

GLICEROL COMO RECURSO RENOVÁVEL NA SÍNTESE DE TIOÉTERES UTILIZANDO KF/Al_2O_3

**JOSÉ EDUARDO GARCIA DUARTE¹; ELTON DE LIMA BORGES²;
GELSON PERIN³.**

¹Universidade Federal de Pelotas- UFPel- j_eduardo7@hotmail.com;

²Universidade Federal de Pelotas- UFPel- chemistry_borges@yahoo.com.br;

³Universidade Federal de Pelotas- UFPel- gelson_perin@ufpel.edu.br.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável e está previsto até o final de 2013, um aumento na adição do diesel de origem fóssil em um percentual de 5% (B5), mas o governo, já manifestou a possibilidade de antecipação destas metas. Sendo que, para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2013, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais (MOTA et al., 2009).

Com o aumento da oferta de glicerina no mercado, é urgente e necessário o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas que viabilizem o aproveitamento da mesma. Assim, a glicerina vem atraindo interesse da comunidade científica por ser uma matéria-prima versátil, renovável e de baixo custo, podendo gerar produtos de significativa importância para a indústria (ÁVILA FILHO et al., 2006) e sendo utilizada em uma vasta gama de aplicações comuns como produtos farmacêuticos, cosméticos e indústrias de alimentos (BEHR et al., 2008).

Já os cetais são substâncias obtidas da reação de alcoóis com aldeídos ou cetonas, sob ação de catalisadores ácidos. Os cetais derivados do glicerol têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina. Estes produtos são uma forma protegida do glicerol, onde uma das hidroxilas terminais e a central estão protegidas. Os 1-alkil-glicerol monoéteres têm potencial de aplicação como solvossurfactantes, que apresentam propriedades para dissolução de compostos orgânicos e inorgânicos, com usos diversos, em desengraxantes, perfumes, tintas e outras formulações. (MOTA et al., 2009).

Mais recentemente, o nosso grupo descreveu vários trabalhos utilizando glicerina e PEG-400 como solventes recicláveis. Como exemplos destas metodologias limpas foram descritos os estudos da reação de adição 1,4 de tiois ao citral, na presença de KF /alumina e glicerina como solvente reciclável a temperatura ambiente, onde foram obtidas várias substâncias inéditas a partir de tiois alifáticos e aromáticos (LENARDÃO et al., 2009) e também uma síntese estereosseletiva de alcenos bis-substituídos partindo de alcinos utilizando KF /alumina e PEG-400 como solvente (PERIN et al., 2012).

Neste contexto, o projeto tem como objetivo desenvolver uma metodologia sintética alternativa para a obtenção de compostos derivados da glicerina contendo um grupo organoenxofre, utilizando polietilenoglicol (PEG-400) como solvente e Al_2O_3/KF .

2. METODOLOGIA

2.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

2.1.1. Síntese do cetal derivado da glicerina.

Visando a obtenção do cetal, inicialmente coletou-se uma alíquota de 15 mL (aprox. 17,82g) da glicerina comercial e transferiu-se para um balão de duas bocas de 500 mL, munido de um condensador de refluxo. Após adicionou-se 300 mL de acetona e 14,72g de $ZnCl_2/Al_2O_3$. A seguir a reação foi mantida sob agitação magnética sob refluxo por 3 horas. Após o término da reação, destilou-se a acetona, e após a destilação, transferiu-se o resíduo para um balão de 50 mL, e destilou-se sob pressão reduzida o cetal formado, usando uma coluna de vigreux, condensador, balão coletor, agitador magnético com aquecimento, banho de óleo e bomba de alto vácuo. Por fim, deixou-se somente sob pressão reduzida à temperatura ambiente para remover o solvente remanescente e em seguida foi aquecido até 100 °C onde ocorreu a destilação do produto na forma de um líquido amarelado.

2.1.2. Adição do grupo Tosila na hidroxila remanescente do cetal.

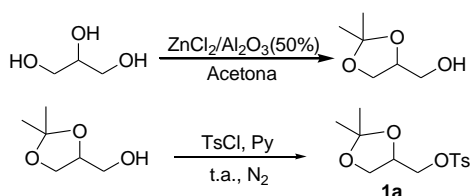
Partindo do cetal da glicerina, transformou-se a hidroxila remanescente em um bom grupo de saída, assim em um balão de 25 mL e duas bocas, adicionou-se o cetal, logo em seguida adicionou-se a piridina e deixou-se homogeneizar por alguns minutos. Após a homogeneização adicionou-se o cloreto de tosila. Deixou-se a reação sob agitação magnética, atmosfera inerte de N_2 e temperatura ambiente.

2.1.3. Síntese do composto **3a**, utilizando Al_2O_3/KF (50%) e PEG-400.

Em um vial adicionou-se 0,6 mmol de tiofenol (0,055g), juntamente com 2 mL de solvente PEG-400 (Polietilenoglicol), deixou-se sob atmosfera inerte (N_2). Em seguida adicionou-se 0,5 mmol de **1a** (0,1430g) e por fim 0,120g de Al_2O_3/KF (50%). A reação ficou sob agitação magnética e na temperatura de 80 °C com tempo reacional de 4 horas. Rendimento: 80%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente a reação foi realizada em duas etapas para a obtenção do composto **1a** (Esquema 1).



Esquema 1

Logo após, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para esta reação, partindo do composto **1a** com tiofenol **2a**, sob atmosfera inerte (N_2) e PEG-400 como solvente (Esquema 2). Foi possível observar que à temperatura ambiente, mesmo acompanhando a reação por TLC em um período de 4 horas, não foi observado formação de uma grande quantidade do produto **3a**, porém com o aumento da temperatura, para 50 °C foi observado uma melhora no rendimento (Tabela 1, Linhas 1 e 2).

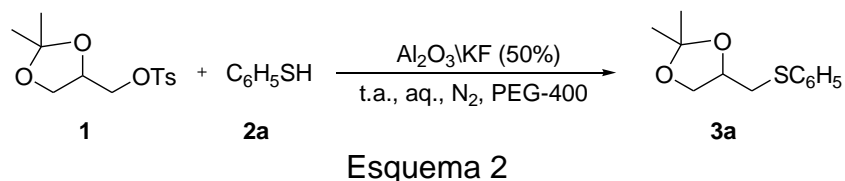


Tabela 1. Estudo da reação da síntese do composto **3a**.

#	1a (mmol)	Tiol (mmol)	Al ₂ O ₃ /KF(50%) (g)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. ^a (%)
1	0,5	0,5	0,04	t.a.	4	30
2	0,5	0,5	0,04	50	24	46
3	0,6	0,5	0,04	50	4	30
4	0,5	0,6	0,08	60	4	54
5	0,5	0,6	0,12	60	4	73
6	0,5	0,6	0,12	80	4	80

^a Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano/AcOEt) e analisados por RMN ¹H.

Foram variadas então, a temperatura, quantidade de Al₂O₃/KF, e a quantidade do composto **2a** (Linhas 4-6), sendo observado que a melhor condição reacional foi quando se utilizou 0,5 mmol do **1**, 0,6 mmol do tiol, 0,12 g de Al₂O₃/KF(50%) e PEG-400 como solvente (2 mL), na temperatura de 80 °C, obtendo um rendimento de 80%. O produto foi confirmado por CG/MS e RMN ¹H.

Após determinar as melhores condições reacionais, iniciou-se a variação dos tióis utilizados, onde foi possível observar que os tempos reacionais foram curtos, com rendimentos variando de moderados a bons (Tabela 2, Linhas 1-8).

Tabela 2. Reação de variação dos tióis utilizando Al₂O₃/KF(50%) e PEG-400.

#	R	Produto	Tempo (h)	Rend. ^a (%)
1	C ₆ H ₅		4	80
3	<i>p</i> -ClC ₆ H ₅		5	82
4	CH ₂ C ₆ H ₅		5	50
5	<i>p</i> -FC ₆ H ₅		7	70
6	<i>p</i> -BrC ₆ H ₅		6	65
7	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅		5	70
8	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₅		5	61
9	C ₁₂ H ₂₅ SH		7	25

^a Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano/AcOEt) e analisados por RMN ¹H.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que esta metodologia para síntese dos derivados da glicerina contendo enxofre é bastante viável, sendo de fácil execução, em tempos reacionais curtos e com rendimentos bons. Além disso, o método foi estendido ao uso de outros tióis, que forneceram de forma geral bons rendimentos e baixos tempos reacionais. Os produtos foram caracterizados por Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purifica_cao4.pdf>. Acesso em: 10 Jul. 2013;

BEHR A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chem.**, 10, 13-30, 2008.

LENARDÃO, E. J.; TRECHA, D. O.; FERREIRA, P. C.; JACOB, R. G.; PERIN, G. Green Michael addition of thiols to electron deficient alkenes using KF/alumina and recyclable solvent or solvent-free conditions. **J. Braz. Chem. Soc.** 20, 93, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, 32, 639-648, 2009.

RENATA G. LARA.; PALOMA C. ROSA.; LIANE K. SOARES.; MÁRCIO S. SILVA.; RAQUEL G. JACOB.; GELSON PERIN. A simple and stereoselective synthesis of (Z)-1,2-bis-arylselanyl alkenes from alkynes using KF/Al₂O₃. **Tetrahedron**, 68, 10414-10418, 2012.