

REUSO DA AMBERLYST A-35 NA REAÇÃO DE HIDROLISE DO FENILTRIFLUOROBORATO DE POTÁSSIO

Jaquelina Ferreira Ramos¹
Romário Jonas Oliveira²
Juliano Carlo Rufino Freitas³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Cuité – Paraíba, Brasil, jaqueliineferreira@outlook.com

² Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cuité – Paraíba, Brasil, romario.jonas@live.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Cuité – Paraíba, Brasil, julianocrufino@yahoo.com.br

Introdução

Os ácidos borônicos são compostos de grande interesse para o setor industrial, uma vez que, em 2008, foi aprovado o emprego do Bortezomibe (Velcade®) no tratamento do mieloma múltiplo. O Bortezomibe é ácido borônico que possui as subunidades L-boroleucina, L-fenilalanina e pirazina (MOLANDER et al., 2009). Os ácidos borônicos destacam-se ainda pela possibilidade de serem usados como produto de partida para formação de novas ligações C–C, inibidores enzimáticos, sensor molecular de neurotransmissores, entre outras (SANTOS, 2016).

A problemática provocada pelo efeito dos resíduos químicos providos do ensino e da pesquisa está em pauta a mais de vinte anos e com o crescimento da proposta da química verde que visa o desenvolvimento de técnicas que diminuam ou acabem com a utilização de espécies químicas prejudiciais (NASCIMENTO & TENUTA FILHO, 2010), torna-se evidente a importância do controle do descarte e da iniciativa do reuso de compostos utilizados em laboratório bem como do tratamento dos rejeitos formados, incentivando a criação de programas ou estratégias que visem o término ou diminuição do descarte de resíduos no ambiente (AFONSO et al., 2003; BENDASSOLLI et al., 2003; TAVARES & BENDASSOLLI, 2005).

Uma alternativa de diminuição de descarte e iniciativa para o gerenciamento de resíduos é a utilização de catalisadores heterogêneos uma vez que, são materiais sólidos que possuem propriedades como alta área superficial por unidade de volume, estabilidade térmica elevada, resistência a deterioração por atrito, resistência mecânica e principalmente a possibilidade de várias reutilizações antes da desativação, podendo ainda ter possível recuperação após a inativação do catalisador (CHORKENDORFF & NIEMANTSVERDIET, 2003). Podemos destacar por possuir estas propriedades a Resina Amberlyst A-35 (Dow Chemical Company).

Visando o planejamento de metodologias onde a produção de resíduos seja mínima e gerenciada o objetivo deste estudo é avaliar o reuso do catalisador heterogêneo do tipo Amberlyst A-35 na hidrólise de sais de organotrifluoroborato para obtenção de ácido borônico, mostrando uma alternativa em que o catalisador é reutilizado, os subprodutos gerados não são tóxicos e de forma a minimizar os impactos ambientais e gastos, o processo de separação dos produtos é físico.

Material e Métodos

O procedimento sintético referente ao presente estudo foi realizado no Laboratório de Síntese Orgânica (LASO) da Universidade Federal de Campina Grande – Campus Cuité – PB. A caracterização do produto obtido foi realizada utilizando os métodos espectroscópicos usuais na Central Analítica da Universidade Federal de Pernambuco – Campus Recife – PE.

Materiais Empregados

Os reagentes e solventes utilizados foram obtidos da Sigma Aldrich, Merck, Cinética e Vetec. O acetato de etila foi destilado em coluna Vigreux seguindo a metodologia de Armarego e Chai (2003). Nas colunas cromatográficas foi utilizada sílica gel 60 (Merck, 70-230 mesh). O acompanhamento das reações foi feito por cromatografia de camada delgada (CCD).

Instrumentos Utilizados

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento Varian modelo 640bFTIR. Os espectros de RMN ¹H, ¹³C e ¹¹B foram obtidos no equipamento models Unitty Plus (400 MHz, 100 MHz e 128 MHz) utilizando trimetilsilano (TMS) como padrão interno e clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente.

Estudo do Reuso da Amberlyst A-35 para Preparação do Ácidofenilborônico (2)

O esquema reacional para preparação do ácidofenilborônico é mostrado na Figura 1. Em um balão de fundo redondo de 25 mL, contendo 0,5 mmol (92 mg) de feniltrifluoroborato de potássio (1) em 1 mL de água destilada, adicionou-se 92 mg (100% m/m) da Amberlyst A-35. A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente (28±2°C). Todo o solvente foi removido após cada ciclo e a lavagem da Amberlyst A-35 foi realizada três vezes em sistema bifásico de água destilada e acetato de etila. O percentual de rendimento e tempo reacional são mostrados na Tabela 1.

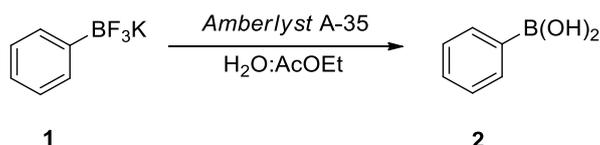


Figura 1. Preparação do ácidofenilborônico.

Resultados e Discussão

A fim de desenvolver um método simples, rápido e eficiente para a síntese de ácidos borônicos a partir de sais de organotrifluoroborato catalisada por Amberlyst A-35 o trabalho iniciou-se a partir da avaliação do potencial catalítico da A-35 na reação de hidrólise utilizando um sistema bifásico água: acetato de etila (3:1). A escolha dos solventes para a reação de hidrólise se deu pelo fato da água e do acetato de etila se apresentarem como solventes que causam pouco ou nenhum impacto ambiental visto que a água é um solvente atóxico e o acetato de etila, apesar de apresentar baixa toxicidade ao meio ambiente, é renovável energeticamente. Segundo Byrne e colaboradores (2016) o acetato de etila é um solvente aceitável e pouco prejudicial ao meio ambiente.

Deste modo, a reação de hidrólise do feniltrifluoroborato de potássio utilizando um sistema bifásico água: acetato de etila (3:1) e 100% m/m de Amberlyst A-35 levou ao produto desejado, o ácido fenilborônico, obtendo um excelente rendimento (95%) em um curto tempo reacional (10 minutos). O progresso da reação foi realizado utilizando cromatografia em camada delgada (CCD) e o produto obtido submetido a análise espectroscópica na região do infravermelho, RMN de hidrogênio, carbono e boro.

Após a obtenção e caracterização do composto obtido na reação de hidrólise seguiu-se o estudo da viabilidade da reciclabilidade da Amberlyst A-35 após a sua utilização em cinco ciclos reacionais tratando-o, a cada ciclo, com o sistema bifásico água: acetato de etila (3:1) realizando três lavagens. A Tabela 1 apresenta os resultados referentes as reutilizações da Amberlyst A-35 em função do tempo reacional e rendimento do produto obtido.

Tabela 1. Estudo do reuso da Amberlyst A-35 para preparação do ácidofenilborônico sob temperatura ambiente (28±2°C)

Experimento	Tempo (min)	Rend. (%) ^a
1	10	95
2	10	94
3	40	90
4	60	89
5	120	88

^a Rendimento do produto isolado.

Podemos observar através da análise da Tabela 1 que a Amberlyst A-35 pode ser utilizada sem perda da sua eficiência catalítica por até cinco ciclos de reação sem elevadas variações de tempo e de rendimento reacional. Isso reflete, segundo Souza (2015), diretamente na confirmação da potência da resina Amberlyst como catalisador possibilitando perspectivas de sua utilização em processos de larga escala onde há alto emprego de catalisadores heterogêneos reutilizáveis. É observável também que a reutilização da Amberlyst e o procedimento reacional mencionado nesse estudo está diretamente concordante com a necessidade do desenvolvimento de métodos sintéticos baratos e viáveis que

possuam poucas etapas reacionais e que não sejam nocivas à natureza e a humanidade, uma vez que não há subprodutos tóxicos na reação.

Conclusão

Em suma o emprego da Amberlyst A-35 na reação de hidrólise do feniltrifluoroborato de potássio se mostrou efetivo além de ser um método atóxico, não corrosivo e oneroso, ademais, a mesma apresentou-se eficaz em seu reuso durante cinco ciclos reacionais sem perda do potencial catalítico se mostrando como ótima alternativa, inclusive, em escala industrial devido ao baixo custo da resina Amberlyst e de sua reciclabilidade.

Agradecimentos

Ao CNPQ e a Central analítica da UFPE.

Referências

- AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N. Gerenciamento de Resíduos Laboratoriais: Recuperação de Elementos e Preparo Para Descarte Final. *Química Nova*, v.26, n.4, p.602-611. 2003.
- ARMAREGO, W. L. E.; CHAI, C. L. L. Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann, 5th edition, United States. 2003.
- BENDASSOLLI, J. A.; MÁXIMO, E.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. DE F. Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Cena/Usp. *Química Nova*, v.26, n.4, p.612-617. 2003.
- BYRNE, F. P.; JIN, S.; PAGGIOLA, G.; PETCHEY, T. H. M.; CLARK, J. H.; FARMER, T. J.; HUNT, A. J.; MCELROY, C. R.; SHERWOOD, J. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustainable Chemical Processes*, v.4, n.7, p.1-24. 2016.
- CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, H. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003.
- MOLANDER, G. A.; CAVALCANTI, L. N.; CANTURK, B.; PAN, P.; KENNEDY, L. E. Efficient Hydrolysis of Organotrifluoroborates via Silica Gel and Water. *The Journal of Organic Chemistry*, v.74, n.19, p.7364-7369. 2009.
- NASCIMENTO, E. DE S.; TENUTA FILHO, A. Chemical Waste Risk Reduction and Environmental Impact Generated by Laboratory Activities in Research and Teaching Institutions. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.46, n.2, p.187-198. 2010.
- SANTOS, C. S. Estudo das Condições Reacionais da Hidrólise de Organotrifluoroboratos de Potássio Mediada por Montmorillonita K-10. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural de Pernambuco. 2016.
- SOUZA, T. R. C. DE L. Métodos Verdes de Alilação de Aldeídos Com Organotrifluoroboratos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. 2015.
- TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos e Águas Servidas nos Laboratórios de Ensino e Pesquisa no Cena/Usp. *Química Nova*, v.28, n.4, p.732-738. 2005.
- The Dow Chemical Company. Product Data Sheet: AMBERLYST™ 35WET. Disponível em: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d3/0901b803808d308b.pdf?filepath=h=liquidseps/pdfs/noreg/177-03091.pdf&fromPage=GetDoc.