

## SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA ULTRASSOM EMPREGANDO ÁCIDO *p*-TOLUENO SULFÔNICO COMO CATALISADOR

**PACHECO, Bruna Silveira<sup>1</sup>; RITTER, Marina<sup>1</sup>; SOUZA, Alexander Ossanes<sup>1</sup>; NUNES, Camila Francine Paes<sup>1</sup>; PEREIRA, Claudio Martin Pereira de<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Iniciação científica, CCQFA, Laboratório de Heterociclos Bioativos e Bioprospecção (LAHBBio), UFPEL

<sup>2</sup> Orientador, CCQFA, LAHBBio, UFPEL, claudiochemistry@gmail.com

### 1 INTRODUÇÃO

Ésteres de ácidos graxos e derivados possuem grande aplicação na indústria de cosméticos, alimentos e farmacêutica devido a sua biodegradabilidade e baixa toxicidade. Ésteres de cadeia curta são importantes flavorizantes e aromatizantes de alimentos, enquanto que os ésteres de cadeia longa estão sendo estudados para sua utilização na produção de biodiesel e como ceras na indústria oleoquímica.<sup>1-4</sup>

Em geral, a preparação desses compostos exige condições onerosas, catálise ácida, altas temperaturas e conversões incompletas. A esterificação pode ocorrer em meio básico ou ácido. Geralmente é utilizado ácido clorídrico ou ácido sulfúrico para o processo de esterificação, sendo estes ácidos fortes e oxidantes, além de necessitarem de grande cuidado durante seu manuseio. Neste trabalho, utilizamos o ácido *p*-toluenossulfônico ( $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) que é um dos poucos ácidos fortes no estado sólido e não oxidante que facilita manuseio e utilização.

Nos últimos anos vem aumentando a utilização do ultrassom em reações orgânicas. Isto ocorre devido às vantagens que essa ferramenta proporciona como a redução do tempo de reação, a redução do consumo de energia, redução na quantidade de solventes e aumento do rendimento das reações. O ultrassom tem um freqüência característica num intervalo acima de 20 KHz, sendo que a sensibilidade do ouvido está na faixa de 10 KHz a 18 KHz (Fig. 1). O que torna o ultrassom uma ferramenta tão poderosa é o fenômeno físico da cavitação, baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases.<sup>5-7</sup>

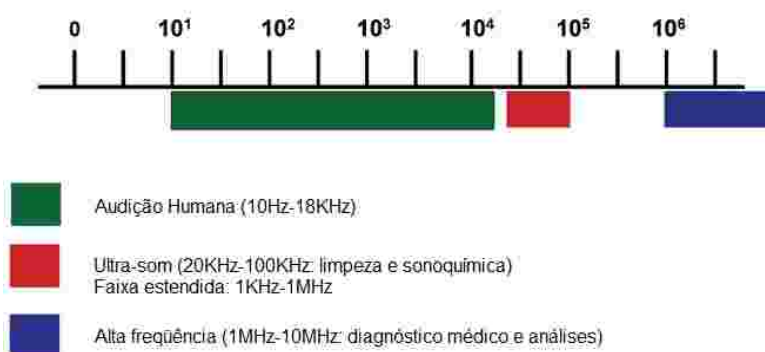


Figura 1 – Regiões de frequência do som.<sup>5</sup>

Nosso laboratório tem se especializado na preparação de várias substâncias via sonoquímica, dentre elas podemos citar, acetilenos, iminas pirazóis e tiazóis. Em continuação, ao nosso interesse pela irradiação de ultrassom em química orgânica, o nosso trabalho visa otimizar a síntese de ésteres de ácidos alifáticos saturados pela reação de ácidos graxos com etanol via irradiação de ultrassom em ácido *p*-tolueno sulfônico como catalisador.

## 2. METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

### 2.1. Espectrometria de Massas e Infra-Vermelho

As análises de massas foram obtidas em Espectrômetro de massas Hewlett Packard, modelo 6890/MSD5973, com um injetor split-splitless e equipado com uma coluna HP-Innowax capilar (30m x 250  $\mu$ m) e o gás He foi usado como gás de transporte (56Kpa). Os espectros de absorção no Infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu IR-21 no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr.

### 2.2. Ultrassom

As reações foram realizadas em um aparelho de ultrassom Sonics, modelo VC 500, serial 480357, 500 Watts, frequência 20KHz, 220 V.

### 2.3. Procedimento Experimental

Em um recipiente adequado, o ácido graxo **1a-e** (2,5 mmol) e o ácido p-toluenossulfônico (1,5 mmol) foram misturados ao etanol (17,27 mL) e sonificado durante 20 minutos à temperatura ambiente. Após o tempo indicado, o álcool foi evaporado sob pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em água deionizada (35 mL), o produto foi extraído com éter etílico (3 x 20 mL) e a fração orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada. O solvente foi evaporado sob vácuo para obtenção dos ésteres puros **2a-e**.

Octanoato de etila **2a**: massa exata: 172.26. IR:  $\text{m}(\text{cm}^{-1})$  1720–1760, 160–1200, 2800–2960;  $\text{m/z}(\%)$  172( $\text{M}^{+1}$ , 2), 127 (36), 115 (11), 101 (40), 88 (100), 73 (20), 57 (40), 41 (31).

Decanoato de etila **2b**: massa exata: 200.32. IR:  $\text{m}(\text{cm}^{-1})$  1720–1760, 1160–1200, 2800–2960;  $\text{m/z}(\%)$  200( $\text{M}^{+1}$ ,3), 155(21), 143(5), 88(100), 73(19), 55(26), 43(30).

Dodecanoato de etila **2c**: massa exata: 228.37. IR:  $\text{m}(\text{cm}^{-1})$  1720–1760, 1160–1200, 2800–2960;  $\text{m/z}(\%)$  228( $\text{M}^{+1}$ , 7), 183(15), 157(17), 143(8), 129(8), 115(8), 101(54), 88(100), 73(18), 55(27), 43(33).

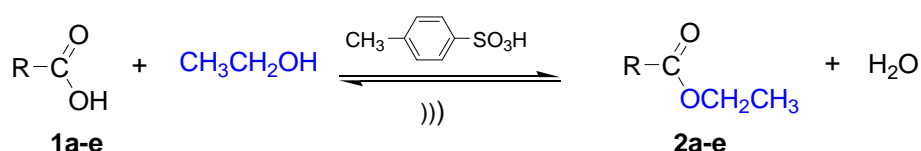
Tetradecanoato de etila **2d**: massa exata: 256.42. IR:  $\text{m}(\text{cm}^{-1})$  1720–1760, 1120–1200, 2800–2960;  $\text{m/z}(\%)$  256 ( $\text{M}^{+1}$ , 7), 211(9), 157(17), 101(60), 88(100), 73(17), 55(26), 43(35).

Palmitato de etila **2e**: massa exata: 284.48. IR:  $\text{m}(\text{cm}^{-1})$  1720–1760, 1160–1200, 2800–2960;  $\text{m/z}(\%)$  284( $\text{M}^{+1}$ , 9), 241(9), 157(17), 143(9), 101(61), 88(100), 70(17), 55(26), 43(35).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca por metodologias alternativas e eficientes tem mobilizado a comunidade química. Baseado nisso, este trabalho propõe uma rota alternativa para a síntese de ésteres etílicos, utilizando etanol, um solvente biorenovável, e ácido p-toluenossulfônico como catalisador, como demonstrado na Fig. 2. Os produtos foram obtidos em alto rendimento, utilizando tempos de reação significativamente menores

do que os exigidos sob condições de reação convencionais descritos na literatura (3-5 horas).



| R          | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>1,2</b> | a                              | b                              | c                               | d                               | e                               |

Figura 2 – Esquema para a síntese de ésteres

Todos os produtos foram identificados por Espectrometria de Massas e Infravermelho. Em comparação com os métodos convencionais, as principais vantagens do nosso processo em ultrassom são: reações rápidas; melhores rendimentos; reações de fácil manipulação dos reagentes e ainda, possibilidade de uso de reagentes menos agressivos ao meio ambiente. Os resultados obtidos são apresentados na Tab. 1.

Tabela 1 - Rendimentos<sup>a</sup> obtidos para **2a-e** via metodologia convencional e sonoquímica.

| Nº        | Estrutura | Ultrassom (%) | Conv. (%) | FM (Massa)g/mol  |
|-----------|-----------|---------------|-----------|--|
| <b>2a</b> |           | 84            | 81        | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub><br>(172,26) |
| <b>2b</b> |           | 83            | 74        | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub><br>(200,32) |
| <b>2c</b> |           | 91            | 89        | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub><br>(228,37) |
| <b>2d</b> |           | 97            | 86        | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub><br>(256,42) |
| <b>2e</b> |           | 88            | 87        | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub><br>(284,48) |

<sup>a</sup> rendimento do produto isolado

#### 4 CONCLUSÃO

Nesse contexto, foi desenvolvido um procedimento simples, prático e melhorado para a síntese de ésteres via sonocatálise. Vantagens significativas do método incluem o fato de que: (i) a reação é simples de executar, (ii) os produtos são isolados com bons rendimentos (83 – 97%) e (iii) as reações são rápidas (20 minutos).

## 5 REFERÊNCIAS

- 1 GULATI, Ruchi; SAXENA, R. K.; GUPTA, Rani; YADAV, R. P.; DAVIDSON, W. Sheba. Parametric optimisation of *Aspergillus terreus* lipase production and its potential in ester synthesis. **Biotechnol. Appl. Bioc.**, 28, 3, 243-249, 1998.
- 2 PICCICUTO, Salvator; BLECKER, Christophe; BROHÉE, Jean-Christophe; MBAMPARA, Aimeé; LOGNAY, Georges; DEROANNE, Claude; PAQUOT, Michel; MARLIER, Michel. Les esters de sucres : voies de synthèse et potentialités d'utilisation. **Biotechnol. Agron. Soc. Environ**, 5, 4, 209-219, 2001.
- 3 SAXENA, R. K.; GHOSH, P. K.; GUPTA, Rani; DAVIDSON, W. Sheba; BRADDOO, Sapna; GULATI, Ruchi. Microbial lipases: Potential biocatalysts for the future industry. **Curr. Sci.**, 77, 101-108, 1999.
- 4 LARIOS, Araceli; GARCÍA, Hugo S.; OLIART, Rosa Maria; VALERIO-ALFARO, Gerardo. Synthesis of flavor and fragrance esters using *Candida antarctica* lipase. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 65, 373-376, 2004.
- 5 CRAVOTTO, Giancarlo; CINTAS, Pedro. Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. **Chem. Soc. Rev.**, 35, 180-196, 2006.
- 6 MARTINES, Marco Antonio Utrera; DAVOLOS, Marian Rosaly; JÚNIOR, Miguel Jafelicci. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Quím. Nova.**, 23, 2, 251-256, 2000.
- 7 CINTAS, Pedro; LUCHE, Jean-Louis. Green chemistry. The sonochemical approach. **Green Chem.**, 1, 115-125, 1999.