



SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE SALICILATOS NO BIODIESEL

Eduardo Vivian Masetto ¹, Letiere Cabreira Soares²

1 Introdução

Devido às características estruturais do Biodiesel, um dos grandes desafios da indústria deste produto, é o processo de estocagem e transporte deste biocombustível. Os constituintes das matérias primas do biodiesel são suscetíveis ao processo de oxidação em diferentes graus, os ácidos graxos de cadeias insaturadas e seus derivados são as estruturas mais sensíveis a esse processo (RAMALHO, 2006). O ácido salicílico (AS) é uma estrutura fenólica, característica, essencial para moléculas com propriedades antioxidantes. No entanto, apresenta baixa solubilidade em meios lipofílicos, como o Biodiesel, impedindo seu emprego para tal finalidade. A partir das reações de esterificação do ácido salicílico, buscou-se introduzir grupamentos orgânicos que diminuam a polaridade do ácido salicílico, atribuindo aos seus derivados maior afinidade pela estrutura do Biodiesel e assim, avaliá-los como antioxidantes.

2 Objetivos

2.1 Geral

Sintetizar uma variedade de compostos orgânicos derivados do ácido salicílico e avaliar a propriedade antioxidante destas estruturas no Biodiesel.

3 Metodologia

3.1 Síntese dos salicilatos (procedimento adaptado de SOARES, 2014): Em um balão de fundo redondo, sob atmosfera inerte, com um sistema de Dean Stark, adicionou-se 2 mmol do AS, 2,5 mmol do álcool de interesse, 10 mL de tolueno e ácido p-toluenosulfônico em proporção de 10 mol % ao AS. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por um período de 24 horas. A mistura reacional foi lavada com água e a fase aquosa extraída três vezes com CH₂Cl₂. Por fim, a fase orgânica foi lavada com uma solução de bicarbonato de sódio 5%, seca com sulfato de magnésio e o solvente removido sob vácuo. Quando necessário o excesso de álcool foi removido por destilação a vácuo.

3.2 Caracterização dos salicilatos: Os compostos analisados foram caracterizados por

¹Graduação em Química – Licenciatura, UFFS, *campus Realeza*, contato: eduardo.masetto@hotmail.com

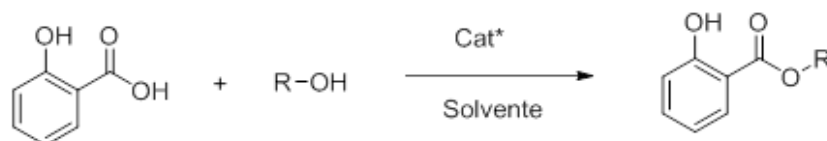
²Doutor, UFFS, *Letiere Cabreira Soares*.

espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), marca Bruker modelos DPX 400. Para tanto as amostras foram dissolvidas em CDCl_3 contendo TMS como padrão interno. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4 Resultados e Discussão

De modo a estabelecer a melhor condição reacional, verificou-se a influência dos fatores de temperatura, solvente e catalisador, conforme a tabela 1.

Tabela 1: Otimização das condições reacionais e variações dos exemplos.



Entrada	Catalisador (mol%)	R	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento* (%)
1	H_2SO_4 (10)	Metil	Tolueno	Refluxo	32
2	HCl (10)	Metil	Tolueno	Refluxo	2
3	PTSA (10)	Metil	Tolueno	Refluxo	23
4	H_2SO_4 (20)	Metil	Metanol	Refluxo	18
5	H_2SO_4 (100)	Metil	Metanol	Refluxo	73
6	H_2SO_4 (100)	Etil	Etanol	Refluxo	77
7	H_2SO_4 (100)	Propil	Propanol	Refluxo	94
8	H_2SO_4 (100)	Butil	Butanol	Refluxo	98
9	H_2SO_4 (100)	<u>Iso-Propil</u>	Iso-Propanol	Refluxo	73
10	H_2SO_4 (100)	<u>Iso-Butil</u>	Iso-Butanol	Refluxo	98

*Rendimento determinado após extração e purificação dos salicilatos.

Com base nos resultados apresentados, entradas 1-5, observa-se que o melhor solvente para as reações é o próprio álcool empregado na síntese do salicilato e que o melhor catalisador a ser utilizado é o H_2SO_4 , porém em uma quantidade estequiométrica (100 mol%). Na melhor condição encontrada para o salicilato de metila, reação empregada para estabelecer as melhores condições reacionais, foi possível obter um rendimento de até 76%, o produto foi confirmado por ^1H RMN, figura 1. Todos os demais salicilatos foram sintetizados seguindo essas mesmas condições reacionais. Porém nem todos os álcoois propostos foram utilizados, os álcoois pentanol, hexanol e

heptanol foram substituídos por outros álcoois ramificados (álcool iso-butílico e iso-propílico), sendo o principal fator o alto ponto de ebulição destes álcoois, 138 °C para o pentanol, 157 °C para o hexanol, 175 °C para o heptanol e 195 °C para o octanol. Nestes casos, a destilação a vácuo não foi suficiente para remover o excesso dos álcoois, devido principalmente, à baixa potência das bombas de vácuo.

Seguindo a condição reacional estabelecida foi possível atingir o rendimento de 98% para o salicilato de isobutila (tabela 1, entrada 10). Observa-se que a temperatura desempenha um papel importante na condução da reação, visto que os rendimentos das reações foram significativamente aumentados com o ponto de ebulição dos álcoois empregados (Tabela 1, entradas 5, 6, 7).

O emprego de álcoois de cadeias ramificadas não representa uma limitação para a metodologia (Tabela 1, entradas 9 e 10) sendo possível obter o salicilato de iso-butila com 98% de rendimento, entrada 10. No entanto, ao empregar um álcool secundário (iso-propanol), o rendimento da reação foi diminuído, esse resultado pode ser explicado pelo aumento do impedimento estérico (Tabela 1, entrada 9).

Figura 1: Espectro de ^1H RMN do salicilato de metila à 400 MHz em CDCl_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao analisar o RMN do salicilato de metila, obteve-se os seguintes sinais: no deslocamento químico de 10,6 ppm, observa-se um singleto com integral relativa igual a 1 hidrogênio, correspondendo ao grupo OH da estrutura fenólica. Na região entre 7,80-6,50 ppm identifica-se os 4 hidrogênios aromáticos. No deslocamento químico de 3,6 ppm encontra-se um singleto com integral



relativa a 3 hidrogênios, característico do grupo metila.

No entanto, em virtude da pandemia do COVID-19, as atividades do projeto de pesquisa foram paralisadas e não foi possível caracterizar todas as estruturas por ^1H RMN, tendo em vista que Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) também paralisou suas atividades paralisadas.

Os testes da avaliação antioxidantes frente a captura do radical DPPH e a avaliação da atividade antioxidante no biodiesel (Rancimat), previstos nos objetivos deste trabalho, não foram realizados até o momento pois é necessário confirmar as estruturas dos salicilatos antes de avaliar a atividade antioxidante das moléculas.

5 Conclusão

No presente trabalho foi possível desenvolver uma metodologia de síntese para uma variedade de moléculas derivadas do ácido salicílico, atingindo 98% de rendimento para o salicilato de isobutila. Com base no estudo realizado foi possível avaliar a influência das variáveis temperatura, solvente, catalisador e variações na estrutura do álcool empregado.

Em virtude da pandemia do COVID-19, as atividades do projeto de pesquisa foram paralisadas e encontram-se pendentes algumas análises de caracterização dos compostos sintetizados e a avaliação da atividade antioxidante das moléculas propostas.

Referências

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos**. *Quím. Nova*, v. 29, p. 755, 2006.

SOARES, L. C. **Síntese de Fulereo Seleno Triazois: Um Potencial Fotossensibilizador para Terapia Fotodinâmica**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – Santa Maria, RS, 2014.

Palavras-chave: *Antioxidante, salicilatos, biodiesel.*

Financiamento

UFFS