

OBȚINEREA UNOR ESTERI UTILIZABILI ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ ȘI ÎN PARFUMERIE PRIN SINTEZĂ ÎN CÂMP ELECTROMAGNETIC

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat **Inginerie Chimică**

autor ing. Ioan-Alexandru Udrea

conducător științific **Prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin**

luna **Martie**, anul **2025**

Teza de doctorat a fost elaborată pe baza cercetărilor efectuate în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Inginerie Chimică, Biotehnologii și Protecția Mediului, din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

În tehnologia de obținere a parfumurilor, precum și în industria alimentară, un rol esențial îl au agenții aromatizanți și odoranți (naturali sau sintetici) a căror utilizare în aceste produse aduc o serie importantă de beneficii, cum ar fi:

- obținerea proprietăților senzoriale dorite ale unui produs alimentar sau parfum/odorizant;
- îmbunătățirea/intensificarea unei arome deja existente care în urma procesului tehnologic ar suferi degradări și în final ar conduce la o aromă nesatisfăcătoare din punct de vedere senzorial;
- în scopuri comerciale: utilizarea unor diferite arome în parfumuri sau alimente pot influența decisiv decizia cumpărătorului de a achiziționa produsul respectiv, făcându-l mai atractiv sub aspect senzorial;
- din punct de vedere economic: utilizarea unor arome obținute prin sinteză chimică este mult mai rentabilă decât folosirea unor arome naturale [1].

Un compus sau amestec de compuși (naturali sau sintetici) adăugat unui produs alimentar având scopul de a-i conferi o anumită aromă sau pentru a-i îmbunătăți aroma existentă poartă numele de agent aromatizant, iar odoranții sunt acele substanțe chimice naturale, semisintetice sau sintetice utilizate pentru proprietățile lor în ceea ce privește simțul olfactiv [1].

Industria alimentară și a parfumurilor au cunoscut în ultimele decenii o dezvoltare impresionantă, astfel că cererea de compuși aromatizanți și odoranți pentru aceste industrii a devenit din ce în ce mai mare [2].

Deoarece obținerea aromelor și a odoranților (pentru utilizare în industria alimentară și cea a parfumurilor) prin extragerea lor din surse naturale este o operație laborioasă, dificilă și costisitoare, utilizarea diferitelor tipuri de sinteze (chimică, enzimatică, în câmp electromagnetic etc) a acestor compuși a devenit din ce în ce mai importantă atât din punct de vedere practic, cât și economic [2].

Cu toate că în industria parfumurilor se pot folosi și compuși aromatizanți și odoranți sintetizați chimic, în industria alimentară este permisă utilizarea doar a aromelor naturale obținute fie prin extracție dintr-un produs natural (fructe, legume, plante etc.), fie prin sinteza acestor arome pornind de la materii prime de origine naturală, utilizând un catalizator natural (enzime, câmp electromagnetic) [2, 3].

Chiar dacă există o mare diversitate de clase de compuși chimici utilizați în aceste industrii, esterii constituie o serie de substanțe des utilizate datorită proprietăților sale organoleptice (miros și gust plăcut, asociat în general fructelor), precum și datorită procedeeleor mai simple de obținere a acestora comparativ cu alți compuși cu proprietăți aromatizante sau odorante. Spre exemplu, unii dintre cei mai utilizați esteri în industria alimentară sunt esterii de *i*-amil, în special acetatul de *i*-amil datorită aromei sale caracteristice și puternice de banană. În anul 2020, vânzările de acetat de *i*-amil au fost evaluate la aproximativ 205 milioane de dolari, în timp ce în anul 2030 se preconizează vânzări în valoare de aproximativ 455 milioane de dolari [4, 5].

Esterii reprezintă o clasă de compuși des utilizați în industria alimentară, a parfumurilor sau a cosmeticelor deoarece, din punct de vedere organoleptic și senzorial, aceștia conferă o aromă și miros floral sau fructat. Prin urmare, utilizarea esterilor în produsele alimentare fie îmbunătățește aroma acestora, fie o înlocuiește pe cea de bază, în timp ce în industria parfumurilor sau a cosmeticelor, acești compuși oferă o îmbunătățire a caracteristicilor olfactive ale produselor finite [2, 3].

Deși există o mare varietate de esteri utilizați în industria alimentară și parfumerie, cei mai des folosiți sunt esterii care prezintă proprietăți organoleptice similare unor plante sau fructe (figura 1), cum ar fi:

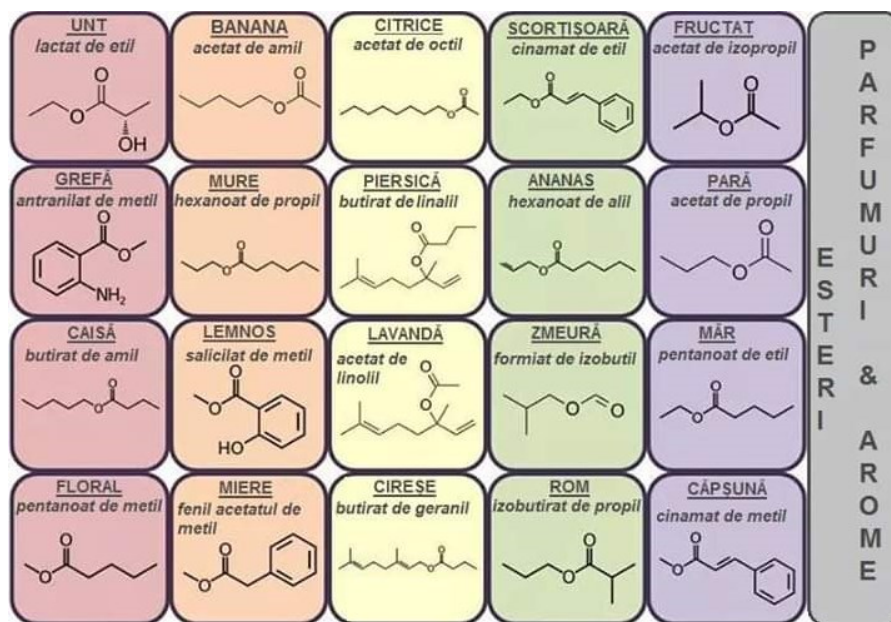


Figura 1. Esteri utilizați în industria alimentară și parfumerie (figură preluată și adaptată după [6])

Esterii pot fi obținuți prin diferite metode de sinteză, însă cea mai uzuală și simplă metodă este esterificarea Fischer (figura 2) care constă în reacția dintre un acid carboxilic și un alcool (de obicei în prezența unui catalizator acid) în urma căreia se obține un ester, cu eliminarea unei molecule de apă [7, 8]. Prezenta teză are la bază o serie de reacții care au loc prin esterificare Fischer, însă “catalizatorul” utilizat este unul ecologic, mai precis un câmp electric de audio frecvență.

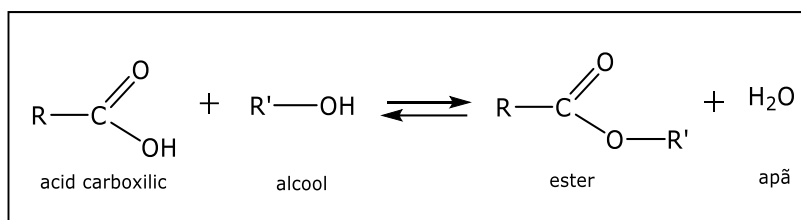


Figura 2. Reacția de esterificare

Subiectul tezei de doctorat are la bază necesitatea tot mai mare de producere a acestor esteri pentru industria alimentară și parfumerie, esteri care trebuie să îndeplinească condiția esențială de a fi naturali. Astfel, cercetările care au făcut obiectul tezei de doctorat au avut la bază următoarele obiective specifice:

1. Proiectarea, elaborarea și realizarea practică a dispozitivului experimental de esterificare în câmp electric de audio frecvență

Activități specifice:

- proiectarea și realizarea constructivă a dispozitivului experimental;
- calibrarea și optimizarea acestuia;
- testarea dispozitivului obținut.

2. Sinteza unor esteri ai acidului acetic cu catenă liniară și ramificată

Activități specifice:

- esterificarea acidului acetic cu alcooli C4-C8 alifatici liniari;
- esterificarea acidului acetic cu alcooli C4-C8 alifatici ramificați;
- testarea eficienței metodei la 2 temperaturi și 2 frecvențe de lucru diferite.

3. Propunerea unui posibil mecanism de reacție

Activități specifice:

- propunerea mecanismului probabil de reacție;
- evaluarea influenței câmpului electric de audio frecvență asupra reacției de esterificare

4. Evaluarea caracterului ecologic al metodei de sinteză originală propusă.

Activități specifice: evaluarea caracterului ecologic al metodei utilizând softul AGREE.

Prezenta teză de doctorat este alcătuită din 2 părți:

- partea I, care cuprinde studiul de literatură, formată din capitolele 1, 2, 3 și 4;
- partea a II-a, care cuprinde studiile experimentale, formată din capitolele 5, 6, 7, 8, 9, 10 și 11.

Capitolul 1 reprezintă o scurtă introducere a importanței utilizării compușilor aromatizați și odoranți în industria alimentară și în parfumerie, în special a esterilor.

Capitolul 2 face referire la metodele clasice de esterificare, cum ar fi metodele chimice, precum: esterificarea Fischer, condensarea Tishchenko, transesterificarea și adăugarea unui acid carboxilic la o alchenă, metodele enzimatice și metodele de sinteză asistate de ultrasunete.

Capitolul 3 are ca scop o trecere în revistă a tehnicilor moderne de obținere a esterilor, mai precis acele metode care utilizează drept "catalizator" câmpul electromagnetic.

Capitolul 4 aduce în prim plan motivația, scopul și obiectivele cercetărilor efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat.

Capitolul 5 se referă la proiectarea, elaborarea și realizarea practică a dispozitivului experimental de esterificare în câmp electric de audio frecvență.

Capitolul 6 cuprinde metodele gaz cromatografice utilizate pentru analiza calitativă și cantitativă a esterilor sintetizați.

Capitolul 7 prezintă metoda originală de lucru propusă, precum și rezultatele obținute pentru sinteza unor esteri liniari ai acidului acetic cu alcooli C4-C8 liniari: *n*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, utilizând această metodă și dispozitivul experimental prezentat în cadrul capitolului 5.

Capitolul 8 evaluează aplicabilitatea utilizării metodei prezentate în capitolul 7 și pentru sinteza unor esteri cu catenă ramificată ai acidului acetic cu alcooli C4-C8 ramificați: 2-butanol, 2-pentanol, 2-hexanol, 2-heptanol, 2-octanol, utilizând același dispozitiv experimental prezentat în cadrul capitolului 5.

Întrucât rezultatele obținute au indicat o influență pozitivă a utilizării câmpului electric de audio frecvență asupra reacțiilor de esterificare, în capitolul 9 are loc o evaluare a efectului catalitic al acestui câmp aplicat reacțiilor de esterificare din cadrul prezentei teze, precum și propunerea unui mecanism de reacție.

În cadrul capitolului 10, s-a efectuat o evaluare a caracterului ecologic al metodei propuse, rezultate care au confirmat faptul că metoda propusă în prezenta teză îndeplinește principiile “Chimiei Verzi”, iar astfel, metoda poate fi considerată ecologică.

În cele din urmă, capitolul 11 aduce în prim-plan concluziile finale ale acestor studii, precum și contribuțiile originale ale tezei.

Primul obiectiv specific al tezei a fost reprezentat de proiectarea, elaborarea și realizarea practică a dispozitivului experimental original de esterificare în câmp electric de audio frecvență (capitolul 5). Conceperea și realizarea practică a dispozitivului experimental a reprezentat elementul esențial al prezentelor cercetări, dispozitiv fără de care scopul principal al tezei nu s-ar fi putut concretiza. Conform figurii 3, acest dispozitiv este compus din:

- transformatorul rezonant - generează tensiunea înaltă care va asigura câmpul electric de audio frecvență utilizat în cadrul reacțiilor de esterificare;
- amplificatorul de audio frecvență - amplifică semnalul de audio frecvență furnizat de generatorul de semnal până la un nivel de atac al înfășurării primare a transformatorului rezonant;
- sursa de alimentare a amplificatorului de audio frecvență;
- voltmetrul electrostatic (pentru care s-a obținut un **brevet de invenție**) – permite măsurarea tensiunii înalte de ordinul kV de la bornele circuitului LC, unde C este capacitatea electrică a reactorului de esterificare [9];
- 19 condensatoare fixe - pot fi introduse pe rând în circuit și asigură acordul LC serie al înfășurării primare de joasă tensiune a transformatorului rezonant pe frecvența de lucru stabilită pentru fiecare protocol experimental în parte;
- serpentină de cupru care permite termostatarea amestecului de reacție înfășurată în jurul minireactorului de sticlă;
- vasul de reacție - minireactorul din sticlă în care are loc reacția și reprezintă practic un condensator cilindric conectat în paralel cu înfășurarea de înaltă tensiune a transformatorului rezonant;
- multimetru digital - monitorizarea intensității curentului electric care alimentează amplificatorul de audio frecvență, astfel putându-se calcula puterea absorbită de acest dispozitiv experimental de la sursa de alimentare;
- bec incandescent - permite estimarea vizuală a intensității curentului de audio frecvență care alimentează circuitul primar al transformatorului rezonant;
- agitator magnetic - asigură omogenizarea amestecului de reacție.

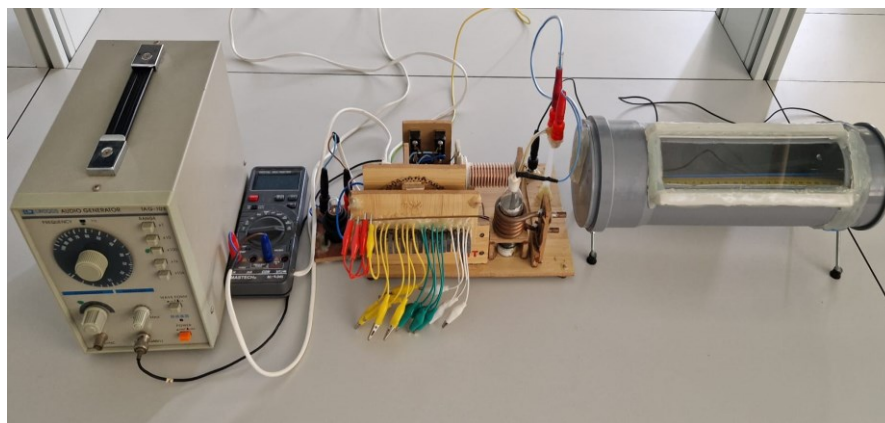


Figura 3. Instalația experimentală utilizată pentru sinteza esterilor în câmp electric de audio frecvență (figură preluată după [10])

Odată îndeplinit cu succes primul obiectiv, următorul pas a fost acela de a testa instalația experimentală prin sinteza unor esteri ai acidului acetic cu alcoolii alifatici liniari C4-C8 (capitolul 7). În cadrul tuturor reacțiilor studiate, randamentele de esteri au fost mai mari atunci când s-a utilizat câmpul electric de audio frecvență drept catalizator comparativ cu reacțiile efectuate în absența acestuia. În cazul reacțiilor efectuate la 20°C și 3 kHz, randamentele de ester au variat în intervalul 2,5% - 11,3%, cel mai mare randament de reacție înregistrându-se pentru acetatul de *n*-octil. Când reacțiile au fost efectuate utilizând frecvența de 6 kHz, randamentele de ester au variat în intervalul 3,5% - 12,0%, cel mai mare randament de ester înregistrându-se tot pentru acetatul de *n*-octil. În cadrul reacțiilor efectuate fără aplicarea câmpului electric de audio frecvență, randamentele de ester obținute au fost mai mici, acestea variind în intervalul 1,7% - 10,5%. Crescând temperatura de reacție la 50°C, randamentele de reacție au crescut, astfel că la 3 kHz acestea au variat în intervalul 12,5% - 24,9%, iar cel mai mare randament de reacție s-a înregistrat pentru acetatul de *n*-octil. Atunci când s-a utilizat un câmp electric de audio frecvență de 6 kHz, randamentele au variat în intervalul 13,4% - 27,9%, iar cel mai mare randament a fost obținut tot pentru acetatul de *n*-octil. Atunci când reacțiile au fost efectuate în absența unui câmp electric de audio frecvență, randamentele de ester au fost mai mici, acestea variind în intervalul 8,9% - 17,5%. Frecvența la care s-au obținut cele mai mari randamente a fost cea de 6 kHz (în cadrul acestui studiu) pentru toate reacțiile efectuate, indiferent de temperatura de lucru. Datorită orientării dipolilor moleculari în câmpul electric de audio frecvență, probabilitatea coliziunilor eficace este mai mare și astfel se obțin randamente mai mari de ester [10].

Deoarece rezultatele obținute în cadrul sintezelor esterilor cu catenă liniară s-au dovedit a fi un succes, dispozitivul experimental a fost testat și pentru obținerea unor esteri cu catenă ramificată, mai precis esteri ai acidului acetic cu alcoolii C4-C8 ramificați în poziția 2 (capitolul 8). Și în acest caz, randamentele de ester obținute în urma esterificărilor catalizate de câmpul electric au fost, de asemenea, mai mari decât în cazul sintezelor fără aplicarea acestuia. Atunci când reacțiile au fost efectuate la 20°C și 3 kHz, randamentele de esteri au variat în intervalul 1,1% - 6,4%, cel mai mare înregistrându-se pentru acetatul de 2-octil, în timp ce în cazul utilizării frecvenței de 6 kHz, randamentele de esteri au variat în intervalul 1,3% - 7,0%, cel mai mare înregistrându-se tot pentru acetatul de 2-octil. În cazul reacțiilor efectuate fără aplicarea câmpului electric de audio frecvență, s-a observat că randamentele de esteri au fost mai scăzute decât în cazul utilizării acestuia, mai exact, acestea au variat în intervalul 0,9% - 5,7%. Reacțiile efectuate

la 50°C și la 3 kHz au arătat faptul că randamentul esterilor a variat în intervalul 4,9% - 14,1%, cel mai mare fiind înregistrat pentru acetatul de 2-octil. Atunci când s-a lucrat la frecvența de 6 kHz, randamentele esterilor au variat în intervalul 5,7 % - 17,8 %, cel mai ridicat fiind înregistrat tot pentru acetatul de 2-octil. Reacțiile efectuate fără aplicarea câmpului electric de audio frecvență au arătat că randamentele de ester au fost mai mici decât în cazul utilizării acestuia, mai exact, acestea au variat în intervalul 4,1% - 10,5%. Cele mai mari randamente de ester s-au obținut pentru acetatul de 2-octil, iar frecvența la care randamentele obținute au fost cele mai mari (în cadrul prezentului studiu) a fost cea de 6 kHz [11].

Datorită faptului că rezultatele obținute au indicat o influență pozitivă a câmpului electric de audio frecvență asupra reacțiilor de esterificare, un alt obiectiv propus a fost acela de a identifica un mecanism probabil de reacție, mai precis evaluarea efectului catalitic al câmpului electric de audio frecvență asupra reacțiilor de esterificare realizate (capitolul 9). Principalele efecte ale aplicării acestui câmp sunt: polarizarea moleculelor de acid și alcool, reducerea energiei de activare, precum și orientarea favorabilă a moleculelor de reactanți ce conduce la o reacție mai eficientă și randamente de ester mai mari [12].

În cele din urmă, deoarece „Chimia Verde” s-a dezvoltat tot mai mult de-a lungul anilor, iar începând cu anul 2000, „caracterul ecologic” al chimiei a primit un statut din ce în ce mai important, s-a efectuat un studiu privind aspectele ecologice ale noi metode de sinteză propuse utilizând softul AGREEprep, precum și a tehnicii de analiză (gaz-cromatografia), folosind softul AGREE analytical GREENness (capitolul 10). Rezultatele obținute au indicat un scor ridicat atât pentru metoda de sinteză (0,66), cât și pentru tehnica de analiză (0,7), rezultate care confirmă „caracterul ecologic” al celor 2 metode [13, 14].

Principalele contribuții originale ale acestor studii sunt:

1. scopul general al tezei:
 - de a sintetiza compuși aromatizanți și odoranți (în cazul de față esteri) utilizând o nouă metodă;
 - de a proiecta o instalație care să permită sinteza într-o manieră ecologică a acestor compuși;
2. propunerea unui design al dispozitivului experimental;
3. testarea dispozitivului experimental;
4. alegerea esterilor sintetizați (esteri ai acidului acetic cu alcooli C4-C8 liniari și ramificați), precum și stabilirea metodei și a parametrilor de lucru;
5. realizarea experimentelor propriu-zise;
6. efectuarea analizelor cromatografice pentru analiza calitativă și cantitativă a esterilor sintetizați;
7. interpretarea rezultatelor experimentale obținute;
8. propunerea unui mecanism posibil de reacție și evaluarea efectului catalitic al utilizării câmpului electric de audio frecvență drept „catalizator” al reacției de esterificare;
9. validarea metodei propuse scoțând în evidență avantajele acesteia comparativ cu sinteza pe cale clasică, realizată doar prin încălzirea masei de reacție la temperaturile prezentate în studiu și fără catalizatori acizi;
10. validarea metodei din punct de vedere al „Chimiei Verzi”, evaluând „caracterul ecologic” al acesteia.

În concluzie, atingerea obiectivelor generale ale studiului, prezentate anterior, s-a realizat în totalitate și se poate afirma că prezenta teză și-a atins scopul pentru care a fost concepută, acela de a proiecta un dispozitiv experimental care să permită sinteza ecologică în câmp electric de audio frecvență a unor compuși odoranți și aromatizanți (în cazul de față esteri) utilizabili în industria alimentară și parfumerie, cu respectarea condiției esențiale ca aceștia să fie naturali/identici naturali.

Bibliografie selectivă:

1. D. I. Hădărugă și N. G. Hădărugă, *Compuși odoranți și aromatizanți*. Editura Politehnica Timișoara, 2003.
2. I.-A. Udrea, V. Ordodi, și F. Peter, „Proiect de Diplomă”, Universitatea Politehnica Timișoara, 2019.
3. I.-A. Udrea, V. Ordodi, C. Paul, C. Stănese, și N. Vasilcsin, „Effects of pulsed electric field on the esterification reactions”, *Studia UBB Chemia*, vol. 68, nr. 1, pp. 49–58, 2023, doi: 10.24193/subbchem.2023.1.04.
4. P. Singh, D. K. Saxena, și S. N. Naik, „Synthesis of Food Flavors by Enzymatic Esterification Process”, vol. 3, nr. 9, 2012.
5. M. R. F. <https://www.marketresearchfuture.com>, „Isoamyl Acetate Market Size, Growth, Industry Analysis, Demand 2030”. Data accesării: 3 octombrie 2024. [Online]. Disponibil la: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/isoamyl-acetate-market-10823>.
6. „Solved Flavor & Scent l he Esters Hesponsible Butter Ethyl | Chegg.com”. Data accesării: 28 septembrie 2024. [Online]. Disponibil la: <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/consider-following-structures-choosing-three-structures-molecules-would-need-prepare-vario-q33708250>.
7. J. Ashenhurst, „Fischer Esterification - Carboxylic Acid to Ester Under Acidic Conditions”, Master Organic Chemistry. Data accesării: 28 septembrie 2024. [Online]. Disponibil la: <https://www.masterorganicchemistry.com/2022/11/16/fischer-esterification/>
8. M. Vafaezadeh și A. Fattahi, „DFT investigations for “Fischer” esterification mechanism over silica-propyl-SO₃H catalyst: Is the reaction reversible?”, *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1071, pp. 27–32, 2015, doi: 10.1016/j.comptc.2015.07.028.
9. L. V. Ordodi și colab., „Electrostatic device for measuring electrical voltage with optical indicator element”, RO137476A0, 2023 Data accesării: 6 octombrie 2024. [Online]. Disponibil la: <https://patents.google.com/patent/RO137476A0/en>.
10. I.-A. Udrea și colab., „Experimental Device for the “Green” Synthesis of Unbranched Aliphatic Esters C₄–C₈ Using an Audio Frequency Electric Field”, *Processes*, vol. 12, nr. 9, p. 1891, 2024, doi: 10.3390/pr12091891.
11. I.-A. Udrea și colab., „Effects of audio frequency electric fields on the esterification reactions of acetic acid with C₄–C₈ branched alcohols”, *Studia UBB Chemia*, vol. 69, nr. 3, pp. 167–176, 2024, doi: 10.24193/subbchem.2024.3.10.
12. W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press, USA, 1996.
13. F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, și M. Tobiszewski, „AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software”, *Anal. Chem.*, vol. 92, nr. 14, pp. 10076–10082, 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c01887.
14. F. Pena-Pereira, M. Tobiszewski, W. Wojnowski, și E. Psillakis, „A Tutorial on AGREEprep an Analytical Greenness Metric for Sample Preparation”, *Advances in Sample Preparation*, vol. 3, p. 100025, 2022, doi: 10.1016/j.sampre.2022.100025.