

Estudo da Influência do 2-Etilhexanol na Determinação da Acidez em Reações de Esterificação com o Ácido Caprílico**Study of the Influence of 2-Ethylhexanol on the Determination of Acidity in Esterification Reactions with Caprylic Acid**

DOI:10.34117/bjdv6n9-425

Recebimento dos originais: 08/08/2020

Aceitação para publicação: 18/09/2020

José Erilanio Lacerda de Oliveira

Graduando em Licenciatura em Química, pela Universidade Estadual do Ceará - UECE
Rua Padre Argemiro, 630, Bairro Serrinha - Mauriti, Ceará, CEP: 63210-000
E-mail: jose.erilanio@aluno.uece.br

Maria Imaculada Gonçalves Teixeira Silveira

Graduanda em Química Industrial, pela Universidade Federal do Ceará - UFC
Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes - Universidade Federal do Ceará - UFC
Campus do Pici, Bl. 1010, Bairro Pici - Fortaleza, Ceará, CEP: 60455-760
E-mail: imaculadagst@aluno.ufc.br

Maria Thiciane Almeida Costa

Graduanda em Química Industrial, pela Universidade Federal do Ceará - UFC
Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes - Universidade Federal do Ceará - UFC
Campus do Pici, Bl. 1010, Bairro Pici - Fortaleza, Ceará, CEP: 60455-760
E-mail: thicianealmeida@alu.ufc.br

Jonatan Raubergue Marques de Sousa

Pós-Graduado em Educação Matemática, pelo Instituto Superior de Educação de Cajazeiras - ISEC
Graduando em Licenciatura em Química, pela Universidade Estadual do Ceará - UECE
Rua Padre Argemiro, 630, Bairro Serrinha - Mauriti, Ceará, CEP: 63210-000
E-mail: jonatan.sousa@aluno.uece.br

Maria do Carmo Barbosa Alves

Pós-Graduada em Gestão Ambiental, pela Faculdade João Calvino
Graduada em Química, pela Universidade Estadual do Ceará - UECE.
Av. Senhor Martins, 982, Bairro Bela Vista – Mauriti, Ceará, CEP: 63210-000
E-mail: carminha.barbosa@uece.br

Silvio Gentil Jacinto Junior

Doutorando em Ciências Naturais, pela Universidade Estadual do Ceará – UECE
Centro de Ciências e Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais -
Universidade Estadual do Ceará - UECE
Av. Dr. Silas Munguba, 1700, Campus do Itaperi, Fortaleza, Ceará, CEP: 60714-903
E-mail: silvio.gentil@aluno.uece.br

RESUMO

A cinética da reação de esterificação do ácido caprílico com 2-etilhexanol foi avaliada nas condições ótimas do processo e verificada qual a influência do álcool residual no índice de acidez para medir a conversão e avaliar o tempo necessário da conversão do ácido em éster. As reações foram realizadas em um reator de vidro sob condições fixas de temperatura e pressão. As cinéticas foram obtidas a 120°C, com razão molar ácido/álcool de 1:6, e o tempo de reação foi de 6 horas sem o uso de catalisadores. O comportamento cinético observado em todas as horas da reação teve como melhor resultado uma conversão de 62,49% na 6ª hora de reação. Os resultados foram avaliados através do índice de acidez do produto obtido destilados e não destilados.

Palavras-chave: Esterificação, Álcool, Acido Caprílico.

ABSTRACT

The kinetics of the esterification reaction of caprylic acid with 2-ethylhexanol was evaluated under the optimum conditions of the process and verified the influence of residual alcohol on the acidity index to measure the conversion and also evaluate the time required for the conversion of the acid to ester. The reactions were carried out in a glass reactor under fixed conditions of temperature and pressure. The kinetics were obtained at 120°C, with an acid/alcohol molar ratio of 1: 6, and the reaction time was 6 hours without the use of catalysts. The kinetic behavior observed in all hours of the reaction resulted in a conversion of 62.49% in the 6th hour of reaction. The results were evaluated through the acidity index of the product obtained distilled and non-distilled.

Keywords: Esterification, Alcohol, Caprylic Acid.

1 INTRODUÇÃO

Também denominado de ácido octanóico, o ácido caprílico é um líquido viscoso com sabor ligeiramente rançoso, pouco solúvel em água (STEINSTRASSER, 2018). Este ácido carboxílico se faz presente no leite de alguns mamíferos, principalmente no dos caprinos, correspondendo de 1,5% a 3,3% da composição do leite de cabra (ALTINOZ, OZPINAR, SEIFRIED, 2020; LEMARIÉ *et al.*, 2016). Seu nome decorre de sua presença no leite destes mamíferos (caprinos). Este composto orgânico saturado apresenta 8 carbonos sem a presença de insaturações e pode ser encontrado com frequência na região Nordeste, principalmente nos óleos de babaçu e de coco, nas concentrações percentuais de 3,5 e 10 %, respectivamente.

O processo de formação de ésteres ocorre através de reações entre ácidos carboxílicos (-COOH) e álcoois (-OH) como metanol, etanol e butanol, ou ainda, álcoois de cadeias mais longas e ramificadas como 2-etilhexanol, trimetilopropanol, onde nesse processo há formação do éster e da água como subprodutos da reação (BHANDARI *et al.*, 2013; BRAHMKHATRI *et al.*, 2012; ORJUELA *et al.*, 2012; ZENG *et al.*, 2016). Portanto, a esterificação tornou-se um processo frequentemente utilizado na indústria de biocombustíveis, farmacêutica, de cosméticos e alimentícia.

Uma forma de determinar a presença de ésteres como produtos na reação de esterificação é através da medida do índice de acidez (IA) do produto da reação. Este parâmetro qualitativo revela a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) oriundos do processo de hidrólise de glicerídeos (VIEIRA *et al.*, 2018.). O Índice de acidez representa a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas que são necessárias para neutralizar um grama de amostra. O cálculo é feito em função do volume de solução básica de KOH gasto na titulação (SILVA *et al.*, 2013; LUZT, 2008).

Diante disto, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do álcool na determinação da acidez dos produtos da reação de esterificação do ácido caprílico com o álcool 2-etilhexanol. Cabe ressaltar que o ácido carboxílico escolhido apresenta adequada solubilidade e baixa viscosidade que são condições relevantes para a ocorrência das reações de esterificação (STEINSTRASSER, 2018).

2 METODOLOGIA

2.1 ESTERIFICAÇÃO COM O ÁCIDO CAPRÍLICO

A esterificação ocorreu através da reação entre o ácido caprílico e o álcool 2-etilhexanol, utilizando a razão molar de 1:6 ácido/álcool, com temperatura de 120 °C, em atmosfera de N₂, com duração de 6 horas de reação. O sistema reacional foi formado utilizando-se um reator de vidro acoplado a

um condensador, onde adicionou-se inicialmente o ácido caprílico, e em seguida o álcool, aquecendo a mistura em uma velocidade de $5^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sob agitação magnética a 600 rpm, até atingir a temperatura máxima de 120°C .

Durante a reação foram retiradas alíquotas de 20 mL a cada hora para determinação dos índices de acidez. De cada alíquota foram determinados dois índices de acidez, um com a amostra não destilada e o outro com a amostra destilada sob pressão reduzida em um equipamento denominado de Kugelrohr a 120°C . A conversão do ácido graxo em éster foi monitorada também através da cinética de reação com intervalo de 1 hora entre cada medida do índice de acidez (DUAN *et al.*, 2016).

2.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez foi determinado pelo método volumétrico de neutralização. Foram pesados em um erlenmeyer de 125 mL 2,0 g da amostra, posteriormente foram adicionados 20 mL de álcool etílico neutralizado (Itajá, 96%) e 3 gotas do indicador fenolftaleína (Tec-Lab, 1%). Após a adição dos reagentes, a amostra foi titulada com solução padronizada de KOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até observar a mudança de cor na titulação. A solução titulante de KOH foi padronizada com o padrão primário biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$).

A medida do índice de acidez do ácido graxo também foi realizada, em duplicata, como forma de obter o valor do branco (ácido caprílico). A equação utilizada para o cálculo da acidez foi pelo método (AOCS Cd 3d-63), como também foi usado uma equação para analisar a conversão. As equações 1 e 2 estão dispostas a seguir:

$$I.A = \frac{VxNxfxMM}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

I.A – Índice de acidez

V - Volume gasto da solução titulante (mL)

N - Normalidade da solução titulante (N)

f - Fator de correção da solução

MM - Massa molar da espécie titulante (g/mol)

m - massa pesada de amostra (g).

$$R = 100\% \times \frac{(\text{Acidez final})}{\text{Acidez inicial}} - 100 \quad \text{Eq. 2}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas dos índices de acidez para amostras dos produtos das reações sem o processo de destilação estão dispostas nos quadros a seguir:

Quadro 1: Teste de acidez de amostras não destiladas

Tempo de reação (hora)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Conversões (%)
0	387,67	0
1	53,299	86,25
2	52,087	86,56
3	46,922	87,89
4	47,204	87,82
5	40,259	89,61
6	38,021	90,19

Fonte: O autor (2019).

O índice de acidez das amostras de ácido caprílico foi medido em duplicata, tendo como valor médio 387,67mg KOH/g de ácido caprílico. Na primeira hora da reação de esterificação foi possível observar um decréscimo na acidez, mostrando que houve conversão. Foi observada uma redução no índice de acidez do produto na 6ª hora de conversão de 90,19%. Após o estudo das reações com as alíquotas sem serem destiladas, pode-se observar que houve uma conversão alta do ácido caprílico em éster.

Os índices de acidez das amostras destiladas obtiveram os seguintes resultados, que estão dispostos no quadro 2 a seguir:

Quadro 2: Teste de acidez e conversão amostras destiladas

Tempo de reação (hora)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Conversões (%)
0	387,67	0
1	238,75	38,54
2	201,73	47,96
3	208,95	46,09
4	195,97	49,44
5	147,01	62,07
6	145,79	62,39

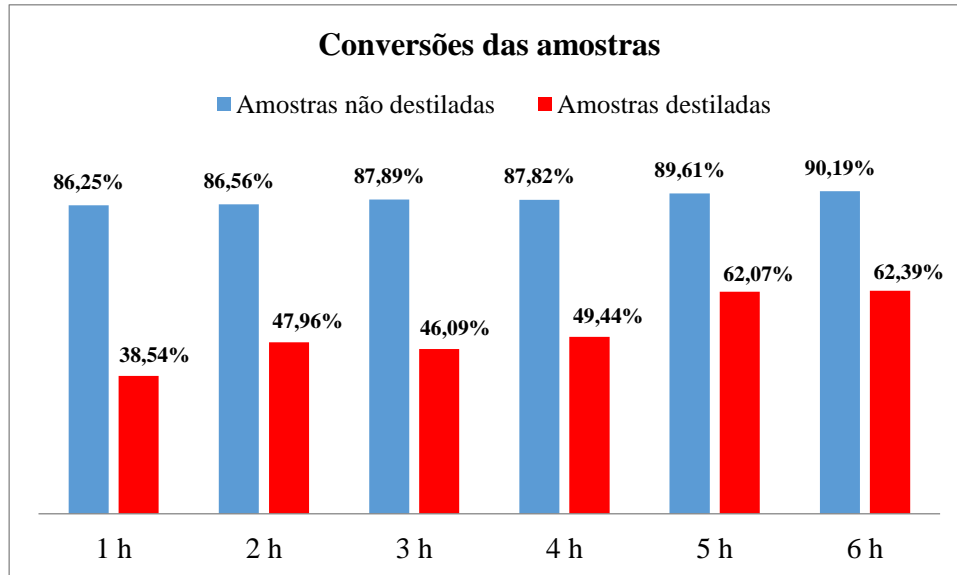
Fonte: O autor (2019).

Após as determinações dos índices de acidez foi possível analisar que a amostra após destilação no Kugelrohr apresentou resultados de conversões abaixo dos valores observados nas amostras não destiladas (quadro 1), portanto observa-se que há uma interferência na determinação

do índice de acidez em consequência da presença do álcool (2-etil-hexanol) na amostra, mascarando o valor verdadeiro da conversão.

O gráfico 1 mostra o comportamento das duas reações de esterificação.

Gráfico 1: Valores de conversão das amostras destiladas e não destilação



Fonte: O autor (2019).

Através da análise do gráfico 1 observou-se que as amostras destiladas e não destiladas obtiveram uma considerável diferença entre as conversões, portanto já na 1ª hora de reação a diferença chegou a 47,71% entre as duas amostras, demonstrando a interferência do álcool no rendimento das reações.

Observou-se que a amostra retirada na 6ª hora obteve o maior rendimento, contudo esta conversão é muito próxima da amostra retirada na 5ª hora, sugerindo que a reação poderia ter sido encerrada já neste momento, não havendo necessidade que a reação continuasse a ocorrer por mais uma hora (6ª hora).

4 CONCLUSÃO

Na esterificação do ácido caprílico foi avaliada especificamente a condição do álcool 2-etil-hexanol residual na amostra a ser titulada, portanto a presença do álcool no produto obtido ao determinar o índice de acidez, mostra uma alteração significativa no valor da conversão em relação ao produto destilado no Kugelrohr evidenciando a interferência do álcool nas amostras não destiladas.

Conclui-se que é necessário a destilação do produto esterificado para a determinação do índice de acidez e conseqüentemente para avaliação da conversão da reação, porquanto o álcool residual interfere diluindo a amostra, apresentando uma falsa conversão nas reações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Secretaria de Apoio às Tecnologias Educacionais - SATE, Coordenação do Curso de Licenciatura em Química – EAD/UAB da Universidade Estadual do Ceará – UECE, Departamento de Engenharia Química da UFC, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, e ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes – NPL da Universidade Federal do Ceará – UFC.

REFERÊNCIAS

AOCS Official Method Cd 3d-63: Acid Value In: AOCS. 6. ed. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. **Champaign: American Oil Chemists' Society**, 2009.

ALTINOZ, M. A; OZPINAR, A.; SEYFRIED, T. N. Caprylic (Octanoic) Acid as a Potential Fatty Acid Chemotherapeutic for Glioblastoma. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 159, p. 102-142, 2020.

BHANDARI, K; CHAURASIA S. P.; DALAI A. K.; GUPTA A.; SINGH K. Kinetic study on enzymatic esterification of tuna fish oil fatty acids with butanol. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 94, p. 104-110, 2013.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. Esterification of lauric acid with butanol-1 over H3PW12O40 supported on MCM-41. **Fuel**, v. 102, p. 72-77, 2012.

DUAN, Y; WU, Y.; SHI, Y.; YANG, M.; HUSHENG, H. Esterification of Octanoic acid using SiO₂ doped sulfated aluminum-based solid acid as catalyst. **Catalysis Communications**, v. 825, p. 32-35, 2016.

LUTZ, I. A. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4^a Ed. São Paulo, 2008.

LEMARIÉ, F.; BEAUCHAMP, E.; LEGRAND, P.; RIOUX, V. Revisiting the metabolism and physiological functions of Caprylic acid (C8:0) with special focus on ghrelin octanoylation. **Biochimie**, v. 120, p.40-48, 2016.

ORJUELA, A.; YANEZ, A. J.; SANTHANAKRISHNAN, A.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. Kinetics of mixed succinic acid/acetic acid esterification with Amberlyst 70 ion exchange resin as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 98-107, 2012.

SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

STEINSTRAESSER, G. C. Esterificação do glicerol e ácido caprílico catalisada por lipase em regime descontínuo e descontínuo-alimentado. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo**. 2018.

VIEIRA, J. S. C. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Quim. Nova**, v. 41, n. 1, p. 10-6, 2018.

ZENG, D.; ZHANG, Q.; CHEN, S.; LIU, S.; WANG, G. Synthesis porous carbon-based solid acid from rice husk for esterification of fatty acids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 54-58, 2016.