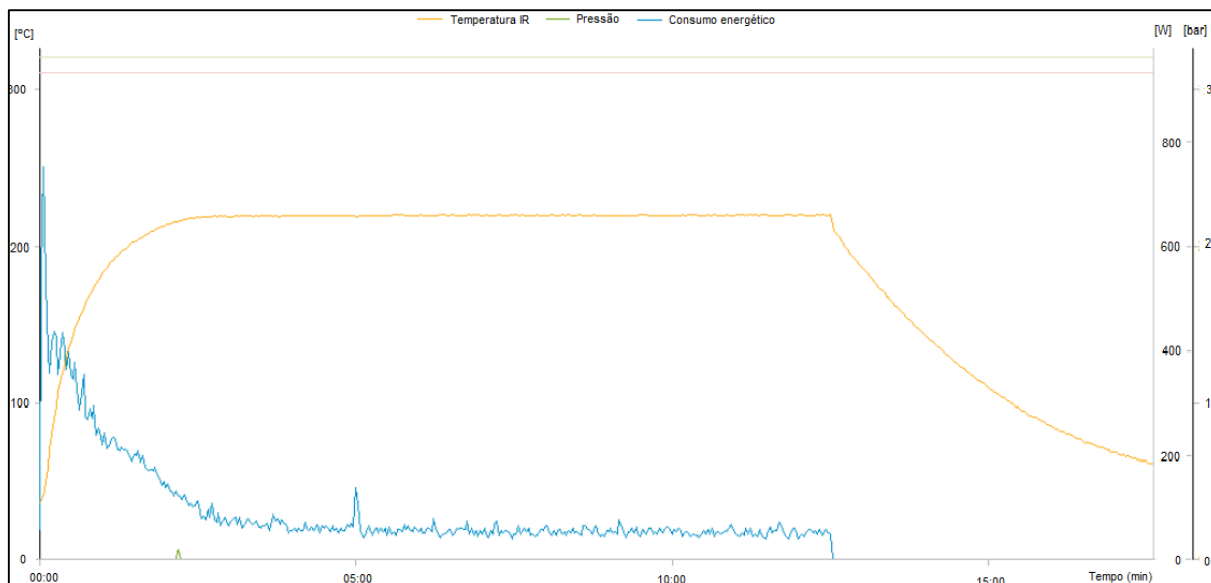
#### 4.4.2 Avaliação das condições reacionais e eficiência energética

Ao avaliar as metodologias com conversão acima de 70% no *website* Reaxys, é possível observar que os métodos descritos utilizam de conceitos abordados no presente trabalho. É possível encontrar reações sob irradiação de micro-ondas, em baixos tempos reacionais, temperaturas brandas, catalisadores acessíveis e sem o uso de solventes. Entretanto, não foi observada nenhuma metodologia que utilize todos parâmetros citados simultaneamente.

Tran et al. (2015) sintetizaram o benzoato de fenila com rendimento de 72% utilizando irradiação de micro-ondas e sem o emprego de solvente. A reação ocorreu em temperatura de 220 °C durante 30 minutos, com o catalisador triflato de érbio em concentração 10%.

Outro fator a ser considerado é a eficiência energética da reação estudada. Sabe-se que a eficiência da radiação de micro-ondas é superior ao aquecimento convencional, uma vez que a perda de calor para o ambiente é reduzida e o aquecimento é uniforme. A Figura 14 mostra o gráfico fornecido pelo *software* do equipamento de micro-ondas, apresentando temperatura, consumo energético e pressão no decorrer do experimento RM-06.

Figura 14 – Gráfico de temperatura, pressão e consumo energético.



Fonte: O autor (2019)

O equipamento fornece potência para o aumento da temperatura, e uma vez que a mesma é atingida, a potência fornecida diminui, sendo apenas o suficiente para a manutenção da temperatura constante.

Realizando a integral da curva de potência x tempo, é possível calcular o consumo energético total da reação. Para isso, foi utilizado o *software* OrigenPro 8.1, e resultou em 72.257,80 J, ou 0,02 kWh.

#### 4.4.3 Avaliação do custo de produção

Para a avaliação dos custos e da rentabilidade da metodologia, os valores dos reagentes e produtos foram obtidos do *website* da marca Sigma-Aldrich, e foram considerados os valores das maiores embalagens disponíveis, os quais são menores. Para fins de cálculo, a quantidade de reagente limitante utilizada foi de 1 mol. Os custos de aquisição dos substratos e do produto estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Custo de aquisição dos reagentes e produto.

Reagente	Custo de aquisição da maior embalagem (R\$)	Quantidade (g)	Custo de aquisição para 1 g (R\$)	Custo de aquisição para 1 mol (R\$)
Ácido benzóico	1694,00	3000	0,56	68,96
Fenol	481,00	500	0,96	90,53
Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico	380,00	500	0,76	130,87
Sulfato de magnésio heptahidratado	2514,00	5000	0,50	123,93
Benzoato de fenila	394,00	100	3,94	780,99

Fonte: Sigma-Aldrich (2019).

Seguindo os parâmetros propostos neste trabalho, as quantidades molares de cada reagente e seus respectivos custos estão dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 – Custos relativos aplicando o método proposto.

Reagente	Quantidade utilizada (mol)	Custo relativo (R\$)
Ácido benzóico	1	68,96
Fenol	1,25	113,17
Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico	0,1	13,09
Sulfato de magnésio heptahidratado	0,3	37,18
<b>Custo total (R\$)</b>		<b>232,39</b>

Fonte: O autor (2019).

Considerando a conversão de 85,95 % e uma recuperação total na purificação do produto, são gerados 0,8595 mol de benzoato de fenila, sendo possível sua venda em torno de R\$ 671,26, um acréscimo de 188,9% no valor agregado dos compostos, a nível de bancada e sem considerar os gastos de purificação do produto.

O valor do kWh em novembro de 2019, na cidade de Caxias do Sul, foi de R\$ 0,4594, tornando o consumo energético da reação desprezível.

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos podemos afirmar que o objetivo geral do trabalho foi atingido, uma vez que a metodologia proposta para a síntese do benzoato de fenila foi otimizada pelo emprego da irradiação de micro-ondas. Na melhor condições reacional encontrada o benzoato de fenila foi obtido com uma conversão de 85,95%, com uma seletividade de também 85,95%, empregando o ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador em uma reação sem solvente e tempo reacional de apenas 10 minutos.

O trabalho atinge os princípios da química e engenharia verde pelos seguintes aspectos: o não emprego de solventes diminui drasticamente a geração de resíduos, e conseqüentemente os impactos ambientais e ocupacionais gerados por essa classe de compostos, o emprego da irradiação de micro-ondas como fonte de energia para a reação proporciona uma elevada eficiência energética devido às suas características, também se enquadrando no conceito de química sustentável.

O método também provou-se economicamente viável, utilizando reagentes com custo relativamente baixo, alta eficiência energética, sendo possível desprezar o custo da fonte de energia, um tempo reacional de apenas dez minutos, sendo possível a geração de um produto com alto valor agregado em grandes quantidades.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora o método testado tenha se provado satisfatório, diversos aspectos abordados no presente trabalho possam ser abordados de forma mais ampla. Dessa forma, são expostas as sugestões para realização de trabalhos relacionados a este no futuro:

- a) Aplicação do planejamento fatorial para o estudo do ponto de maior rendimento da reação, a fim de otimizar e tornar o processo ainda mais viável.
- b) Aplicação da metodologia para obtenção de outros ésteres fenólicos com aplicações industriais.
- c) Teste da viabilidade da aplicação de diferentes catalisadores.
- d) Recuperação e avaliação da estabilidade do catalisador, utilizando-o em reações sequenciais.
- e) Realização da reação em maiores quantidades, avaliando a possibilidade da produção em escala industrial do produto.

## REFERÊNCIAS

ARMAREGO, Wilfred L. F.; CHAI, Christina Li Lin. **Purification of laboratory chemicals**. 6ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2009. 760p.

D'OCA, Marcelo G. Montes; SOARES, Rafael Marinho; MOURA, Renata Rodrigues de; GRANJÃO, Vinícius de Freitas. Sulfamic acid: An efficient acid catalyst for esterification of FFA. **Fuel**, [s.l.], v. 97, p.884-886, jul. 2012.

FATTAHI, Nadia; AYUBI, Morteza; RAMAZANI, Ali. Amidation and esterification of carboxylic acids with amines and phenols by N,N'-diisopropylcarbodiimide: A new approach for amide and ester bond formation in water. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 74, n. 32, p.4351-4356, ago. 2018.

FITZJARRALD, Victor P.; PONGDEE, Rongson. A convenient procedure for the esterification of benzoic acids with phenols: a new application for the Mitsunobu reaction. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 48, n. 20, p.3553-3557, maio 2007.

HERAVI, M.M., BAGHETNEJAD, B., OSKOOIE, H. A. Application of sulfamic acid in organic synthesis-a short review. **Current Organic Chemistry**, v. 13, p. 1002-1014, 2009.

HOZ, Antonio de la; DÍAZ-ORTIZ, Ángel; GÓMEZ, María Victoria; PRIETO, Pilar; MIGALLÓN, Ana Sánchez. Elucidation of microwave effects: methods, theories, and predictive models. *In*: HOZ, Antonio de la; LOUPY, André. **Microwaves in Organic Synthesis**. Weinheim: Wiley-vch, 2012. Cap. 4. p. 127-200.

IBRAHIM, Mansur B; SULEIMAN, Rami; FETTOUHI, Mohammed; ALI, Bassam El. A palladium–bisoxazoline supported catalyst for selective synthesis of aryl esters and aryl amides via carbonylative coupling reactions. **RSC Advances**, [s.l.], v. 6, n. 82, p.78826-78837, 2016.

JAISHREE, D., KANCHANA, G., KESAVASAMY, R. Investigations on growth, optical and thermal properties of sulphamic acid single crystals. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2014, 950467, nov. 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1155/2014/950467>. Acesso em: 01 de julho de 2019.

KANKANALA, Kavitha. A TFAA–H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-mediated direct, metal-free and high-speed synthesis of aryl carboxylate esters from phenols. **Journal of Fluorine Chemistry**, [s.l.], v. 130, n. 5, p.505-508, maio 2009.

LAHOZ, Antonio de; DÍAZ-ORTIZ, Ángel; MORENO, Andrés. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.164-178, 2005.

LE, Son Dinh; NISHIMURA, Shun; EBITANI, Kohki. Direct esterification of succinic acid with phenol using zeolite beta catalyst. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 122, p.20-23, mar. 2019.

LOUDON, Marc; PARIS, Jim. **Organic chemistry**. 6<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: W. H. Freeman, 2015. 1485 p.

MARVI, O.; FEKRI, L. Z.; TAKHTI, M.. Montmorillonite K10 and KSF clays as acidic and green catalysts for effective esterification of phenols and alcohols under MWI. **Russian Journal of General Chemistry**, [s.l.], v. 84, n. 9, p.1837-1840, set. 2014.

MATSUMOTO, Kouichi; YANAGI, Rina; OE, Yohei. Recent advances in the synthesis of carboxylic acid esters. *In*: BADEA, Georgiana Ileana; RADU, Gabriel Lucian. **Carboxylic Acids: Key Role in Life Sciences**. [s.l.]: Georgiana-ileana Badea, 2018. Cap. 2. p. 9-34.

OTERA, Junzo; NISHIKIDO, Joji. **Esterification: methods, reactions, and applications**. 2<sup>a</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 386 p.



PERREUX, Laurence; LOUPY, André; PETIT, Alain. Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. *In*: HOZ, Antonio de la; LOUPY, André. **Microwaves in organic synthesis**. Weinheim: Wiley-vch, 2012. Cap. 4. p. 127-200.

RAJESH, N. Perumal; ANANTHI, V. Jabha; VINITHA, G; JAYASANKAR, C. K. Investigations on structural, optical and electrical properties of phenyl benzoate single crystal. **Optics & Laser Technology**, [s.l.], v. 104, p.43-48, ago. 2018.

ROSENFELD; JEROLD, C. **In-situ end-capping melt prepared aromatic polyester with phenyl benzoate**. US4680372A, 25 fev. 1986.

SÁ, Amanda Gomes Almeida et al. **A review on enzymatic synthesis of aromatic esters used as flavor ingredients for food, cosmetics and pharmaceuticals industries**. *Trends In Food Science & Technology*, [s.l.], v. 69, p.95-105, nov. 2017.

SCHANKE, Jon-sverre. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Molecular Diversity**, [s.l.], v. 7, n. 2-4, p.291-298, 2003.

SIGMA-ALDRICH. **Aldrich® Dean-Stark trap**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/aldrichdeanstartrap1234598765?lang=pt&region=BR>> Acesso em 29 mai. 2019.

SIGMA-ALDRICH. **Phenyl Benzoate**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/142719?lang=pt&region=BR>> Acesso em 01 mai. 2019.

SIGMA-ALDRICH. **Sulfamic Acid**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/242780?lang=pt&region=BR>> Acesso em 26 mai. 2019.

SIMION, Alina Marieta et al. O-acylation of substituted phenols with various alkanoyl chlorides under phase-transfer catalyst conditions. **Synthetic Communications**, [s.l.], v. 42, n. 6, p.921-931, 15 mar. 2012.

STUERGA, Didier. Microwave–materials interactions and dielectric properties: from molecules and macromolecules to solids and colloidal suspensions. *In*: LAHOZ, Antonio de; LOUPY, André. **Microwaves in Organic Synthesis**. Weinheim: Wiley-vch, 2012. Cap. 1. p. 3-51.

TRAN, Phuong Hoang et al. Erbium trifluoromethanesulfonate catalyzed Friedel–Crafts acylation using aromatic carboxylic acids as acylating agents under monomode-microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, [s.l.], v. 56, n. 4, p.612-618, jan. 2015.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neil E. **Química orgânica: estrutura e função**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 1414 p.

WILLIAMS, D. Bradley G.; LAWTON, Michelle. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **The Journal of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 75, n. 24, p.8351-8354, 17 dez. 2010.

ZHANG, Zhenxin; MA, Baochun; ZHU, Qianqian; DING, Yong; WANG, Changming; SONG, Wenfeng. Sulfamic acid as a cost-effective catalyst for synthesis of  $\alpha$ -acyloxyacrylate esters as candidate monomers for biobased polymers by acylation of pyruvate esters. **Synthetic Communications**, [s.l.], v. 42, n. 20, p.3053-3060, 15 out. 2012.