

Síntesis de etanoato de butilo asistido por microondas para el control de insectos plaga

VALERIA QUINTANAR DAMIÁN, NOHEMI SANTIAGO AGUILAR, CARMEN GABIELA AGUILAR LÓPEZ ESCALERA, ITZEL CABILDO DELGADO, MAYTE ALEJANDRA HERNÁNDEZ GONZÁLEZ, JUAN RODRIGO SALAZAR*

Resumen—En este trabajo se reportan los resultados de la síntesis del etanoato de butilo utilizando carbón activado como catalizador y con asistencia de microondas. Se utilizó un diseño factorial 2^k para determinar las mejores condiciones de reacción y obtener mayor rendimiento. Las condiciones que mayor rendimiento reportaron fueron a una temperatura de 80 °C, a una potencia de 1200 watts en un tiempo de 110 seg. El etanoato de butilo sintetizado se utilizó para realizar un bioensayo de atracción de insectos plaga. Se utilizó a *Drosophila Melanogaster* como insecto modelo. Los resultados del ensayo indicaron un efecto atractor contra los insectos. Este efecto nos permite proponer el uso de este compuesto para elaborar trampas de atracción aniquilación útiles en el sector agrícola. A partir de este trabajo se propone la síntesis de otros ésteres útiles para este fin.

Palabras clave: Esterificación, Micoondas, Carbón Activado, Efecto Atractor, *Drosophila melanogaster*.

I. INTRODUCCIÓN

Los ésteres se forman al hacer reacción un alcohol con un ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido, a esta reacción se le conoce como esterificación [1]. Para llevar a cabo la reacción generalmente, se calienta una mezcla de ácido carboxílico y alcohol con una cantidad catalítica de ácido, a reflujo. El éster se obtiene formalmente al reemplazar un grupo -OH de un ácido carboxílico, por un grupo -OR, como los ejemplos mostrados en la figura 1 [1].

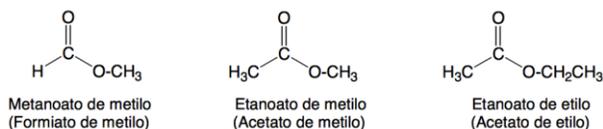


Figura 1. Moléculas de ésteres

Valeria Quintanar Damián, Nohemi Santiago Aguilar, Carmen Gabriela Aguilar López Escalera, Itzel Cabildo Delgado, Mayte Alejandra Hernández González, pertenecen a la carrera Químico Farmacéutico Biólogo de la Facultad de Química y realizaron el proyecto dentro del curso Química Orgánica II (nohemisantiqfb@gmail.com).

*El proyecto fue asesorado por Dr. Juan Rodrigo Salazar

Los autores agradecen a: Cada uno de los profesores que estuvieron en cada momento para apoyarnos en cada duda que se presentaba.

Algunos ésteres volátiles tienen olores a fruta característicos y son responsables del aroma y la fragancia de frutos, flores y perfumes artificiales [2].

La reacción de esterificación se puede llevar a cabo por medio de química verde, utilizando una de las técnicas que ha diseñado para reducir o eliminar productos químicos peligrosos [3]. Una de ellas es la técnica de calentamiento por microondas, que permite llevar a cabo de una manera más rápida la reacción, obteniendo mayores rendimientos. El calentamiento ocurre debido a que las microondas inciden directamente en las moléculas del interior del medio (un alimento, una disolución acuosa o un medio de reacción) generando un aumento rápido de la temperatura, en donde el calor se propaga de adentro hacia afuera [3]. Los mecanismos de transferencia de energía de la radiación microondas para conseguir el calentamiento de la muestra son la rotación y conducción iónica, los cuales son movimientos que realiza la molécula provocando choques entre ellas, acelerando la reacción [3].

Al trabajar con microondas se pueden modificar varias condiciones como: la temperatura, la potencia y el tiempo de irradiación [4].

Uno de los beneficios de trabajar con el microondas es que lleva a cabo más rápido la reacción con rendimientos favorables, los cuales pueden ser incrementados al utilizar un catalizador. Por ejemplo el carbón activado que resulta ser un excelente catalizador sólido debido a que posee una gran área o superficie disponible para que puedan interactuar las moléculas que adsorbe (debido a su porosidad), también presenta resistencia a la temperatura y presión, e incrementa la velocidad y control de selectividad de las reacciones químicas [5].

Diseño Factorial 2^k

Ya que el objetivo principal de la síntesis es conocer a qué condición se presenta un mayor rendimiento de la esterificación, por medio del diseño factorial 2^k , el cual es un diseño experimental que tiene como objetivo medir como influyen k factores en un proceso y descubrir si interaccionan entre ellos, ya que permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior de tiempo, recursos, economía, ensayos, etcétera. Siendo muy general y aplicable a cualquier número de factores. [6]

| X_1 | X_2 | X_1 | X_2 | X_3 | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | - | - | - | - | 1 | - | - | - |
| 2 | + | - | - | - | 2 | + | - | - |
| 3 | - | + | - | - | 3 | - | + | - |
| 4 | + | + | - | - | 4 | + | + | - |
| 5 | - | - | + | - | 5 | - | - | + |
| 6 | + | - | + | - | 6 | + | - | + |
| 7 | - | + | + | - | 7 | - | + | + |
| 8 | + | + | + | - | 8 | + | + | - |
| | | | | | 9 | - | - | + |
| | | | | | 10 | + | - | - |
| | | | | | 11 | - | + | + |
| | | | | | 12 | + | + | - |
| | | | | | 13 | - | - | + |
| | | | | | 14 | + | - | + |
| | | | | | 15 | - | + | + |
| | | | | | 16 | + | + | + |

Figura 2. Matriz de experimentos para los diseños 2^2 , 2^3 y 2^4

Se puede emplear en el uso del microondas, ya que se manipulan tres variables, haciendo posible el realizar un diseño 2 3. En donde se realiza una matriz con tres factores, cada uno con dominio mayor y dominio menor, los cuales influyen en los resultados que se obtienen. . [6]

Factores y dominio experimental

El dominio experimental de un factor continuo se expresa con los valores mínimo y máximo que puede tomar, y se asigna la notación codificada -1 al nivel inferior y +1 al superior “- y +” para simplificar. El dominio experimental de un factor discreto, como el catalizador, se expresa con la lista de valores que tomará. Y en este caso es irrelevante qué nivel -1, y cuál es el +1.[6]

| Matriz de experimentos | | | Plan de experimentación | | | |
|------------------------|-------|-------|-------------------------|------------|------------|--------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | Tiempo (h) | Temp. (°C) | Catal. |
| 1 | - | - | - | 6 | 40 | A |
| 2 | + | - | - | 8 | 40 | A |
| 3 | - | + | - | 6 | 80 | A |
| 4 | + | + | - | 8 | 80 | A |
| 5 | - | - | + | 6 | 40 | B |
| 6 | + | - | + | 8 | 40 | B |
| 7 | - | + | + | 6 | 80 | B |
| 8 | + | + | + | 8 | 80 | B |

Figura 3. Matriz de experimento de diseño 2^3 , utilizando catalizador, que muestra una matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2^3 , plan de experimentación y respuestas medidas.[6]



Figura 4. Dominio experimental, en una vista geométrica para tres factores continuos en variables codificados (izquierda) y los factores continuos y uno discontinuo en variables reales (derecha). Los experimentos de los vértices son los utilizados en el diseño factorial completo 2^3

Trampa de atracción aniquilación

Los ésteres como ya se había mencionado poseen aromas afrutados, que pueden atraer a insectos, entre ellos a las moscas de la fruta. Los ésteres como el butanoato de etilo y de metilo que poseen aromas a piña y manzana respectivamente, son compuestos que funcionan como atractores de insectos, incluyendo a las moscas de fruta, principalmente a las hembras, ya que está reportado que estos insectos se guían con la presencia de estos compuestos para identificar sitios disponibles para depositar sus huevos. [8]

La mosca de fruta *Drosophila melanogaster* es una especie que tiene tamaño de 30 mm de longitud, de color café en la parte delantera y en la parte trasera es de color negro. Su alimentación se basa principalmente en consumir materia orgánica en fermentación [7]. Esta especie de mosca tiene capacidad de atracción a ciertos olores, ya que poseen poros especializados en ciertos aromas, que usa en diferentes momentos. Por ejemplo, la azul va hacia cadáveres y heces, mientras que la *Drosophila* va hacia las frutas. [8]

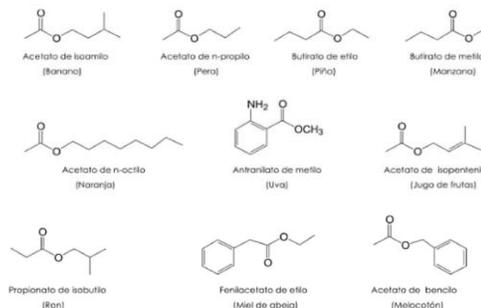


Figura.5.Ejemplos de ésteres presentes en sabores y fragancias.

Si se sintetiza un éster con el objetivo de ser atractor a las moscas de frutas deben utilizarse en forma prácticamente pura, esto es, los ésteres deben estar libres de contaminantes indeseables que tienden a enmascarar o de algún modo inhibir la eficacia de aquellos como atrayentes. [8]

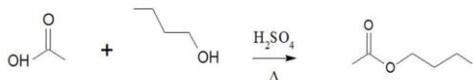
II. METODOLOGÍA PROPUESTA

Se realizaron 16 esterificaciones de Fisher utilizando butanol, ácido acético y ácido sulfúrico como medio catalizador, para generar el etanoato de butilo. Se dividieron las 16 pruebas, 8 con carbón activado y 8 sin carbón activado. Esto se llevó a cabo para poder establecer un punto de comparación entre la técnica propuesta (basada en la química verde) y la convencional, se aplicaron todas las posibilidades de tiempo, temperatura y potencia, basándonos en el diseño factorial 2^k

| Factores | Nivel (-) | Nivel (+) |
|------------------|-----------|-----------|
| Temperatura (°C) | 40 | 80 |
| Tiempo (seg) | 110 | 140 |
| Potencia (W) | 600 | 1200 |

Tabla 1. Dominio mayor y menor de temperatura, tiempo, potencia (en orden) utilizados en el experimento.

Para poder determinar el rendimiento se tituló el ácido acético remanente de cada reacción, con hidróxido de sodio 0.1 N previamente valorado con biftalato de potasio y con ello se dedujo una relación entre la cantidad de ácido remanente y la cantidad de éster formado, utilizando la reacción representada en el esquema 1.



Esquema 1. Reacción de esterificación con butanol y ácido acético

Para realizar el ensayo de efecto atractor se utilizaron moscas hembra de la cepa silvestre de *D. melanogaster*. Se colocaron 25 individuos en dos diferentes bolsas. Dentro de una de las bolsas se colocó un algodón impregnado con dos gotas de etanoato de butilo recién sintetizado; mientras que en la segunda se colocó un algodón sin muestra para corroborar que las moscas hembras no generaban estímulos visuales y táctiles al algodón. Se midió el número de moscas que se posaban sobre el algodón durante 10 minutos.

III. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la prueba del microondas para generar un mayor rendimiento fueron los siguientes:

| Con carbón activado | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|----------|----------|--------|------|
| Número de ensayos | T (°C) | t(seg) | P (Watt) | Etiqueta | V (mL) | N |
| 1 | - | - | - | 1* | 3 | 0.3 |
| 2 | + | - | - | a* | 4 | 0.4 |
| 3 | - | + | - | b* | 3.2 | 0.32 |
| 4 | + | + | - | ab* | 5.2 | 0.52 |
| 5 | - | - | + | c* | 3.2 | 0.32 |
| 6 | + | - | + | ac* | 2.5 | 0.25 |
| 7 | - | + | + | bc* | 3.7 | 0.37 |
| 8 | + | + | + | abc* | 4 | 0.4 |

Tabla 2. Matriz que muestra los rendimientos de cada muestra a ciertas condiciones, empleando carbón activado, obtenidos por titulación volumétrica, titulado con NaOH.

| Sin carbón activado | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|----------|----------|--------|------|
| Número ensay | T (°C) | t(seg) | P (Watt) | Etiqueta | V (mL) | N |
| 1 | - | - | - | 1 | 3.5 | 0.35 |
| 2 | + | - | - | a | 4.5 | 0.45 |
| 3 | - | + | - | b | 5 | 0.5 |
| 4 | + | + | - | ab | 4.5 | 0.45 |
| 5 | - | - | + | c | 6.2 | 0.62 |
| 6 | + | - | + | ac | 3.9 | 0.39 |
| 7 | - | + | + | bc | 4 | 0.4 |
| 8 | + | + | + | abc | 4.5 | 0.45 |

Tabla 3. Matriz que muestra los rendimientos de cada muestra a ciertas condiciones sin carbón activado, obtenidos por titulación volumétrica, titulado con NaOH.

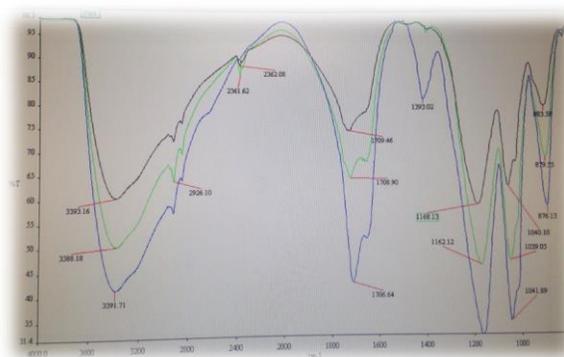


Imagen 1. IR del éster obtenido en microondas.

Las condiciones óptimas para llevar a cabo la esterificación son a una temperatura de 80 °C, potencia a 1200 W y un tiempo de 110 seg, utilizando carbón activado como catalizador. Esto se establece dado que en esta prueba se presentó una cantidad menor de remanente de ácido acético, lo cual se debe principalmente a que el carbón activado, es un catalizador ácido que beneficia a la reacción generando un medio aún más ácido, además posee poros en donde las moléculas se aglutinan y llevan a cabo el choque entre ellas. Al comparar con el caso convencional, este método resulta beneficioso, porque con este se realizan las pruebas a un tiempo menor debido a que el calentamiento se da directo en las moléculas, mientras que en el convencional se tiene que llevar a cabo primero el calentamiento del recipiente, y después se da el calentamiento del medio de reacción.

En la prueba de atracción de 25 moscas hembra, 15 se posaron sobre el algodón impregnado durante el tiempo de observación, mientras que en el algodón no impregnado solo se posaron dos.

| Algodón | |
|-----------|-----------|
| Con éster | Sin éster |
| 15 moscas | 2 moscas |

Tabla 4. Cantidad de moscas paradas en un tiempo de 10 minutos en los algodones.

Estos resultados pueden ser comprobados ya que la *Drosophila melanogaster* es atraída a olores frutales, generalmente proveniente de ésteres. La capacidad olfativa en especial de esta especie, se debe a los receptores moleculares gamma (MRR) de las neuronas sensoriales olfativas, las cuales se ubican en los glomérulos del lóbulo antenal.

IV. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el etanoato de butilo con un mayor rendimiento al utilizar carbón activado, esta reacción se llevó a cabo utilizando la asistencia de las microondas.

Al obtener el éster se realizó la prueba de atracción, en donde se observó que las moscas hembra de *D. melanogaster* fueron atraídas al algodón impregnado con el éster.

V. PERSPECTIVA

Se pretende sintetizar otros esterios, utilizando la metodología aquí desarrollada, para posteriormente evaluar si esos otros

ésteres también tienen efecto atractor de las moscas, o si son atractores a otros tipos de insectos..

Este trabajo permite proponer la creación de una trampa para moscas que permita su captura, para su manejo, sin el empleo de sustancias tóxicas como insecticidas.

SOBRE LOS AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer enormemente a nuestros asesores. Al profesor Fernando Parra por ayudarnos a fabricar el modelo factorial y ayudarnos en todas nuestras dudas referentes al tema.

Al profesor Francisco Rangel por ayudarnos a llevar a cabo el proyecto en el laboratorio y por fomentar la parte anímica que es una parte fundamental para seguir en el camino cuando las adversidades son más grandes.

Queremos agradecer especialmente al Doctor Juan Rodrigo por ser el pilar más importante en este proyecto debido a que él nos despertó la idea de generar un proyecto de tan altas expectativas, y dar inicio a nuestra formación como investigadoras responsables y éticas.

Siempre estuvo presente para corregir nuestras fallas y con su ejemplo sigue formándonos como profesionales con valor, pero sobre todo queremos agradecerle por creer en nosotras y brindarnos todas las herramientas y los retos que necesitábamos para poder alcanzar este logro.

A nuestra alma mater, la Universidad La Salle, que desde el 2013 nos abrió las puertas para poder adquirir una formación universitaria con valores que son invaluable para nuestro desempeño profesional.

Indivisa Manent

REFERENCIAS

- [1] Juan Carlo Autino, Gustavo Romanelli, Diego Manuel Ruiz. (2013). Introducción a la química orgánica . 9-05-15, de Universidad Nacional de la Plata Sitio web: <http://www.biblioises.com.ar/Contenido/500/540/Introduccion%20quimica%20organica%20.pdf>
- [2] Norman L. Allinge. (1971). Esteres y Lactonas. En Química Orgánica (268). Nueva York: Reverté.
- [3] David Aradilla Zapata, Francesc Estrany Coda Ramón Oliver Pujol. (Diciembre 2009). La química de la radiación de microondas. 2-Mayo-15, de mupiti Sitio web: <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75.pdf>
- [4] [4] Universidad de Barcelona. (s.f.). Técnicas y Operaciones Avanzadas en el laboratorio Químico. 14/Mayo/2015, de GIDOLQUIM Sitio web: <http://www.ub.edu/talq/es/node/248>
- [5] Antonio Sepúlveda Escribano, Francisco Rodríguez Reinoso. (2003). Telas de carbón como soporte de catálisis. Universidad de Alcalice, Vol. 1., 10-13.
- [6] Gutiérrez Pulido Humberto, Vara Salazar Román de la. (2012). Análisis y diseño de experimentos. México: Mc.Graw Hill.
- [7] Anónimo. (2015). Comportamiento de las moscas de fruta. Mayo 4,2015, de Orkin Español Sitio web: <http://es.orkin.com/moscas/moscas-de-la-fruta/comportamiento-de-las-moscas-de-la-fruta/>
- [8] Kristin Scott . (2007). Encuentran Nuevo Sabor Atractivo Para las Moscas de la Fruta. Mayo 12,2015, de Universidad de California, Berkeley Sitio web: <http://www.amazings.com/ciencia/noticias/101007c.html>
- [9] Rogelio Ocampo, Luz Amalia Rios, Luz Adriana Betancur, Diana Marcela Ocampo. (2008). Curso práctico de química orgánica. Enfocado a biología y a alimentos. Universidad de Caldas.