

# ESTUDO DO EFEITO DE ONDAS ULTRASSONORAS EM REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO TRICLOROACETONITRILA E BENZONITRILA

**Deise Cristina Carvalho do Rosário, Antônio Aarão Serra, Jayne Carlos de Souza Barboza**

Laboratório de Química Fina – Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL  
Caixa Postal – 116, CEP: 12.600-970 – Lorena/SP  
E-mail: jayne@dequi.fauenquil.br

**Resumo** - Neste trabalho foi preparado epóxido empregando ondas ultrassônicas no meio reacional, em presença de tricloroacetona e benzonitrila. O emprego dessas ondas em reações químicas tem contribuído na seletividade, redução do tempo, aumento do rendimento e viabilização de reações que não ocorrem em condições normais, especialmente em presença de água. Devido à sua alta reatividade, os epóxidos, éteres cíclicos de três elementos formando um anel triangular, são largamente empregados como intermediário em sínteses orgânicas. Os objetivos principais do emprego do ultra-som nesta reação de epoxidação, são a redução do tempo de reação, redução da quantidade de solvente orgânico, substituindo este por água (solvente universal) e a máxima incorporação dos reagentes no produto.

**Palavras-chave:** Alquenos, Epoxidação, Ondas Ultrassônicas

**Área do Conhecimento:** I - Ciências Exatas e da Terra

## Introdução

O ultra-som foi utilizado pela primeira vez por Paul Langevin em 1917. Ele tinha como objetivo estabelecer um método para detectar icebergs e evitar acidentes. Sua primeira utilização foi na detecção submarina, mas foi em 1927 que Loomis[1,2] e Cols pesquisaram os efeitos do ultra-som em meios químicos e biológicos. Porém, o estudo da Sonoquímica em sínteses químicas, só foi possível a partir de 1950 com a comercialização dos primeiros aparelhos de ultra-som.

O emprego dessas ondas em reações químicas tem contribuído na seletividade, na redução do tempo, no aumento do rendimento e na viabilização de reações que não ocorrem em condições normais, especialmente em presença de água[3].

Há dois tipos distintos de aparelhos geradores de ondas ultrassônicas: o "banho" e a "sonda" a qual é colocada em contato direto com o sistema de reação.

Epóxidos ou oxiranos são éteres cíclicos de três elementos formando um anel triangular ou anel epóxido[4,5]. Esses éteres possuem propriedades específicas devido à sua alta reatividade (clivagem), a qual é atribuída a alta tensão do anel[4]. Devido à baixa estabilidade do anel e a facilidade de reagir com ácidos e bases, os epóxidos são largamente empregados como intermediários em sínteses orgânicas[6].

Os epóxidos são preparados a partir de alquenos através de reações de oxidação. Diferentes agentes oxidantes são empregados nessas reações tais como perácidos orgânicos, ação de álcali sobre a halodrina[4] e peróxido de hidrogênio[7], utilizado neste estudo.



Ultra-som "sonda"

## Materiais e Métodos

### Materiais e equipamentos

A primeira reação foi realizada utilizando 1,178g de Ciclohexeno (14mmol), previamente preparado[8]; 25ml de Diclorometano e 0,601g de Peróxido de Hidrogênio 30% (14mmol) (Labsynth); 0,280g de Bicarbonato de potássio (0,2mol/L) (Merck S.A.); 1,094g de Decano (14mmol) (99%, BHD Chemicals), como padrão interno e 1,960g de Tricloroacetona (14mmol) (98%, Aldrich). A

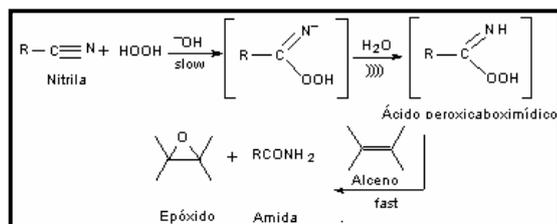
segunda reação foi realizada utilizando 1,092g de Cicloexeno (13mmol) previamente preparado<sup>6</sup>; 26ml de Metanol (CAAL), 0,557g de Peróxido de Hidrogênio 30% (13mmol) (Labsynth); 0,259g de Bicarbonato de Potássio (0,2mol/L) (Merck S.A.); 1,847g de Decano (13mmol) (99%, BHD Chemicals), como padrão interno e 1,338g de Benzonitrila (13mmol).

Foram utilizados Bissulfito de sódio sol. aquosa a 20% (Quimibrás Indústrias Químicas) e Sulfato de sódio anidro (99%, Vetec ) para tratar as amostras.

Aparelho gerador de ondas ultrassônicas "sonda", marca Sonics & Materials, 20 KHz , o qual foi ajustado para 1h de reação para a reação utilizando tricloroacetona nitrila e 2h utilizando a benzonitrila.

Cromatógrafo à gás CP3380 – Varian, coluna capilar CP-Sil 8 CB, a 50°C, gás de arraste nitrogênio.

### Método



Para a realização das reações foram adicionados em um reator de vidro com capacidade para 32mL, seus respectivos reagentes. Concluídas as adições, o reator foi adaptado no aparelho gerador de ondas ultrassônicas. A temperatura da reação foi mantida entre 24-25°C durante uma e duas horas, retirando-se alíquotas de 0,1mL em 5, 10, 15, 20e 30 minutos de reação, e em seguida a cada 15 minutos. Estas foram diluídas em 4 mL de diclorometano, lavadas com sol. aquosa de NaHSO<sub>3</sub> a 20% e três vezes com água destilada. Depois foram retirados quaisquer vestígios de água com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Os teores de epóxido foram quantificados por cromatografia à gás.

### Resultados e Discussão

Um dos objetivos deste trabalho é proteger o meio ambiente, empregando ondas ultrassônicas na reação de epoxidação do cicloexeno, utilizando como agente oxidante o ácido peroxicarboximídico, produzido *in situ*, buscando reduzir a quantidade de solvente orgânico, melhorar o rendimento com a incorporação do máximo dos reagentes no produto e reduzir o tempo da reação.

Na preparação do epóxido[7], utilizando as duas reações, após vinte e quatro horas de reação, sob

agitação, à temperatura ambiente, obteve-se respectivamente 76 e 60% de rendimento, usando os seus respectivos solventes orgânicos. Sob influência das ondas ultrassônicas, empregando a mesma estequiometria e temperatura de 24-25°C, obteve-se respectivamente 67,84 e 47,44% de produto em uma e duas horas de reação. Ao reduzir a quantidade de solvente orgânico, obtivemos os seguintes resultados:

H <sub>2</sub> O:Solvente Orgânico	Rendimento
2:1	66,70%
3:1	69,78%
1:0	44,78%

Tabela 1- Tricloroacetona nitrila

H <sub>2</sub> O:Solvente Orgânico	Rendimento
1:1	0
2:1	0
1:0	0
1:2	41,63%

Tabela 2 - Benzonitrila

A partir dos resultados observa-se que as ondas ultrassônicas exerceram papel fundamental na velocidade da reação.

### Conclusões

Observa-se efeitos positivos das ondas ultrassônicas na reação de epoxidação em relação ao tempo de reação, rendimento e obtenção do produto na ausência de solvente orgânico.

Uma das consequências da substituição de solvente orgânico por água é a redução de custos com solvente e a preservação do meio ambiente ("Green Chemistry").

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

### Referências Bibliográficas

- [1] RICHARDS, W.T.; LOOMIS, A.L.; **J. Am. Chem. Soc.**, 49, 3086, 1927.
- [2] WOOD, R.W.; LOOMIS, A.L.; **Phil. Mag., Ser.7.**, 4, 414, 1927.
- [3] Luche, J.-L. **Synthetic Organic Sonochemistry**. Plenum Press, New York, 1998.
- [4] MORRISON, R.T.; BOYD, R.N.; **Química Orgânica**. 4ªed, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1010, 1972.
- [5] REUSCH, W.H.; **Química Orgânica.**, 271, 279, 280, 1980.

- [6] ALLINGER, N. L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A STEVENS, C.L., *Química Orgânica*, 2ªed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 412, 1976.
- [7] VON HOLLEBEN, M.L.A.; LIVOTTO, P.R.; SCHUCH, C.M.; **J. Braz. Chem. Soc.**, 12, 42 2001.
- [8] MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. "Manual de Reagentes & Solventes", 2ªed., Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 496, 1972.