

Inserção de NbCl_5 na síntese do solketal: um respeito aos princípios da Química Verde

Sandro L. Barbosa^{1*} (PQ), Camila D. Lima¹ (PG), Melina A. R. Almeida¹ (IC), Larissa S. Mourão¹ (IC), Stanlei I. Klein² (PQ)

1. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM. - Rodovia MGT 367- Km 583 nº 5000- Alto da Jacuba, Diamantina/MG, Brasil, CEP 39100-000. Tel.: (38) 3532-1234.

2. Universidade do Estado de São Paulo – UNESP, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900.

*e-mail:sandro.barbosa@ufvjm.edu.br

Palavras Chave: Solketal, glicerol, pentacloro de nióbio, acetalização.

Introdução

O aumento na demanda de biodiesel utilizado em misturas junto ao diesel de petróleo tem gerado um excedente de glicerol, que o mercado industrial não consegue absorver¹. Este co-produto da transesterificação de óleos vegetais, vem sendo nos últimos anos, alvo de estudos que levem a sua transformação em produtos de maior valor agregado, tais como, bio-polímeros, éteres e cetais, os quais estão sendo testados como aditivos para (bio)combustíveis.²

Recentemente, empregamos o NbCl_5 como catalisador em reações concorrentes de eterificação/esterificação³ em substituição a ácidos minerais utilizados nestes processos. Neste trabalho propomos o emprego do NbCl_5 na síntese do solketal a partir do glicerol bruto.

Resultados e Discussão

A constante preocupação com o meio ambiente, tem levado a comunidade científica a desenvolver novos catalisadores para reações clássicas, neste sentido, diversos trabalhos relatam o uso de catalisadores heterogêneos com características básicas ou ácidas em substituição a catalisadores minerais.³

Buscando condições limpas, que respeitem os princípios da Química Verde⁴ para reações de formação de cetais, neste processo, empregamos o NbCl_5 juntamente com sílica gel como catalisador na síntese do solketal. A sílica gel foi previamente sintetizada a partir da mistura de areia de construção e carbonato de sódio, a qual foi aquecida a 800° C durante 4 h, resfriada a t. a., lavada com água em ebulição e a solução resultante acidificada com H_2SO_4 até total precipitação, a sílica foi filtrada e aquecida a 400° C por 2 h.

O processo reacional consistiu na adição simultânea a um balão de 2 bocas (250mL) de sílica gel (9% m/m), acetona (17,24 mmol), glicerol (0,50 mmol) e NbCl_5 (20,0% mol/mol). A reação foi processada sob agitação a t.a sem a adição de solvente, tais como, tolueno ou benzeno, frequentemente utilizados em reações de formação de cetais, a fim de se retirar a água formada no meio reacional. Uma alíquota da mistura reacional foi coletada a cada 30 min. e o

processo de conversão do glicerol a solketal acompanhado por CG/EM (figura 1).

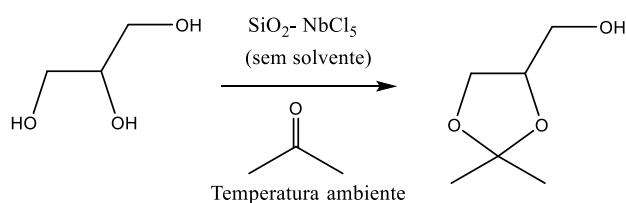


Figura 1. Reação de cetalização do glicerol.

Após 2h de processo reacional, a mistura foi filtrada sob pressão reduzida para remoção da sílica gel e do óxido de nióbio, oriundo da transformação do NbCl_5 a Nb_2O_5 pela ação da atmosfera. O produto (solketal) foi transferido a um funil de separação, lavado com éter e solução saturada de NaHCO_3 até pH=6, seco em Na_2SO_4 anidro e posteriormente purificado por destilação sob pressão reduzida. O rendimento obtido por CG/EM foi de 100% e após purificação de 95%.

Conclusões

Com este trabalho inserimos uma nova metodologia na síntese do solketal, que se caracteriza por ser um processo simples, limpo e ambientalmente correto, não necessitando do uso de solventes, pois o deslocamento do processo reacional também é realizado pelo o emprego de sílica como suporte e adsorvente da água formada. Descrevemos que o NbCl_5 na presença de álcoois conduz a formação de alcoolatos de nióbio,³ desta forma, estudos estão sendo realizados pelo nosso grupo de pesquisa a fim de que possamos propor um mecanismo para este processo de formação do solketal.

Agradecimentos

À Fapemig, Fapesp, Capes e ao CNPq.

¹Rahmat N.; A. Abdullah Z.; Mohamed. A. R. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2010**,14, 987–1000. ²Mota, C. J. A.; Pestana, C. F. M. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, 3 (5), 416-425. ³Barbosa S. L.; Hurtado G. R.; Klein S. I.; Junior V. L.; Dabdoub M. J.; Guimarães C. F. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 338, 9–13. ⁴Anastas P. T.; Warner J. C. *Green chemistry: theory and practice*. New York; Oxford University Press; **2000**, 132 p.