

Aplicação do SiO₂-SO₃H na formação e dimerização de cetais produzidos a partir de glicérol bruto e cetonas

Sandro L. Barbosa^{1*} (PQ), Fernando H. M. Costa¹ (PG), Myrlene O. Ottone¹ (PG), Maísa C. Santos¹ (PG), Mainara T. Almeida¹ (PG), Camila D. Lima¹ (PG), Natalha V. Pinto¹ (IC), Gabriela R. Hurtado² (PQ), Stanley I. Klein³ (PQ).

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM. - Rodovia MGT 367- Km 583 nº 5000 - Alto da Jacuba, 39100-000, Diamantina/MG, Brasil; e-mail: sandro.barbosa@ufvjm.edu.br

²Universidade 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.

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

Palavras chave: éteres, cetais, glicérol bruto, catalisador heterogêneo.

Abstract

SiO₂ - SO₃H application in the formation and dimerization ketals produced from brown glycerol and ketones

SiO₂-SO₃H catalyze formation of ketals and ethers from brown glycerol and ketones under microwave irradiation conditions.

Introdução

Em trabalhos recentes, nosso grupo de pesquisa tem se destacado na síntese e aplicação do catalisador SiO₂-SO₃H em reações de esterificação e eterificação, realizadas em um meio reacional livre de solventes orgânicos e sob condições de irradiação de M.O. a fim de que possamos diminuir o tempo reacional.¹ Os resultados obtidos no trabalho citado anteriormente propiciaram o emprego do SiO₂-SO₃H na formação de cetais a partir de glicérol bruto e diferentes cetonas e posterior aplicação de alguns desses compostos, como reagentes em reações diretas de auto-eterificação, formando moléculas até então inéditas na literatura, as quais poderão originar compostos com grande aplicação na indústria de combustíveis, os chamados aditivos.

Resultados e Discussão

O catalisador SiO₂-SO₃H foi sintetizado a partir de sílica gel previamente preparada, a partir da mistura de areia de construção e carbonato, seguido de aquecimento à 800 °C por 4h. A mistura foi resfriada à t. a. com posterior adição de água em ebulição até a completa dissolução. A solução resultante foi acidificada (H₂SO₄) até a precipitação da sílica, a qual foi filtrada, lavada e levada à mufla a 400 °C por cerca de 2h. Os grupos sulfônicos foram imobilizados na sílica, a partir da reação desta com ácido sulfúrico concentrado, sob agitação a t. a. durante 12 h, filtração e aquecimento a 200°C por 2 h.

Este catalisador foi empregado com sucesso na síntese de cetais a partir de cetonas (ciclohexanona, acetofenona, butanona, benzofenona, propanona, etc) e glicérol bruto, oriundo da transesterificação de triacilgliceróis empregados na formação de metil ésteres de ácidos graxos (Biodiesel), também realizado sob a ação do catalisador SiO₂-SO₃H, processos esse realizado em nosso laboratório de pesquisa. O processo de formação de cetais incluíram irradiação de M.O., exceção feita a síntese

do (2,2-dimetil-dioxolan-4-il) metanol "solketal" realizada sob aquecimento convencional em um meio livre de solvente (Figura 1).

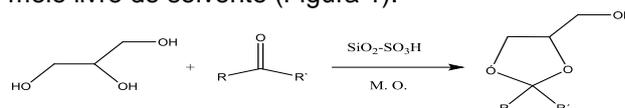


Figura 1. Formação de cetais.

Nas reações de formação de éteres (dimerização de cetais) a partir de cetais, priorizamos a reação na qual tomamos como reagente o solketal (1 mmol), visto ser o produto um potencial aditivo para combustíveis, e SiO₂-SO₃H (25% m/m), a qual foi realizada sob irradiação M.O. durante 5 minutos, em um meio livre de solventes (Figura 2).

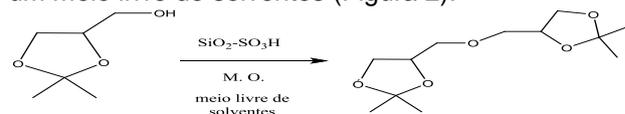


Figura 2. Formação de éter.

O processo reacional foi acompanhado por CCD, utilizando hexano e acetato de etila como eluente em uma proporção de 9:1. A mistura reacional foi filtrada e submetida à agitação por 30min com uma solução saturada de Na₂CO₃. Ao final desse processo foi extraído com éter etílico e seco com Na₂SO₄ e purificado por coluna cromatográfica. Os rendimentos reacionais (80-90%) foram determinados por CG e as estruturas dos compostos comprovadas por CG/EM, IV, RMN ¹H e ¹³C.

Na formação destes cetais e do éter de solketal a mistura catalítica SiO₂-SO₃H também auxilia no processo de eliminação da água formada, através da sua captura por grupos silanóis, existentes em seus poros e superfície, deslocando simultaneamente o equilíbrio reacional em direção a formação dos produtos.

Conclusões

Esse estudo propiciou a síntese de novas moléculas, que poderão ser testadas como aditivos para combustíveis. Todo o processo incluiu uma síntese limpa e a reutilização do SiO₂-SO₃H, em até 3 processos reacionais

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e Fapemig pelo apoio financeiro.

¹Barbosa, S. L.; Ottone, M.; Santos, M. C.; C. Junior, G.; Lima, C. D.; Clososki, G. C.; Lopes, N. P.; Klein, S. I. *Catalysis Communtions* 2015, 68, 97-100.