

# Síntese do solketal a partir do glicerol bruto na presença do catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ em sistema contendo solvente

Sandro L. Barbosa<sup>1\*</sup> (PQ), Maísa C. Santos<sup>1</sup> (PG), Guilherme L.C. Lajes<sup>1</sup> (PG), Myrlene O. Ottone<sup>1</sup> (PG), Silmara I. de Fátima Rodrigues<sup>1</sup> (IC), Gabriela R. Hurtado<sup>2</sup> (PQ), Stanlei I. Klein<sup>3</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM. - Rodovia MGT 367- Km 583 nº 5000 - Alto da Jacuba, 39100-000, Diamantina/MG, Brasil;

<sup>2</sup> Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia, Av. Eng. Francisco José Longo, nº 777, Jardim São Dimas, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP 12245-000;

<sup>3</sup> Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900;

\* sandro.barbosa@ufvjm.edu.br

Palavras Chave: catalisador, glicerol, cetel, aditivos

## Introdução

Estima-se que atualmente sejam gerados 250 milhões de litros de glicerol/ano, onde a maior parte provém da indústria de biodiesel. Contudo a demanda por parte das indústrias farmacêuticas e de cosméticos, gira em torno de apenas 30 milhões de litros.<sup>1</sup> Este cenário indica que a viabilidade comercial do biodiesel está relacionada ao destino comercial do volume de glicerol gerado. Existem algumas propostas de utilização do glicerol como aditivo em combustíveis, através da sua transformação em cetais cíclicos, como o solketal.<sup>2</sup> No presente trabalho foi proposto o estudo do emprego da mistura  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  como catalisador, combinado a um solvente como, o diclorometano, tolueno ou clorofórmio, para a síntese do solketal.

## Resultados e Discussão

O catalisador foi inicialmente sintetizado, através da imobilização dos grupos sulfônicos na sílica gel previamente preparada. A produção da sílica gel ocorreu a partir da mistura de área de construção com carbonato de sódio, seguido de aquecimento à 800°C por 4hs. A mistura foi resfriada à t.a., na qual foi adicionada água em ebulição até a completa dissolução. A solução resultante foi acidificada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) até precipitação da sílica, a qual foi filtrada, lavada e levada à mufla a 400°C por 2hs.

A sílica, assim como catalisador foram analisados por técnicas, tais como: isotermas de adsorção de nitrogênio (BET), raios-X, IV, TGA, MEV/EDS e o índice de  $\text{H}^+$  (2.02mmols/grama de catalisador) determinado por titulação potenciométrica.

Na síntese do solketal adicionou-se 1,2mol de acetona, 0,7mol de glicerol, 3,7%*m/m* de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  e 200mL de solvente à um balão de duas bocas (250 mL) que foi conectado a um condensador de Clevenger e mantido sob refluxo (Fig. 1).

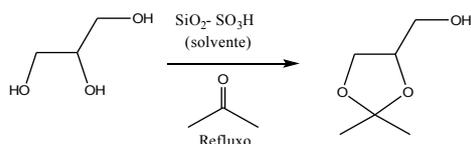


Fig. 1. Reação de formação do solketal Após o término da reação (7hs), a qual foi acompanhada por CG/EM, a mistura reacional foi resfriada à t.a. e filtrada para separar o catalisador.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O solvente foi então separado do produto por evaporação e em seguida o produto transferido para um funil de separação e extraído em éter etílico, lavado com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e seco em  $\text{MgSO}_4$  anidro. Os rendimentos foram determinados por CG/EM sendo possível observar a taxa de conversão do glicerol nos diferentes solventes utilizados: clorofórmio com conversão de 97%, tolueno com conversão de 92% e diclorometano com conversão de 45%.

O melhor resultado encontrado foi utilizando o catalisador  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  no sistema com clorofórmio, sendo que esse fato pode ser explicado devido uma maior interação entre o solvente e a água, assim como, um menor processo de lixiviação do catalisador. Fator este determinado por posterior titulação do catalisador após sua primeira utilização e seu emprego em mais três novos processos.

## Conclusões

O uso da mistura  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  no sistema tornou possível a reutilização do catalisador em até 4 vezes, quando foi empregado o solvente clorofórmio. Essa mistura fez com que fosse utilizado uma proporção reduzida de catalisador, diferente dos processos já descritos em que são empregados ácidos sulfúricos ou ácido p-tolueno sulfônico. Pode-se explicar o sucesso desse sistema reacional pelo fato da reação ocorrer na superfície desse catalisador, assim como, nos poros existentes na sílica gel, fazendo com que este apresente uma alta eficiência catalítica. Acredita-se que o mecanismo reacional apresenta um intermediário carbocátion, formado a partir do glicerol, situação diferente dos mecanismos frequentemente apresentados para a síntese de cetais empregando catalisadores ácidos homogêneos.

Estudos de ESI-MS estão sendo desenvolvidos para demonstrar o mecanismo desta reação catalisada por  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ .

## Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SUAREZ, P. Uso de glicerina como combustível. Biodieselbr, n. 32, p. 11, jan. 2013..

<sup>2</sup>Torres, M.; Jiménez-Osés, G.; Mayotal, J.A.; Pires, E.; Santos, M. *Fuel* 2012, 94, 614-616.