



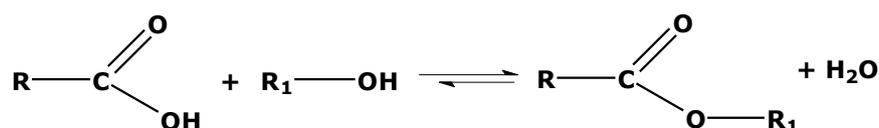
Esterificação

Prof. Marcos Villela Barcza

Esterificação

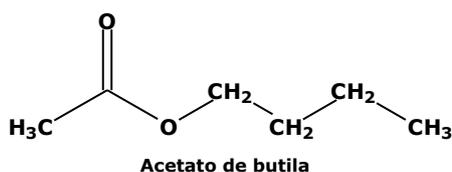
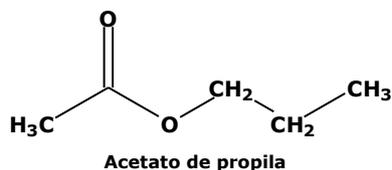
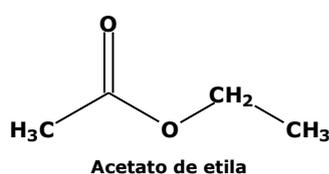
1- Introdução:

Processo de obtenção de ésteres, formado a partir da substituição de hidroxila (-OH) de ácido carboxílico por radical alcoxila (-OR). O método mais utilizado envolve reações parcialmente reversíveis de ácido carboxílico e álcool com eliminação de água:

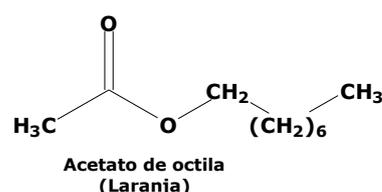
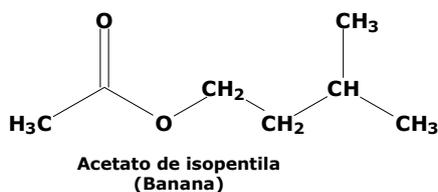
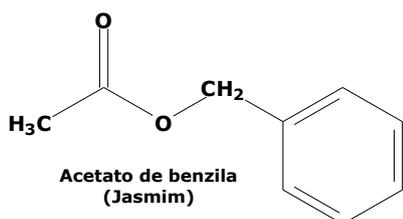


Aplicações e usos nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas. Participam na cadeia de produção de fármacos e defensivos agrícolas.

Os de baixo e médio pontos de ebulição, acetatos de etila (com maior poder de solvência), propila, isopropila, butila e isobutila, são utilizados na indústria de tintas e vernizes, couro natural e artificial, formulação de cosméticos, perfumes e esmaltes.



Acetato de benzila, isopentila e octila, empregados como essência e fragrância de jasmim, banana e laranja, respectivamente.

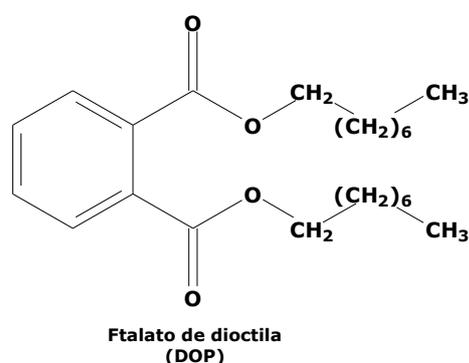
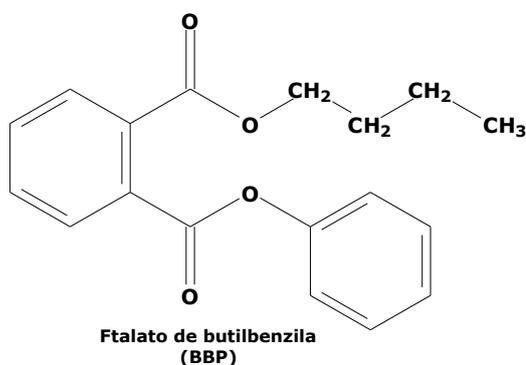
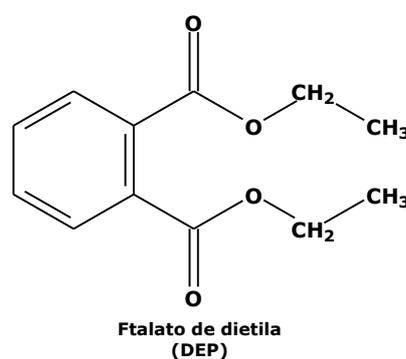
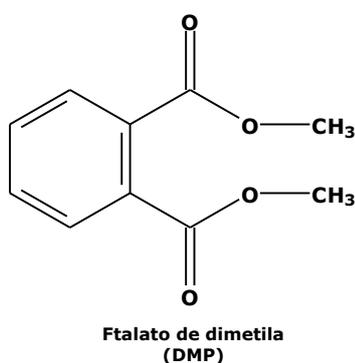


Oposto a maioria dos ácidos carboxílicos, que apresentam odor desagradável, ésteres, em sua maioria, têm cheiro agradável.

Ésteres são importantes na obtenção de polímeros, por exemplo, acetato de vinila, utilizado na fabricação de tintas (PVA), colas, adesivos e filmes para embalagem de alimentos.

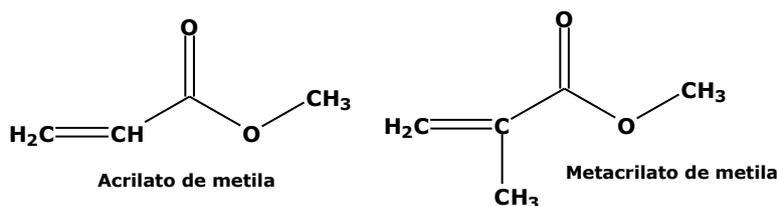


Ftalatos, ésteres obtidos a partir do anidrido ftálico, destacam-se no mercado de plastificantes e, em especial, no daqueles usados no processamento do PVC, o termoplástico que responde pelo maior consumo desse aditivo. Dentre os ésteres ftálicos produzidos, ftalato de dioctila (DOP) aparece como o de maior oferta e consumo. Conhecido como o plastificante padrão para o PVC e as propriedades dos demais são normalmente comparadas às dele.

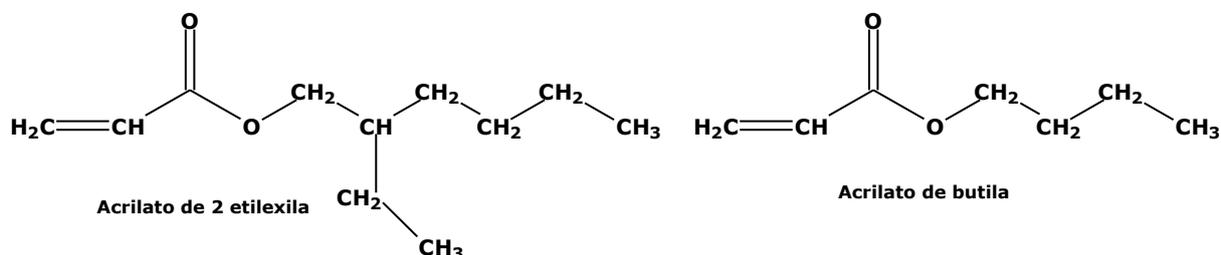


Acrilatos leves, metila e etila, são polimerizados com outros monômeros acrílicos, metacrilato de metila e com monômeros não acrílicos – estireno e acetato. Enquanto o acrilato de etila tem aplicações em tintas e vernizes, o

acrilato de metila é matéria-prima para transterificação obtendo-se assim os outros acrilatos.



Os acrilatos pesados, 2-etilexila e butila têm sua maior aplicação na indústria de tintas, onde são usados na preparação de homopolímeros e copolímeros em emulsões com acetato de vinila e outros acrilatos (emulsão polimérica estireno-acrílica).

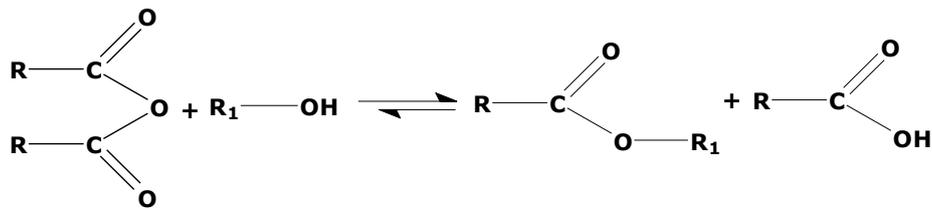


Entre outras aplicações, os acrilatos pesados destacam-se na indústria têxtil como ligantes de pigmentos com o tecido, e como resinas para acabamento de couro. São também empregados em adesivos, vedantes e plásticos especiais.

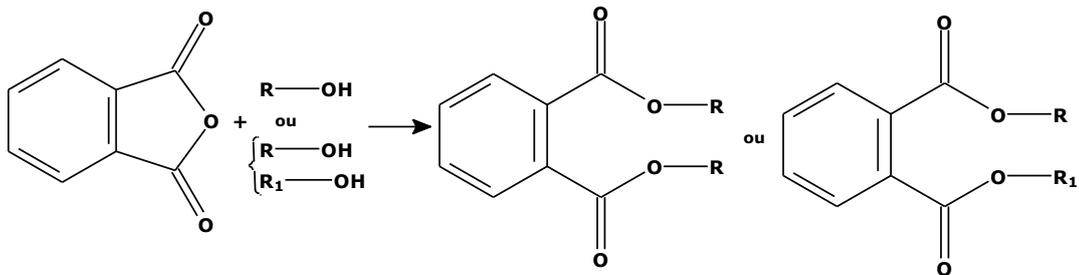
Cadeia conhecida como "*ácido acrílico cru*" é responsável pela produção de ácido acrílico glacial e ésteres acrílico para diferentes seguimentos como têxtil, fibra de acrílico, dispersantes para tintas, detergentes e polímeros superabsorventes (SAP), importante matéria-prima na fabricação de fraldas e absorventes descartáveis.

2- **Processos de esterificação:**

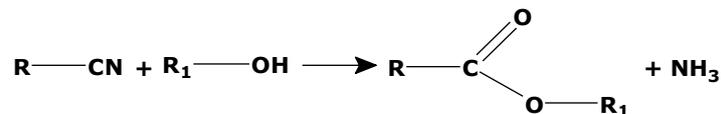
Esterificação de anidridos ácidos é mais rápida que a esterificação dos ácidos correspondentes, com benefício de não formar água. São utilizados em processos que usam álcoois com valores agregado elevados como os terciários e fenóis, e uso de anidridos baratos, por exemplo, anidrido acético. Anidridos são mais caros que ácidos carboxílicos com mesma cadeia.



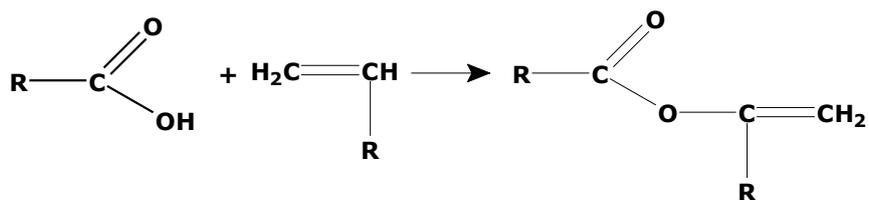
Reação de anidrido ftálico com álcoois é a principal rota empregada na fabricação de ésteres ftálicos.



Nitrilas reagem diretamente com álcoois para produzir os correspondentes ésteres. Este método é muito utilizado para produção de ésteres a partir de nitrilas insaturadas tais como acrilonitrila e metacrilonitrila.



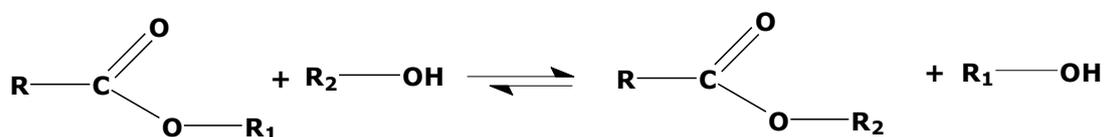
Reações de olefinas com ácidos carboxílicos são empregadas na produção de ésteres de vinílicos. Principal rota para fabricação de acetato de vinila.



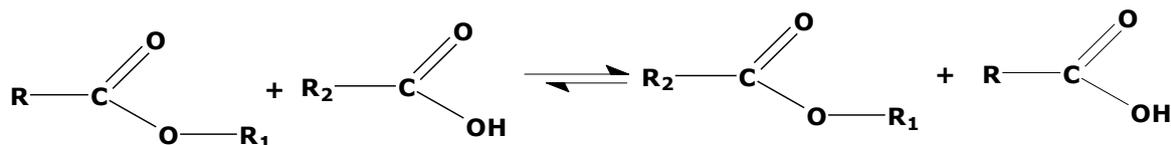
Ésteres, quando colocados a reagir com álcoois, ácidos orgânicos ou com outros ésteres, os grupos álcool ou ácido são trocados entre eles, levando a formação de outros ésteres, processo chamado de transterificação.

Três tipos de transterificação são conhecidos:

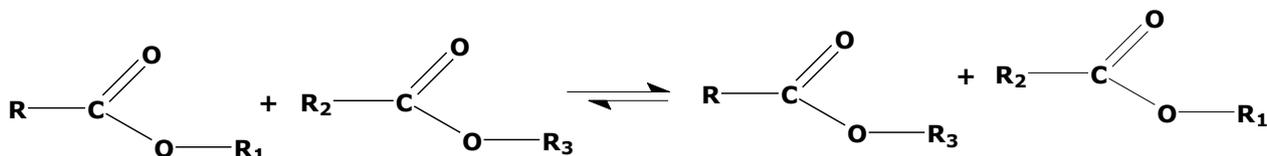
- Troca de grupos álcool (álcoolise):



- Troca de grupos ácidos (acidólise):

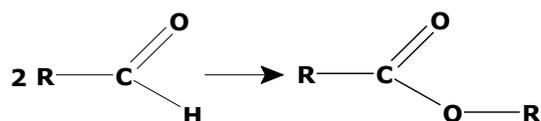


- Troca éster-éster:



São reações de equilíbrio com bons rendimentos quando um dos componentes for removido do meio reacional.

A condensação de duas moléculas de aldeído (Reação de Tishenko) é processo industrial importante como alternativa na produção de acetato de etila.



3- Características da esterificação:

O método mais comum e mais empregado nos processos industriais para obtenção de ésteres é a reação reversível de ácido carboxílico e álcool, com eliminação de água. Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis; a reação inversa é conhecida como hidrólise:



Esterificações são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e presença de catalisador. A velocidade de formação do éster depende do ácido orgânico e álcool utilizado. Nas aplicações industriais, características destas reações são analisadas e soluções indicadas:

- Concentração de reagentes:

Em quantidades equimolares (1:1) de ácido e álcool, a esterificação cessa, segundo sua cinética, quando 2/3 do ácido é consumido. Analogamente, em

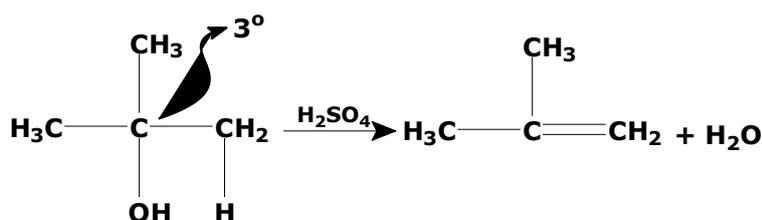
quantidades equimolares de éster e água, a hidrólise cessa quando 1/3 do éster reage. Variando a taxa ácido/álcool, isto é, adotando excesso de um dos reagentes, é possível deslocar o equilíbrio, elevando o rendimento.

- Catalisadores:

O uso de catalisador (H_2SO_4 e HCl) acelera os limites da conversão com elevação do rendimento. A processo de desidratação dos álcoois utilizados (H_2SO_4) e corrosão de equipamentos (HCl) são desvantagens na aplicação de ácidos minerais como catalisadores.

- Reatividade dos álcoois:

De uma forma geral, a reatividade dos álcoois varia segundo o tipo de álcool e função do processo de desidratação: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. Álcoois terciários, por exemplo, tem reatividade muito pequena dada a fácil desidratação:



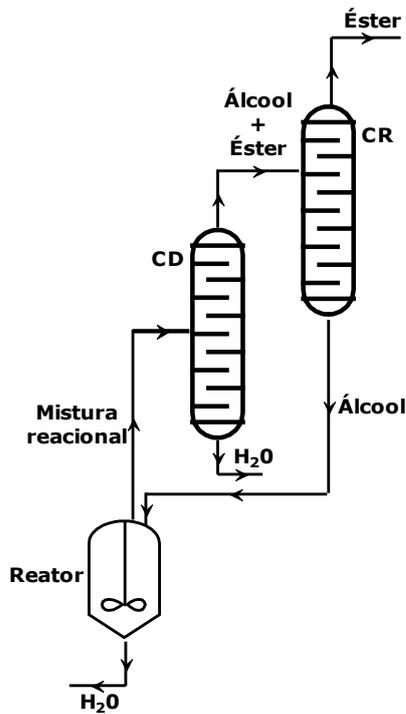
Também há influência na reatividade dos álcoois o impedimento estérico e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada é a cadeia carbônica e mais próximo as hidroxilas estiverem destas ramificações menor a velocidade da reação de esterificação impactando em baixo rendimento.

Processos industriais empregados na fabricação de ésteres operam com reagentes em excesso, ácido orgânico ou álcool, catalisador- ácido sulfúrico é o mais utilizado - sob refluxo, água ou o éster é removido do equilíbrio por destilação.

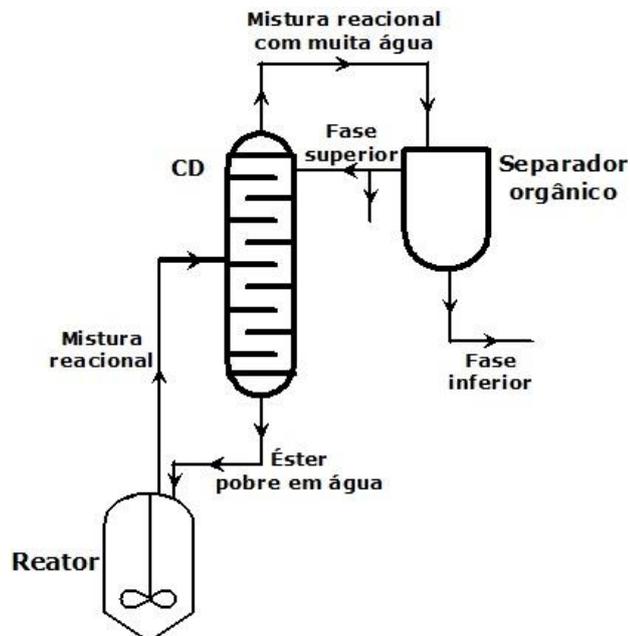
A escolha do método para otimizar a produção do éster desejado depende dos pontos de ebulição do álcool, do ácido e do éster.

Basicamente, as três possibilidades seguintes podem existir:

1. O ponto de ebulição do éster é menor do que o de água. Neste caso, o éster pode ser removido junto com o álcool. Este método é usado para produzir acetato de metila, que forma um azeótropo com metanol.



2. Éster e água podem ser removidos juntos, geralmente como uma mistura azeotrópica. Na condensação, a mistura se separa em um éster e uma fase aquosa. Para alcançar a remoção completa do éster, água ou vapor são adicionados à mistura reacional. Álcool, éster e água formam mistura azeotrópica ternária, por exemplo, a esterificação de ácido acético com etanol.



3. O ponto de ebulição do éster é maior do que a da água. Neste caso, a água é removida na forma de mistura azeotrópica binária com o álcool. Com exceção do metanol, todos os álcoois de volatilidade média formam

azeótropos com água. Se a mistura álcool e água separar em duas fases durante a condensação, o álcool pode ser reciclado.

Ésteres com número de carbonos superior a 8, baixa volatilidade, a reação de esterificação ocorre próximo de 200°C. Remoção da água formada com álcool por destilação ou decantação.

4- **Processos Industriais:**

Acetatos de metila, etila e butilas são obtidos através de esterificação direta do ácido acético com os respectivos álcoois. Para o acetato de etila condensação do acetaldeído também é empregado. Butilamil, Cloretil, Oxiteno e Rhodia Solvay são as principais produtoras no país.

Proquigel, Elekeiroz e Basf, instaladas no Pólo Petroquímico de Camaçari, participantes da cadeia do "ácido acrílico cru", produzem acrilatos por álcoolise de nitrilas a partir da acetonitrila e esterificação direta do ácido acrílico.

Ésteres ftálicos ou ftalatos são produzidos através da reação de anidrido ftálico e álcool. Os principais produtores nacionais são Elekeiroz, Petrom, e Rhodia Solvay.

5- **Características das plantas industriais:**

Processos de esterificação podem ser realizados de modo contínuo ou batelada. São empregadas colunas de destilação e retificação de pratos, campanas ou de recheio para separação e purificação dos ésteres. Ácido sulfúrico é o catalisador empregado na maioria dos processos.

Também pode ser realizada em fase gasosa, aquecendo a mistura ácido, álcool e catalisador à ebulição. Este processo é chamado de *esterificação em fase gasosa*, embora um ou mais dos componentes podem estar presentes como líquidos. Neste caso é utilizada coluna de destilação reativa a fim de otimizar a produção do éster desejado.

Equipamentos como tanques, reatores, colunas, condensadores e tubulações são de aço inoxidável para evitar corrosão provocada pela presença de oxigênio livre.