

# Síntese “one pot” em fase sólida do Octanoato de 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-ila (“octanoato de solketila”) a partir da glicerina bruta empregando $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

Sandro L. Barbosa<sup>1\*</sup> (PQ), Maísa C. Santos<sup>1\*</sup> (PG), Hugo D. Diamantino<sup>1</sup> (IC), Fernando H. M. Costa<sup>1</sup> (PG), Melina A.R. Almeida<sup>1</sup> (IC), Mainara T. Almeida<sup>1</sup> (PG), Gabriela R. Hurtado<sup>2</sup> (PQ), Stanlei L. Klein<sup>3</sup> (PQ)

\* sandro.barbosa@ufvjm.edu.br; maisa.net@hotmail.com

<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 do Estado de São Paulo – UNESP, Departamento de Engenharia Ambiental, Instituto de Ciência e Tecnologia, Av. Eng. Francisco José Longo, nº 777, Jardim São Dimas, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP 12245000;

<sup>3</sup> 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.

Palavras Chave: tensoativos, ésteres, catalisador heterogêneo

## Abstract

One pot synthesis in solid phase of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methyl octanoate from brown glycerol using  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ . One pot synthesis of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl octanoate from glycerol, ketone and octanoic acid

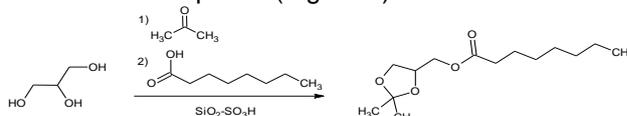
## Introdução

Nos últimos anos, grandes esforços têm sido dispendidos para o aproveitamento de coprodutos e dos resíduos dos processos de conversão da biomassa, em vista de agregar maior valor às cadeias produtivas e reduzir possíveis impactos ambientais negativos.<sup>1</sup> Dentro deste cenário, um derivado da biomassa que tem se destacado é a glicerina, considerada como uma molécula-plataforma, a partir da qual são sintetizados principalmente ésteres, que podem ser utilizados como, tensoativos, aditivos e ativadores da proteína Kinase C.<sup>2</sup> Neste trabalho buscamos a produção em processos “one pot” de diferentes ésteres (moléculas tensoativos) a partir do emprego de glicerina bruta oriunda da síntese de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel). Recentemente nosso grupo de pesquisa, em um estudo inicial de processos one-pot sob catalise heterogênea, realizou a síntese do éster 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil acetato (90%), empregando glicerina bruta, propanona e ácido etanóico como reagentes e  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , como catalisador, o qual foi anteriormente desenvolvido e aplicado por nós em trabalhos anteriores, na síntese seletiva de ésteres e éter.<sup>3</sup>

## Resultados e Discussão

Nosso trabalho experimental iniciou-se com a síntese do catalisador,  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , onde uma mistura contendo área de construção e carbonato, foi aquecida a 400° C por 4 h, resfriada a t.a e solubilizada em água a 100° C. A solução foi acidificada com HCl até pH 1, ocorrendo a precipitação de sílica gel, a qual foi filtrada e aquecida a 400° C por 4 h, resfriada a t.a.,

acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtrada e aquecida a 200° C por 2 h. A fim de suprimos o objetivo deste trabalho, sintetizar Octanoato 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-ila, o processo reacional foi conduzido em um balão de duas bocas (250 ml) sob condição de refluxo, onde foram adicionados simultaneamente 0,5 mol de acetona, 0,1 mol de glicerina bruta, 20% m/m  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ . O tempo e o rendimento reacional (2h) foram determinado e acompanhado por CG/EM, onde a conversão do glicerol em solketal foi 98%. Após este período, no mesmo frasco reacional, foram adicionados 0,05 mol de ácido caprílico (Figura 1).



O éster foi obtido após 3 h em 95% de rendimento (CG/EM). A mistura reacional foi resfriada a t.a., filtrada, transferida a um funil de separação e extraída em hexano e solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , seco em  $\text{MgSO}_4$  anidro e purificado por coluna cromatográfica. Dados do produto obtidos pela técnica de MS (ESI, positivo) m/z 281.1681 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

## Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram a eficiência do catalisador, 95% em rendimento na síntese do Octanoato de 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-ila em um processo “one pot”, em um meio livre de solvente e com a frequente captura da água pelo  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  formada durante todo processo, o qual envolvia 2 reações de condensação.

## Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e a FAPEMIG pelo apoio financeiro

<sup>1</sup>Vaz Jr.S.(Circular Técnica 02), *Embrapa Agroenergia*: Brasília, **2010** <sup>2</sup> Serrano-Ruiz, J.C.; Luque, R.; Sepulveda-Escribano, A. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**, 5266–5281. <sup>3</sup>Barbosa, S.L.; Ottone, M.; Santos, M.C.; Junior, G.C.; Lima, C.D.; Clososki, G.C.; Lopes, N.P.; Klein, S.I. *Catalysis Communication* **2015**, **68**, 97-100.

