

## Ácido Acético (CAS 64-19-7)

por Paula de A. S. da Silva, Mariana dos S. Dupim, Eliza de L. Chazin

Data de publicação na Web: 26 de agosto de 2015

Recebido em 26 de junho de 2015

Aceito para publicação 24 de agosto de 2015

○ ácido acético (AcOH, Figura 1A) é um líquido incolor, transparente e com odor característico de vinagre. Apresenta ponto de ebulição de 118°C, ponto de fusão de 16,7°C, densidade relativa de 1,049 g/mL a 20°C e ponto de inflamação de 39°C. Possui fórmula molecular  $C_2H_4O_2$  e peso molecular igual a 60,05 g/mol. O nome acético tem origem do latim, *acetum*. Este composto é miscível em água e solventes orgânicos como o álcool etílico, éter etílico, acetona, tetracloreto de carbono, glicerol e dimetil sulfóxido.<sup>1-5</sup> Associa-se na forma de dímeros cíclicos através de ligações de hidrogênio (Figura 1B).<sup>6</sup>

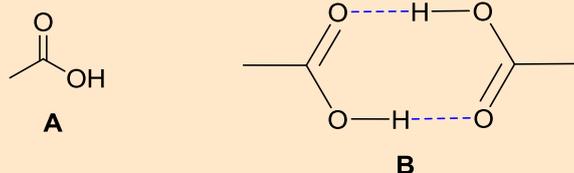
O AcOH tem sido produzido e utilizado pelos seres humanos desde antes

da civilização ser registrada.<sup>5</sup> Acredita-se que o alquimista árabe Jabir ibn-Hayyan, conhecido como “Geber”, foi o primeiro a obter AcOH através da técnica de destilação do vinagre, no século VIII.<sup>7,8</sup> Em 1845, o químico alemão Hermann Kolbe realizou pela primeira vez a síntese de uma substância orgânica a partir de precursores inorgânicos, dando origem ao AcOH. Kolbe utilizou como fonte de carbono o dissulfeto de carbono que através de uma reação de cloração levou a obtenção do tetracloreto de carbono. A pirólise deste gerou o tetracloroetileno que, por meio de cloração aquosa forneceu o ácido tricloroacético, reduzido a AcOH em uma célula eletrolítica.<sup>9,10</sup>

O AcOH é conhecido

como ácido etanóico, álcool de vinagre, ácido etílico, ácido de vinagre e ácido metanocarboxílico e também chamado de ácido acético glacial devido a solidificação na forma pura (99,8%), com aspecto de gelo, a 16,7°C, um pouco abaixo da temperatura ambiente (Figura 2).<sup>3-5</sup> Soluções aquosas de AcOH congelam em temperaturas abaixo da temperatura de fusão da água, 0°C.<sup>5</sup>

O AcOH é classificado como um ácido fraco porque quando dissolvido em uma solução aquosa não é capaz de se dissociar completamente. Apenas 1% das moléculas presentes em uma solução aquosa 0,1M de ácido acético são capazes de se dissociar, formando os íons acetato e hidrônio (Esquema 1). A constante de acidez ( $K_a$ ) apresenta um valor de  $1,8 \times 10^{-5}$  e o  $pK_a$  é 4,8.<sup>5,12</sup> Dissocia-se na presença de água e amônia, sendo que em amônia a dissociação é completa, ao passo que em água é muito pequena.<sup>12</sup> Comparado ao ácido clorídrico, um ácido



**Figura 1. A)** Estrutura do AcOH; **B)** Dímero do AcOH (ligações de hidrogênio intermoleculares pontilhadas em azul)

inorgânico forte que apresenta  $pK_a = -6,3$ , o AcOH é mais fraco, já que o HCl dissocia-se por completo na presença dos dois solventes relatados (Esquema 1).<sup>12,13</sup>

De acordo com a teoria de Arrhenius, o AcOH é considerado ácido porque quando dissolvido em água libera prótons ( $H^+$ ), aumentando a concentração deste íon em solução (Esquema 1). De acordo com Brönsted e Lowry, o AcOH é uma espécie doadora de  $H^+$ ,

portanto também é considerado ácido. Segundo esta teoria, um ácido reage com uma base formando um ácido conjugado da base e uma base conjugada do ácido. É considerado um ácido monoprotico, pois é capaz de liberar apenas um íon  $H^+$  ao se dissociar (Esquema 1).<sup>12,13</sup>

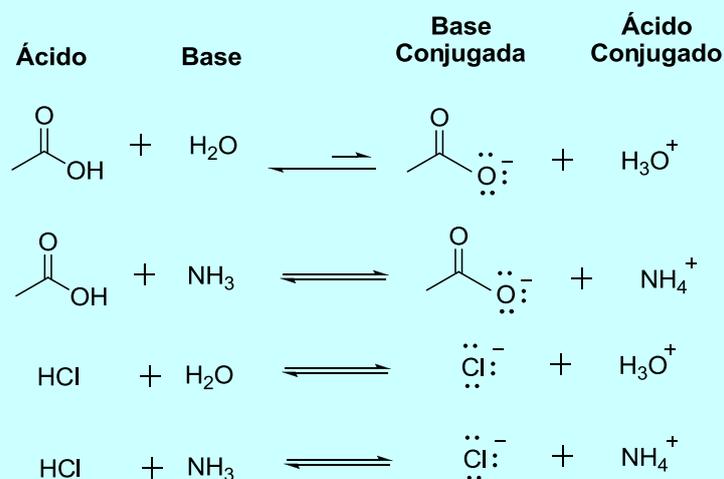
No período de 2000-2013 a demanda global de AcOH aumentou de 6 milhões para mais de 10 milhões de toneladas. O maior consumidor em 2013 foi a

China, sendo que a América do Norte e a Europa representaram 30% do consumo global neste ano. Acredita-se que o continente asiático representará mais de 72% da demanda global em 2020 e deverá crescer a uma taxa anual de aproximadamente 5% para alcançar uma estimativa de 16 milhões de toneladas. Nesses países, o aumento do consumo de AcOH é observado no crescimento das taxas de produção de seus derivados, como o monômero de acetato de vinila, ácido tereftálico purificado, acetato de etila e anidrido acético (Figura 3), sendo que o continente asiático continuará a ser protagonista no crescimento global desta matéria-prima.<sup>14,15</sup>

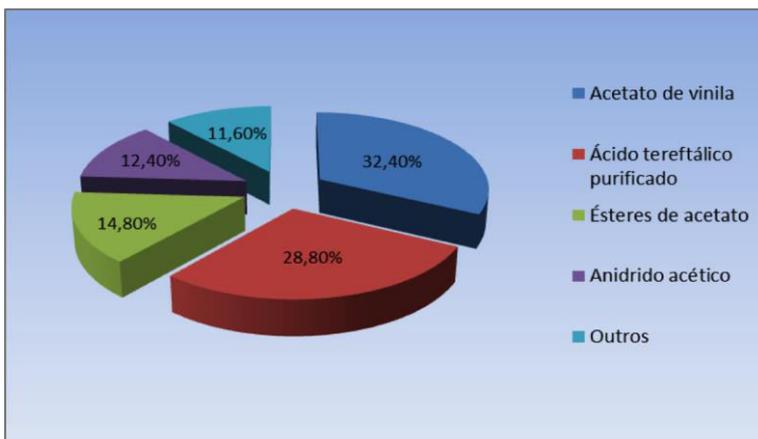
No mundo, diversas companhias são produtoras de AcOH e concentram-se no hemisfério leste, entretanto o mercado é dominado pela Celanese, British Petroleum (BP), Jiangsu Sopo (Group) Co., Ltd. e Eastman Chemicals.<sup>15</sup> No Brasil, a Rhodia Poliamida detém 65% da capacidade instalada no país, seguida pela Cloroetil, com 21%, e pela Butilamil, com os 14% restantes.<sup>16</sup> A demanda de AcOH no Brasil é maior do que a produção nacional, e parte do AcOH utilizado é importado.<sup>17</sup> Em



Figura 2. AcOH no estado sólido<sup>11</sup>



Esquema 1. Comparação das reações de dissociação do AcOH e HCl em água e amônia



**Figura 3.** Divisão do mercado mundial dos principais derivados produzidos a partir do AcOH em 2013. Adaptado da referência 15

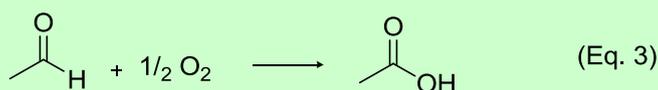
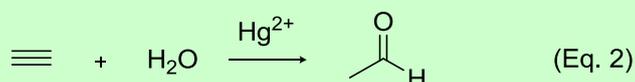
2009, 96,5 mil toneladas foram importados superando a produção nacional de 62 mil toneladas.<sup>16</sup>

### Produção Industrial de AcOH

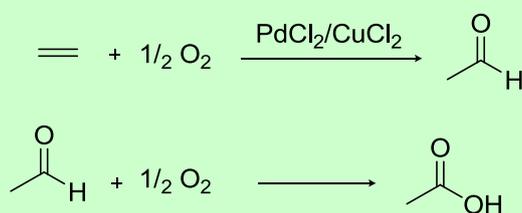
O primeiro grande processo sintético para a produção de AcOH foi introduzido na Alemanha em 1914 (Esquema 2), e consistia na oxidação do acetaldeído (Equação 3). Nesta época, este último era obtido a partir de duas reações. Primeiramente, o carbeto de cálcio era hidrolisado (Equação 1) gerando o acetileno, que era, em seguida, hidratado sob catálise de sais de mercúrio (II), para obter-se o acetaldeído (Equação 2). A hidratação de alcinos utilizando brometo de mercúrio (II) como

catalisador foi descoberta e publicada, em 1881 pelo químico russo Mikhail Kucherov, possibilitando o desenvolvimento de processos químicos baseados no acetaldeído.<sup>18</sup>

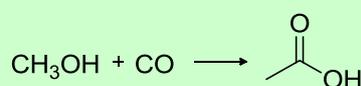
Tendo em vista, o menor custo do etileno em comparação ao acetileno, as indústrias químicas buscaram desenvolver métodos para a produção de acetaldeído a partir do etileno.<sup>18,19</sup> Assim, a partir da década de 50, houve uma substituição da rota apresentada no Esquema 2, pelo processo Hoechst-Wacker, onde o acetaldeído é obtido pela oxidação do etileno utilizando um sistema catalítico com paládio ( $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ ) (Esquema 3).<sup>19,20</sup>



**Esquema 2.** Produção de AcOH a partir do acetileno



**Esquema 3.** Produção de AcOH a partir do etileno



**Esquema 4.** Reação geral de carbonilação do metanol

Ainda na década de 50, novas rotas sintéticas com outros materiais de partida foram desenvolvidas como, a oxidação do *n*-butano, a oxidação do nafta (derivado do petróleo), e a mais importante e utilizada até os dias de hoje, a carbonilação do metanol (Esquema 4).<sup>20-22</sup>

O processo de carbonilação do metanol, inicialmente empregado pela BASF em 1960, utilizava um complexo catalítico com cobalto e iodeto ( $\text{CoI}_2$ ), e operava sob condições enérgicas, temperatura em torno de 250°C e pressão em torno de 680 atm, apresentando um rendimento de 90% em relação ao consumo de metanol. Este processo foi intensamente estudado, visando novos sistemas catalíticos para que as condições reacionais empregadas fossem otimizadas. Em decorrência dessas pesquisas, surgiram dois importantes processos: o Monsanto®, em 1970, e o Cativa™, em 1996, que utilizam respectivamente, complexos de ródio e complexos de irídio, como catalisadores.<sup>23</sup>

Atualmente, mais de 70% da produção mundial de AcOH é obtida através de

alguma metodologia de carbonilação do metanol.<sup>15</sup> Tendo em vista que os processos Monsanto® e Cativa™, desde o desenvolvimento até os dias de hoje, permanecem como métodos mais eficientes para a produção do AcOH, estes serão discutidos detalhadamente a seguir.

### Processo Monsanto®

Na Figura 4, é representado o fluxograma de produção do AcOH através da carbonilação do metanol.<sup>21</sup>

Com relação à dinâmica do processo, as matérias-primas, CO e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , são fornecidas continuamente ao reator. No compartimento (1), elas reagirão na presença do sistema catalítico ( $\text{Rh/I}^-$ ), sob temperatura de 180 °C e 30-40 atm, para formar o

AcOH (Figura 4).<sup>22,24</sup>

A mistura reacional segue para o tanque *flash* (2). Neste compartimento, a redução da pressão faz com que a maioria dos componentes mais voláteis seja vaporizada, incluindo o AcOH, enquanto o catalisador permanece em solução e é reciclado, retornando ao reator. É importante salientar, que a redução da pressão parcial de CO interfere na estabilidade do complexo de ródio, ocasionando a perda de ligantes CO e a formação de espécies insolúveis como o  $\text{RhI}_3$ .<sup>22,25</sup>

Concomitantemente, a mistura volátil segue através de uma saída na porção superior do tanque para a primeira coluna de destilação (3). Nesta coluna é feita a

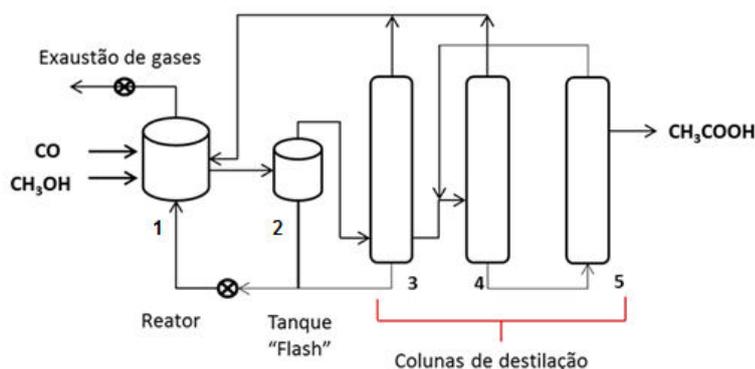


Figura 4. Diagrama de fluxo do processo da carbonilação do metanol. Adaptado da referência 21

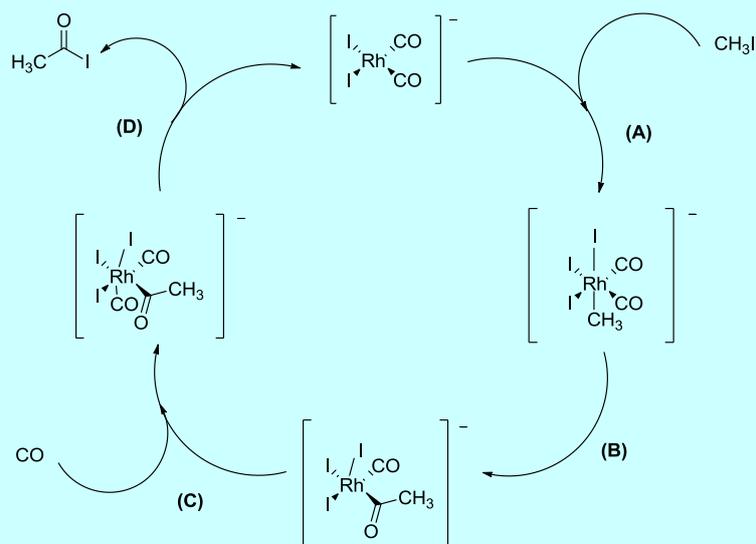
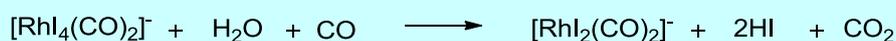
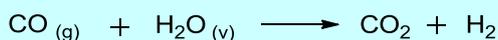


Figura 5. Ciclo catalítico do processo Monsanto®



Esquema 5. Reação de recuperação de espécies Rh (I)



Esquema 6. Reação de troca água-gás

separação de impurezas “leves”, que são as mais voláteis, como o iodeto de metila e o acetato de metila. Na coluna (4) ocorre, principalmente, a remoção de água e, na última coluna (5), são removidas as impurezas “pesadas”, menos voláteis, como o ácido propiônico.<sup>22</sup>

A nível reacional, inicialmente é necessário que o CH<sub>3</sub>OH seja transformado num substrato mais reativo para que a reação com o catalisador ocorra. Assim, substâncias que contenham iodeto, como o ácido iodídrico (HI), funcionam como ativadores,

reagindo com o CH<sub>3</sub>OH através de uma substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2) produzindo o iodeto de metila (CH<sub>3</sub>I).<sup>22</sup>

O ciclo catalítico é iniciado por uma etapa de adição oxidativa (A), na qual o CH<sub>3</sub>I é incorporado ao complexo ródio-dicarbonil-diiodeto. Posteriormente, uma migração da metila (B) para um grupo carbonil vizinho origina um grupo acetila, seguida de uma inserção de CO no complexo (C). A última etapa do ciclo consiste em uma eliminação redutiva, que libera iodeto de acetila (CH<sub>3</sub>COI) e restaura o complexo ativo

(D). O iodeto de acetila reage rapidamente com a água do meio reacional e produz o AcOH e HI (Figura 5).<sup>21,22,26</sup>

O subproduto majoritário, o ácido propiônico, é formado através da carbonilação do etanol, que encontra-se no metanol como uma impureza ou que é originado através da redução do acetaldeído pelo gás hidrogênio presente no meio, uma vez que alguns dos intermediários do complexo catalítico promovem a formação de acetaldeído.<sup>22</sup>

O processo necessita de uma concentração mínima de 10% de água no meio

reacional para evitar que o catalisador de ródio venha a formar espécies inativas Rh (III), que em compartimentos com baixa pressão de CO levam à formação de  $RhI_3$ , uma espécie insolúvel. A água impe

de a perda do catalisador por precipitação, pois reage com as espécies inativas Rh (III) restaurando as espécies ativas Rh (I) (Esquema 5).<sup>27</sup> No entanto, sua utilização torna o processo oneroso devido a maior quantidade de água a ser destilada. Além disso, esta também participa de uma reação lateral importante, a reação de troca água-gás, que reduz a quantidade disponível de CO no meio reacional, reduzindo o rendimento da carbonilação (Esquema 6).<sup>27</sup>

### Processo Cativa™

Em 1986 a BP Chemicals comprou os direitos para comercializar o processo de carbonilação do metanol, antes exclusivo da Monsanto, e em 1996 já havia desenvolvido um novo processo, denominado Cativa™, que utilizava catalisador de irídio ao invés do

ródio.<sup>23</sup>

O processo Cativa™ funciona de forma muito semelhante ao Monsanto®. O catalisador de irídio é utilizado em conjunto com um co-catalisador de iodeto, pois como discutido anteriormente, é necessária a formação de um substrato mais reativo que o  $CH_3OH$  para o início das reações do ciclo catalítico. Contudo, estudos mecanísticos realizados demonstraram que a reação catalisada pelo complexo de irídio ocorre através de dois ciclos catalíticos, um envolvendo intermediários neutros e outro com espécies aniônicas.<sup>23,26</sup>

A principal vantagem deste processo reside na estabilidade do complexo de irídio, que é maior do que o de ródio. Por isso, é possível reduzir o volume de água utilizado no reator sem o inconveniente da precipitação do complexo catalítico. Desta forma, a planta industrial para a produção de AcOH pode ser simplificada pela redução do número de colunas de destilação utilizadas. Outras vantagens são a redução na

formação de subprodutos e aumento do rendimento em relação ao consumo de  $CO$ .<sup>23</sup>

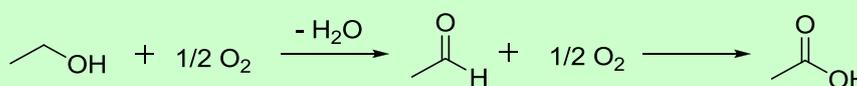
No Brasil, os produtores utilizam a via do etanol, um processo mais oneroso e antigo que a produção pela via clássica, a carbonilação do metanol.<sup>2,17,28</sup> O etanol é oxidado a acetaldeído, que por sua vez é oxidado a AcOH (Esquema 7).<sup>29</sup>

### Aplicações

As principais aplicações industriais do AcOH são na produção de ésteres de acetato tais como o acetato de vinila (AV) e acetato de etila, produção do ácido tereftálico purificado (ATP), síntese de anidrido acético, síntese de ácido cloroacético,<sup>14,15</sup> e como componente do vinagre.<sup>5</sup>

### Vinagre

O vinagre é a mais antiga aplicação do AcOH relatada, sendo principalmente utilizado como condimento e



Esquema 7. Produção de AcOH no Brasil pela via do etanol

conservante de alimentos.<sup>30</sup>

Consiste em uma solução aquosa com percentual de AcOH que varia entre 4 a 8%.<sup>5</sup>

Atualmente, o vinagre é obtido através da fermentação de diferentes substratos como, o vinho, o malte, algumas frutas e etc. O processo fermentativo compreende uma primeira etapa de conversão anaeróbia dos açúcares fermentáveis em etanol pela ação de leveduras, usualmente *Saccharomyces sp.*, e uma segunda etapa de oxidação aeróbica do etanol à AcOH por bactérias, principalmente espécies do gênero *Acetobacter* e *Gluconacetobacter*.<sup>30</sup> A oxidação do etanol à AcOH envolve duas reações enzimáticas, inicialmente, o álcool é oxidado à acetaldeído pela álcool desidrogenase, e em seguida, este é oxidado à AcOH pela aldeído desidrogenase. Para que estas reações ocorram, é

necessária a participação de um co-fator, a pirroloquinolina-quinona (PQQ), que atua como um acceptor eletrônico (Esquema 8).<sup>31</sup>

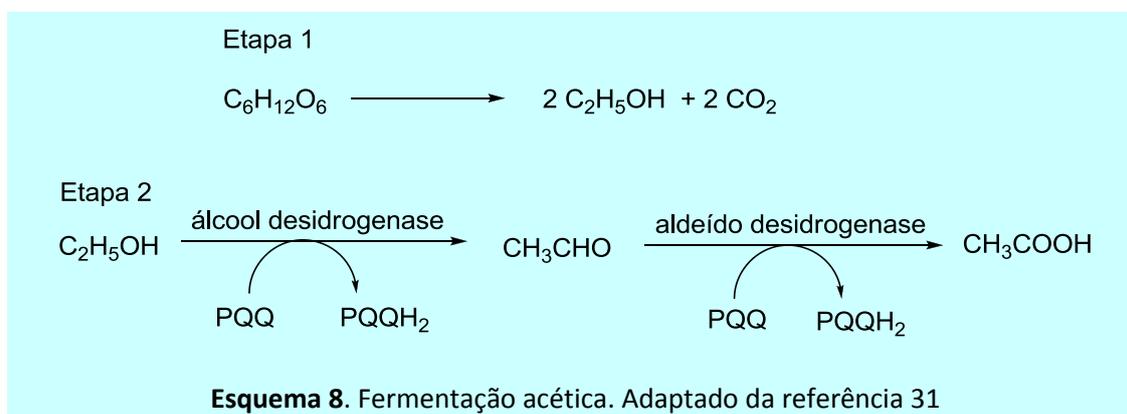
O vinagre pode ser obtido industrialmente a partir de processos fermentativos em sistemas sólidos, semi-sólidos ou líquidos. A fermentação sólida e a semi-sólida, ocorrem na ausência ou na quase ausência de água, e o crescimento microbiano e a formação de produtos ocorrem na superfície de substratos sólidos. Estes sistemas são utilizados para produção de vinagre a partir de grãos em países asiáticos.<sup>32</sup>

Os processos mais utilizados para a produção do vinagre são o processo de Orleans, o de Schutzenbach e o de culturas submersas e serão detalhados a seguir:

#### Processo de Orleans

Este processo consiste em um método tradicional, onde cerca de 2/3 de um barril de madeira é preenchido com vinho (ou outro substrato alcoólico) e um pouco de vinagre não pasteurizado, que atuará como inóculo bacteriano. As bactérias acéticas presentes promovem a acetificação e ocorre a transformação do etanol em AcOH na interface entre o ar e o líquido, com formação de biofilme conhecido como “mãe do vinagre” e por isso este processo também é classificado como um sistema de “cultura de superfície”.<sup>33,34</sup>

As principais vantagens do processo de Orleans quando comparado a outros métodos tradicionais são que a adição de mais substrato ao equipamento não ocasiona a alteração do biofilme, uma vez que, é feita por um orifício com uma extensão que alcança o fundo do barril e a retirada do vinagre é feita por uma



torneira localizada abaixo deste biofilme. A fermentação demora alguns meses para ocorrer e esta é a principal desvantagem comparando-se a métodos como o de Schutzenbach e o método de culturas submersas.<sup>33,34</sup>

#### Processo de Schutzenbach

Este método foi desenvolvido por Schutzenbach em 1823 na Alemanha, a partir da observação da importância da aeração no processo tradicional de fermentação.

O sistema de produção utiliza um gerador em formato de tanque cilíndrico dividido em três compartimentos. Na seção superior, a mistura alcoólica é inserida por meio de um dispositivo borrifador e passa por entre um material inerte onde as bactérias acéticas estão fixadas, normalmente aparas de madeira de faia ou sabugos de milho. Este material é suportado por um fundo falso perfurado, que permite a

passagem de uma corrente de ar do fundo do cilindro para o topo e que separa a seção intermediária da seção final, onde o

#### Processo Submerso

vinagre deposita-se e pode ser retirado ou bombeado novamente ao topo do cilindro iniciando outro ciclo de acetificação. Após cerca de uma semana já é possível obter-se vinagre de qualidade razoável.<sup>35</sup>

Neste processo, as bactérias acéticas encontram-se suspensas no meio líquido, no qual o ar é forçado a passar. A oxidação do etanol ocorre na interface líquido-ar das bolhas formadas pelo fluxo de ar. O equipamento utilizado é um tanque de aço inoxidável que possui dispositivos para garantir um fluxo contínuo de ar, manter agitação e temperatura do meio a cerca de 30°C e algumas vezes possui um aparelho que registra o teor alcoólico. Geralmente este processo opera industrialmente no modo semi-contínuo, ou seja, são feitos vários ciclos de acetificação sendo que no final de cada um retira-se

cerca de 50% do vinagre produzido e o restante fica no tanque para servir de iniciador do processo fermentativo no novo ciclo. Suas principais vantagens são a rapidez, produção de vinagre em ciclos de 24 horas e a acidez, pois o produto pode alcançar mais de 23-25% de AcOH, enquanto os outros métodos alcançam cerca de 6-13%.<sup>33-35</sup>

#### Ácido Tereftálico purificado (ATP)

O ATP é um importante intermediário para a síntese do poliéster e pode ser produzido por três diferentes rotas: a hidrólise pressurizada do dimetiltereftalato purificado, a oxidação do *p*-xileno, utilizando um catalisador formado pela combinação de manganês, brometo e cobalto (processo Amoco®), e a oxidação do *p*-xileno com catalisador de cobalto, utilizando 2-butanona como ativador (processo Mobil®). Comercialmente, o processo



Esquema 9. Reação de obtenção do ácido tereftálico através do processo Amoco®

Amoco® é o mais importante. Através deste, o *p*-xileno solubilizado em AcOH, sofre uma oxidação sob temperatura de 200°C e pressão de 15-30 atm, para formar o ácido tereftálico, que posteriormente é purificado por hidrogenação (Esquema 9).<sup>36-38</sup>

O ATP obtido é destinado principalmente para a síntese do politereftalato de etileno (PET), um polímero descoberto em 1946 por Whinfield e Dickson, muito empregado na confecção de embalagens

de bebidas carbonatadas, como os refrigerantes. Na indústria têxtil, o PET pode ser usado na fabricação de fios para tecelagem, forrações, tapetes, carpetes e mantas de TNT (tecido não tecido). Outro mercado é o de fabricação de resinas alquídicas para a produção de tintas e também de

resinas insaturadas para a produção de adesivos.<sup>37</sup>

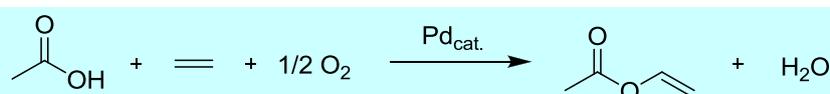
### Acetato de vinila (AV)

O acetato de vinila (AV) é utilizado em reações de polimerização para formar o poliacetato de vinila (PAV) e copolímeros de acetato de vinila, empregados na produção de plásticos, películas, sprays para cabelo, laquês, tintas a base d'água, revestimento de papel, materiais de acabamento e adesivos.<sup>39,40</sup> A principal forma de obtenção do AV envolve a reação entre o ácido acético, o etileno e o oxigênio, na presença de um catalisador de paládio (Esquema 10).<sup>40,41</sup>

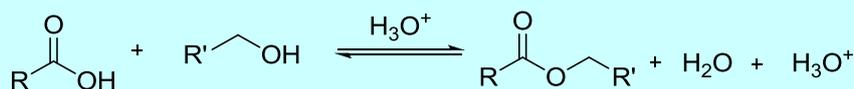
### Outros ésteres de acetato

Os ésteres de acetato, principalmente os de baixo peso molecular, como o acetato de isoamila, são encontrados na natureza conferindo um odor agradável às flores e frutos. Nas indústrias alimentícia e farmacêutica são utilizados como flavorizantes, substâncias responsáveis por conferir ou realçar o sabor e o aroma dos produtos.<sup>42,43</sup>

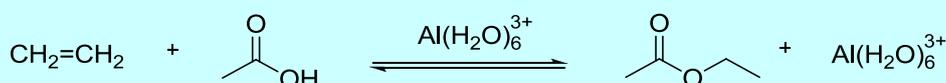
O método mais utilizado para produção industrial de ésteres de acetato no mundo é a Esterificação de Fischer, uma reação reversível entre uma molécula de ácido carboxílico e uma de álcool na presença de um catalisador ácido através do mecanismo de substituição nucleofílica do grupamento acila, havendo eliminação de água e a regeneração do



Esquema 10. Reação de obtenção do acetato de vinila



Esquema 11. Reação geral de Esterificação de Fischer



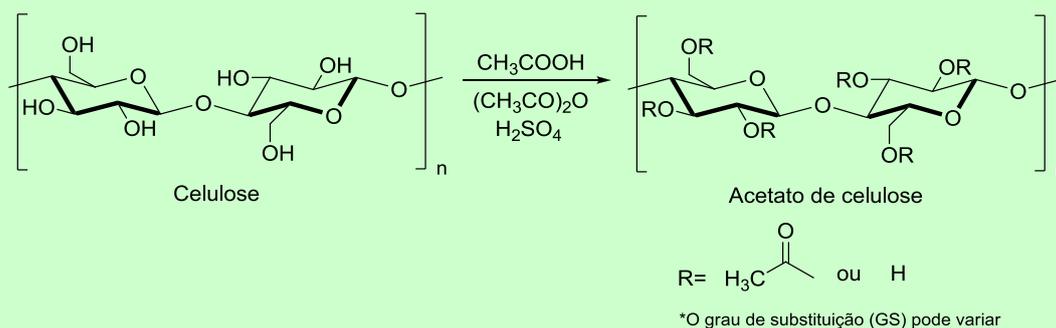
Esquema 12. Reação de adição direta para produção de acetato de etila

catalisador (Esquema 11).<sup>17</sup>

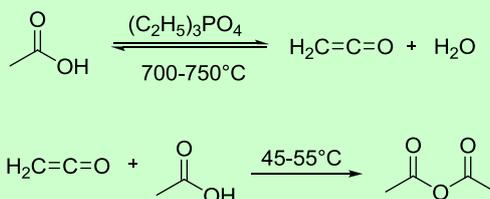
Além da produção de acetato de etila pela via clássica da esterificação, a metodologia de adição direta também utiliza AcOH, adicionado ao etileno na presença de um catalisador, como por exemplo a argila

bentonita (Esquema 12). Esta metodologia alternativa foi desenvolvida com o objetivo de produzir acetato de etila sem a utilização de etanol, já que este solvente possui alto custo e em alguns casos, é indisponível em algumas regiões do mundo.<sup>17</sup>

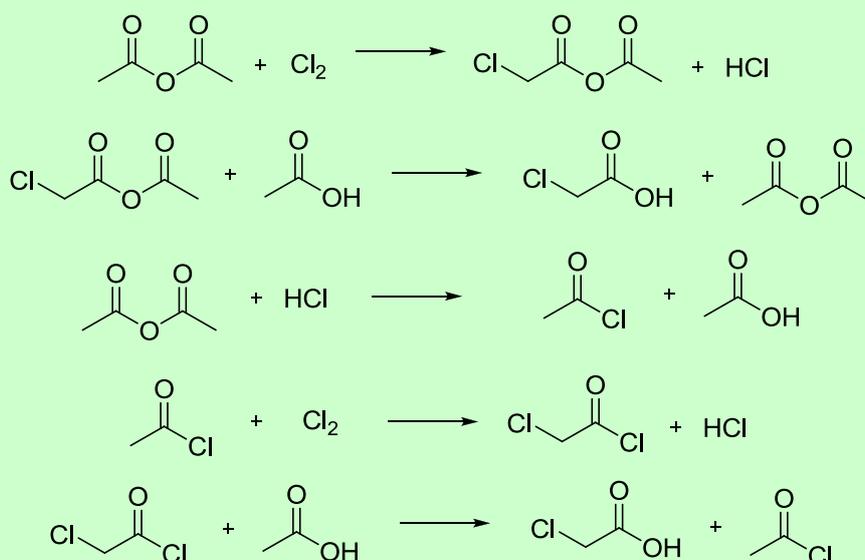
O principal método de obtenção do acetato de celulose é através da reação entre a celulose contida na madeira, AcOH e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico, atuando como catalisador (Esquema 13). Outras fontes de celulose



**Esquema 13.** Síntese do acetato de celulose



**Esquema 14.** Síntese industrial do anidrido acético através do processo de Wacker



**Esquema 15.** Síntese industrial do ácido cloroacético utilizando o anidrido acético como catalisador

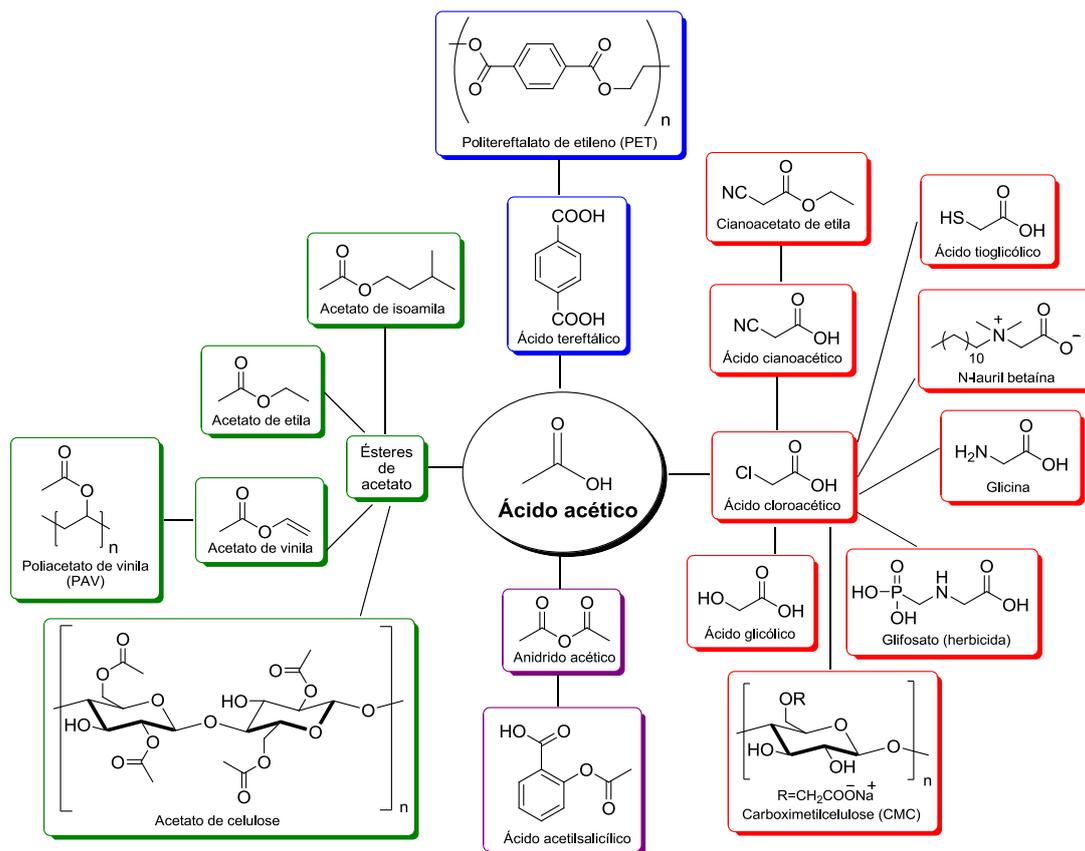


Figura 6. Panorama das principais substâncias orgânicas provenientes do AcOH

tem sido utilizadas, tais como subprodutos do algodão, bagaço da cana de açúcar e jornal.<sup>44-46</sup> Sua principal aplicação é na produção de filtros para cigarros. Adicionalmente, é importante na obtenção de fibras sintéticas, devido o seu custo relativamente baixo, maciez, boa absorção da umidade, além da facilidade de mistura destas com fibras de outros materiais. Na indústria fotográfica, aparece como componente de filmes, devido sua transparência, maleabilidade e resistência a arranhões. Nos últimos anos, têm sido utilizados na

confeção de telas de cristal líquido.<sup>44</sup>

### Outras aplicações

O AcOH é utilizado na síntese industrial do anidrido acético através da metodologia de desidratação via cetena, também conhecido como processo de Wacker. O AcOH é dissociado termicamente em cetena e água a 700-750 °C na presença de fosfato de trietila a pressão reduzida. Em seguida, o anidrido acético é formado a partir da reação entre a cetena e o

AcOH, como apresentado no Esquema 14.<sup>47</sup>

A obtenção do ácido cloroacético a partir do AcOH (Esquema 15), apresenta bastante importância em aplicações industriais tais como a produção do ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico) utilizado na produção de estabilizantes para o policloreto de vinila (PVC) e em formulações cosméticas para o cabelo na forma de tioglicolato; ácido cianoacético utilizado na síntese da cafeína, barbitúricos, vitamina B<sub>6</sub> e cumarina; cianoacetato de etila utilizado na produção de adesivos e na indústria

eletrônica; aminoácido glicina; do polímero carboximetilcelulose; herbicidas baseados nos ácidos aril hidroxiaético; surfactantes como o N-lauril betaína utilizado em produtos cosméticos e o ácido glicólico utilizado como produto auxiliar na impressão têxtil, tratamento de couro e cosméticos.<sup>48-50</sup>

No Esquema 15, observa-se a formação do ácido cloroacético na presença de anidrido acético como

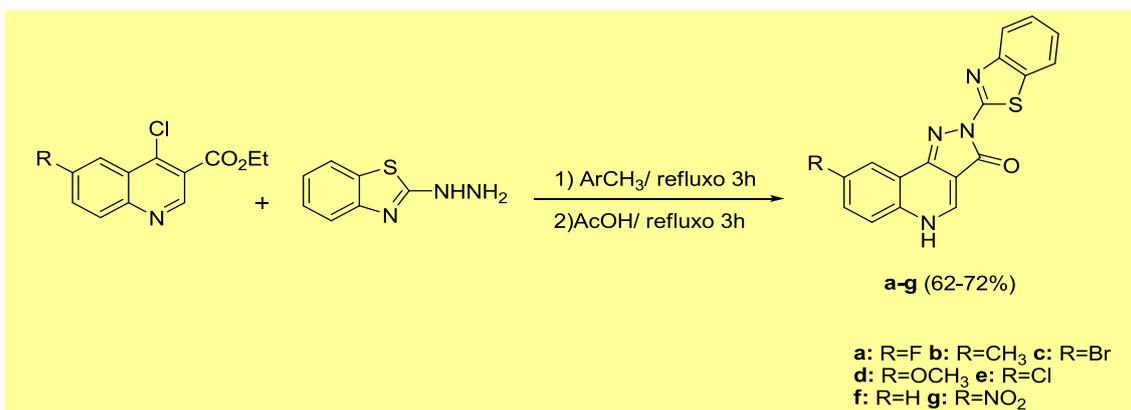
catalisador.<sup>45</sup> Mäki-Arvela e colaboradores descreveram o cloreto de acetila como um “intermediário catalítico” gerado *in situ* que através de uma enolização (formação do enol) seguida de cloração promove a formação do ácido cloroacético.<sup>51</sup>

Na Figura 6 é apresentado um resumo das principais substâncias orgânicas provenientes do AcOH como matéria-prima, discutidas nesse trabalho.

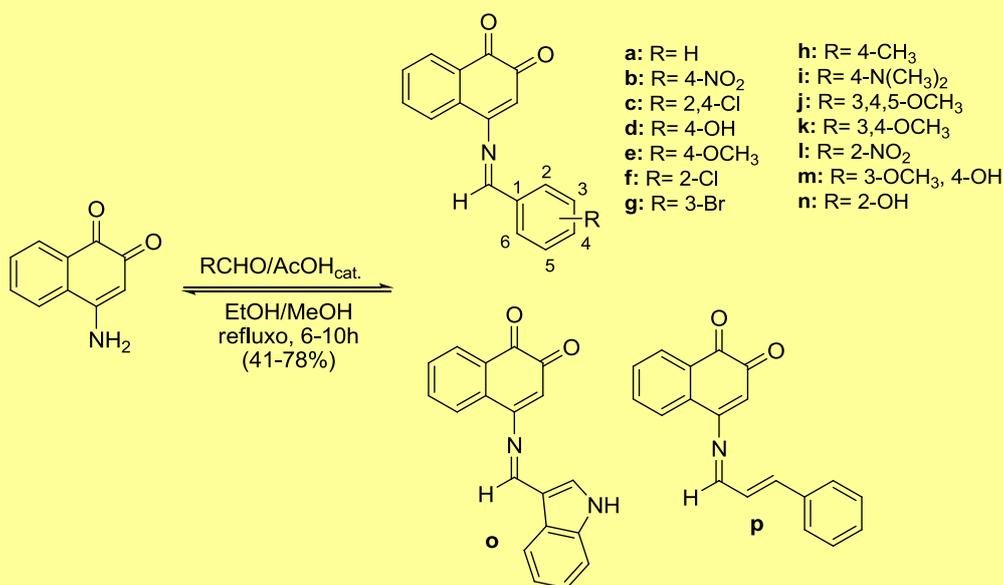
Vasconcelos e

colaboradores descreveram a síntese de uma nova série de 2-(benzo[d]tiazol-2-il)-2H-pirazolo[4,3-c]quinolin-3(5H)-onas com bons rendimentos, a partir da reação entre 4-cloroquinolin-3-carboxilatos de etila e 2-hidrazinobenzotiazol em tolueno seguido por refluxo em AcOH, utilizado como solvente (Esquema 16).<sup>52</sup>

Shukla e colaboradores descreveram a utilização do AcOH como catalisador. Diversos benzaldeídos



Esquema 16. Utilização do AcOH como solvente por Vasconcelos e colaboradores



Esquema 17 – Utilização do AcOH como catalisador por Shukla e colaboradores

substituídos e o cinamaldeído foram submetidos à condensação com a 4-amino-1,2-naftoquinona na presença de etanol ou metanol e AcOH catalítico, levando a obtenção de uma série de iminas, também conhecidas como bases de Schiff (Esquema 17).<sup>53</sup>

O AcOH também é empregado em exames ginecológicos, com o intuito de auxiliar a visualização de lesões causadas pelo vírus HPV. Tendo em vista que este vírus está relacionado com o surgimento de câncer do colo uterino, sua identificação precoce é fundamental para o acompanhamento e conscientização do paciente, resultando em uma economia expressiva nos gastos na área da saúde.<sup>54</sup>

### Toxicidade

O AcOH é um produto corrosivo que, caso ingerido, pode causar queimaduras nas mucosas da garganta, boca e estômago que pode ser seguida de colapso respiratório e morte. Em contato com os olhos pode causar sérios danos, podendo levar a perda total da visão. Em casos de inalação, quando há

exposição a altas concentrações de vapor, de forma contínua, pode produzir irritação do trato respiratório superior, tosse, dificuldade respiratória e bronquite crônica. A inalação de grandes quantidades pode produzir quadro agudo com morte por edema pulmonar. O contato com a pele pode provocar destruição dos tecidos e sérias queimaduras.<sup>55</sup>

### Referências bibliográficas

<sup>1</sup> O'Neil, M. J.; *Merck Index*, 14a. ed., Merck: Whitehouse Station, 2006.

<sup>2</sup> Sítio da Cloroetil Solventes Acéticos S.A. Disponível em: <<http://www.cloroetil.com.br/produtos.htm>>. Acesso em: 18 agosto 2015.

<sup>3</sup> Sítio do LabChem. Disponível em: <<http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC10100.pdf>>. Acesso em: 13 abril 2015.

<sup>4</sup> Sítio da CETESB. Disponível em: <[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C1C1DO%20AC%C9TICO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1C1DO%20AC%C9TICO)>. Acesso em: 13 abril 2015.

<sup>5</sup> Sítio do scifun.org. Disponível em: <<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/aceticacid.pdf>>. Acesso em: 13 abril 2015.

<sup>6</sup> McMurry, J.; *Química Orgânica – Volume 2*, 6a. ed.,

Pioneira Thomson Learning Ltda: São Paulo, 2005.

<sup>7</sup> Amr, S. S.; Tbakhi, A. Jabir ibn Hayyan. *Annals of Saudi Medicine* **2007**, *27*, 53. [CrossRef] [PubMed]

<sup>8</sup> Strathern, P.; *O sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química*, Jorge Zahar Editora Ltda: Rio de Janeiro, 2002.

<sup>9</sup> Goldwhite, H. Short summary of the career of the German organic chemist, Hermann Kolbe. *New Haven Section Bulletin American Chemical Society* **2003**, *20*, 3. [Link]

<sup>10</sup> Rocke, A. J.; *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*, University of California Press: Berkeley, 1993.

<sup>11</sup> Imagem realizada pelos autores.

<sup>12</sup> Costa, P. R. R.; Ferreira, V. F.; Esteves, P. M.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *Ácidos e Bases em Química Orgânica*, Editora Bookman: Porto Alegre, 2005.

<sup>13</sup> Tolentino, N. M. C.; Forezi, L. S. M. Ácido Clorídrico (CAS No. 7647-01-0). *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 1130. [CrossRef]

<sup>14</sup> Sítio da Plastemart.com. Disponível em: <<http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1918&Paper=global-acetic-acidmarket-estimated-15.5-million-tons-2020>>. Acesso em: 15 abril de 2015.

<sup>15</sup> Sítio da Grand View Research. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acetic-acid-market>>. Acesso em: 15 abril de 2015.

- <sup>16</sup> Bastos, D. B.; Costa, L. M.; Faveret, L. G. M. S. C., BNDES Setorial 32 – Química. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set321011.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set321011.pdf)>. Acesso em: 4 abril de 2015.
- <sup>17</sup> Chazin, E. L. Acetato de Etila (CAS No. 141-78-6). *Revista Virtual de Química* **2012**, *4*, 872. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Ponomarev, D. A.; Shevchenko, S. M. Hydration of Acetylene: A 125th Anniversary. *Journal of Chemical Education* **2007**, *84*, 1725. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Jira, R. Acetaldehyde from Ethylene—A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9034. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Sano, K.-I.; Ushida, H.; Wakabayashi, S. A new process for acetic acid production by direct oxidation of ethylene. *Catalysis Surveys* **1999**, *3*, 55. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Yoneda, N.; Kusano, S.; Yasui, M.; Pujado, P.; Wilcher, S. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 253. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Haynes, A.; Kiwi-Minsker, L.; McDaniel, M. P.; Renken, A.; *Advances in Catalysis – Volume 53*, Elsevier: Amsterdam, 2010.
- <sup>23</sup> Sunley, G. J.; Watson, D. J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid. *Catalysis Today* **2000**, *58*, 293. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Roth, J. F. The production of acetic acid – Rhodium catalyzed carbonylation of methanol. *Platinum Metals Review* **1975**, *19*, 12. [Link]
- <sup>25</sup> Hosseinpour, V.; Kazemeini, M.; Mohammadrezaee, A. A study of the water–gas shift reaction in Ru-promoted Ir-catalysed methanol carbonylation utilising experimental design methodology. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 4798. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Kinnunen, T.; Laasonen, K. Reaction mechanism of reductive elimination in the catalytic carbonylation of methanol. A density functional study. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *628*, 222. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Homogeneous Catalysts: Activity – Stability - Deactivation. Wiley-VCH Verlag & Co.: Weinheim, 2011.
- <sup>28</sup> Silva, A. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. [Link]
- <sup>29</sup> Silva, W. A.; Campos, V. R. Etanol (CAS No. 64-17-5). *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 1007. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Saha, P.; Banerjee, S. Optimization of process parameters for vinegar production using banana fermentation. *International Journal of Research in Engineering and Technology* **2013**, *2*, 501. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Hutkins, R. W.; *Microbiology and Technology of Fermented Foods*, 6ª ed., Blackwell Publishing Professional: Iowa, 2006.
- <sup>32</sup> Gullo, M.; Verzelloni, E.; Canonico, M. Aerobic submerged fermentation by acetic acid bacteria for vinegar production: process and biotechnological aspects. *Process Biochemistry* **2014**, *49*, 1571. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Mas, A.; Torija, M. J.; García-Parrila, M. C.; Troncoso, A. M. Acetic acid bacteria and the production and quality of wine vinegar. *The Scientific World Journal* **2014**, *1*. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>34</sup> Rai, B. K.; *Essentials of Industrial Microbiology*, Lulu Press: Raleigh, 2012.
- <sup>35</sup> Bamforth, C. W.; Ward, R. E.; *The Oxford Handbook of Food Fermentations*, Oxford University Press: New York, 2014.
- <sup>36</sup> Ichikawa, Y.; Takeuchi, Y. Compare pure TPA processes. *Hydrocarbons processing* **1972**, *51*, 103. [Link]
- <sup>37</sup> Romão, W.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M.-A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2009**, *19*, 121. [Link]
- <sup>38</sup> Dunn, J. B.; Urquhart, D. I.; Savage, P. E. Terephthalic Acid Synthesis in Supercritical Water. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, *344*, 385. [CrossRef]
- <sup>39</sup> Mesquita, A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, 2002. [Link]

- <sup>40</sup> Kumar, D.; Chen, M. S.; Goodman, D. W. Synthesis of vinyl acetate on Pd-based catalysts. *Catalysis Today* **2007**, *123*, 77. [CrossRef]
- <sup>41</sup> Sítio do Materials World. University of Texas at El Paso. Disponível em: <<http://materialsworld.utep.edu/Modules/polymer/Vinyl%20Acetate%20to%20PVAc/VA%20to%20PVAc.htm>>. Acesso em: 14 abril 2015.
- <sup>42</sup> Oliveira, C. A.; Souza, A. C. J.; Santos, A. P. B.; Silva, B. V.; Lachter, E. R.; Pinto, A. C. Síntese de Ésteres de Aromas de Frutas: Um Experimento para Cursos de Graduação dentro de um dos Princípios da Química Verde. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 152. [CrossRef]
- <sup>43</sup> Longo, M. A.; Sanromán, M. A. Production of Food Aroma Compounds: Microbial and Enzymatic Methodologies. *Food Technology Biotechnology* **2006**, *44*, 335. [Link]
- <sup>44</sup> Cheng, H. N.; Dowd, M. K.; Selling, G. W.; Biswas, A. Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *80*, 449. [CrossRef]
- <sup>45</sup> Filho, G. R.; Monteiro, D. S.; Meireles, C. S.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messadeq, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers* **2008**, *73*, 74. [CrossRef]
- <sup>46</sup> Meireles, C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, 2007. [Link]
- <sup>47</sup> Weissermel, K.; Arpe, H.-J.; *Industrial Organic Chemistry*, 3a. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1997.
- <sup>48</sup> Koenig, G.; Lohmar, E.; Rupprich, N.; Lison, M.; Gnass, A.; *Chloroacetic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2014.
- <sup>49</sup> Chazin, E. L. Mercaptoacetic Acid. *Synlett* **2013**, *24*, 775. [CrossRef]
- <sup>50</sup> Hoelz, L. V. B. Cianacetato de Etila (CAS No. 105-56-6). *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 215. [CrossRef]
- <sup>51</sup> Mäki-Arvela, P.; Salmi, T.; Paatero, E. Kinetics of the Chlorination of Acetic Acid with Chlorine in the Presence of Chlorosulfonic Acid and Thionyl Chloride. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33*, 2073. [CrossRef]
- <sup>52</sup> Reis, R. R.; Azevedo, E. C.; Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F.; Montenegro, R. C.; Araújo, A. J.; Pessoa, C.; Costa-Lotufo, L. V.; Moraes, M. O.; Filho, J. D. B. M.; Souza, A. M. T.; Carvalho, N. C.; Castro, H. C.; Rodrigues, C. R.; Vasconcelos, T. R. A. Synthesis and anticancer activities of some novel 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-8-substituted-2H-pyrazolo[4,3-c]quinolin-3(5H)-ones. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *46*, 1448. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>53</sup> Shukla, S.; Srivastava, R. S.; Shrivastava, S. K.; Sodhi, A.; Kumar, P. Synthesis, characterization, in vitro anticancer activity, and docking of Schiff bases of 4-amino-1,2-naphthoquinone. *Medicinal Chemistry Research* **2013**, *22*, 1604. [CrossRef]
- <sup>54</sup> Sítio da Bayer Health Care: Pharmaceuticals. Disponível em: <<http://www.bayerpharma.com.br/pt/areas-terapeuticas/saude-de-a-a-z/hpv/diagnostico-do-hpv/index.php>>. Acesso em: 15 abril 2015.
- <sup>55</sup> Sítio da Brazmo. Disponível em: <<http://www.higieneocupacional.com.br/download/aceti-co-brazmo.pdf>>. Acesso em: 13 abril 2015.

### Acetic Acid (CAS 64-19-7)

**Abstract:** Acetic acid (AcOH) has several applications in chemical and food industry, especially in production of plastics, adhesives, papers and as an important component in vinegar. Currently, their main method of industrial synthesis is through methanol carbonylation, which highlights Monsanto® and Cativa™ processes. In this work, some data about physical-chemical properties, synthesis processes, applications and toxicity are also presented.

**Keywords:** Acetic acid; methanol carbonylation; vinegar; vinyl acetate; terephthalic acid; acetate esters.

**Resumo:** O ácido acético (AcOH) possui diversas aplicações nas indústrias química e alimentícia, com destaque na produção de plásticos, adesivos e papéis e como sendo um importante componente do vinagre. Atualmente, o principal método de síntese industrial deste ácido é através da carbonilação do metanol, onde se destacam os processos Monsanto® e Cativa™. Neste artigo, são apresentados dados a respeito de suas propriedades físico-químicas, processos de síntese, aplicações e toxicidade.

**Palavras-chave:** Ácido acético; carbonilação do metanol; vinagre; acetato de vinila; ácido tereftálico; ésteres de acetato.

**DOI:** 10.5935/1984-6835.20150159



soeiro.paula@hotmail.com

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos, Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

**Paula de Aquino Soeiro da Silva** é graduanda do curso de Farmácia da Universidade Federal Fluminense (UFF). Realiza Iniciação Científica na área de Síntese Orgânica no Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos (HETBIO) no Instituto de Química sob orientação da Profª Dra. Thyana Rocha Alves Vasconcelos. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Síntese Orgânica e Química Medicinal, atuando principalmente nos seguintes temas: benzoxatiolonas, tiazolidinonas, iminas e atividade antitumoral.



marianadupim@gmail.com

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos, Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

**Mariana dos Santos Dupim** é bolsista de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, onde desenvolve sua Dissertação na área de Síntese Orgânica no Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos (HETBIO) no Instituto de Química sob a orientação da Profª Dra. Thyana Rocha Alves Vasconcelos (IQ-UFF). Possui Graduação em Farmácia Industrial pela Universidade Federal Fluminense (2014). Seu trabalho envolve a síntese de novos derivados de semicarbazonas contendo o núcleo benzoxatiolona.



elizachazin@gmail.com

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos, Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

**Eliza de Lucas Chazin** é bolsista de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense (PPGQ-UFF) onde desenvolve sua Tese na área de Síntese Orgânica no Laboratório de Desenvolvimento de Heterociclos Bioativos (HETBIO) no Instituto de Química sob a orientação da Profª Dra. Thyana Rocha Alves Vasconcelos e Profª Dra. Claudia Regina Brandão Gomes. Possui Mestrado em Química pelo PPGQ-UFF (2013) e Graduação em Farmácia Industrial pela UFF (2010). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Síntese Orgânica e Química Medicinal, atuando principalmente nos seguintes temas: benzoxatiolonas, tiazolidinonas, iminas, sulfonamidas, atividade antimicrobiana e atividade antitumoral.