

Estudos visando à síntese da 1,3-diidroxiacetona a partir do glicerol utilizando reações em fase heterogênea

Fernanda Priscila de C. Nascimento (PG),¹ Vera L. Patrocínio Pereira (PQ).^{1*}

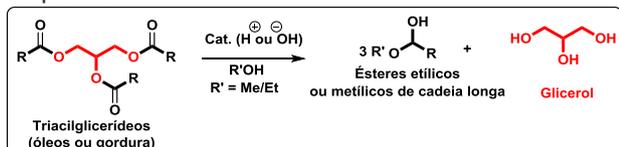
*patrocinio@nppn.ufri.br

¹Laboratório de Síntese Estereosseletiva de Produtos Naturais (LaSESB)-IPPN-UFRJ

Palavras Chave: 1,3-dihidroxiacetona, glicerol, biodiesel.

Introdução

Biodiesel, é um biocombustível verde, não poluente. Foi sintetizado inicialmente na Bélgica através da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol ou etanol, usando catálise básica, sendo glicerol o principal co-produto do biodiesel, cuja produção é equivalente a cerca de 10% em peso do total de biodiesel produzido, esquema 1¹.



Esquema 1: Transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol para produzir biodiesel e glicerol.

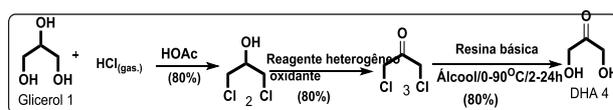
Apesar de ser amplamente empregado na indústria química, alimentícia e farmacêutica o aumento nos volumes de glicerol gerado a partir da produção de biodiesel deverá criar um excesso no mercado que poderá comprometer a viabilidade da sua produção de biodiesel. Desse modo, torna-se necessário o desenvolvimento de novos usos para este co-produto do biodiesel.¹

Há diversas transformações químicas que utilizam o glicerol como material de partida¹, por exemplo, acetilações, oxidações, eterificações e etc, objetivando a produção de aditivos de combustíveis, vernizes, tintas e etc.

A partir dessas informações vislumbramos o uso do glicerol como precursor da 1,3-diidroxiacetona (Dihydroxyacetone DHA) o principal componente dos protetores solares e de suplementos nutricionais. A 1,3-diidroxiacetona pode ser obtida a partir do glicerol com a oxidação seletiva da hidroxila na posição 2, porém, em meio biológico o maior rendimento encontrado é de aproximadamente 60%.² Já em meio químico é conhecido uso de metais como agentes oxidantes, como Au, Pd, etc. No entanto os rendimentos também apenas moderados chegando a aproximadamente 49%.³ Em processos químicos, geralmente, há uma perda na seletividade de oxidação da hidroxila secundária com um ganho na conversão global do processo.

Resultados e Discussão

Neste trabalho a 1,3-diidroxiacetona foi obtida em três etapas. Esquema 2.



Esquema 2: Síntese da 1,3-diidroxiacetona.

A primeira etapa consistiu da cloração regioseletiva do glicerol para produzir **2**, em condições já bem estabelecidas na literatura.⁴ A oxidação do 1,3-dicloro-2-hidroxipropano **2** para a 1,3-dicloroacetona (**3**) primeiramente foi tentada usando o reagente Steven Ley (TPAP 0,1 mmol, MS 4A, NMO 2,1 mmol, CH₃CN). Várias tentativas foram realizadas, porém, o isolamento do produto do meio reacional usando coluna cromatográfica de gel de sílica ou alumina não lograram êxito. Entretanto, o uso de um reagente oxidante heterogêneo baseada em cromo VI, a temperatura ambiente por 2-24h levou a 1,3-dicloroacetona desejada em 80% de rendimento. Esta dicloroacetona foi tratada com uma resina de troca iônica comercial nas condições acima, fornecendo a desejada DHA como um dímero em 80% de rendimento e elevada pureza química. Todos os rendimentos estão sob otimização e serão oportunamente submetidos à proteção industrial e publicação.

Conclusões

Uma nova rota para produção da 1,3-diidroxiacetona foi desenvolvida em três etapas, usando reações em fase heterogênea (duas etapas) A rota mostrou ser eficiente comparada aos métodos tradicionais usados para a produção da 1,3-diidroxiacetona, levando a um rendimento global de 51%.

Agradecimentos

Ao LaSESB pelo apoio financeiro.

¹Meirelis, B. A.; Pereira, V. L. P. *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 17-25;

Meireles, B. A.; Pereira, V. L. P.; BR PI 1.002.386-0, **2010**

²Liu, Y. P. *Bioresouce Technology.* **2013**, *142*, 384-389.

³Dan, L., et al.. *Chinese Journal of Catalysis.* **2011**, *32*, 12.

⁴Riesser, G.H. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985, NY.