

Oxidação Verde de Acetol Catalisada por FeCl₃/H₂O₂

Marcos L. de Araújo¹ (PG), Georgiy B. Shul'pin² (PQ), Wagner A. Carvalho¹ (PQ), Dalmo Mandelli^{1*} (PQ)

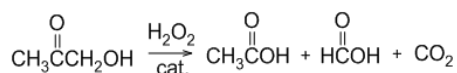
¹Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001. Bairro Bangu, Santo André – São Paulo – Brasil. ²Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia.

*dalmo.mandelli@ufabc.edu.br

Palavras Chave: biodiesel, catálise, química verde, peróxido de hidrogênio, FeCl₃, acetol.

Introdução

A maior disponibilidade de glicerol, obtido como subproduto do biodiesel, tem levado à procura de novas rotas sintéticas que o utilizem como substrato. Uma alternativa é usar o acetol, obtido da desidratação do glicerol, para a obtenção de outros produtos de interesse. O uso de H₂O₂ como oxidante, acompanhado de um catalisador, tem se tonado cada vez mais importante na substituição de agentes oxidantes tradicionais por gerar água e O₂ como subprodutos. Assim, neste trabalho estudou-se a oxidação de acetol catalisada por FeCl₃/H₂O₂ obtendo-se ácido acético, fórmico e CO₂, mostrada abaixo.



Resultados e Discussão

As reações foram feitas em um reator de vidro de 20 mL à 60°C e pressão atmosférica, com os reagentes nas seguintes concentrações: FeCl₃, 1.10⁻³ mol.L⁻¹; acetol, 0,5 mol.L⁻¹; H₂O₂, 0,5 mol.L⁻¹; nitrometano, 0,5 mol.L⁻¹ e acetonitrila até completar 5 mL. Para cada alíquota retirada (2 gotas) foram adicionados 1 mL de acetonitrila e trifetilfosfina para decompor o H₂O₂ e parar a reação. A análise do ácido acético foi feita por GC-FID. Já a análise do ácido fórmico foi feita por GC-MS, injetando-se as amostras diretamente do meio reacional, sem diluição ou tratamento químico prévio. A análise do CO₂, por sua vez, também foi feita por GC-MS através da injeção de amostras do *head space* do meio reacional com uma seringa *air tight* e comparando-se os sinais do espectro de massas com os de uma curva de calibração previamente preparada com padrões de CO₂ (usando-se argônio do ar como padrão interno). A cinética do ácido acético e do ácido fórmico mostram que, após 6h de reação, há uma formação de 0,25 mol.L⁻¹ de ácido acético e de 0,35 mol.L⁻¹ de ácido fórmico. Já a cinética do CO₂ mostra que, após 4h de reação, há uma formação de 0,03 mol.L⁻¹ de CO₂.

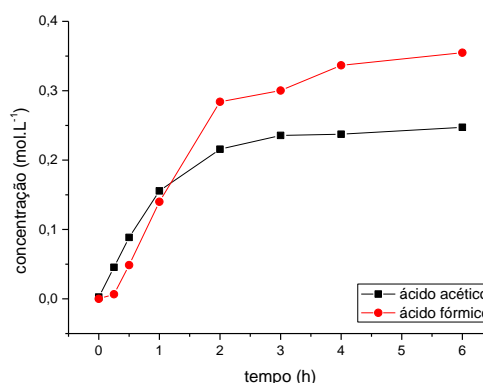


Figura 1. Concentração de ácido acético e ácido fórmico durante as primeiras 6h de reação para a oxidação do acetol catalisada por FeCl₃/H₂O₂.

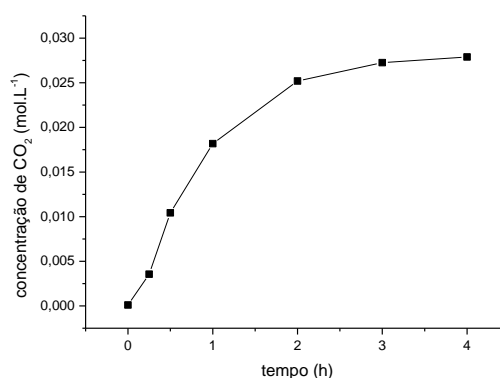


Figura 2. Concentração de CO₂ durante as primeiras 6h de reação para a oxidação do acetol catalisada por FeCl₃/H₂O₂.

Conclusões

Acetol pode ser oxidado pelo sistema FeCl₃/H₂O₂, com conversões de 60% após 4 h. Ácido fórmico foi o produto majoritário (0,34 mol.L⁻¹), seguido de ácido acético (0,25 mol.L⁻¹) e de CO₂ em menor quantidade (0,03 mol.L⁻¹).

Agradecimentos

CAPES pela bolsa de mestrado e pela bolsa PVE (A017_2013), CNPq (472130/2012-9, 303828/2010-2) e UFABC.