

Estudo de diferentes co-catalisadores na epoxidação verde de biodiesel catalisada por Mn(IV)-TMTACN-H₂O₂

Danielle C. Silva (IC)^a, Georgiy B. Shul'pin (PQ)^b Dalmo Mandelli (PQ)^c

^aPontifícia Universidade Católica de Campinas, Fac. Química, Campus I, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas, SP, 13086-900 ^bSemenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Russia. ^cCentro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Catequese, 242, Bangu, Santo André, SP, 09090-400. E-mail: dalmo.mandelli@ufabc.edu.br

Palavras Chave: biodiesel, epoxidação, química-verde, manganês, catálise homogênea, peróxido de hidrogênio

Introdução

Recentemente estudamos o efeito da adição de diferentes ácidos como co-catalisador na epoxidação de terpenos com H₂O₂ catalisada por Mn(IV) [L₂Mn₂O₃](PF₆)₂, L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano) (Mn-MTACN).¹ Avaliamos agora o comportamento deste sistema na epoxidação do oleato de metila, um substrato modelo para o biodiesel. Os epóxidos de ésteres metílicos de óleos vegetais são utilizados como aditivo para combustíveis, lubrificantes, plastificantes bem como precursor de biopolímeros.²⁻⁴

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em um reator a 25°C, nas seguintes condições: oleato de metila (0,1 mol/L), Mn(IV)-TMTACN (5,0 x 10⁻⁵ mol/L), H₂O₂ 70% aquoso (0,21 mol/L), co-catalisador (ácido acético, nítrico ou trifluoracético, 0,010 a 0,012 mol/L), completando-se até 10 mL com acetonitrila. Foram retiradas alíquotas com diferentes tempos adicionando MnO₂ para decompor o H₂O₂ e parar a reação, além de hexadecano (padrão interno para cromatografia a gás - CG). As amostras foram analisadas por CG utilizando-se uma coluna capilar (HP-5, 30 m x 0,2 mm x 0,2 µm) e um detector por ionização em chamas. Os resultados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Epoxidação de oleato de metila catalisada por Mn(IV)-TMTACN/H₂O₂: efeito da adição de diferentes ácidos como co-catalisadores

Ácido (mol/L)	Rendimento para Epóxido (%)		
	1h	2h	10h
-	0	0	1
acético	0	0	2
nítrico	2	0	7
oxálico	31	53	70
oxálico	43	83	100
trifluoracético	58	65	70

Condições: oleato de metila 0,1 mol/L, Mn(IV)-TMTACN (5,0 x 10⁻⁵ mol/L), H₂O₂ 70% aquoso 0,210 mol/L, ácido = 0,01 mol/L, solvente: acetonitrila; T = 25°C. [†] 0,012 mol/L.

O epóxido foi o único produto formado, não se observando a presença de diol. Na ausência de co-catalisador praticamente não ocorre reação. Trabalhando-se com uma concentração de 0,010 mol/L de co-catalisadores, ácido acético e o nítrico não foram eficientes, levando a rendimentos para o epóxido de 2 e 7%, respectivamente. O ácido trifluoracético foi o co-catalisador mais ativo nessas condições, acelerando consideravelmente a reação. Assim, após apenas 1 h foi obtido 58% de epóxido, contra 31% com ácido oxálico. Após 10 h de reação chega-se a 70% de rendimento para ambos os co-catalisadores. Quando se trabalha com maiores concentrações de ácido oxálico o rendimento aumenta consideravelmente, chegando a 100% com 0,012 mol/L de co-catalisador, o que corresponde a um NT (número de *turnover* = mol produto/mol de catalisador) de 2000.

Conclusões

A adição de diferentes ácidos como co-catalisadores afetam significativamente a atividade do sistema catalítico Mn-TMTACN-H₂O₂. Ácido trifluoracético e oxálico foram os mais ativos, sendo que neste último caso rendimentos de até 100% são obtidos, o que corresponde a um NT de 2000.

Agradecimentos

CNPq (552774/2007-3, 305014/2007-2), FAPESP (2005/51579-2, 2006/03996-6).

¹Sales, H. J., Cesquini, R., Mandelli, D., Sato, S. e Schuchardt, U. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, *130*, 166.

²Suarez, P. A. Z., Pereira, M. S. C., Doll, K. M., Sharma, B. K., Erhan, S. Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3268.

³Poli, E., Clacens, J. M., Barrault, J., Pouilloux, Y. *Catal. Today*, **2009**, *140*, 19.