

Síntese e Hidroformilação de novos Polióis através da funcionalização de Epóxidos com o Glicerol

Autor: Douglas Takeshi Kuamoto - Engenharia Química - UFRGS

Orientador: Ricardo Gomes Rosa

Modalidade: Bolsista I.C.

Introdução:

O Glicerol [1] é um subproduto de grande peso na indústria química. Resultado da transesterificação de óleos vegetais para a formação do biodiesel, este representa cerca de 10% de massa dos triglicerídeos transesterificados. Por tal motivo procurou-se métodos alternativos de seu reaproveitamento. O objetivo é a funcionalização do triol ($C_{13}H_{24}O_4$), resultado da Glicerólise do Óxido de Limoneno [2], com outras substâncias como as aminas por exemplo.

Metodologia:

Para a síntese do triol [3] foi realizada uma reação do Glicerol com Óxido de Limoneno ($C_{10}H_{17}O$) sob atmosfera inerte durante 22 horas. A solução se encontrava num banho de 100°C sob agitação constante. Os produtos desta reação são o Triol e um Diol [4] (resultado do ataque da água presente no glicerol à carbonila).

O método citado acima foi otimizado visando a seletividade de consumo com relação ao isômero *trans* do epóxido (54%).

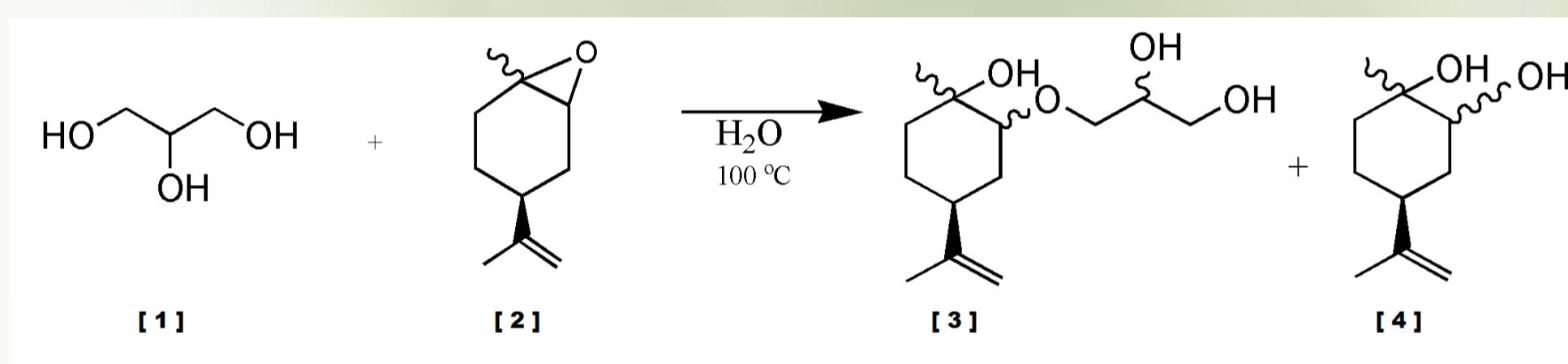


Figura 1: Reação de Glicerólise do óxido de Limoneno

Para purificar o triol, montou-se uma coluna cromatográfica utilizando sílica como fase estacionária e acetato de etila puro, seguido de metanol como fase móvel, mantendo uma proporção de 1:25 entre massa de amostra a ser cromatografada e massa de sílica a ser utilizada. Ao mesmo tempo, foram utilizadas placas de cromatografia por camada delgada para averiguar a completa separação dos produtos.

Juntou-se todas as frações que possuíam o triol puro e rota-evaporou-se o solvente. Após isso, uma análise por cromatografia gasosa foi realizada.

Na cromatografia gasosa, utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu com uma coluna HP1 (30m x 0,25 mm) e detector do tipo FID. O programa de temperatura do forno foi: temperatura inicial de 80°C (1 min.), final de 250°C (10 min.) a uma taxa de 10°C/min. O fluxo do gás de arraste (He) foi de 1 mL / min.

Resultados:

Conforme a figura 2, o triol (t.r 21,265 min.) não pôde ser completamente isolado. Nota-se a presença do diol (t.r. 13,901 min.) mesmo depois da cromatografia por coluna. Novas cromatografias por coluna foram realizadas e se conseguiu uma pureza de 87% em massa de substrato desejado.

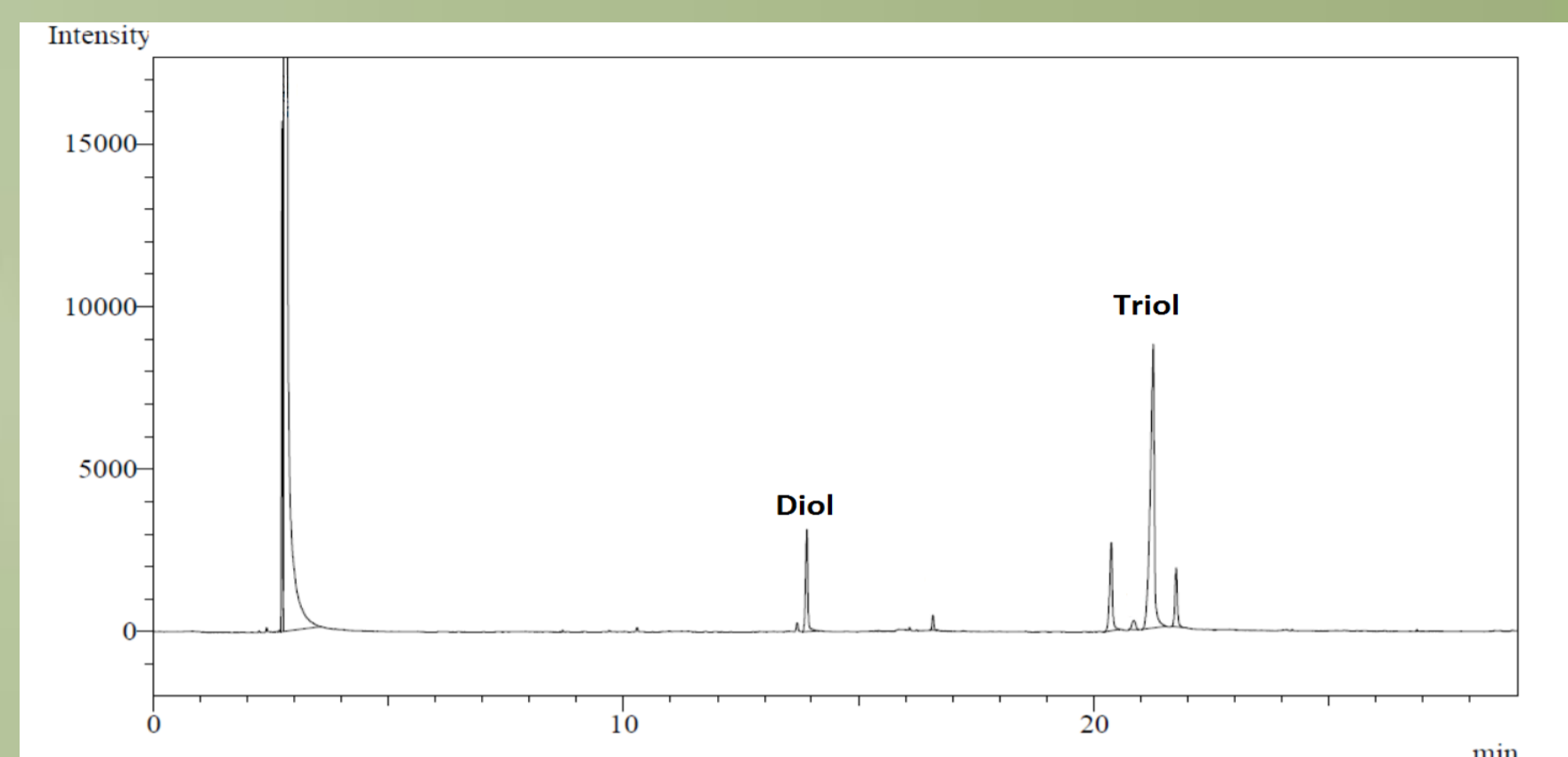


Figura 2: Cromatograma do Triol após a cromatografia por coluna.

Manipulou-se a polaridade dos componentes da mistura através da acetalização dos produtos da glicerólise visando a sua melhor separação.

Dissolveu-se os produtos em acetona e adicionou-se I_2 como catalisador da reação. A proporção molar seguida foi de 1:6 (I_2 / polioli). A mistura foi colocada num banho de 50°C sob refluxo. A reação durou 6 horas e constatou-se um consumo pequeno de diol.

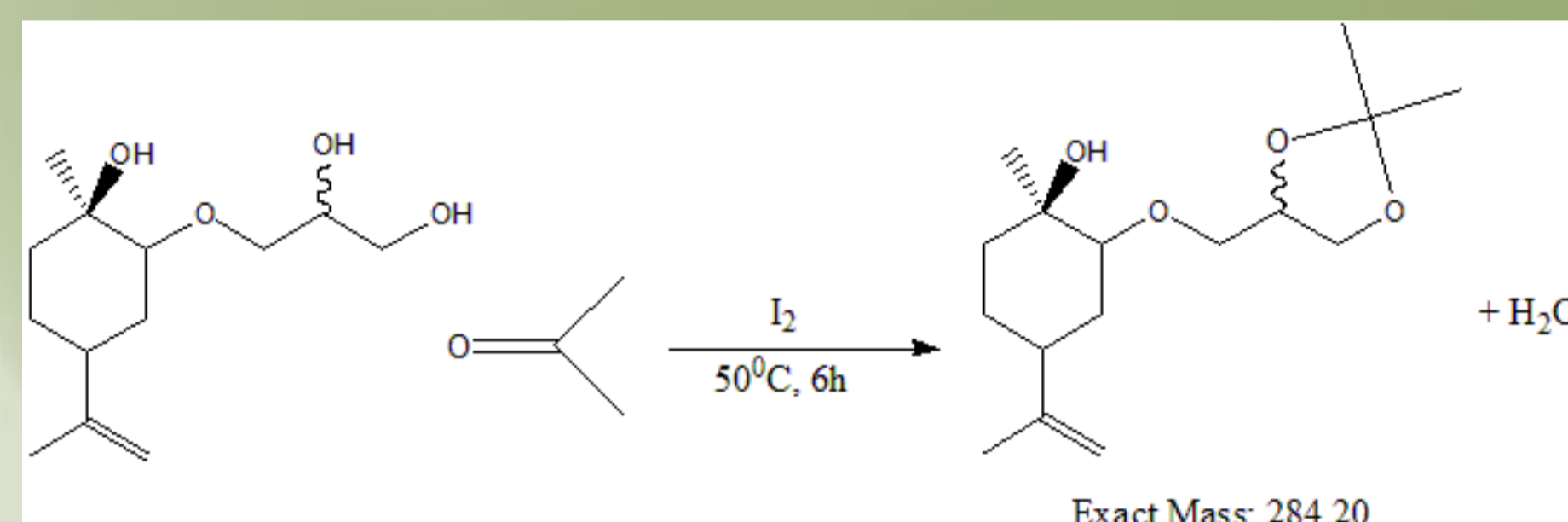


Figura 3: Reação de acetalização do triol.

Após a acetalização do triol, utilizou-se uma coluna cromatográfica tendo como fase móvel uma mistura de hexano e acetato de etila (1,5 : 2 em volume). Notou-se uma alta interação do acetal com a fase estacionária. Após a remoção de todo o diol, desmontou-se a coluna e lavou-se a fase estacionária com metanol. O resultado do produto após uma rota-evaporação é visto na figura 4. O produto final obtido apresentou pureza de 92%.

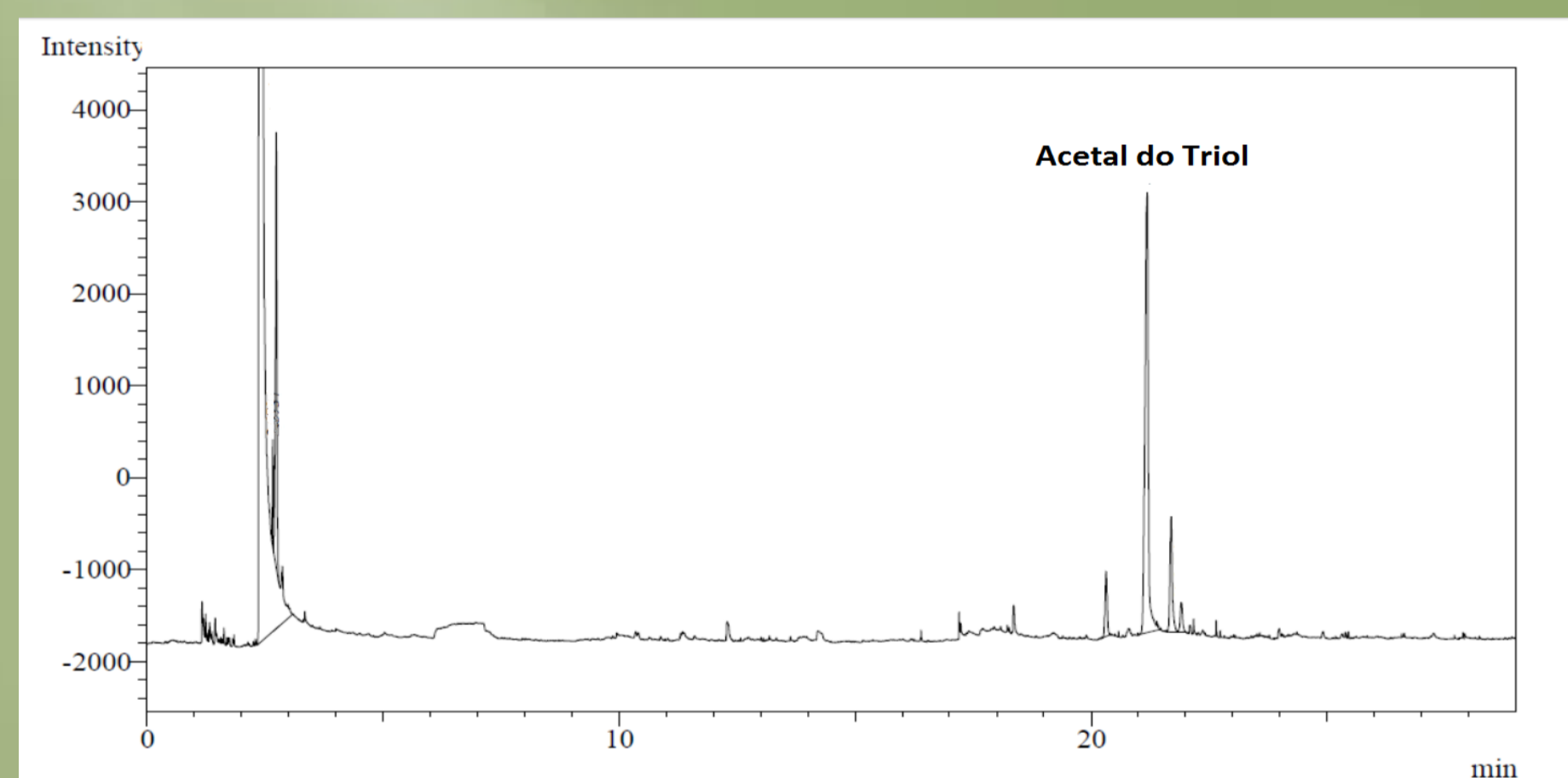


Figura 4: Cromatograma do acetal do triol isolado.

Conclusões:

Utilizando do método citado previamente foi possível uma separação dos produtos da reação de glicerólise do óxido de limoneno. O próximo objetivo é a hidroformilação deste acetal com outros compostos como as aminas (N-propil-amina por exemplo) que já mostraram resultados favoráveis previamente.

Agradecimentos:

Agradeço à UFRGS e também à bolsa PROBIC-FAPERGS pela oportunidade de trabalho. O mesmo ao meu orientador e colegas de trabalho pelo apoio dado.