

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS HENRIQUE BEDORE DE LIMA

**ESTUDO DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO PARA
OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO ZWITTERIÔNICO**

LONDRINA

2025

LUCAS HENRIQUE BEDORE DE LIMA

**ESTUDO DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO PARA
OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO ZWITTERIÔNICO**

**STUDY OF ESTERIFICATION REACTIONS OF ACRYLIC ACID TO OBTAIN
ZWITTERIONIC COPOLYMER**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Renato Márcio Ribeiro Viana.

LONDRINA

2025



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LUCAS HENRIQUE BEDORE DE LIMA

**ESTUDO DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO PARA
OBTENÇÃO DE COPOLÍMERO ZWITTERIÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 26 de fevereiro de 2025

Prof. Dr. Fábio Vandresen
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Luis Fernando Cabeça
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Renato Márcio Ribeiro Viana
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

RESUMO

LIMA, Lucas Henrique Bedore de. **Estudo de reações de esterificação do ácido acrílico para obtenção de copolímero zwitteriônico**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2025.

Este trabalho explorou metodologias de síntese de polímeros zwitteriônicos, com ênfase na preparação de monômeros derivados do ácido acrílico. Foram avaliadas as reações de esterificação de Fischer, com cloreto de acila e de Steglich, visando obter ésteres funcionais para polimerização. Os produtos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN), identificando-se a formação do acrilato de etila e subprodutos decorrentes de adição à dupla ligação do alceno. Os resultados indicaram baixa eficiência nas metodologias testadas, com rendimentos comprometidos por reações paralelas. Concluiu-se que a reatividade da dupla ligação do ácido acrílico exige otimização de condições reacionais para minimizar subprodutos. O estudo contribui para o desenvolvimento de rotas sintéticas de polímeros funcionais com aplicações em biomateriais.

Palavras-chave: esterificação; polimerização; RMN; síntese de polímeros; zwitteriônicos.

ABSTRACT

LIMA, Lucas Henrique Bedore de. **Study of esterification reactions of acrylic acid to obtain zwitterionic copolymer**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2025.

This work explored synthesis methodologies for zwitterionic polymers, focusing on the preparation of monomers derived from acrylic acid. Fischer esterification, acyl chloride esterification, and Steglich esterification reactions were evaluated to obtain functional esters for polymerization. The products were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), identifying the formation of ethyl acrylate and byproducts from alkene double bond addition. Results indicated low efficiency in the tested methodologies, with yields compromised by side reactions. It was concluded that the reactivity of the acrylic acid double bond requires optimization of reaction conditions to minimize byproducts. The study contributes to the development of synthetic routes for functional polymers with applications in biomaterials.

Keywords: esterification; polymerization; NMR; polymer synthesis; zwitterionics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rota de síntese para obtenção de copolímero zwitteriônico.....	19
Figura 2 – Proposta de mecanismo de reação da esterificação de Fischer	24
Figura 3 – Espectro de RMN do produto obtido pelo método de Fisher	25
Figura 4 – Proposta de mecanismo de formação do cloreto de acila	27
Figura 5 – Proposta de mecanismo de esterificação do cloreto de acila	28
Figura 6 – Espectro RMN da esterificação com cloreto de acila	29
Figura 7 – Proposta de mecanismo da esterificação de Steglich	32
Figura 8 – Espectro de RMN do produto de reação pelo método de Steglich ..	34
Figura 9 – Proposta de mecanismo de esterificação utilizando ácido p-toluenossulfônico.....	36
Figura 10 – Espectro de RMN da esterificação de Fischer-Speier	37
Figura 11 – Espectro de ^{13}C da esterificação de Fischer-Speier	38
Figura 12 – Estrutura química das substâncias possíveis	39

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
2 JUSTIFICATIVA	15
3 OBJETIVO GERAL	16
3.1 Objetivos específicos	16
4 REFERENCIAL TEÓRICO	17
5 PARTE EXPERIMENTAL	20
5.1 Solventes e reagentes	20
5.2 Métodos analíticos	20
5.3 Métodos de síntese	21
5.3.1 Esterificação de Fischer com Ácido Sulfúrico	21
5.3.2 Esterificação com Cloreto de Acila	21
5.3.3 Esterificação de Steglich	21
5.3.4 Esterificação Catalisada por Ácido para-Toluenossulfônico em Meio Anidro	22
5.3.4.1 Esterificação com Pré-Secagem dos Reagentes	22
6 DISCUSSÃO DE RESULTADOS	23
7 CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades monoméricas, unidas por ligações covalentes. Dentre os diversos tipos de polímeros, os zwitteriônicos, ou polibetainas, destacam-se por possuírem cargas aniônicas e catiônicas em sua estrutura, resultando em uma carga líquida zero. Essa característica confere a esses materiais propriedades únicas, como alta hidrofiliabilidade, biocompatibilidade e resistência à adsorção de proteínas, tornando-os promissores para aplicações em biomedicina e revestimentos funcionais (Lowe; McCormick, 2002; Jiang; Cao, 2010).

O desenvolvimento de novos polímeros e a otimização de rotas sintéticas são aspectos fundamentais da pesquisa em química macromolecular. A escolha do método de síntese impacta diretamente a estrutura, pureza e rendimento do polímero obtido, sendo um desafio constante a busca por condições reacionais que maximizem a eficiência e reduzam a formação de subprodutos (Matyjaszewski; Xia, 2001). A síntese de polímeros zwitteriônicos envolve desafios significativos, especialmente no controle da polimerização e na funcionalização das cadeias poliméricas. Técnicas como a polimerização radicalar controlada (RAFT, ATRP) e a esterificação via método de Steglich são amplamente utilizadas para obter polímeros com arquiteturas bem definidas (Neises; Steglich, 1978). Neste trabalho, o foco foi direcionado para o estudo de síntese de ésteres de acrilatos como monômeros para síntese de polímeros zwitteriônicos, explorando técnicas de esterificação e polimerização, com o objetivo de estabelecer metodologias eficientes para a obtenção de materiais poliméricos funcionais.

Este estudo contribui para o avanço do conhecimento do grupo na preparação dos grupos chave para a síntese polimérica.

2 JUSTIFICATIVA

A síntese de monômeros funcionalizados, como ésteres de ácido acrílico, é uma etapa crucial para a obtenção de polímeros zwitteriônicos com propriedades controladas. Esses materiais possuem aplicações promissoras em biomedicina e revestimentos funcionais, graças à sua biocompatibilidade e resistência à adsorção de proteínas. No entanto, a síntese desses monômeros enfrenta desafios significativos, especialmente devido à reatividade da dupla ligação do ácido acrílico, que frequentemente leva à formação de subprodutos indesejados, como adições à dupla ligação e polimerização.

Este trabalho focou na esterificação do ácido acrílico, explorando metodologias como a esterificação de Fischer, a esterificação com cloreto de tionila e a esterificação de Steglich. A escolha desses métodos visa estabelecer condições reacionais que maximizem a formação do éster desejado (acrilato de etila) e minimizem a formação de subprodutos.

A compreensão e otimização desses processos são essenciais para o desenvolvimento de rotas sintéticas eficientes, que possam ser aplicadas em escala industrial. Além disso, este estudo contribui para o avanço do conhecimento na área de síntese de monômeros funcionais, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações inovadoras.

Portanto, este trabalho justifica-se pela necessidade de superar os desafios atuais na síntese de monômeros de ácido acrílico, visando a obtenção de polímeros zwitteriônicos com propriedades controladas e aplicações práticas.

3 OBJETIVO GERAL

Sintetizar polímero zwitteriônico a base de monômeros aniônicos e catiônicos derivados do ácido acrílico

1. 3.1 Objetivos específicos

Sintetizar ésteres do ácido acrílico

Sintetizar hidrazida derivada do ácido acrílico

Sintetizar polímero zwitteriônico

4 REFERENCIAL TEÓRICO

Polímeros zwitteriônicos, são uma classe de materiais que possuem cargas positivas e negativas em sua estrutura, resultando em uma carga líquida global zero. Essa característica única confere a esses materiais propriedades excepcionais, como alta hidrofiliabilidade, biocompatibilidade e resistência à adsorção de proteínas (Jiang; Cao, 2010). Essas propriedades os tornam ideais para aplicações em biomedicina, como revestimentos de implantes, sistemas de liberação controlada de fármacos e membranas para diálise (Schlenoff, 2014). Além disso, sua capacidade de evitar a incrustação biológica (biofouling) tem sido explorada em revestimentos anti-incrustantes para superfícies marinhas e dispositivos médicos (Banerjee et al., 2011).

Comparados a outros polímeros hidrofílicos, como o poli(etilenoglicol) (PEG), os polímeros zwitteriônicos apresentam maior estabilidade em condições fisiológicas e menor susceptibilidade à degradação oxidativa (Chen et al., 2010). No entanto, a síntese desses materiais requer um controle preciso das condições reacionais, especialmente na funcionalização das cadeias poliméricas.

A síntese de polímeros é um campo amplamente estudado devido à sua importância industrial e acadêmica. Diferentes técnicas de polimerização têm sido desenvolvidas para controlar as propriedades finais dos polímeros, incluindo peso molecular, distribuição de massa molar e arquitetura da cadeia polimérica. Métodos como polimerização em solução, em suspensão e em emulsão são frequentemente utilizados, cada um com suas vantagens dependendo da aplicação desejada (Odian, 2004). Entre essas técnicas, a polimerização por abertura de anel (ROP) e a polimerização radicalar têm se destacado na síntese de polímeros com estruturas bem definidas e funcionalidades específicas (Matyjaszewski; Davis, 2002). Além disso, a polimerização por metátese de olefinas tem sido aplicada para a síntese de polímeros altamente organizados, contribuindo para a obtenção de materiais inovadores (Grubbs, 2003).

A polimerização radicalar controlada, como a RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) e a ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), permite a obtenção de polímeros com distribuição molecular estreita e funcionalidades

específicas (Moad et al., 2005). Essas técnicas são particularmente úteis para a síntese de polímeros zwitteriônicos, que requerem um controle preciso da arquitetura molecular para garantir suas propriedades únicas, como alta hidrofiliabilidade e biocompatibilidade (Jiang; Cao, 2010).

A síntese e preparação dos monômeros desempenha um papel fundamental na química orgânica e na produção de polímeros, sendo amplamente utilizada para a obtenção de intermediários para polímeros funcionais. As principais técnicas de esterificação incluem a reação de Fischer, que envolve a condensação de um ácido carboxílico com um álcool na presença de um catalisador ácido, e a esterificação via cloretos de acila, que permite a formação de ésteres em condições mais brandas e com maior seletividade (Smith, 2013). Outra abordagem relevante é a transesterificação, na qual um éster reage com um álcool para formar um novo éster, sendo amplamente empregada na síntese de biopolímeros e poliésteres industriais (Pérez et al., 2018).

O método de Steglich é uma das técnicas mais utilizadas para a esterificação de ácidos carboxílicos, especialmente em sínteses que requerem condições brandas e alta seletividade. Esse método emprega o DIC (Diisopropilcarbodiimida) como agente de acoplamento, que ativa o grupo carboxílico, e o DMAP (4-Dimetilaminopiridina) como catalisador nucleofílico, que acelera a formação do éster (Neises; Steglich, 1978). A ausência de DMAP pode reduzir significativamente o rendimento da reação, como observado em estudos anteriores (El-Faham; Albericio, 2011). A esterificação é uma etapa crucial na síntese de polímeros funcionalizados, pois permite a introdução de grupos específicos na cadeia polimérica, como grupos zwitteriônicos, que conferem propriedades únicas ao material (Lowe; McCormick, 2002).

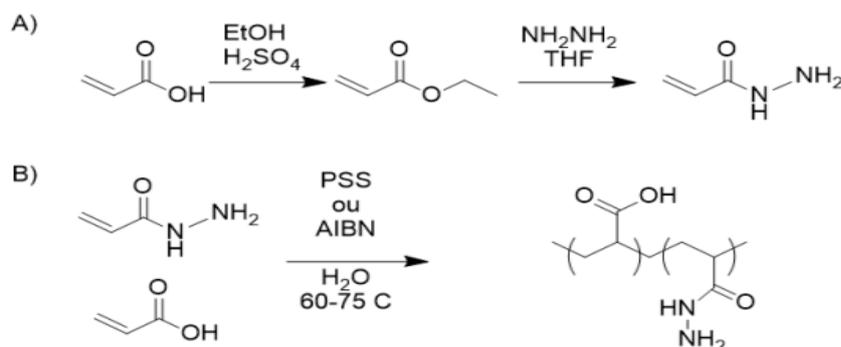
A caracterização de polímeros é essencial para o entendimento de suas propriedades e aplicações. Técnicas como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), a Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e a Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) são amplamente utilizadas para a análise estrutural e molecular de polímeros (Silverstein et al., 2014).

A RMN é uma das técnicas mais poderosas para a determinação de estruturas químicas, permitindo a identificação de grupos funcionais e a análise da pureza do produto. No caso de polímeros, a RMN de hidrogênio (^1H RMN) e carbono-13 (^{13}C RMN) são particularmente úteis para a caracterização de monômeros, intermediários reacionais e produtos finais (Keeler, 2010). A análise dos deslocamentos químicos e dos padrões de acoplamento fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular e a composição do material. Por exemplo, a RMN pode confirmar a formação de ésteres pela presença de sinais característicos de grupos metileno (CH_2) e carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em regiões específicas do espectro (Claridge, 2016).

Portanto, o estudo de síntese de monômeros não apenas impulsiona o desenvolvimento de novos materiais, mas também contribui para o avanço da ciência fundamental e da inovação tecnológica, abrindo caminho para aplicações em áreas como biomedicina, revestimentos funcionais e materiais inteligentes. A contínua evolução dessas técnicas e metodologias é essencial para enfrentar os desafios atuais e futuros na ciência dos materiais.

A síntese do polímero zwitteriônico envolve etapas sequenciais que partem da funcionalização do ácido acrílico até a obtenção do copolímero final. A Figura X ilustra a rota de síntese proposta, destacando as principais etapas, como a esterificação do ácido acrílico para obtenção do monômero, a síntese da hidrazida e, finalmente, a polimerização para formação do copolímero zwitteriônico.

Figura 1 - Rota de síntese para obtenção de copolímero zwitteriônico



Fonte: Autoria própria (2025)

5 PARTE EXPERIMENTAL

2. 5.1 Solventes e reagentes

Para a esterificação de Fischer, foram utilizados: ácido acrílico (99%) e ácido sulfúrico (95-98%), adquiridos da Merck; e etanol anidro (99,8%), adquirido da Merck.

Para a esterificação utilizando cloreto de tionila, foram utilizados: ácido acrílico (99%) e cloreto de tionila (99%), adquiridos da Merck; e etanol anidro (99,8%), adquirido da Merck.

Para a esterificação de Steglich, foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acrílico (99%), 4-dimetilaminopiridina – DMAP (99%) e N,N'-diisopropilcarbodiimida – DIC (99%), adquiridos da Sigma-Aldrich. Como solvente, utilizou-se diclorometano (99,9%), adquirido da Merck.

Para a esterificação catalisada por ácido para-toluenossulfônico, foram utilizados: ácido acrílico (99%) e ácido para-toluenossulfônico monohidratado (98%), adquiridos da Sigma-Aldrich; etanol anidro (99,8%), adquirido da Merck; e hidroquinona (99%), adquirida da Sigma-Aldrich.

A água utilizada para lavagem foi destilada por osmose reversa na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

3. 5.2 Métodos analíticos

Os espectros foram realizados no ASCEND 400 marca Bruker, operando a 100,6 MHz para carbono (^{13}C) e 400 MHz para hidrogênio (^1H), usando uma sonda direta de 5 mm, BBo, a 25 °C. Para as análises, utilizou-se TMS (Tetrametilsilano) como solvente deuterado e referência interna. A análise foi expressa em ppm e calibrada de acordo com o sinal de solvente residual por deslocamentos químicos (δ).

4. 5.3 Métodos de síntese

1. 5.3.1 Esterificação de Fischer com Ácido Sulfúrico

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 1,0 mL de ácido acrílico e 943 µL de etanol anidro, seguidos da adição de 50 µL de ácido sulfúrico concentrado como catalisador. A mistura foi mantida sob refluxo a 85°C por 14 horas, sob agitação magnética contínua. Para favorecer o deslocamento do equilíbrio, a água formada na reação foi removida utilizando peneira molecular. Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada, neutralizada com bicarbonato de sódio aquoso e extraída com diclorometano. O solvente foi removido por rotaevaporação, obtendo-se o produto bruto.

2. 5.3.2 Esterificação com Cloreto de Acila

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 1,0 mL de ácido acrílico e 3 mL de diclorometano, seguidos da adição lenta de 50 µL de cloreto de tionila sob atmosfera inerte e resfriamento em banho de gelo. A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos e, em seguida, foram adicionados gota a gota 943 µL de etanol anidro. O sistema foi então mantido sob refluxo a 50°C por 12 horas. Após o tempo reacional, o excesso de cloreto de tionila foi removido sob vácuo, e a fase orgânica foi lavada com solução de bicarbonato de sódio, seca com sulfato de magnésio e concentrada por rotaevaporação, obtendo-se o produto bruto.

3. 5.3.3 Esterificação de Steglich

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 17 mg de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 85 µL de etanol, 100 µL de ácido acrílico, 226 µL de DIC e 3 mL de diclorometano. A reação foi iniciada sob resfriamento em banho de gelo, seguida de agitação contínua por 48 horas. Após esse período, a mistura reacional foi lavada com água e o pH ajustado para 5-6. O diclorometano foi então removido por rotaevaporação, obtendo-se o produto bruto.

4. 5.3.4 Esterificação Catalisada por Ácido para-Toluenossulfônico em Meio Anidro

Um balão de 25 mL foi carregado com 0,2 mL (2,6 mmol) de ácido acrílico e 5 mL de etanol anidro. Em seguida, foram adicionados 50 mg (0,26 mmol) de ácido para-toluenossulfônico como catalisador. A mistura reacional foi submetida a refluxo a 85°C, sob agitação, com a presença de peneira molecular para remoção da água gerada na reação de esterificação.

1. 5.3.4.1 Esterificação com Pré-Secagem dos Reagentes

Três mililitros de ácido acrílico foram previamente secos utilizando peneira molecular, juntamente com 0,3 mg de hidroquinona para minimizar a polimerização. Paralelamente, 4,7 mL de etanol foram secos com 1,4 g de ácido peneira molecular. Após 48 horas, ambas as soluções foram combinadas e submetidas a aquecimento a 95°C por 14 horas, sem utilização de barra magnética para agitação. As proporções molares utilizadas na reação foram 3,15 g (73,7 mmol) de ácido acrílico, 3,73 g (0,081 mmol) de etanol e 1,4 g (7,37 mmol) de ácido para-toluenossulfônico.

6 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

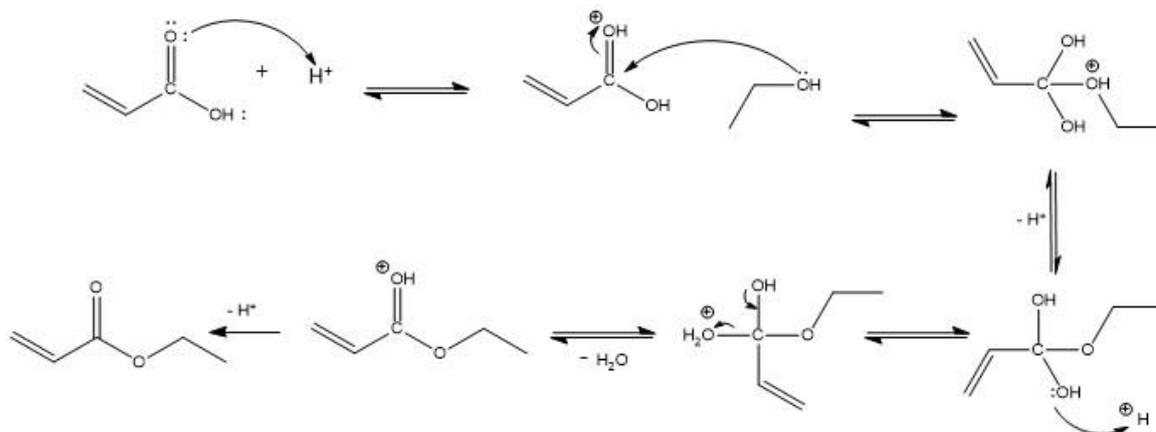
A primeira tentativa foi preparar um derivado éster do ácido acrílico com etanol por meio da esterificação de Fischer (Oliveira et al., 2014). Este método é amplamente utilizado para a síntese de ésteres e envolve a reação entre um ácido carboxílico e um álcool em meio ácido, geralmente catalisado por ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou outros ácidos fortes (Silva et al., 2004).

O mecanismo da esterificação de Fischer ocorre em etapas conforme descritas a seguir:

1. O ácido sulfúrico protona o grupo carbonila do ácido carboxílico, tornando o carbono mais eletrofílico e suscetível ao ataque nucleofílico.
2. O etanol atua como nucleófilo, atacando o carbono eletrofílico da carbonila, formando um intermediário tetraédrico.
3. O intermediário sofre rearranjos por transferência interna de prótons, promovendo a formação de um grupo água.
4. A eliminação do grupo água leva à formação do éster. O catalisador ácido é regenerado no final da reação.

A figura abaixo ilustra o mecanismo da esterificação de Fischer:

Figura 2 - Proposta de mecanismo de reação da esterificação de Fischer.



Fonte: Autoria própria (2025)

Ao final da reação foi obtido um líquido que foi analisado por RMN de ^1H . O espectro revelou uma mistura de produtos provenientes da esterificação e de reações secundárias, como adições à dupla ligação. A análise completa dos sinais forneceu informações sobre as espécies presentes na amostra.

Embora nem sempre presente ou de difícil identificação, a ausência de sinais acima de 10 ppm sugere o consumo do ácido carboxílico inicial. Prótons do grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) apresentam deslocamentos típicos entre 10 e 13 ppm devido ao efeito desblindamento causado pela alta eletronegatividade do oxigênio e pela ressonância do grupo funcional, conforme descrito por Silverstein et al. (2014, p. 155-156). A ausência desses sinais indica que o ácido foi convertido em outra espécie, como o éster, durante a reação.

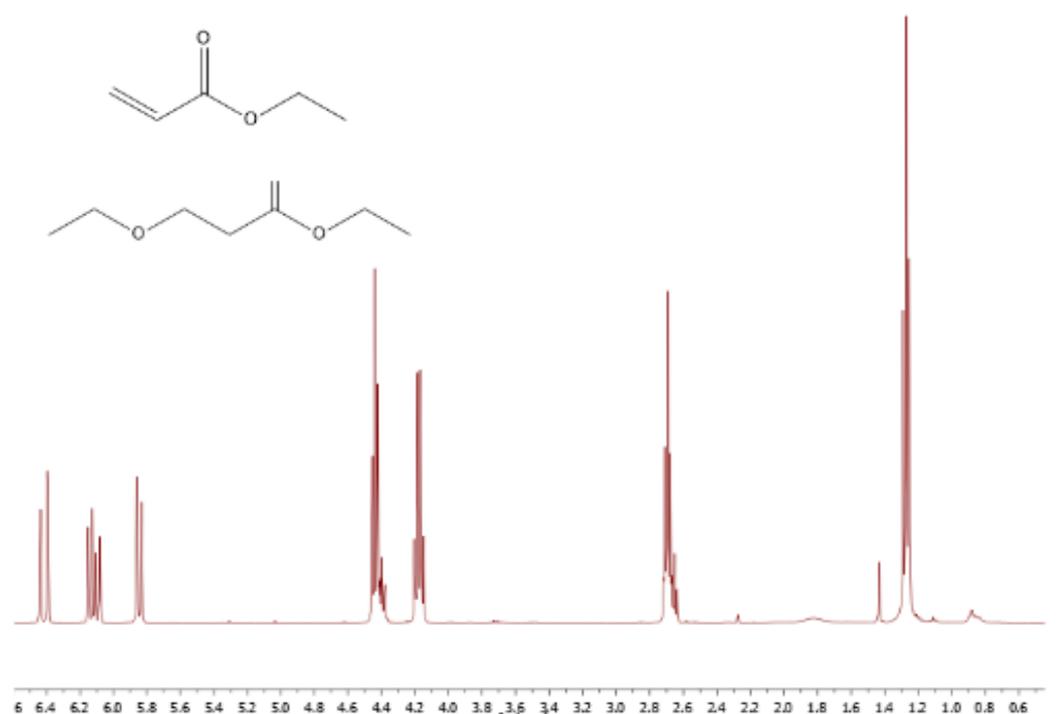
Na região de 3,5 a 4,5 ppm, foram observados sinais característicos de prótons alifáticos ligados a átomos de oxigênio, o que sugere a formação de ésteres. De acordo com Pavia et al. (2015, p. 201-202), deslocamentos nessa região estão associados a hidrogênios em carbonos adjacentes a átomos eletronegativos, como oxigênios de grupos ésteres ($-\text{COO}-$), reforçando a conclusão de que a esterificação ocorreu.

Os sinais entre 6,5 e 5,7 ppm são referentes aos hidrogênios olefínicos do grupo acrilato. Os sinais em 4,5 e 1,3 ppm são referentes aos grupos metilenos e metila da cadeia etílica do grupo éster. Entretanto, observou-se também que há outro

sinal em 4 ppm e 2,5 ppm, que não deveria existir e são referentes aos hidrogênios metilênico carbinólicos do grupo etila adicionado à dupla ligação e metilenos vizinhos a carbonila, os quais foram gerados após adição etanólica ao alceno.

Alguns dos sinais relatados anteriormente apresentam integrais fora do esperado devido à sobreposição de hidrogênios que são magneticamente parecidos. Por isso, concluiu-se que ocorreram duas reações: uma de esterificação e outra de adição à dupla em meio ácido e, portanto, o líquido obtido era uma mistura de produtos. Há de se ressaltar que, pelo deslocamento químico observado do grupo metileno vizinho à carbonila, a adição do grupo etila ocorreu no carbono terminal do alceno. Considerando o mecanismo de adição a alceno em meio ácido, essa reação é regioseletiva e forma o produto típico de adição de Markovnikov, que não geraria esse metileno vizinho à carbonila. Portanto, entende-se que esse produto ocorreu por um mecanismo de adição do tipo Michael à dupla ligação, no qual o nucleófilo se adiciona ao carbono menos impedido do alceno.

Figura 3 - Espectro de RMN ^1H do produto obtido pelo método de Fisher



Fonte: Autoria própria (2025)

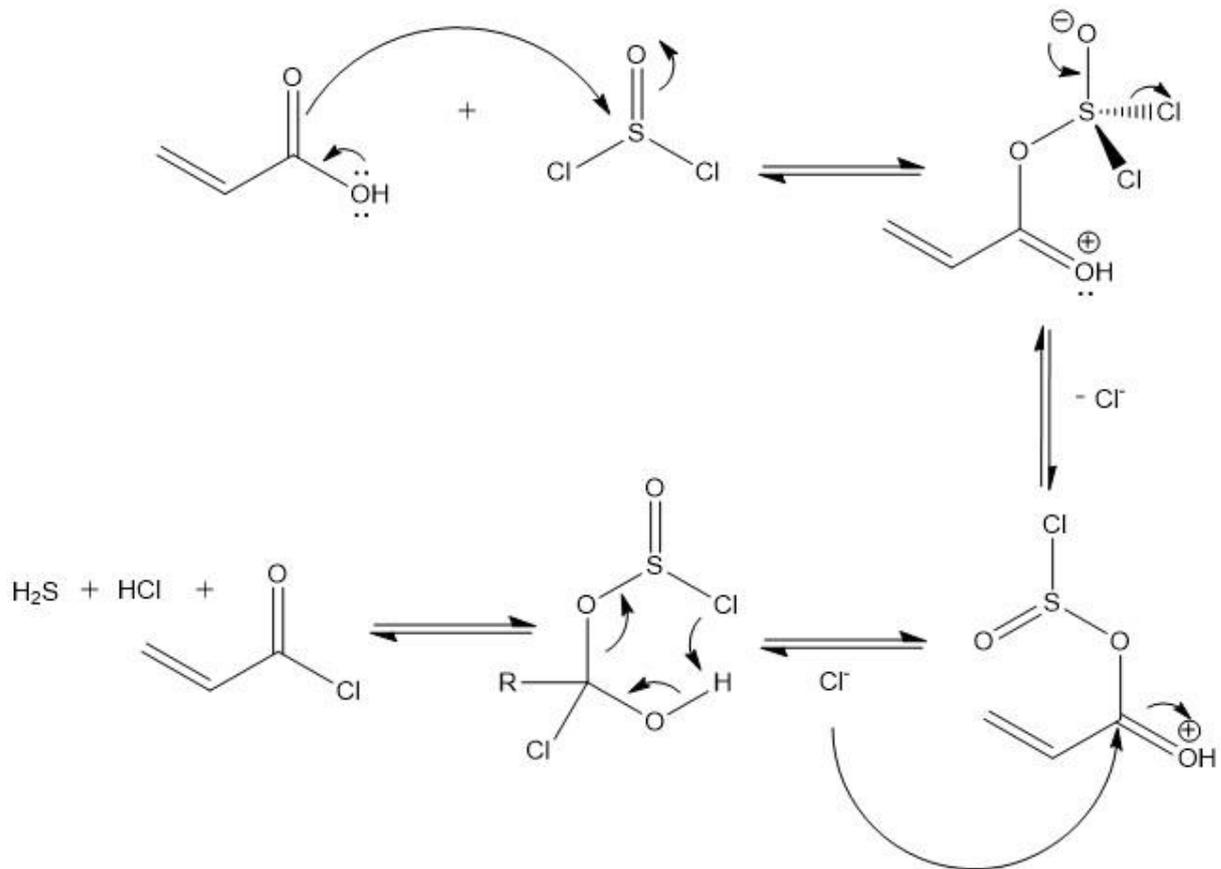
Com o insucesso da esterificação de Fischer, tentou-se ativar a carbonila deste ácido na sua forma de cloreto, utilizando-se para isso o reagente cloreto de tionila (Oliveira et al., 2014). Este composto é amplamente utilizado para transformar ácidos carboxílicos em cloretos de ácido devido à sua alta reatividade e à geração de subprodutos gasosos que deslocam o equilíbrio da reação (March, 1992).

O mecanismo para a formação de cloretos de ácido a partir do cloreto de tionila ocorre em etapas:

1. O oxigênio do grupo carbonila do ácido carboxílico ataca o enxofre do cloreto de tionila, aumentando a eletrofilicidade do carbono da carbonila.
2. O ataque nucleofílico de um ânion cloreto (Cl^-), gerado pela dissociação do cloreto de tionila, ocorre no carbono carbonílico, formando um intermediário tetraédrico instável.
3. O intermediário se decompõe, liberando dióxido de enxofre (SO_2) e ácido clorídrico (HCl) gasosos. Essa eliminação desloca o equilíbrio da reação para a formação do cloreto de ácido.

Esse mecanismo é vantajoso, pois os subprodutos gasosos (SO_2 e HCl) podem ser facilmente removidos, contribuindo para um alto rendimento da reação.

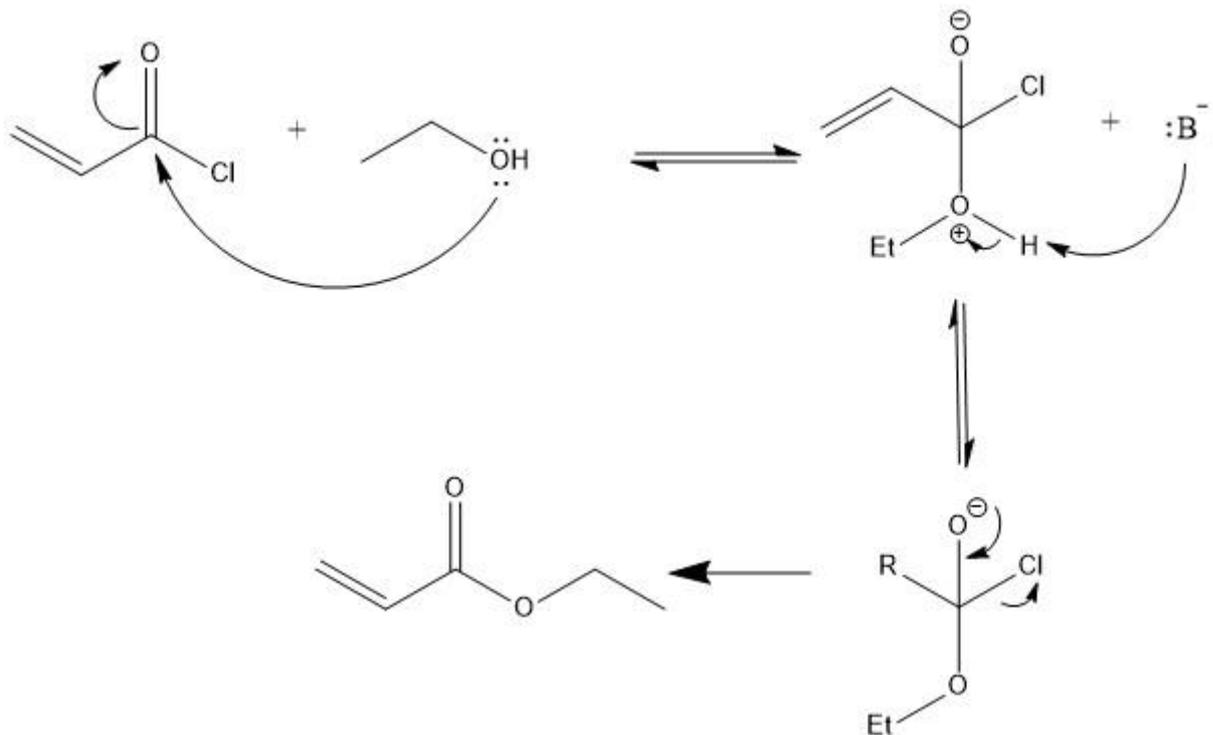
Figura 4 - Proposta de mecanismo de formação do cloreto de acila



Fonte: Autoria própria (2025)

O cloreto de acila é um dos derivados de ácido carboxílico mais reativos e pode ser facilmente convertido em ésteres por reação com álcoois em meio básico. Esse processo ocorre por uma substituição nucleofílica acílica, onde o etanol atua como nucleófilo e ataca o carbono eletrofílico da carbonila do cloreto de acila, formando um intermediário tetraédrico instável. Em seguida, ocorre a eliminação do íon cloreto (Cl^-), resultando na formação do éster correspondente (Carey; Sundberg, 2015). O meio básico, frequentemente representado por piridina ou trietilamina, neutraliza o HCl formado, evitando a reversão da reação (March, 2007). Esse método é amplamente utilizado na síntese de ésteres devido à alta eficiência e seletividade da reação (Smith, 2020).

Figura 5 - Proposta de mecanismo de esterificação do cloreto de acila



Fonte: Autoria própria (2025)

Nesta reação não foi usado bases, como piridina e/ou DMAP e ao final, foi obtido um líquido que, na sua análise por RMN, indicou a presença de vários produtos, entre eles, produtos de esterificação e adição à dupla ligação.

A ausência de sinais entre 10 e 13 ppm indica o consumo do ácido acrílico inicial. Essa ausência sugere que o ácido acrílico foi transformado, possivelmente no éster alvo ou em subprodutos.

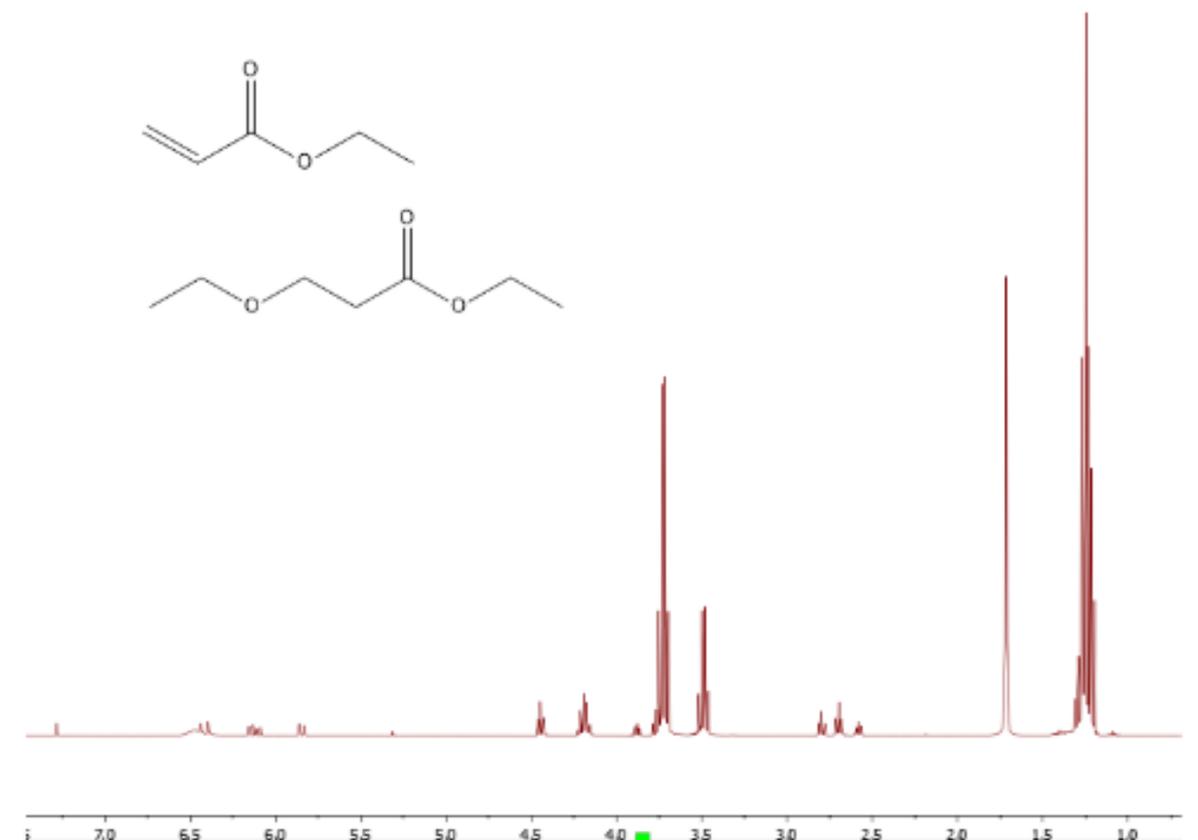
Sinais na região de 5,8 a 6,5 ppm foram atribuídos a prótons vinílicos da dupla ligação presentes na porção do acrilato. Esses deslocamentos são típicos de hidrogênios ligados a carbonos sp² em sistemas insaturados. A presença desses sinais sugere que o composto formado ainda retém a insaturação característica da cadeia acrílica.

Na região de 4,0 a 4,5 ppm, sinais bem definidos indicam prótons em carbonos adjacentes a átomos de oxigênio. Os deslocamentos entre 1,0 e 2,5 ppm são atribuídos a prótons alifáticos saturados, como os do grupo metila do etanol residual e do metileno vizinho à carbonila formado por adição do etanol à dupla ligação.

Os sinais de baixa intensidade observados entre 2,0 e 3,0 ppm também podem ser atribuídos a prótons alifáticos próximos a grupos eletronegativos ou envolvidos em subprodutos derivados de reações secundárias, como a adição à dupla ligação acrílica.

Com base nesses achados, o espectro de RMN confirma a formação do éster acrilato de etila, mas também evidencia a presença de outros compostos na mistura reacional. Esses resultados refletem a complexidade do processo de esterificação utilizando cloreto de tionila e sugerem que reações paralelas podem ter ocorrido, contribuindo para a formação de subprodutos.

Figura 6 - Espectro RMN ^1H do produto de esterificação do cloreto de acila



Fonte: Autoria própria (2025)

Em um experimento seguinte realizado, utilizou-se piridina como base devido ao seu caráter nucleofílico moderado e à sua capacidade de atuar como um aceptor de prótons. A escolha se deu pelo fato de que, na etapa de desprotonação do oxigênio durante a reação de esterificação, normalmente se emprega uma base para neutralizar o próton liberado pelo álcool, facilitando a formação do éster. No entanto, ao adicionar piridina ao meio reacional contendo cloreto de tionila (SOCl_2), observou-se uma reação altamente exotérmica, com formação de sólidos escuros, indicando a decomposição dos reagentes.

O cloreto de tionila é um agente clorante amplamente utilizado na conversão de álcoois em cloretos de acila, mas sua elevada reatividade pode levar a reações secundárias indesejadas, especialmente na presença de bases como a piridina (March, 2007). A piridina pode reagir com o SOCl_2 de maneira descontrolada, promovendo sua decomposição e resultando na formação de produtos sulfurados complexos e polímeros escuros (Carey; Sundberg, 2015). Essa degradação ocorre devido à instabilidade do SOCl_2 na presença de bases fortes, levando à liberação de dióxido de enxofre (SO_2) e cloreto de hidrogênio (HCl) gasosos (Smith, 2020).

Como a última reação não obteve sucesso devido à competição de mecanismos de adição à dupla ligação em meio ácido, optou-se por tentar uma condição em meio neutro. Essa mudança foi necessária porque o ácido acrílico, em meio ácido, pode sofrer reações de adição à dupla ligação, levando à formação de subprodutos indesejados e comprometendo a eficiência da esterificação.

A esterificação de Steglich é uma metodologia amplamente empregada na síntese de ésteres sob condições brandas, sendo especialmente útil para substratos sensíveis à temperatura (Neises; Steglich, 1978). Tradicionalmente, esse método utiliza a diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamento e a 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador, permitindo a ativação do ácido carboxílico e facilitando a reação com álcoois (Jordan et al., 2021).

Entretanto, a busca por alternativas mais seguras e sustentáveis levou à substituição do DCC por N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), que apresenta vantagens

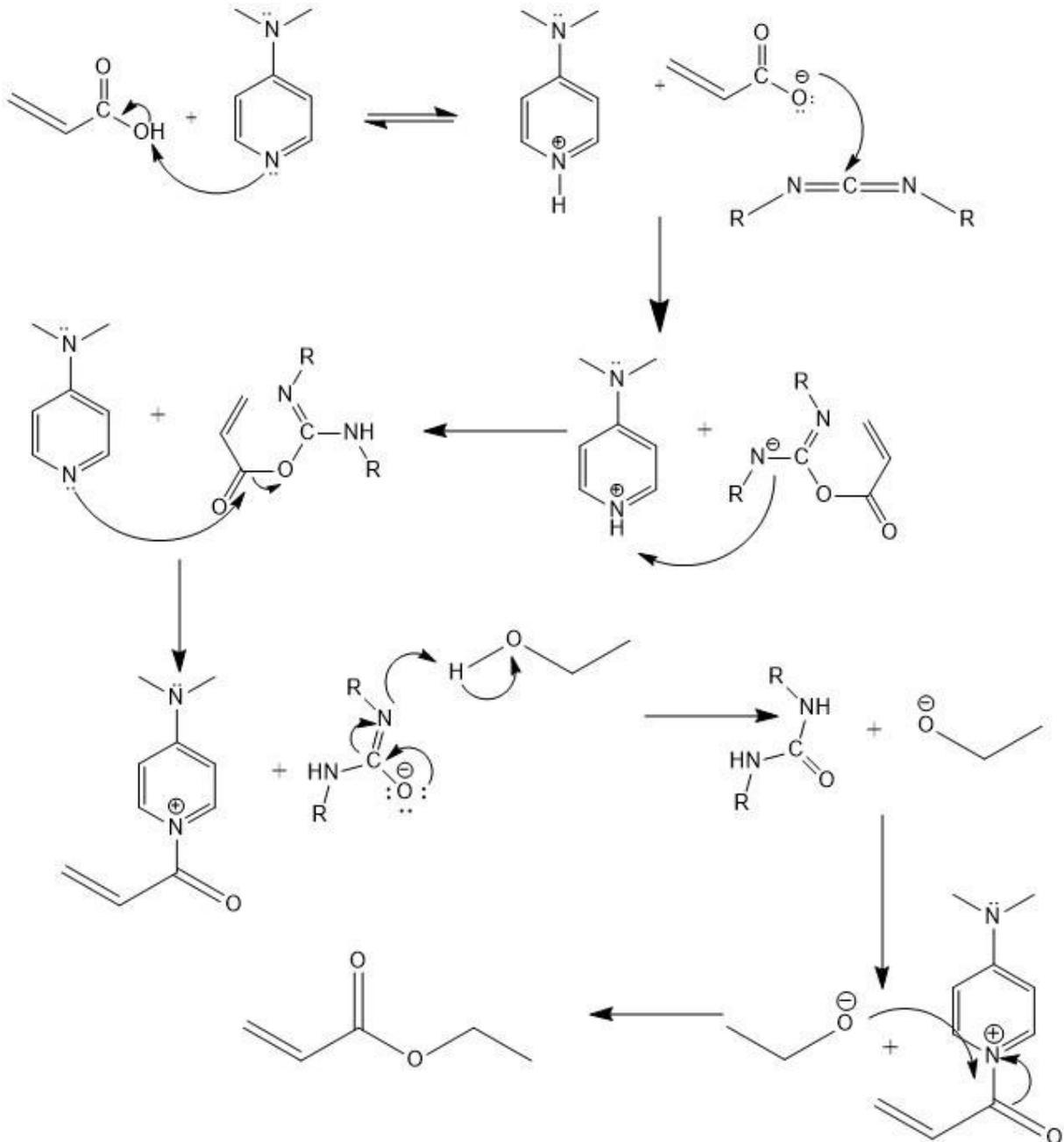
em termos de manipulação e remoção de subprodutos (Silva et al., 2021). No presente experimento, realizou-se a esterificação de Steglich utilizando DIC como agente de acoplamento.

O mecanismo da esterificação de Steglich ocorre em três etapas principais:

1. O DIC reage com o ácido acrílico, formando um intermediário O-acilisoureira altamente reativo. Esse passo é crucial para "ativar" o ácido, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico.
2. O DMAP, um nucleófilo forte, desloca a O-acilisoureira, gerando um íon acil-piridínio, um intermediário mais estável e reativo. Essa etapa é acelerada pela basicidade do DMAP, que atua como um catalisador de transferência de acila (Kumar; Maity, 2018).
3. O etanol ataca o carbono eletrofílico do íon acil-piridínio, formando o éster desejado (acrilato de etila) e liberando DMAP, que é regenerado no processo.

A presença do DMAP é essencial para aumentar a eficiência da reação, pois ele facilita a formação do íon acil-piridínio, um intermediário altamente reativo que permite a rápida formação do éster, mesmo em condições brandas (López ; Pérez, 2003). Além disso, o DMAP reduz a formação de subprodutos indesejados, como N-acilisoureias inertes, que podem ocorrer na ausência do catalisador.

Figura 7 - Proposta de mecanismo de mecanismo da esterificação de Steglich



Fonte: Autoria própria (2025)

Além disso, embora o DIC ainda seja tóxico por inalação, ele é considerado uma opção mais segura devido à facilidade de remoção do subproduto uréia gerado na reação (Pérez; Martinez, 2019). Essa característica faz com que o DIC seja amplamente adotado em sínteses orgânicas contemporâneas voltadas para a obtenção de compostos funcionais (Jordan et al., 2021). A metodologia, originalmente

descrita por Steglich e Höfle (1978), emprega carbodiimidas (como o DIC) para ativar o grupo carboxílico, seguido de um catalisador nucleofílico (DMAP) para facilitar a formação do éster.

Com o DMAP, o íon *acil-piridínio* formado é altamente reativo, permitindo que o álcool ataque rapidamente, mesmo em condições brandas. Essa vantagem é particularmente relevante para o ácido acrílico, que possui uma estrutura conjugada (grupo vinil) sensível a altas temperaturas ou meios ácidos. Estudos específicos com ácido acrílico, como o de Zhang et al. (2020), demonstram que o DMAP reduz a polimerização indesejada do ácido, um desafio comum em sua esterificação.

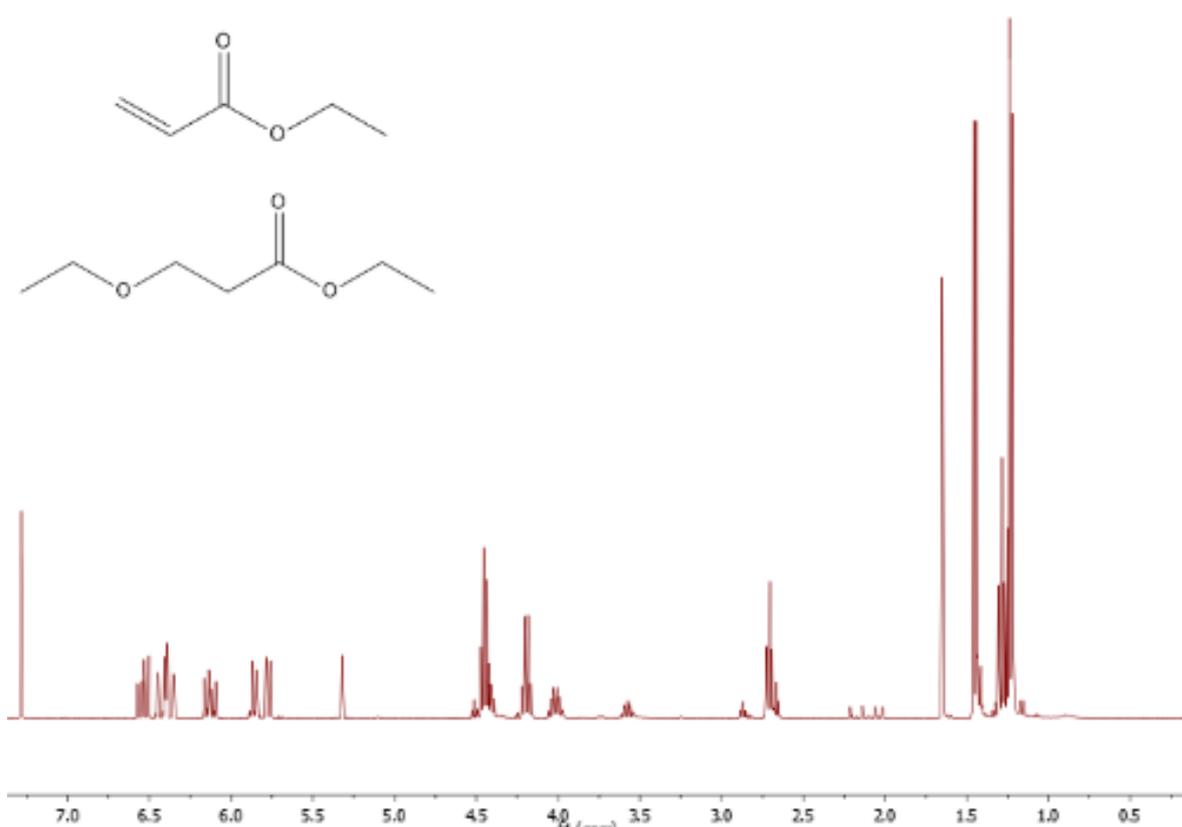
A presença de sinais característicos do grupo éster confirma a conversão do reagente ao produto desejado. O deslocamento químico observado em aproximadamente 4,2 ppm, com multiplicidade de quarteto e integração correspondente a dois hidrogênios, é característico do grupo $-OCH_2CH_3$ presente nos ésteres, enquanto o sinal em torno de 1,3 ppm, um tripleto com integração para três hidrogênios, é atribuído ao grupo metila do etanol incorporado ao produto final. Esses valores estão de acordo com os dados reportados na literatura para acrilatos simples (Pretsch et al., 2009), confirmando a formação do éster.

Além disso, a análise do espectro mostra que a insaturação do ácido acrílico foi preservada durante a reação, uma vez que os sinais característicos dos hidrogênios vinílicos permanecem inalterados. Foram observados deslocamentos em torno de 6,3 ppm e 5,9 ppm, ambos com multiplicidade de duplete, correspondentes aos hidrogênios acoplados da dupla ligação conjugada. Esses valores são compatíveis com os descritos na literatura para derivados acrílicos (Pretsch et al., 2009; Silverstein et al., 2005), sugerindo que a reação não resultou em hidratação ou polimerização significativa da insaturação, o que poderia ter ocorrido como efeito colateral.

Apesar da conversão do ácido acrílico ao acrilato de etila, foram identificados outros sinais na região de alcenos, o que implicava na formação de algum subproduto. Ainda foi possível observar sinal em 2,5 ppm indicando ataque à dupla ligação do alceno..

Dessa forma, a análise espectroscópica confirma que a esterificação de Steglich ocorreu de maneira eficiente, com a formação do acrilato de etila e preservação parcial da insaturação do ácido acrílico, mas a elaboração do meio reacional não foi eficaz na remoção dos subprodutos.

Figura 8 - Espectro de RMN ¹H do produto de reação pelo método de esterificação de Steglich



Fonte: Autoria própria (2025)

A esterificação do ácido acrílico com etanol, utilizando ácido *para*-toluenossulfônico (PTSA) como catalisador, é uma metodologia clássica baseada no mecanismo de Fischer-Speier. Essa abordagem é amplamente empregada em sínteses orgânicas devido à sua eficiência em condições relativamente brandas, devido a menor acidez dele em comparação ao ácido sulfúrico ou clorídrico e ao baixo custo do catalisador. O PTSA atua como um ácido, protonando o grupo carboxílico do ácido acrílico, o que aumenta a eletrofilicidade do carbono carbonílico e facilita o ataque nucleofílico pelo etanol. Essa etapa inicial é crucial para a formação do

intermediário reativo, que posteriormente libera uma molécula de água para gerar o éster desejado (Carey; Sundberg, 2007).

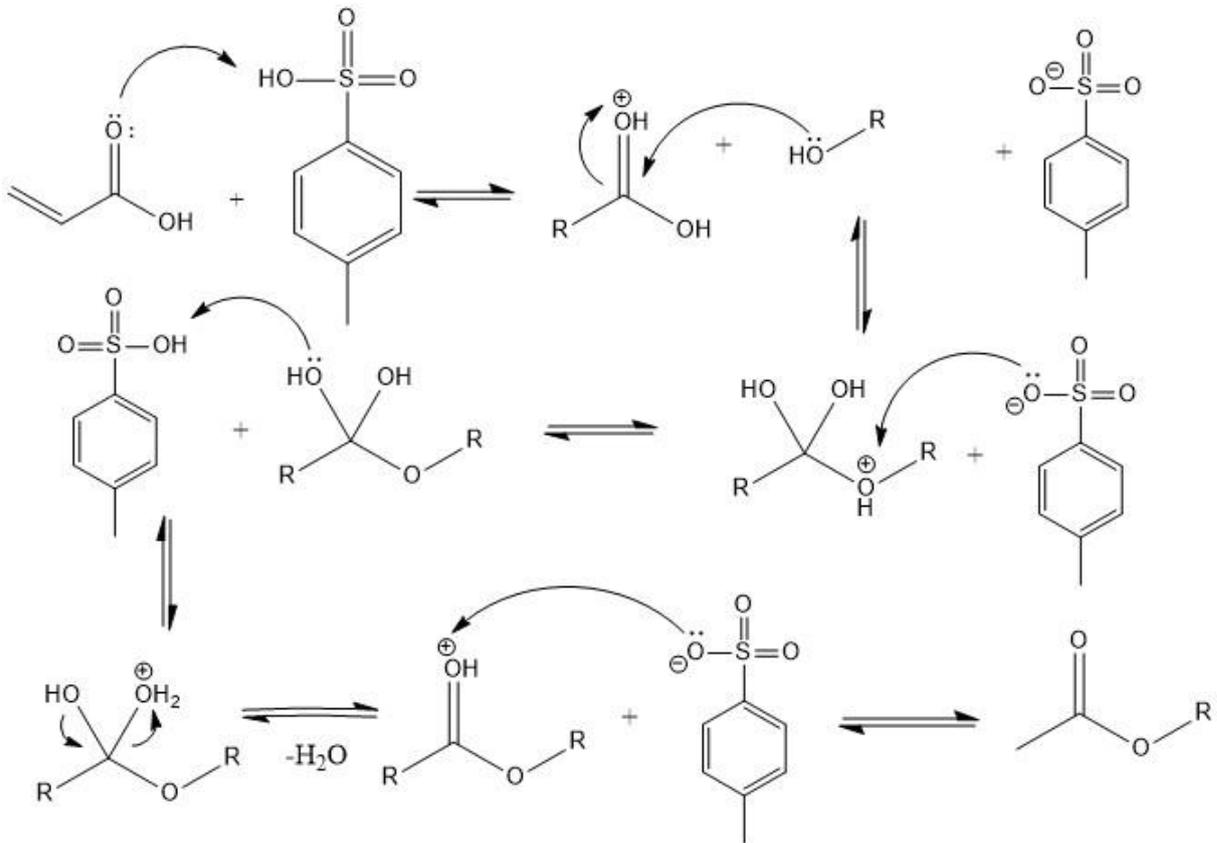
Um dos principais desafios nesse método é o controle rigoroso da umidade, já que a presença de água pode reverter a reação, promovendo a hidrólise do éster formado. Além disso, o ácido acrílico tende a polimerizar sob aquecimento prolongado, especialmente em meio ácido, o que exige a adição de inibidores de polimerização, como a hidroquinona, para garantir a estabilidade do sistema reacional (Zhang et al., 2018).

O mecanismo dessa esterificação pode ser dividido em quatro etapas principais:

1. O ácido *para*-toluenossulfônico (PTSA) doa um próton (H^+) ao oxigênio carbonílico do ácido acrílico, gerando um íon oxônio eletrofílico. Essa protonação aumenta a carga positiva no carbono carbonílico, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico (Carey; Sundberg, 2007).
2. O etanol, atuando como nucleófilo, ataca o carbono carbonílico protonado, formando um intermediário tetraédrico instável. Nessa etapa, a ligação π do grupo carbonila é quebrada, e o oxigênio do álcool se liga ao carbono eletrofílico (Smith; March, 2007).
3. O intermediário tetraédrico perde um próton, regenerando o PTSA e liberando uma molécula de água. Essa desprotonação restaura a aromaticidade do grupo carboxílico, resultando na formação do éster acrílico (Zhang et al., 2018).
4. Para evitar a reação reversa (hidrólise do éster), a água é removida continuamente do meio reacional. Técnicas como o uso de armadilha de Dean-Stark ou agentes secantes garantem que o equilíbrio seja deslocado em direção à formação do produto (Kirma et al., 2013).

Comparada à esterificação de Steglich, que utiliza DIC e DMAP, essa metodologia apresenta vantagens em escalas industriais devido à simplicidade e ao custo reduzido do PTSA. No entanto, requer atenção especial para evitar a polimerização do ácido acrílico e a hidrólise do éster. Em experimentos semelhantes, como os descritos por Kirma et al. (2013), rendimentos de 70% a 85% foram alcançados para a síntese de ésteres acrílicos, dependendo das condições de temperatura e tempo de reação.

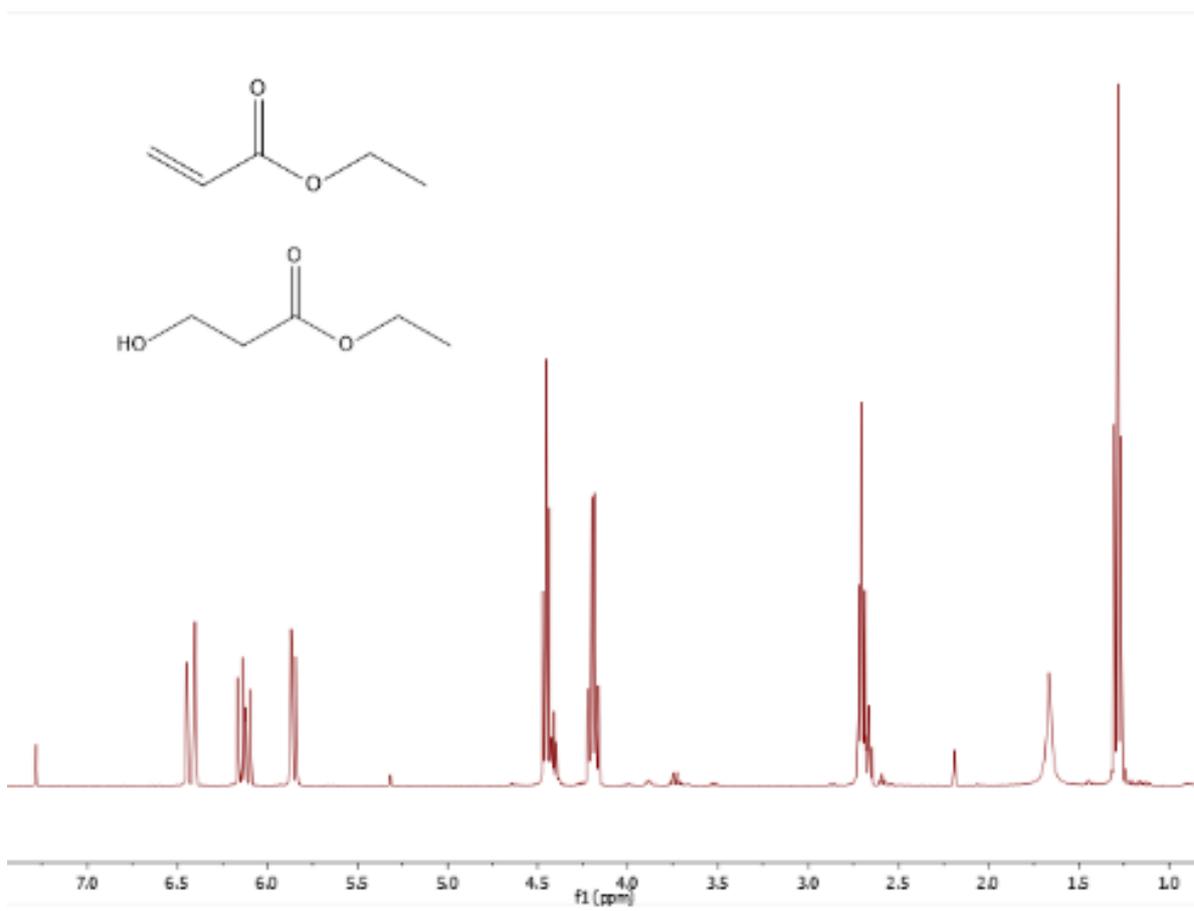
Figura 9 - Proposta de mecanismo da esterificação utilizando ácido p-toluenosulfônico



Fonte: Autoria própria (2025)

A análise do espectro de RMN de ^1H revelou a formação de um produto de esterificação e um produto de adição à dupla ligação. Entre 6,5 ppm e 5,8 ppm encontram-se os sinais do sistema olefínico (Silverstein et al., 2014). Em 4,4 ppm e 4,2 ppm há um tripleto e um quarteto com integrais igual a dois que se referem a metilenos vizinhos a oxigênio (Pretsch et al., 2009).

Figura 10 - Espectro de RMN ^1H do produto de esterificação de Fischer-Speier



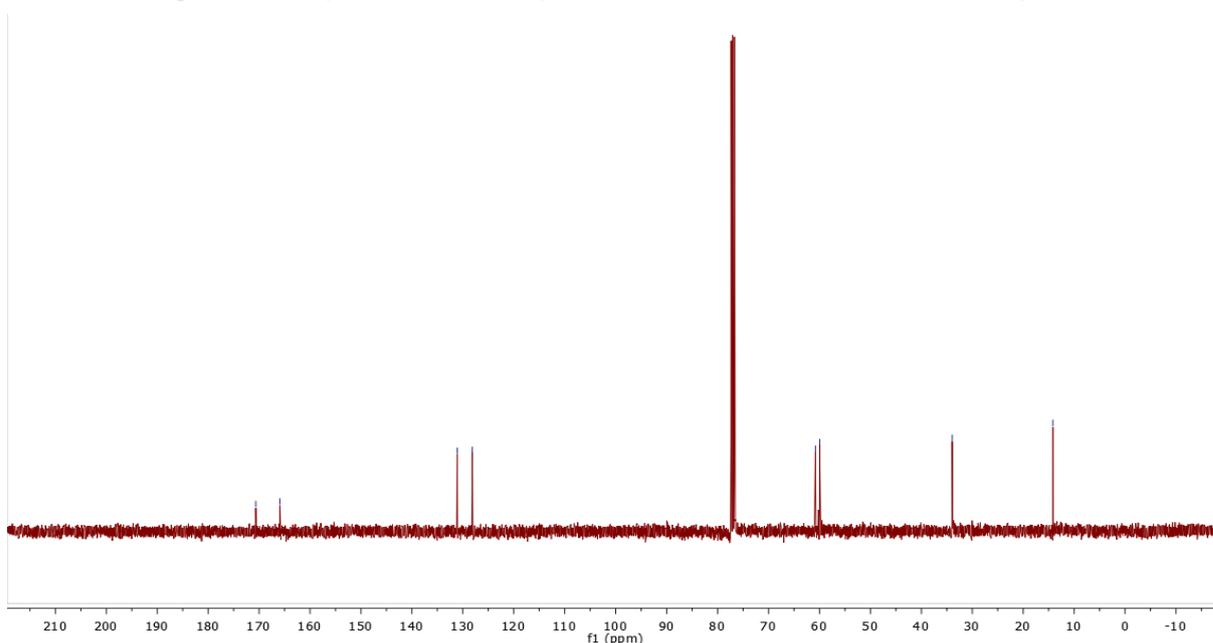
Fonte: Autoria própria (2025)

Em 2,7 ppm, outro tripleto com integral de aproximadamente dois é referente a um metileno vizinho à carbonila, típico de quando ocorre a adição à dupla ligação (Pavia et al., 2015). Por fim, o sinal em 1,3 ppm que se apresentou como tripleto e integral de aproximadamente três é referente a um grupo metila proveniente do grupo etila (Claridge, 2016). Percebe-se que, diferentemente das reações anteriores, não há nesse espectro outro sinal de metileno indicando a adição de etanol à dupla ligação. Por outro lado, há um simpleto largo em 1,6 ppm que indica um hidrogênio ligado a oxigênio, característico de hidroxilas livres (Williams, 2017).

Assim, primeiramente entende-se que houve uma adição de água à dupla ligação. Esta molécula está presente no meio devido ao ácido usado ser comercializado na forma monohidratada e não ter sido seco previamente

A análise do seu espectro de carbono ^{13}C forneceu informações adicionais. Identificaram-se dois sinais em 170 e 165 ppm, típicos de carbonilas (Silverstein et al., 2014). Em 131 e 128 ppm, há dois sinais referentes aos carbonos olefínicos (Pavia et al., 2015). Em 60,8 e 59,9 ppm, dois sinais referentes a carbonos ligados a oxigênio, em 33,9 ppm está o sinal referente ao carbono vizinho à carbonila, e em 14 ppm o sinal referente a um grupo metila (Pretsch et al., 2009).

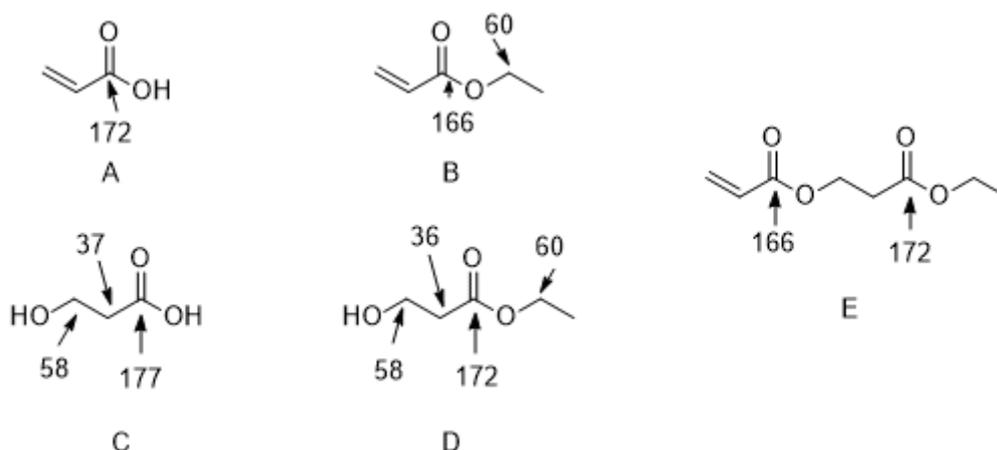
Figura 11 - Espectro de ^{13}C do produto de esterificação de Fischer-Speier



Fonte: Autoria própria (2025)

É interessante notar que nesse espectro se confirma que não houve adição de etanol à dupla ligação devido à ausência de um segundo sinal de um grupo metila próximo a 14 ppm e de outro de metileno vizinho a oxigênio nas proximidades de 50 a 60 ppm (SDBS, 2024). Após uma série de propostas de qual substância poderia ter sido formada, identificaram-se algumas possibilidades e seus dados empíricos (SDBS, 2024) e simulados (ChemDraw) de espectroscopia de RMN de ^{13}C foram anotados conforme figura abaixo.

Figura 12 - Estrutura química das substâncias possíveis de serem produtos de reação com identificação de seus sinais de ^{13}C obtidos da literatura (A-D) e simulado (E)



Fonte: Autoria própria (2025)

Observando-se os sinais obtidos no espectro de ^{13}C e comparando-os com os dados disponíveis da literatura para os compostos A, B, C e D, percebe-se que a carbonila é bastante sensível a mudanças estruturais nessa molécula. Quando se tem ácido acrílico (estrutura A), a carbonila aparece em 172 ppm (Williams, 2017). Quando há o éster de acrilato, seu valor é diminuído para 166 ppm (Pretsch et al., 2009). Por outro lado, quando ocorre adição à dupla ligação, os valores respectivos da carbonila de ácido carboxílico de C e D aumentam para 177 ppm e 172 ppm, respectivamente (Silverstein et al., 2014). O conjunto desses fatos nos levou a identificar uma possível mistura de produtos formados, que seriam as estruturas B e C. Assim, entende-se que houve esterificação do ácido acrílico e, paralelamente, a adição de água a este ácido.

Outra análise nos indicou a possibilidade da formação da estrutura E. Esta poderia ser formada após uma sequência de reações como esterificação de um ácido acrílico, seguido de adição de água à dupla ligação e esterificação da nova hidroxila formada por outra molécula de ácido acrílico. Entendemos que essa possibilidade, embora do ponto de vista dos espectros disponíveis seja plausível, é menos provável, devido a toda sequência de reações envolvidas. Além disso, o sinal em 1,6 ppm observado no espectro de ^1H indica a presença de uma hidroxila, o que descartaria a formação do produto E (Pavia et al., 2015). Ressaltamos que outras análises, como espectrometria de massas ou outras análises de RMN, como HMBC, poderiam

resolver facilmente essa indefinição. Porém, infelizmente, não puderam ser realizadas no tempo de execução deste trabalho de conclusão de curso.

No experimento seguinte, foi realizada uma modificação nas condições reacionais, utilizando ácido p-toluenossulfônico, que foi previamente tratado para remover a água presente, como catalisador e elevando a temperatura para 95 °C. No entanto, essa alteração nas condições experimentais levou à polimerização do sistema, resultando na formação de um sólido que não pôde ser dissolvido em diversos solventes comuns.

A polimerização do ácido acrílico e seus derivados sob condições ácidas é um fenômeno amplamente relatado na literatura. Ácidos fortes, como o p-toluenossulfônico, podem atuar como iniciadores de polimerização via um mecanismo catiônico, principalmente em temperaturas elevadas (O dian, 2004). A exposição prolongada a condições ácidas e temperaturas próximas ou superiores a 90 °C favorece a ativação da insaturação do ácido acrílico, levando à propagação da cadeia polimérica (Sperling, 2006). Esse efeito é particularmente problemático em sínteses envolvendo monômeros acrílicos, pois a presença de traços de impurezas ou solventes próticos pode intensificar a reatividade, favorecendo reações indesejadas (Stevens, 1999).

Esse resultado evidencia a importância do controle rigoroso das condições experimentais ao trabalhar com monômeros acrílicos, especialmente na presença de catalisadores ácidos e temperaturas elevadas. Para evitar a polimerização indesejada, a literatura sugere o uso de estabilizantes, como inibidores de radicais livres (ex.: hidroquinona), ou a manutenção da reação em temperaturas mais baixas, minimizando a propagação polimérica (Moad et al., 2019).

Devido à impossibilidade de dissolver o material formado, não foi possível realizar a caracterização por RMN, o que dificultou a identificação exata da estrutura do polímero gerado

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de ésteres intermediários visando a obtenção de um polímero zwitteriônico. Foram exploradas diferentes estratégias sintéticas, incluindo a esterificação de Fischer, a reação com cloreto de tionila, a esterificação de Steglich e a catálise por ácido paratoluenossulfônico, além de abordagens que envolveram a pré-secagem dos reagentes para minimizar a formação de subprodutos indesejados.

Apesar de se observar a formação do acrilato de etila, sempre foi obtido em paralelo um produto de adição ao alceno. Identificamos que não é trivial se proceder com esterificações no substrato ácido acrílico sem reagir com a dupla conjugada à carbonila.

Algumas condições e/ou variações da reação de Steglich ainda poderiam ser refinadas, por se tratarem de condições neutras ou tentar se produzir o cloreto de acrilóila e isolá-lo, como é descrito em algumas patentes e estas tentativas serão efetuadas em trabalhos futuros do grupo.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, C.; PONTE, G. D.; CARVALHO, I. Preparação de hidrazona e N-acilidrazona usando fármacos comerciais como reagentes: aulas práticas de síntese de compostos bioativos. **Química Nova**, v. 43, n. 5, p. 1-10, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/gC6MMyLfdvKrDnSwMtqbnkp/>. Acesso em: 24 jan. 2025.
- BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M.; VASCONCELLOS, M. L. A. A química medicinal de N-acilidrazonas: novos compostos bioativos. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 89-99, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/S3kSNbB7dNqp7kQL8xxP78H>. Acesso em: 24 jan. 2025.
- BECKER, E. D. **High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications**. 3. ed. Academic Press, 2000.
- BURGER, K. **Hydrogen Bonding in Biological Structures**. Springer, 1998.
- CARDOSO, A. L. *et al.* Síntese de ésteres catalisada por ácidos de Brønsted e de Lewis. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 319-324, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v26n4/0187-893X-26-04-00319.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2025.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**. Springer, 2015.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry: Part B: Reactions and Synthesis**. 5. ed. Nova York: Springer, 2007.
- CHEN, S.; ZHENG, J.; LI, L.; JIANG, S. Strong resistance of phosphorylcholine self-assembled monolayers to protein adsorption: Insights into nonfouling properties of zwitterionic materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 41, p. 14473-14478, 2010.
- CLARIDGE, T. D. W. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780080548180/high-resolution-nmr-techniques-in-organic-chemistry>. Acesso em: 25 jan. 2025.
- FERREIRA, A. R. **Síntese de ésteres: métodos e aplicações**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em:

<https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/13649/1/Arquivototal.pdf>.

Acesso em: 24 jan. 2025.

FISCHER, E.; SPEIER, A. Darstellung der Ester. **Chemische Berichte**, v. 28, p. 3252-3258, 1895.

FISCHER, J. **Fischer Esterification**. Disponível em: <https://www.chemistrysteps.com/fischer-esterification/>. Acesso em: 24 jan. 2025.

GONÇALVES, A. D. *et al.* Esterificação de ácidos α,β -insaturados: o papel do DMAP na supressão de polimerização. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 678-685, 2015.

JORDAN, A.; WHYMARK, K. D.; SYDENHAM, J.; SNEDDON, H. F. A solvent-reagent selection guide for Steglich-type esterification of carboxylic acids. **Green Chemistry**, v. 23, n. 17, p. 6294-6302, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/gc/d1gc02251b>. Acesso em: 28 jan. 2025.

KIRMA, A. *et al.* Esterification of acrylic acid with ethanol catalyzed by PTSA: Kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 834-840, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.045>.

KUMAR, S.; MAITY, D. Mechanistic insights into DMAP-catalyzed esterification reactions. **Organic Chemistry Frontiers**, v. 5, p. 2340-2348, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8QO00345J>.

LAMBERT, J. B.; SHURVELL, H. F.; LIGHTNER, D. A.; COOKS, R. G. **Organic Structural Spectroscopy**. Pearson, 2010.

LÓPEZ, R.; PÉREZ, J. A. Side reactions in carbodiimide-mediated couplings. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 49, p. 8741-8743, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.09.120>.

MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure**. 4. ed. New York: Wiley, 1992.

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST). **Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)**: Integrated Spectral Data Platform for Organic Compounds. Tsukuba: AIST, 2023. Disponível em: [Spectral Database for Organic Compounds](https://www.aist.go.jp/RIE/en/research/sdb/). Acesso em: 02 fev. 2025.

NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple method for the esterification of carboxylic acids. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 17, n. 7, p. 522-524, 1978. Disponível em: <https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0039-1690907>. Acesso em: 28 jan. 2025.

OLIVEIRA, A. S. *et al.* Síntese de ésteres via esterificação de Fischer: uma abordagem experimental. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 6, p. 1334-1345, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/13649/1/Arquivototal.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2025.

PAVIA, D. L.; LAMPHAM, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2015. Disponível em: <https://www.cengage.com/c/introduction-to-spectroscopy-5e-pavia/9781285460123>. Acesso em: 25 jan. 2025.

PÉREZ, J. L.; MARTÍNEZ, H. Advances in carbodiimide-mediated coupling reactions: towards greener organic synthesis. **Chemical Reviews**, v. 121, p. 10210-10245, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.1c00048>. Acesso em: 28 jan. 2025.

SCHMIDT, T.; HOFFMAN, R.; MEYER, K. Influence of catalyst-free esterifications in organic synthesis. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 16, p. 1482-1490, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/OB/C7OB02839A>. Acesso em: 28 jan. 2025.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8. ed. Hoboken: Wiley, 2014.

STEGLICH, W.; HÖFLE, G. N-acyllimidazoles as acylating agents. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 17, n. 8, p. 569-583, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.197805691>.



**Presidência da República
Casa Civil
Subchefia para Assuntos Jurídicos**

LEI Nº 9.610, DE 19 DE FEVEREIRO DE 1998¹.

Altera, atualiza e consolida a legislação sobre direitos autorais e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Título I - Disposições Preliminares

Art. 1º Esta Lei regula os direitos autorais, entendendo-se sob esta denominação os direitos de autor e os que lhes são conexos.

Art. 2º Os estrangeiros domiciliados no exterior gozarão da proteção assegurada nos acordos, convenções e tratados em vigor no Brasil.

Parágrafo único. Aplica-se o disposto nesta Lei aos nacionais ou pessoas domiciliadas em país que assegure aos brasileiros ou pessoas domiciliadas no Brasil a reciprocidade na proteção aos direitos autorais ou equivalentes.

Art. 3º Os direitos autorais reputam-se, para os efeitos legais, bens móveis.

Art. 4º Interpretam-se restritivamente os negócios jurídicos sobre os direitos autorais.

Art. 5º Para os efeitos desta Lei, considera-se:

I - publicação - o oferecimento de obra literária, artística ou científica ao conhecimento do público, com o consentimento do autor, ou de qualquer outro titular de direito de autor, por qualquer forma ou processo;

II - transmissão ou emissão - a difusão de sons ou de sons e imagens, por meio de ondas radioelétricas; sinais de satélite; fio, cabo ou outro condutor; meios óticos ou qualquer outro processo eletromagnético;

III - retransmissão - a emissão simultânea da transmissão de uma empresa por outra;

IV - distribuição - a colocação à disposição do público do original ou cópia de obras literárias, artísticas ou científicas, interpretações ou execuções fixadas e fonogramas, mediante a venda, locação ou qualquer outra forma de transferência de propriedade ou posse;

V - comunicação ao público - ato mediante o qual a obra é colocada ao alcance do público, por qualquer meio ou procedimento e que não consista na distribuição de exemplares;

VI - reprodução - a cópia de um ou vários exemplares de uma obra literária, artística ou científica ou de um fonograma, de qualquer forma tangível, incluindo qualquer armazenamento permanente ou temporário por meios eletrônicos ou qualquer outro meio de fixação que venha a ser desenvolvido;

VII - contrafação - a reprodução não autorizada;

VIII - obra:

a) em co-autoria - quando é criada em comum, por dois ou mais autores;

b) anônima - quando não se indica o nome do autor, por sua vontade ou por ser desconhecido;

c) pseudônima - quando o autor se oculta sob nome suposto;

d) inédita - a que não haja sido objeto de publicação;

e) póstuma - a que se publique após a morte do autor;

f) originária - a criação primígena;

g) derivada - a que, constituindo criação intelectual nova, resulta da transformação de obra originária;

h) coletiva - a criada por iniciativa, organização e responsabilidade de uma pessoa física ou jurídica, que a publica sob seu nome ou marca e que é constituída pela participação de diferentes autores, cujas contribuições se fundem numa criação autônoma;

i) audiovisual - a que resulta da fixação de imagens com ou sem som, que tenha a finalidade de criar, por meio de sua reprodução, a impressão de movimento, independentemente dos processos de sua captação, do suporte usado inicial ou posteriormente para fixá-lo, bem como dos meios utilizados para sua veiculação;

IX - fonograma - toda fixação de sons de uma execução ou interpretação ou de outros sons, ou de uma representação de sons que não seja uma fixação incluída em uma obra audiovisual;

X - editor - a pessoa física ou jurídica à qual se atribui o direito exclusivo de reprodução da obra e o dever de divulgá-la, nos limites previstos no contrato de edição;

XI - produtor - a pessoa física ou jurídica que toma a iniciativa e tem a responsabilidade econômica da primeira fixação do fonograma ou da obra audiovisual, qualquer que seja a natureza do suporte utilizado;

XII - radiodifusão - a transmissão sem fio, inclusive por satélites, de sons ou imagens e sons ou das representações desses, para recepção ao público e a transmissão de sinais codificados, quando os meios de decodificação sejam oferecidos ao público pelo organismo de radiodifusão ou com seu consentimento;

XIII - artistas intérpretes ou executantes - todos os atores, cantores, músicos, bailarinos ou outras pessoas que representem um papel, cantem, recitem, declamem, interpretem ou executem em qualquer forma obras literárias ou artísticas ou expressões do folclore.

Art. 6º Não serão de domínio da União, dos Estados, do Distrito Federal ou dos Municípios as obras por eles simplesmente subvencionadas.

¹ Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19610.htm.