

EXPERIMENTO 2

Preparação do Salicilato de Metila

1. Ésteres: Sabores e Fragrâncias

Ésteres são uma classe de substâncias químicas largamente encontrada na natureza. Os ésteres mais simples tendem a apresentar odores agradáveis. Em muitos casos, os sabores e fragrâncias característicos de flores e frutas devem-se que apresentam a função éster em sua estrutura. Uma exceção importante são os óleos essenciais. As qualidades organolépticas (sabores e odores) de frutas e flores devem-se, freqüentemente, a misturas complexas nas quais predomina um éster. Alguns flavorizantes mais comuns estão apresentados na figura abaixo.

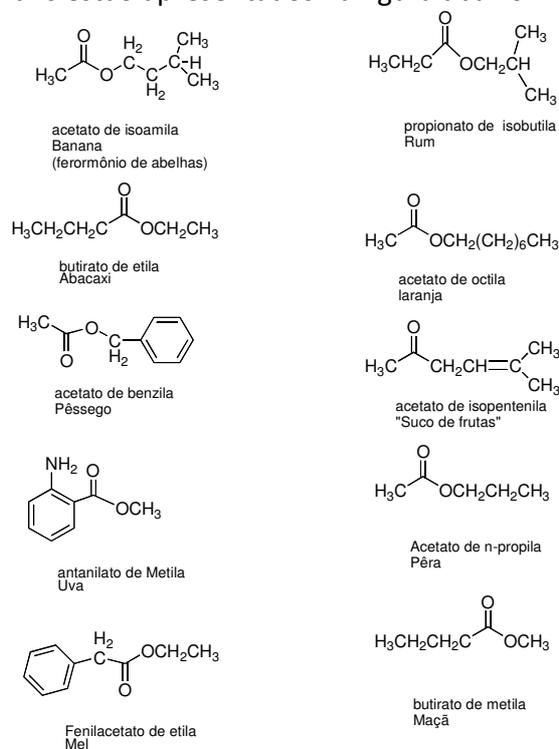


Figura 1. Sabores e Fragrâncias de Ésteres

Fabricantes de alimentos e de bebidas utilizam estes ésteres como aditivos para intensificar o sabor ou o odor de sobremesas e bebidas. Muitas vezes, tais odores ou sabores não tem uma base natural como é o princípio do "suco de frutas", o acetato de isopentenila. Um pudim instantâneo que tenha o sabor de Rum pode jamais ter chegado perto da bebida alcoólica. Seu sabor pode ser mimetizado pelo acréscimo de formiato de etila e propionato de isobutila, juntamente com alguns outros componentes minoritários. O sabor e o odor naturais não são exatamente reproduzidos, mas podem convencer muitas pessoas. Freqüentemente, somente uma pessoa treinada, com um

alto grau de percepção gustativa, um provador profissional, pode diferenciar um sabor natural e a formulação do flavorizante.

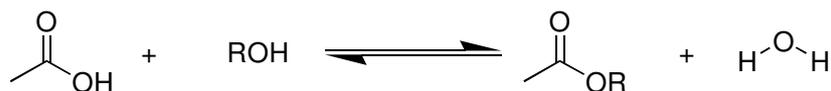
Tabela 1: Composição do Sabor Artificial de Melancia.

Compostos Puros	%	Óleos Essenciais	%
Caproato de alila	5	Óleo de bétula doce	1
Acetato de iso-amila	3	Óleo de abeto	2
Iso-valerato de iso-amila	3	Bálsamo do Peru	4
Acetato de etila	15	Óleo volátil de mostarda	1
Butirato de etila	22	Óleo de conhaque	5
Propionato de terpinila	3	Óleo concentrado de laranja	4
Crotonato de etila	5	Óleo destilado de lima	2
Ácido capróico	8		19
Ácido butírico	12		
Ácido acético	5		
	81		

Raramente se utiliza um único composto em formulações de agentes flavorizantes de boa qualidade. Uma fórmula para a reprodução do odor de melancia, que poderia enganar até um especialista, encontra-se listada na Tabela 1. A fórmula inclui 10 ésteres e ácidos carboxílicos que podem ser sintetizados facilmente no laboratório. Os sete óleos estantes são isolados de fontes naturais

2. Controle da Reação

Existem numerosos exemplos de reações que apresentam baixo rendimento, pois é atingido um equilíbrio químico desfavorável. Um exemplo é a esterificação, catalisada por ácido, de um ácido carboxílico com um álcool, para a formação de um éster.



Esquema 1. Reação Geral de Esterificação

Como o equilíbrio desfavorece a formação do éster, ele deve ser deslocado no sentido de formação do produto. Uma das maneiras de se fazer isso é a utilização de excesso de um dos reagentes. Na maioria dos casos, o álcool é o mais barato dos dois reagentes e é o material utilizado em excesso.

Outra forma de se deslocar o equilíbrio no sentido desejado, é remover um dos produtos da mistura reacional assim que este se forma. No caso da esterificação, a água pode ser retirada do sistema através de uma destilação azeotrópica. Para se executar esta operação, é comum a utilização de um aparelho Dean-Stark, como esquematizado na Figura 2.

Nesta técnica, um solvente inerte, geralmente Benzeno ou tolueno, é adicionado à mistura reacional contida em um balão de fundo redondo. A saída lateral do separador de água também é preenchida com solvente. Caso se utiliza benzeno, como a mistura reacional é aquecida a refluxo, o azeótropo benzeno/água destila (P.E.=69,4°C) para fora do meio reacional. Quando o vapor condensa, atravessa a saída lateral que se situa diretamente abaixo do condensador e a água se separa do condensado água/benzeno: o benzeno e a água misturam-se quando na forma de vapor, mas são imiscíveis no estado líquido. Quando a água (fase inferior) separa-se do benzeno, este líquido, retorna ao meio reacional.

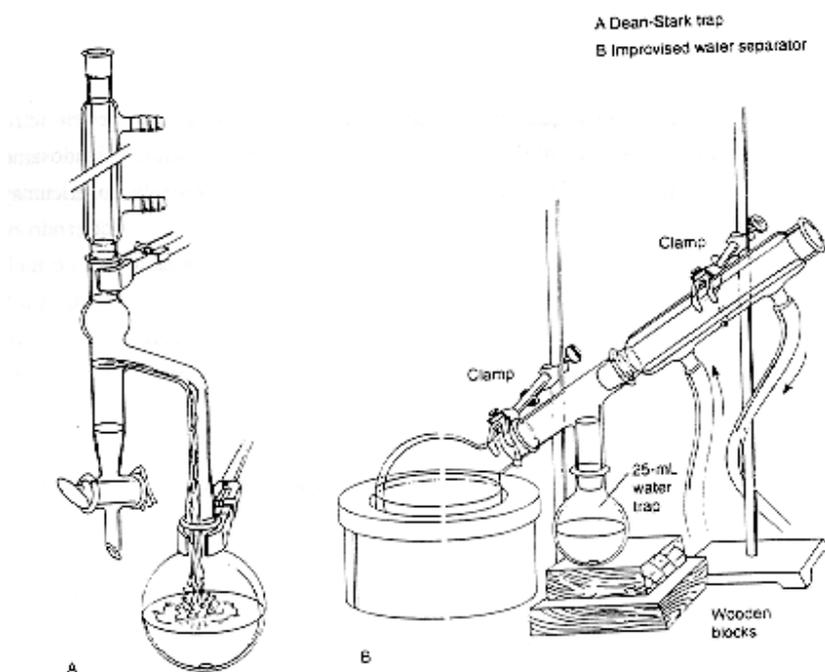


Figura 2. Exemplos de aparelhagem utilizada para retirar a água do meio reacional em reações de esterificação.

3. Procedimento

Pese 14 g (0,1 mol) de ácido salicílico, 32 g (40,5 ml, 2 mol) de metanol seco e 8 ml de ácido sulfúrico concentrado, misture os reagentes em balão de fundo redondo com pedras de ebulição. A seguir, aqueça a mistura sob refluxo por pelo menos 5 horas.

Destile o excesso do álcool com aparelhagem de destilação simples, deixe resfriar. Transferir o resíduo para um funil de separação contendo 125 ml de água. Lave o frasco com alguns mililitros de água e adicione a água de lavagem ao funil de separação. Caso não ocorra a separação de fases, devido à pequena diferença de densidade entre o éster e a água, adicione 5-10 ml de clorofórmio e agite vigorosamente a mistura. Após a separação das fases, recolha a camada inferior contendo o éster (e eventualmente o clorofórmio), descarte a camada superior. Retorne a mistura do éster e o solvente orgânico para o funil de separação e lave com uma solução saturada de bicarbonato de

sódio, até não ocorrer mais a formação de dióxido de carbono. Lave mais uma vez com água destilada. Recolha a fase orgânica e seque com sulfato de magnésio anidro.

Destile sob pressão reduzida (p.f. 115°C/20 mmHg) coletando uma fração com uma variação de 2°C.

Bibliografia:

1. A.I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 5a. ed. Longman, 1989.
2. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz e R.G. Engel, *Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach*, 2a. ed, Saunders, 1995.