

## **INVESTIGAÇÃO DO REUSO DA MONTMORILLONITA K-10 COMO AGENTE PROMOTOR NA ACETILAÇÃO DO 1,2:3,4-DI-O-ISOPROPILIDENO- $\alpha$ -D-GALACTOPIRANOSE**

**Rayane de Oliveira Silva<sup>1</sup>**  
**Antônio Ruan Souto dos Santos<sup>2</sup>**  
**Cosme Silva Santos<sup>3</sup>**  
**Juliano Carlo Rufino de Freitas<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> LASO, UFCG, Campina Grande – Paraíba, Brasil, rayane\_cuite@hotmail.com

<sup>2</sup> LASO, UFCG, Campina Grande – Paraíba, Brasil, ruam\_souto@hotmail.com

<sup>3</sup> LASO, UFRPE, Recife – Pernambuco, Brasil, cosme.quimica\_21@hotmail.com

<sup>4</sup> LASO, UFCG, Campina Grande – Paraíba, Brasil, julianocrufino@yahoo.com.br

### **Introdução**

Durante as últimas décadas, as questões ambientais têm ganhado cada vez mais notoriedade em vários segmentos da sociedade. No meio acadêmico, em especial nos laboratórios de química, essa preocupação vem receber maior destaque, uma vez que, o uso de substâncias inflamáveis e/ou tóxicas é frequente, gerando resíduos potencialmente causadores de poluição. Nessa conjuntura, é preciso buscar alternativas que evitem ou atenuem a produção de resíduos, diminuindo, dessa maneira, o impacto da atividade química ao ambiente (AGUIAR, 2014).

Uma das estratégias que tem se destacado e que contribui para a diminuição da geração de resíduos químicos envolve o uso de catalisadores ou agentes promotores recicláveis e reutilizáveis (ANASTAS & WARNER, 2000). O uso desses materiais permite que diversos ciclos reacionais sejam realizados de forma eficiente, sem a geração de resíduos provenientes dos mesmos. Adicionalmente, um destaque deve ser dado aos catalisadores ou promotores heterogêneos, pois, além de permitirem a reutilização, podem ser facilmente removidos do meio reacional, e geram pouco ou nenhum resíduo após as reações (SOUZA, 2015).

Dentre os catalisadores ou promotores heterogêneos com uso muito frequente em química orgânica, merece destaque a montmorillonita K-10. Essa argila vem sendo amplamente utilizada como agente promotor ou catalisador em inúmeras reações orgânicas. Ela é tão versátil que pode ser utilizada em várias formas de energia, como em sistemas de refluxo, micro-ondas, ultrassom e, além disso, pode ser empregada em diferentes solventes orgânicos (DEVI & MUTHUMARIAPPAN, 2016). Considerada atóxica, é facilmente manipulada e removida do meio reacional, o que implica em uma diminuição dos gastos para o isolamento do produto desejado, podendo ser reutilizada em outros ciclos reacionais. Esses atributos são importantes do ponto de vista da química verde (BRAIBANTE; BRAIBANTE, 2014).

Diante da versatilidade da montmorillonita K-10 e cientes que não há relatos na literatura sobre o reaproveitamento de agentes promotores na acetilação do 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranoose, o trabalho descreve a investigação da eficiência e do reaproveitamento dessa argila como agente promotor nesta reação.

### **Material e Métodos**

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem a necessidade de purificação prévia dos fornecedores, Aldrich, Vetec e Cinética. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador Büchi Rotavapor modelo R-114 conectado a uma bomba de vácuo modelo KNF Neuberger, e o solvente remanescente foi eliminado utilizando uma bomba de alto vácuo da Edwards modelo RV3.

No teste de reciclabilidade foi utilizada uma centrifuga da marca Centribio modelo 80-2B para decantar a argila e permitir a retirada do líquido sobrenadante.

#### *Preparo do 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranoose (2)*

Em um balão de fundo, contendo 45 mL de propanona, foram adicionados a D-galactose anidra 1 (1,8g, 10,0 mmol), CuSO<sub>4</sub> anidro (4,0g, 25 mmol) e 0,23 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. A mistura reacional foi agitada em temperatura ambiente e sob atmosfera inerte. Uma vez comprovado o término da reação

por CCD, o  $\text{CuSO}_4$  foi removido por filtração a vácuo e lavado com acetona. Na sequência, o filtrado foi neutralizado com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . O produto bruto foi rotaevaporado e purificado por cromatografia em coluna em um sistema eluente hexano/acetato de etila (7,5:2,5).

#### *Preparo do 6-O-acetil-1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose (3)*

Em um balão de fundo redondo, contendo 1 mL de anidrido acético, foram adicionados 0,25 mmol do composto 2 (65 mg) e a montmorillonita K-10 (65 mg, 100% M/M). A mistura reacional foi agitada por 7,5 minutos em temperatura ambiente. Após o término da reação a fase orgânica foi lavada com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (50 mL) e seca com  $\text{MgSO}_4$ . O produto bruto foi concentrado utilizando um evaporador rotativo e purificado por cromatografia em coluna em um sistema eluente hexano/acetato de etila (7,5:2,5).

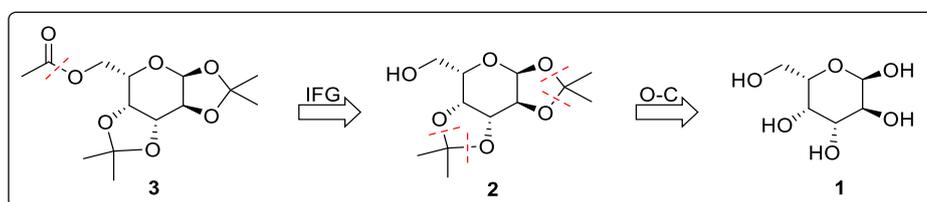
#### *Procedimento para o reuso da montmorillonita K-10*

Em um tubo de ensaio de 10 mL, contendo 0,25 mmol do composto 3 (65 mg) e anidrido acético (1,0 mL), adicionou-se a montmorillonita K-10 (65 mg, 100 % m/m). A mistura reacional foi agitada sob temperatura ambiente. Após o término do primeiro ciclo, o tubo de ensaio foi colocado em uma centrífuga (10 min, 1500 rpm) e sobrenadante foi removido. Em seguida, adicionou-se acetato de etila (2,0 mL) no tubo de ensaio e centrifugou-se, removendo novamente o sobrenadante. Visando lavar a argila e aumentar a eficiência das reações subsequentes, este processo foi repetido por mais três vezes. Feita essa lavagem, a argila foi reutilizada em mais seis ciclos reacionais.

### Resultados e Discussão

A literatura descreve a utilização das montmorillonitas em diferentes processos industriais como adsorventes, catalizadores, promotores, cosméticos, cerâmicas industriais, dentre outros (FERREIRA & SILVA, 2008). No entanto, a literatura pouco relata sobre a reciclagem das argilas para a posterior utilização como catalisadores ou promotores em sínteses de compostos orgânicos.

No presente trabalho foi investigada a possibilidade de reutilização da montmorillonita K-10 na reação de acetilação do composto 2, preparado a partir da D-galactose, conforme mostra a análise retrossintética no esquema 1.



Esquema 1.

O composto 2 foi sintetizado de acordo com o protocolo de Schmidt (1963), sendo obtido com 83% de rendimento após 36 horas de reação. O composto 3, por sua vez, foi obtido através de uma adaptação da metodologia de Phukan (2004), sendo utilizada a argila montmorillonita K-10 como agente promotor na reação de acetilação. Essa reação foi melhor processada com o emprego de 100% m/m da argila, com um tempo reacional de 7,5 minutos e um rendimento de 95% sob temperatura ambiente. Nesta reação, a montmorillonita K-10 atua possivelmente como ácido de Lewis, por interagir com os pares de elétrons livres do oxigênio do anidrido acético, ativando a carbonila, facilitando deste modo a acetilação. Uma vez obtido, o composto 2 foi utilizado como substrato na reação de acetilação, na qual foi investigada a eficiência da montmorillonita K-10 nesta reação. Esse estudo encontra-se sumarizado na Tabela 1.

Tabela 1. Estudo do reuso da montmorillonita K-10 na acetilação do composto 2

Ciclo	K-10 (%m/m)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	100 %	7,5	95
2	100 %	7,5	96
3	100 %	7,5	95
4	100 %	7,5	94
5	100 %	15	72
6	100 %	30	70

De acordo com a Tabela 1, a argila montmorillonita K-10 manteve-se eficiente em promover a reação de acetilação nos quatro primeiros ciclos reacionais. Essa observação pôde ser constatada pelos tempos reacionais que se mantiveram em 7,5 minutos e pelos rendimentos que variaram entre 94-96%.

A partir do quinto ciclo as propriedades da montmorillonita foram diminuídas, isso foi constatado e comprovado pelo aumento do tempo reacional para 15 minutos e pela queda do rendimento para 72%. Depois do sexto ciclo, o tempo reacional da reação estabilizou em 30 minutos e com o rendimento de 70%. Esses resultados foram muitos satisfatórios, pois a montmorillonita K-10 promoveu a reação de acetilação em um curto tempo reacional e, além disso, foram obtidos ótimos rendimentos. Adicionalmente, essa argila pode ser utilizada por quatro ciclos reacionais sem perda de eficiência.

### Conclusão

Tendo em vista os resultados obtidos, podemos inferir que a atividade desempenhada pela argila montmorillonita K-10 na reação de acetilação de 1,2:3,4-di-O-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose, se mostrou um promotor muito eficiente. Por ser sólida, essa argila foi de fácil manuseio, o que facilitou seu reaproveitamento, mantendo sua atividade promotora por quatro ciclos reacionais sem perda de eficiência, promovendo a reação em curtos tempos reacionais e com excelentes rendimentos. Esses resultados são considerados importantes do ponto de vista acadêmico e industrial, onde se busca insensatamente por uma redução do custo e de resíduos reacionais.

### Referências

- AGUIAR, E. F. S.; ALMEIDA, J. M. A. R.; ROMANO, P. N.; FERNANDES, R. P.; CARVALHO, Y. Química Verde: a Evolução de um conceito. Química Nova, v.37, n.7. p.1257-1261. 2014.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. ed. Oxford University Press, 132p. 2000.
- BRAIBANTE, H. T. S.; BRAIBANTE, M. E. F. A Versatilidade do K-10, como suporte sólido em reações orgânicas. Ciência e Natura, v.36, p.724-731. 2014.
- PHUKAN, P. Iodine as an extremely powerful catalyst for the acetylation of alcohols under solvent-free conditions. Tetrahedron Letters, v.5, p.4785- 4787. 2004.
- MUTHUMARIAPPAN, S.; DEVI A. U. ultrasound promoted synthesis of organic compounds using K-10 montmorillonite clay. Journal Of Nanoscience and Technology, v.2, n.5, p.227-230. 2016,
- SCHMIDT, O. T. Methods Carbohydr. Chem., v.2, p.318-325. 1963.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3. n.2, p.26-35. 2008.
- SOUZA, T. R. C. L Métodos verdes de alilação de aldeídos com organotrifluoroboratos. 107f. Tese. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.