



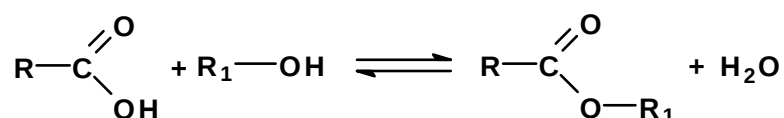
Esterificação

Prof. Marcos Villela Barcza

Esterificação

1- Introdução:

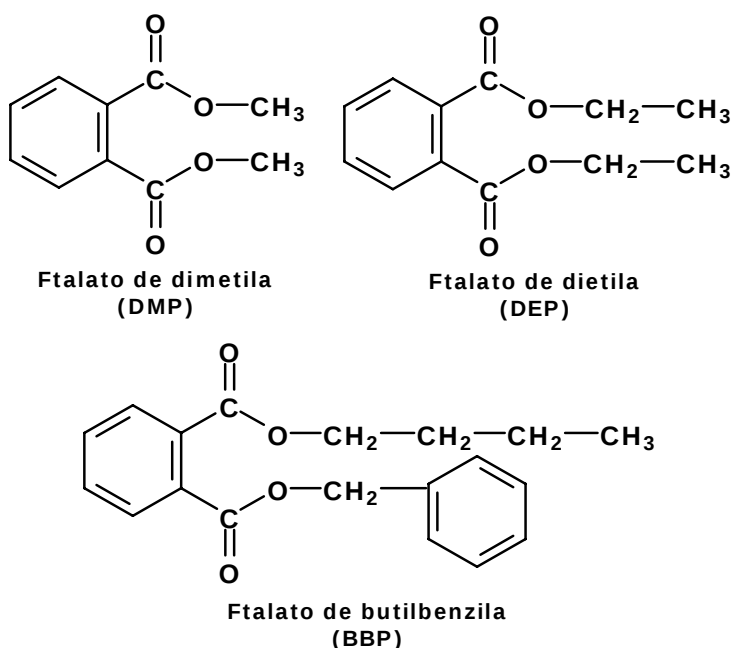
Processo de obtenção de ésteres, formado a partir da substituição de hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcóxila (-OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, com eliminação de água:



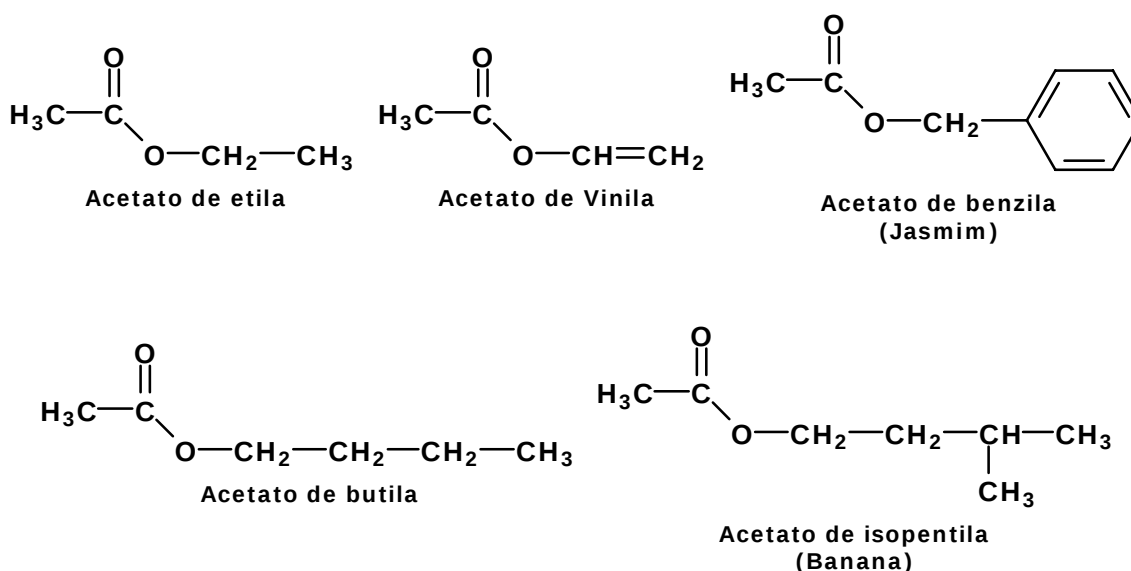
Processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas e como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, herbicidas e pesticidas.

São divididos em três grandes classes:

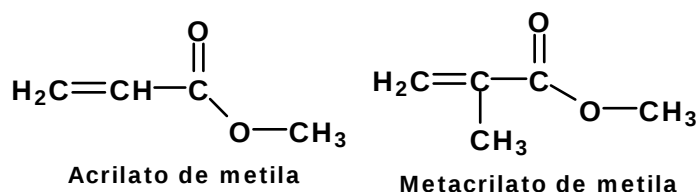
- Classe dos ftalatos: ésteres ftálicos destacam-se no mercado de polímeros, nas áreas de plastificantes e resinas. Caracterizam-se pelo alto ponto de ebulição, estabilidade, não apresentam odor e cor, confere ao produto final flexibilidade e maciez.



- Classe dos acetatos: em função da natureza hidrofóbica e baixa polaridade, ésteres são destaques nos mercados de solventes, extractantes e diluentes. Os de baixo peso molecular como acetatos de metila, etila, derivados propilas e butilas são muito utilizados. Ao contrário dos ácidos carboxílicos (odor desagradável), alguns ésteres são importantes compostos com aplicações nas áreas de essências e fragrâncias sintéticas, por exemplo, acetato de isopentila (banana) e acetato de benzila (jasmim). Também possuem aplicações no mercado de polímeros por exemplo, acetato de vinila, importante intermediário (monômero) para produção de diversos tipos de polímeros nas áreas de tintas (PVA), colas e adesivos (hot-melt) e filmes para embalagem de alimentos.



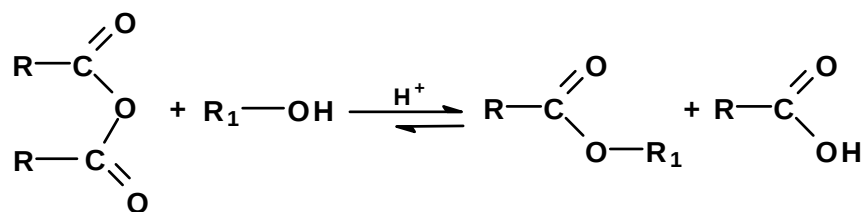
Classe dos acrilatos: são usados nas indústrias de polímeros. Metacrilato de metila e acrilato de metila são monômeros utilizados na obtenção das resinas acrílicas usadas na fabricação de chapas acrílicas, pós de moldagem e tintas, consumidos pelas indústrias de tintas, automobilística e eletrônica.



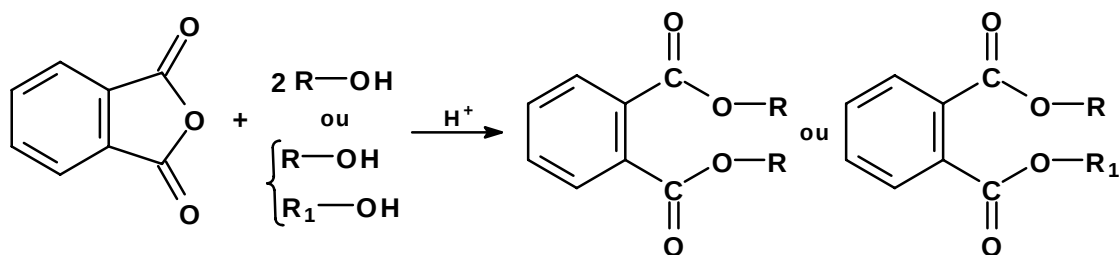
2- Reações de esterificação:

- Esterificação de anidridos ácidos: mais rápido que a esterificação dos ácidos correspondentes, com benefício de não formar água. São utilizados em processos que usam álcoois com valores agregados alto como os terciários e

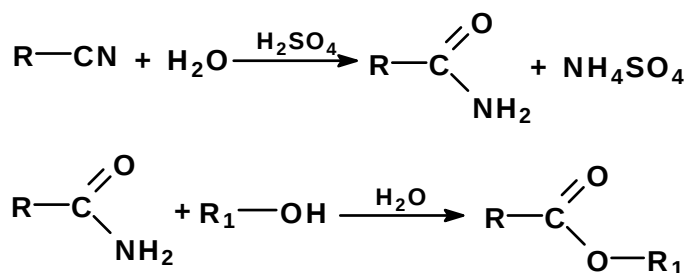
fenóis, e anidridos baratos, por exemplo, anidrido acético. Anidridos são mais caros que ácidos carboxílicos com mesma cadeia.



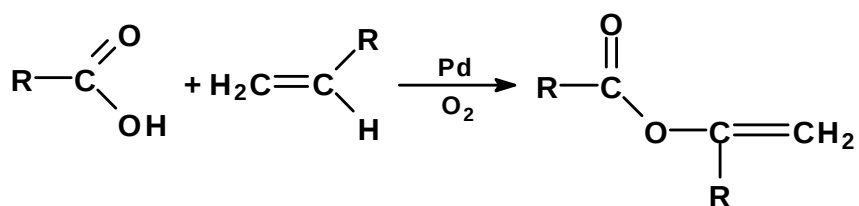
- Esterificação de anidrido ftálico com álcoois: principal processo para obtenção de ésteres ftálicos. É utilizado ácido mineral como catalisador (H_2SO_4 ou HCl).



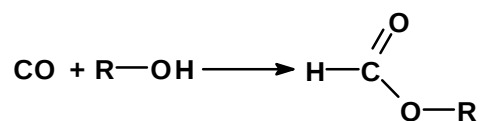
Álcoolise de nitrilas: empregado na obtenção de ésteres acrílicos como o acrilatos e metacrilatos. Consiste inicialmente na hidrólise da nitrila em meio ácido (H_2SO_4 ou HCl) e em seguida, processo de esterificação da amida.



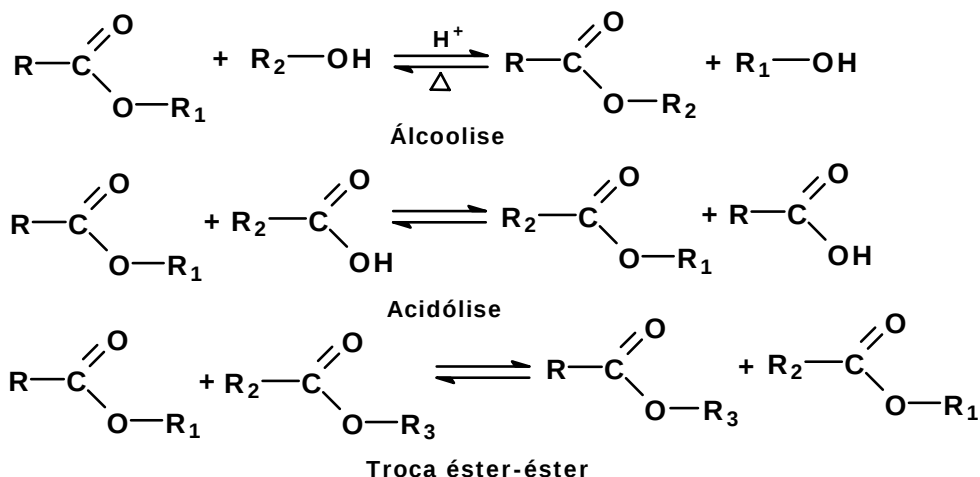
- Acilação de olefinas: reações de olefinas com ácidos carboxílicos, em presença de catalisador, empregadas em grande escala na produção de ésteres de etilenoglicol ou vinílicos. Modificações nas condições do processo favorece uma ou outra reação. São empregados como intermediários na fabricação de anidridos e monômeros.



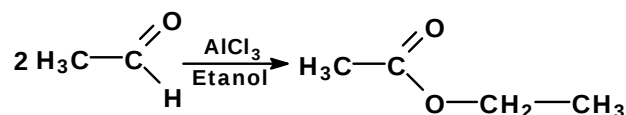
- Ésteres de monóxido de carbono: utilizados na produção de formiatos de alquila, ésteres de menor cadeia.



- Ésteres de ácidos inorgânicos: empregados, por exemplo, na fabricação de nitratos de glicerina e celulose. Visto em detalhes no tópico “Nitração”.
- Transesterificação: ésteres, quando colocados a reagir com álcoois, ácidos orgânicos ou com outros ésteres, sucedem a transferência dos grupos álcool ou ácido entre eles, levando a formação de outros ésteres.

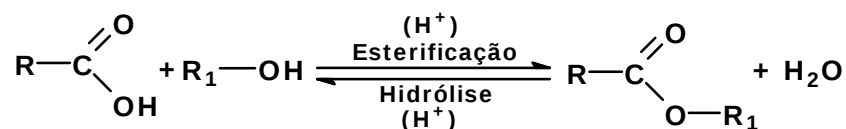


- Condensação de aldeídos: condensação de duas moléculas de aldeído (Reação de Tishenko) é processo industrial importante na obtenção de acetato de etila.



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 são proporcionadas:

- Concentração de reagentes:

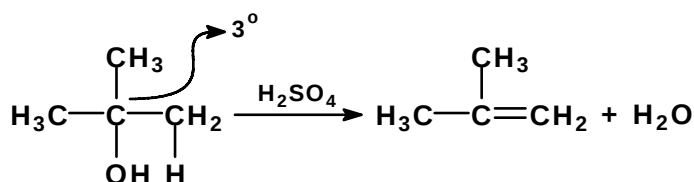
Em quantidades equimolares (1:1) de ácido e álcool, a esterificação para, segundo sua cinética, quando 2/3 do ácido é consumido. Analogamente, em quantidades equimolares de éster e água, a hidrólise para quando 1/3 do éster reage. Variando a taxa ácido/álcool, isto é, adotando excesso de um dos reagentes, é possível deslocar o equilíbrio, aumentando o rendimento.

- Catalisadores:

Os principais fatores que influenciam a esterificação são o excesso de um dos reagentes, visto no item anterior, e o uso de catalisadores (H_2SO_4 e HCl). Estes aceleram os limites da conversão com aumento do rendimento. A desidratação dos álcoois (H_2SO_4) e corrosão de equipamentos (HCl) são desvantagens na utilização de ácidos minerais como catalisadores.

- Reatividade dos álcoois:

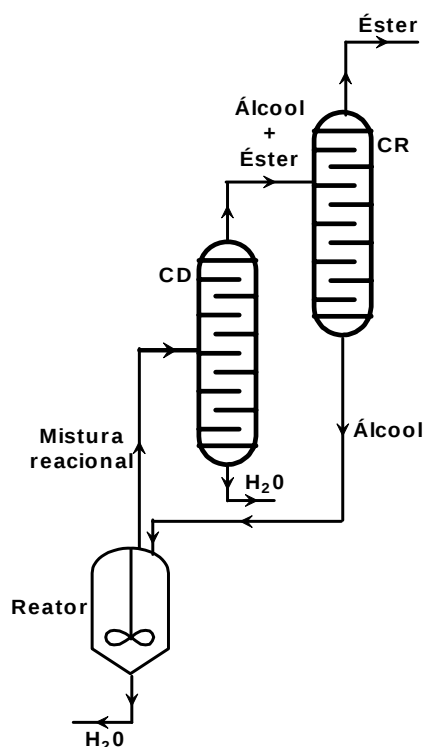
De uma forma geral, a reatividade dos álcoois varia segundo o tipo de álcool e função do processo de desidratação: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. Álcoois terciários, por exemplo, tem reatividade muito pequena dada a fácil desidratação:



Outro problema encontrado nos álcoois está relacionado com impedimento estérico e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada é a cadeia carbônica e mais perto estiverem as hidroxilas no álcool, mais lento será o processo e com menor limite de esterificação (baixo rendimento).

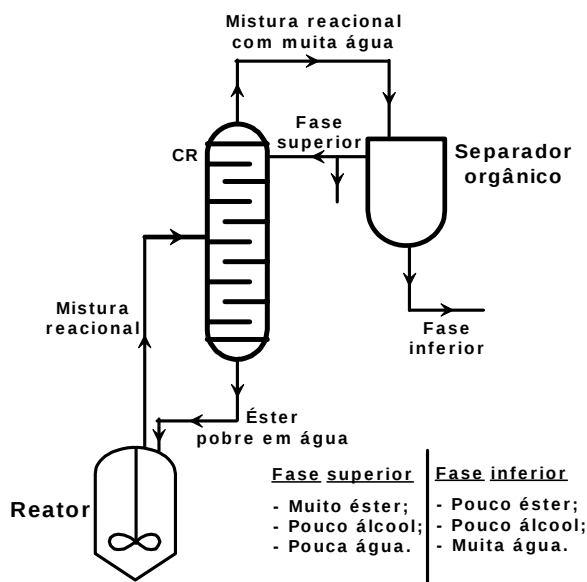
- Término da esterificação:

Processos industriais operam com reagentes, ácido orgânico e álcool e, catalisador, ácido mineral, em refluxo, com excesso de um dos reagentes. Somente é possível encerrar reações de esterificação com a retirada de um dos produtos formados (éster ou água), desta forma, deslocando o equilíbrio para os produtos (alta conversão). Se produtos e reagentes são insolúveis em água, processos de decantação são empregados na separação. Quando produtos e reagentes são voláteis utiliza processo de destilação para separar.



Com éster de alta volatilidade, número de carbonos ≤ 3 , o éster tem ponto de ebulição menor do que água e álcool envolvido. Separa-se por retificação a mistura ternária álcool e éster do excesso de água acumulada durante a reação. Depois, por meio de destilação, éster e álcool são separados. Exemplos do emprego desta técnica são encontrados nos processos de obtenção do formiato e acetato de metila (Figura 01)

Quando o éster é de média volatilidade, número de carbonos entre 4 e 7, éster apresenta ponto de ebulição superior à água e arrasta consigo quantidades consideráveis dela, que podem separar-se facilmente por decantação após retificação. Processos de obtenção de acetatos de butila e amila são exemplos para este tipo de separação:



Ésteres com número de carbonos superior a 8, considerados de baixa volatilidade, a reação de esterificação ocorre próximo de 200°C. É mais prático manter o éster e retirar a água formada com álcool e/ou ácido que não reagiu por destilação e/ou decantação.

- Formação de mistura azeotrópica:

Durante o processo de separação pode ocorrer formação de misturas binárias e ternárias. Na maioria dos casos, o ponto de ebulição destas misturas são inferiores ao éster, formando um azeótropo de mínimo. É necessário empregar processos físicos e/ou químicos para purificação dos azeótropos. Em mistura ternária é empregada torre de adsorção e, binária adicional, na maioria dos casos, solvente inerte (benzeno, tolueno, clorofórmio, etc.) com o éster.

4- Processos Industriais empregados no Brasil:

Acetatos de metila, etila e butilas são obtidos através de esterificação direta do ácido acético com os respectivos álcoois. Acetato de etila também é obtido por condensação do acetaldeído. Cloretil (Mogi-Mirim – SP), Oxiteno (Mauá – SP) e Rhodia (Paulínia – SP) são as maiores produtoras brasileiras. Utilizam o processo de esterificação do ácido acético.

Proquigel (Camaçari – BA) produz acrilatos por álcoolise de nitrilas a partir da acetonitrila ou esterificação direta do ácido acrílico com os respectivos álcoois, dependendo do acrilato desejado.

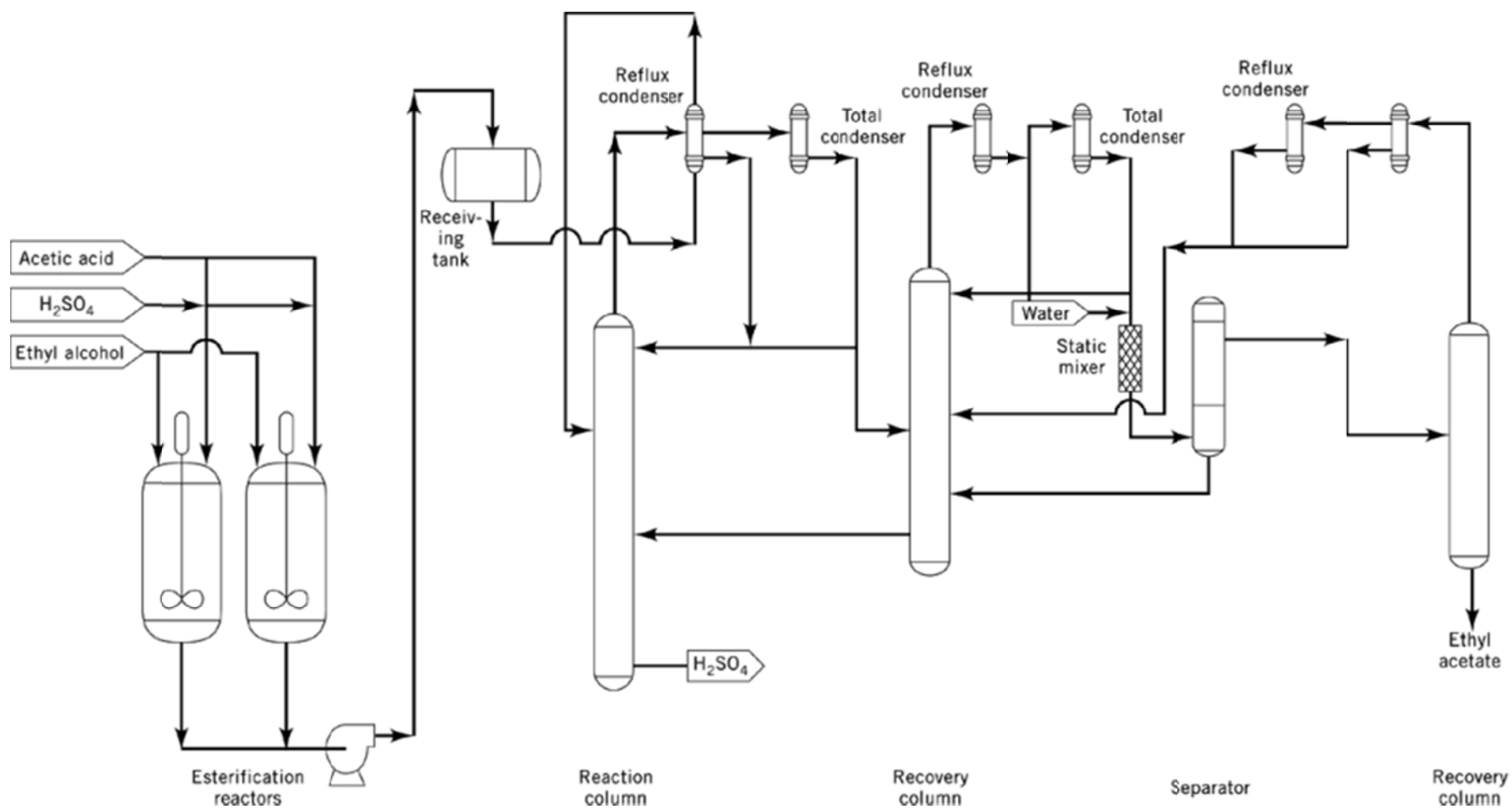
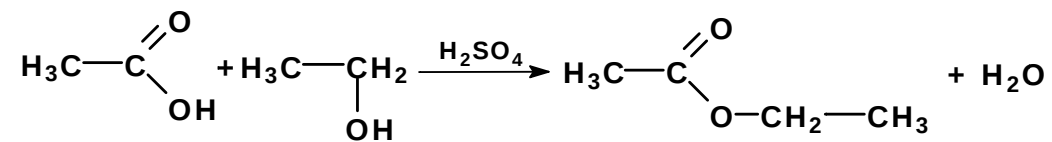
Ésteres ftálicos ou ftalatos são obtidos a partir do anidrido ftálico e o correspondente álcool. Os principais produtores nacionais são: Ciquine (Camaçari-Ba), Scandiflex (Mauá-SP) e Petrom (Mogi das Cruzes-SP), e Rhodia (Paulínia-SP).

5- Principais características das plantas Industriais:

Processos de esterificação podem ser realizados de modo contínuo ou batelada. São empregadas colunas de destilação e retificação eficazes de pratos, campanas ou de recheio. Em qualquer um dos métodos utilizam catalisadores, geralmente H_2SO_4 (+ barato). Empregam ácidos caboxílicos e álcoois com purezas que podem variar entre 85% e 95%. Equipamentos como tanques, reatores, colunas, condensadores e tubulações são de aço inoxidável para evitar corrosão provocada pela produção de oxigênio livre, quando utiliza-se temperatura e concentração do ácido mineral elevadas.

Acetato de etila

Processo Contínuo

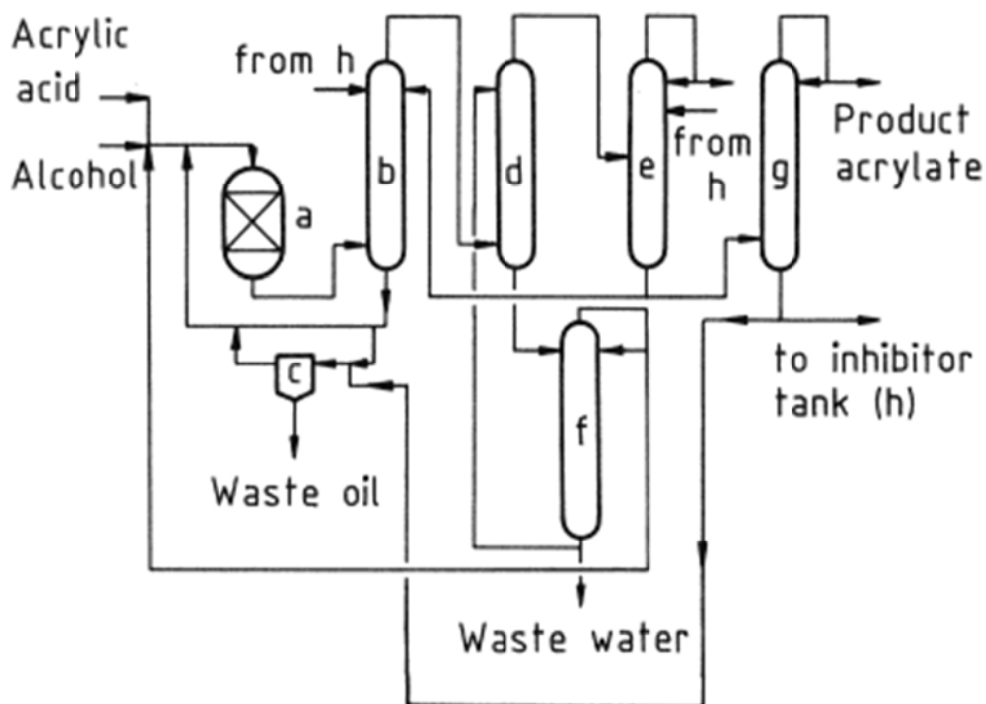
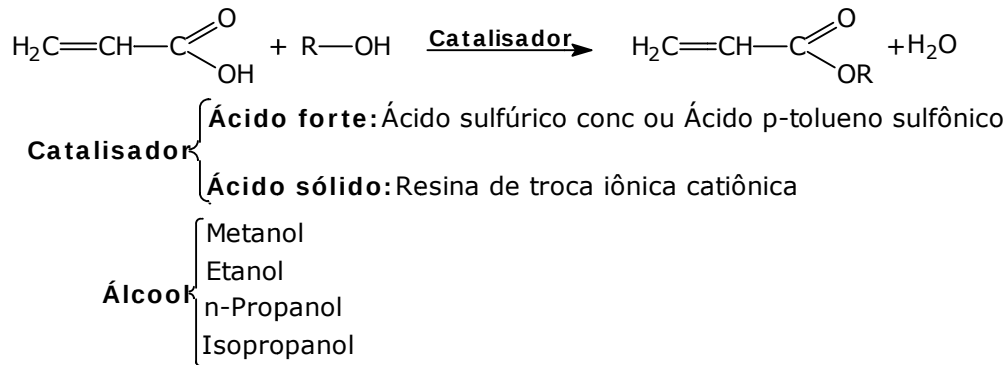


Descrição do processo:

- Os reatores (Esterificadores) são carregados com ácido acético, etanol a 95% e ácido sulfúrico concentrado;
- Após alcançar o equilíbrio da esterificação, éster bruto é transferido para tanque intermediário;
- A mistura é pré-aquecida em contracorrente (coluna de refluxo), enviada para coluna de esterificação;
- O topo da coluna é mantido a 80°C e o vapor contendo álcool com éster formado e aproximadamente 10% de água é condensado e a mistura é imediatamente enviada para primeira coluna de fracionamento;
- A primeira coluna de fracionamento trabalha com a temperatura de topo em 70°C, produzindo um azeótropo ternário com aproximadamente 83% de éster, 9% de etanol e 8% de água;
- Esta mistura ternária é enviada para um tanque onde é adicionada uma quantidade de água para formar duas fases e separadas por decantação em um separador orgânico;
- A fase superior (orgânica), que contém aproximadamente 93% de acetato de etila, 5% de água e 2% de etanol, é enviada para a segunda coluna de fracionamento de acetato de etila. O produto é retirado com pureza entre 95-100%;

Acrilatos de baixo peso molecular

Processo Contínuo



(a) Reator de esterificação; (b) Coluna de destilação; (c) Decantador; (d) Coluna de destilação; (e) Coluna de destilação de leves; (f) Coluna de retificação de Álcool; (g) Coluna de retificação de acrilato; (h) Reservatório de inibidor.

Descrição do processo:

- Ácido acrílico e excesso de álcool (10 a 30%) alimentam o reator do tipo "leito fixo" (a) com catalisador resina de troca catiônica na temperatura entre 60 e 80°C;
- O efluente do reator de esterificação é enviado continuamente a coluna de destilação (b) onde o éster formado, água e álcool não reagido são removidos

pelo topo, utilizando o fundo da coluna de destilação de leves (e) como refluxo, alimentando a coluna de retificação (b) na porção superior;

- No fundo da coluna de destilação (b) é extraído o ácido acrílico não reagido, reciclado para o reator de esterificação. Parte deste líquido reciclado alimenta o decantador (c) onde materiais com pontos de ebulição altos, inibidores, impurezas e polímeros formados são removidos para prevenir o acúmulo destes materiais no sistema;

- Na coluna de destilação (d), álcool e a água extraída do fundo da coluna de retificação de álcool (f) que alimenta o topo da coluna, são extraídos pelo fundo, e enviados para a coluna de retificação de álcool (f); o topo da coluna é enviado para a coluna de destilação de leves (e);

- Na coluna de retificação de álcool (f) é recuperado, pelo topo, o álcool não reagido e reciclado para o reator de esterificação; o fundo da coluna, água residual, é utilizado como extractante de água na coluna de destilação (d) ou descartada do processo (tratamento biológico ou incineração);

- Acrilato formado, água e álcool residuais são retirados pelo topo da coluna de destilação de leves (e). O produto de fundo desta coluna, quando atinge concentração de acrilato significativa, alimenta, pela porção inferior, a coluna de retificação de acrilato (g);

- Na coluna de retificação (g) o acrilato destilado é retirado pelo topo com pureza acima de 99%; o produto de fundo é enviado para o decantador (c) ou reservatório de inibidor (h);

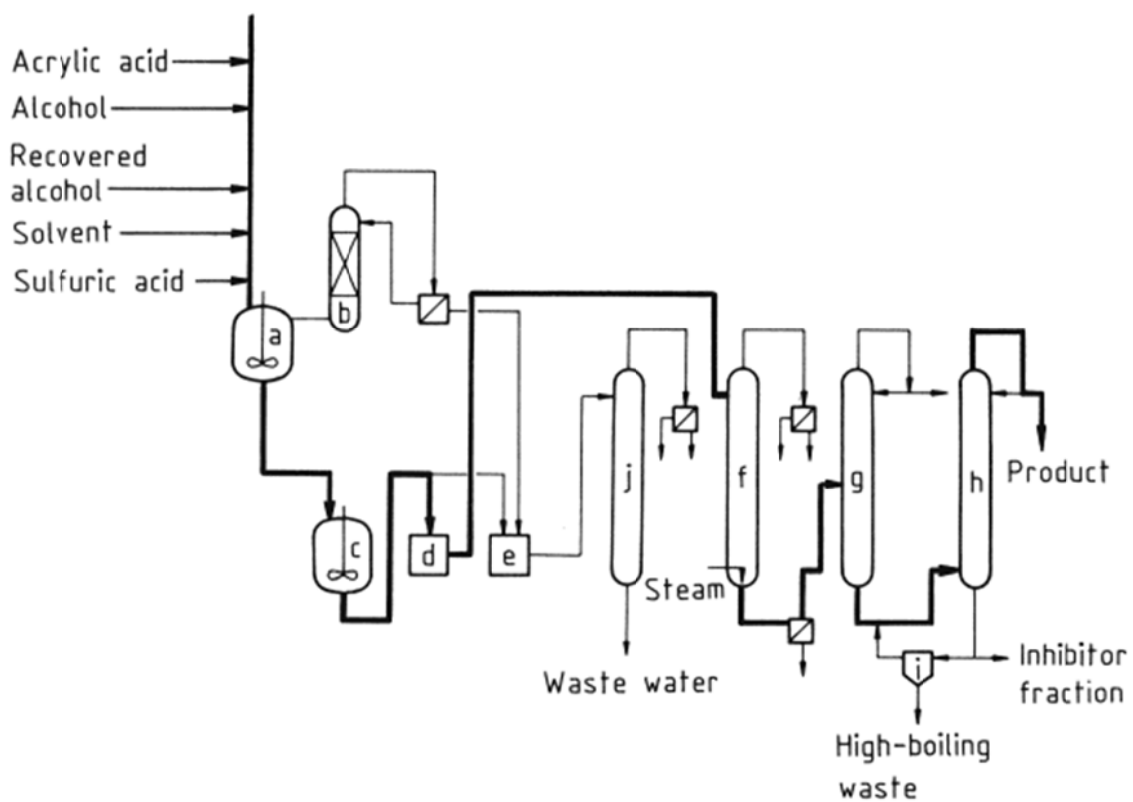
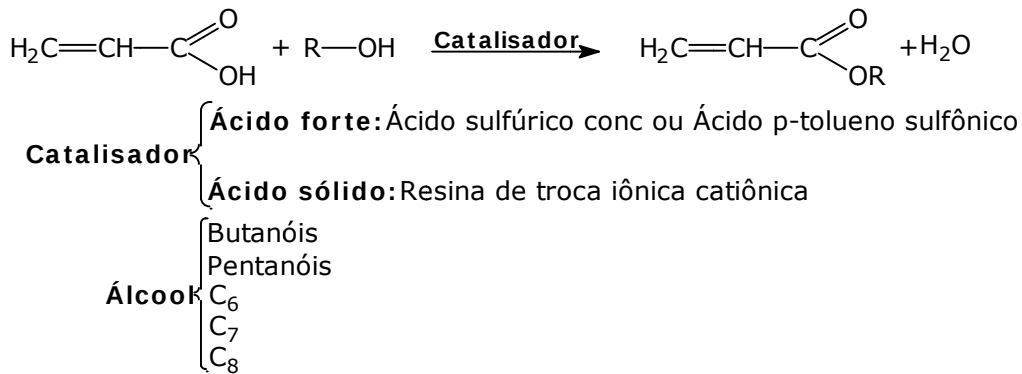
- Em todas as colunas são adicionados inibidores de polimerização como hidroquinona, éter metílico ou fenoltiazina, reutilizados constantemente no processo;

- As colunas de destilação leves (g) e de retificação de acrilato (g) trabalham a pressões reduzidas para permitirem destilações em baixas temperaturas;

- Rendimento do processo: 95% (Ácido acrílico).

Acrilatos de alto peso molecular

Processo Batelada



(a) Reator de esterificação; (b) Coluna de destilação azeotrópica; (c) Tanque de neutralização; (d) Depósito da fase orgânica; (e) Depósito da fase aquosa; (f) Coluna de retificação de solvente; (g) Coluna de retificação de álcool; (h) Coluna de retificação de acrilato; (i) Decantador; (j) Coluna de destilação.

Descrição do processo:

- Ácido acrílico e excesso de álcool ($\cong 10\%$) na presença de um solvente orgânico - tolueno, clorofórmio, entre outros - e catalisador (preferencialmente H_2SO_4) são colocados a reagir no reator de esterificação na temperatura de 85

a 95°C entre 3 e 5 horas; água formada é separada imediatamente pelo topo da coluna de destilação azeotrópica (b);

- Depois de completada a reação, efluente do reator é resfriado a 60°C e transferido para o tanque de neutralização onde o H_2SO_4 é neutralizado com álcali (NaOH ou KOH); fases orgânica e aquosa são separadas e estocadas nos depósitos (d) e (e), respectivamente;

- A fase orgânica (d) alimenta a porção superior a coluna de retificação de solvente (f) e subsequente a coluna de retificação de álcool (g); o solvente e álcool recuperados no topo das respectivas colunas são reciclados, separados da fase aquosa nos decantadores, e enviados para o reator de esterificação;

- O produto bruto obtido no fundo da coluna de retificação de álcool (g) alimenta a coluna de retificação (h) onde acrilato destilado é retirado pelo topo com pureza acima de 99%; do fundo da coluna é retirado líquido residual que poderá tomar dois rumos distintos: reciclado para a coluna de retificação de álcool, passando pelo decantador (i) onde são removidos materiais com pontos de ebulição altos, inibidores, impurezas e polímeros formados. Estes materiais são incinerados. Também, o líquido residual, poderá ser enviado para o depósito de inibidores;

- O depósito da fase aquosa (e) alimenta, na porção superior, a coluna de destilação (j). No topo são retirados compostos orgânicos, separados da fase aquosa no decantador, e enviados para o depósito da fase orgânica; a fase aquosa residual retirada no fundo da coluna é descartada do processo (tratamento biológico ou incineração)

- Semelhante ao processo anterior, em todas as colunas são adicionados inibidores de polimerização como hidroquinona, éter metílico ou fenotiazina, reutilizados constantemente no processo;

- As colunas de retificações de solvente (f), álcool (g) e acrilato (h) trabalham a pressões reduzidas para permitirem destilações em baixas temperaturas;

- Rendimento do processo: 95% (Ácido acrílico).