

## INFLUENCIA DO SOLVENTE NA OBTENÇÃO DE CARBONATOS CÍCLICOS COM ALTO VALOR DE MERCADO

**Luan da Palma Santos<sup>1</sup>; Heiddy Márquez Alvarez<sup>2</sup>, Angélica Maria Lucchese<sup>3</sup>, Tássia Caires Ramos<sup>4</sup>; Alini Tinoco Fricks<sup>5</sup>.**

1. Bolsista PROBIC/UEFS, Graduando em Ciências Farmacêuticas, UEFS, e-mail: wes\_gama@hotmail.com
2. Orientadora, Departamento de Ciências Exatas, UEFS, e-mail: marquezheiddy@gmail.com
3. Co-Orientadora, Departamento de Ciências Exatas, UEFS, e-mail: [angelica.lucchese@gmail.com](mailto:angelica.lucchese@gmail.com)
4. Participante do projeto, Curso de Pós graduação de Biotecnologia, UEFS, e-mail: cairesramos@hotmail.com
5. Participante do projeto, Universidade Tiradentes. Instituto de Pesquisa e Tecnologia-ITP, Laboratório de Engenharia de Bioprocessos LEB. Aracaju. SE. E-mail: alinitf@yahoo.com.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Carbonato cíclico, Lipozyme TL IM, propilenoglicol

### INTRODUÇÃO

A síntese dos carbonatos cíclicos tem sido muito estudada. O carbonato de glicerina é um produto com aplicações diversas, podendo ser usado como solvente industrial e monômero na preparação de policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas. Uma das rotas mais utilizadas de produção deste composto envolve a reação do glicerol com carbonatos cíclicos, como o carbonato de etileno e propileno (Mouloungui et al., 1996). Estes últimos são normalmente produzidos pela reação do CO<sub>2</sub> com óxido de etileno ou propileno.

Comumente as rotas químicas tradicionais de obtenção de carbonatos cíclicos envolvem a utilização de solventes orgânicos, catalisadores químicos e em condições reacionais muitas vezes consideradas drásticas, que divergem da tendência atual da chamada química verde, que preconiza o desenvolvimento sustentável, preserva o meio ambiente e com menor custo energético. Assim, estudos de obtenção de carbonatos cíclicos utilizando biocatalisadores, como as enzimas, mostram-se altamente relevantes.

O desenvolvimento de sistemas reacionais catalisados por enzimas, como as lipases, em meios reacionais favoráveis e em condições reacionais brandas são de grande interesse industrial pelo baixo consumo energético e menor risco ambiental. A utilização de lipases (triacilglicerol acil hidrolases, E.C. 3.1.1.3) provenientes do fungo *Thermomyces lanuginosus*, comercializadas sob a denominação de Lipozyme TL tem sido citada em diversos trabalhos relacionados à obtenção de ésteres (Skoronski, 2006).

Relatos de obtenção de carbonatos cíclicos por via enzimática ainda são escassos. O primeiro exemplo de síntese enzimática de carbonato de glicerina foi relatado por Kim e colaboradores em 2007. Primeiramente os autores fizeram um *screening* com diversas lipases comerciais e então selecionaram a lipase imobilizada de *Candida Antarctica* (Novozyme 435) como potencial biocatalisador na síntese de carbonato de glicerina, obtido utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente da reação de transesterificação de glicerol e dimetil carbonato (DMC), em quantidades equimolares a 60°C, atingindo 100% de conversão com tempo reacional superior a 20 horas. Apesar da conversão máxima, há de se ressaltar o longo tempo reacional e a não formação de excesso enantiomérico considerável na reação. Também não foram apresentadas outras possibilidades de solventes no estudo (KIM, et al. 2007).

O objetivo deste trabalho é avaliar as condições reacionais, a fim de otimizar o processo de obtenção de carbonatos cíclicos. Foram avaliados vários parâmetros como presença/ausência de surfactantes e co-solventes, razão molar poliálcool: uréia, percentual de biocatalisador (enzima), tempo e temperatura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As variáveis analisadas no estudo da carboxilação enzimática de propilenoglicol foram: tipo de solvente orgânico (acetonitrila, tetrahidrofurano, tolueno, acetato de étila), tempo de reação (24 –120 horas), proporção molar do propilenoglicol e agitação da reação. Os parâmetros fixos foram o seguinte: quantidade do biocatalisador (enzima lipozyme TLIM) e temperatura (60°C).

Inicialmente o parâmetro analisado foi a razão molar do propilenoglicol (2.4mmol) e uréia (3.8mmol) para diferentes solventes e tempos de reação, mantendo fixa as outras condições iniciais. Posteriormente foi avaliada quantidade de substância do propilenoglicol (3mmol) e da uréia (3mmol) nas mesmas condições de reação.

Utilizou-se a lipase imobilizada lipozyme TLIM (lipase *Thermomyces lanuginosa*) como biocatalisador. As reações foram conduzidas sob aquecimento convencional em banho termostatzado com agitação orbital em reatores hermeticamente fechados, como mostra a Figura 2.



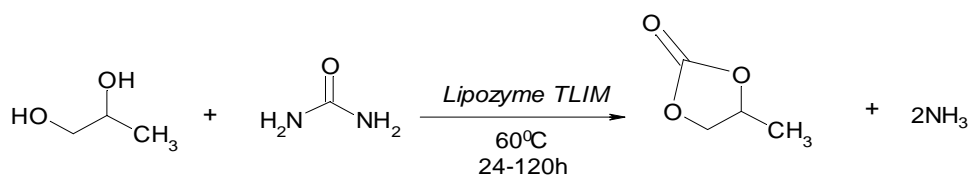
**Figura2.** 12 frascos de reações sendo conduzidos sob aquecimento à temperatura de 60°C e agitados.

Em frascos pequenos de 20 mL de capacidade foram adicionados o propilenoglicol (3 mmol, 0,228 g) e a uréia (3mmol, 0,180 g). Posteriormente foi adicionado 6 mL do solvente. Após estabilização da temperatura desejada (60°C) no shaker, se adicionaram 0,15g da enzima Lipozyme TLIM. Decorrido o tempo reacional, as enzimas foram retiradas por filtração a gravidade. O filtrado foi analisado por cromatografia gasosa para determinar a conversão do processo. A identificação dos produtos foi realizada padrões de carbonatos comerciais.

As misturas de reação foram analisadas num cromatógrafo CG-MS QP2010 da SHIMADZU, com coluna capilar CP-WAX (Polar) com dimensões de 25m x 0,25mm ID x 0,20µm. Tomou-se 2 µL da amostras diluídas no solvente da reação, que foram injetadas utilizando-se relação de Split. A temperatura do injetor foi 240°C e do detector a 240°C. A temperatura inicial foi de 50°C, elevando-se 10°C por minuto até 250°C.

## RESULTADO E DISCUSSÃO

Na figura 1 se apresenta a carboxilação do propilenoglicol utilizando uréia e lipozyme TLIM como catalisador.



**Figura 1-** Reação de carboxilação do propilenoglicol com uréia catalisada por Lipozyme TL IM.

Até o presente momento, os parâmetros avaliados foram: tempo, solvente e razão molar.

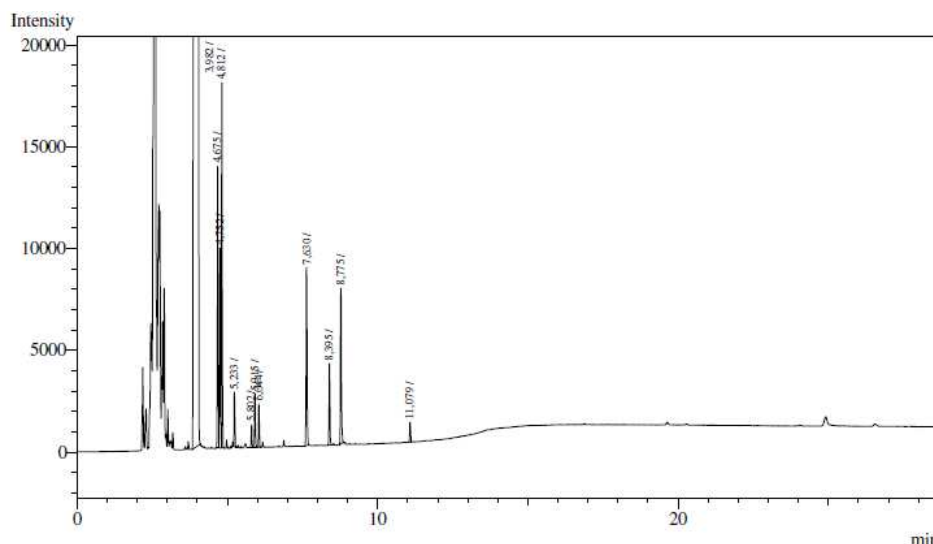
Na tabela 1 se apresentam alguns dos resultados obtidos neste trabalho. Foi verificado que o tipo de solvente influencia muito na conversão dos carbonatos. Solventes polares dificultam a formação do carbonato. Todo parece indicar que acontece uma desativação da enzima. Estes resultados diferem aos obtidos por Kim e colaboradores que afirmam que o tetrahidrofurano é um excelente solvente para realizar este tipo de reação.

**Tabela 1.** Resultados da carboxilação do propilenoglicol utilizando uréia, 015g de lipozyme TLIM, diferentes tempos reacionais e temperatura de 60°C.

Entrada	Relação Molar Propilenoglicol: uréia	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%)
1	3 : 3	Tolueno	24	3,7
2			72	10,5
3			96	12,3
4	2,4 : 3,8	Tetraidrofurano (THF)	96	26,3
5			24	0
6		Acetato de etila	96	2
7			96	0
8			120	0

Na figura 2. se apresenta o cromatograma da entrada 1 (tabela 1). Mistura de reação contendo o reagente (propilenoglicol, tempo de corrida 8,8 minutos) e o carbonato de propileno, tempo de corrida 11,07 minutos.

**Figura 2.** Cromatograma da mistura de reação correspondente as condições reacionais da entrada 1 (tabela 1).



Com um planejamento experimental satisfatório é possível por meio dos parâmetros descritos acima caracterizar as melhores condições reacionais, para otimização do processo de obtenção de carbonatos cíclicos a partir de propilenoglicol com uréia em meio solvente orgânico catalisada pela enzima Lipozyme TL IM. Novos experimentos terão que ser realizados para diminuir o tempo reacional.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Serão utilizando outros solventes orgânicos como dioxano, dietiléter, hexano, heptano; além da presença/ausência de tensoativos (Bis (2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio – AOT (aniônico), Brometo de dodeciltrimetilamônio - DTAB (catiônico), tween 80 (não iônico), Triton X100 (não iônico)), percentual de tensoativo (1, 2, 4, 8, 15, 20 % (p/p)), razão molar propilenoglicol:uréia (1:1; 1:2; 1:3), percentual de biocatalisador (enzima) (5 – 15 % (p/v)), tempo de reação (24–120 horas) e outras temperaturas (40°C e 50°C). Para todos os ensaios serão feitos controles na ausência da enzima.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARESTA, M.; DIBENEDETTO; A., TOMMASI, I. (2001) *Energy & Fuels*, v. 15, p. 269-273.

KIM, S.C., KIM, Y.H., LEE, H., YOON, D.Y., SONG, B.K. (2007) *J. Mol. Cat. B: Enz.* v. 49, p. 75–78.

LI, Q. ZHANG, W. ZHAO, N. WEI, W. SUN, Y. (2006) *CATAL. Today*, v. 115, p. 111-116.

MOULOUGUI, Z.; YOO, J. W.; GACHEN, C. A.; GASET. A.; EP pat 0739888, 1996.

SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. J. (2005) *CATAL.*v. 233, p. 1–15.

SKORONSKI, E., Estudo Cinético da Síntese do Octanoato de n-Pentila Catalisada pela Enzima Lipozyme TL IM. Florianópolis: UFSC, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.