

# Efeito das peneiras moleculares contendo catalisadores de ferro na seletividade do produto de oxidação de hidrocarbonetos

Paula M. A. Machado<sup>1\*</sup> (PG), Alexandre M. Stumbo<sup>1</sup> (PQ), Christiane Fernandes<sup>1</sup> (PQ), Adolfo Horn Jr.<sup>1</sup> (PQ). \*pmachado@uenf.br

<sup>1</sup>Laboratório de Ciências Químicas (LCQui) – Universidade Estadual do Norte Fluminense – Campos dos Goytacazes, RJ.

Palavras Chave: peneiras moleculares, catalisadores de ferro, oxidação, cicloexeno, cicloexano.

## Introdução

A oxidação seletiva de substratos orgânicos mediante catálise é um dos mais importantes processos na indústria química<sup>1</sup>. Estas reações geram produtos de maior valor agregado que a matéria prima, tornando esta transformação interessante do ponto de vista econômico. Na natureza, existem metaloenzimas capazes de oxidar seletivamente diversos substratos, a condições ambientes<sup>1</sup>. Dentre os sistemas catalíticos miméticos a estas enzimas, destacam-se os sistemas heterogêneos, nos quais, além dos bons resultados<sup>2</sup>, seus catalisadores podem ser reutilizados<sup>2</sup>. O uso de peneiras moleculares na obtenção dos catalisadores serve como uma tentativa de aumentar a seletividade das reações para produtos de maior valor<sup>3</sup>. Este trabalho tem como objetivo comparar o efeito do tipo da peneira molecular (NaY e MCM-41) utilizada para ancorar catalisadores de ferro e o efeito das mesmas sobre a seletividade das reações de oxidação do cicloexano e do cicloexeno.

## Resultados e Discussão

Os catalisadores foram obtidos por meio do ancoramento do ligante 2-hidroxibenzil(2-piridilmetil)amina<sup>4</sup> na zeólita NaY e na MCM-41, utilizando 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e, depois, pela complexação destes materiais com o FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. A caracterização dos catalisadores ancorados em NaY já foi relatada<sup>6</sup>. O catalisador ancorado na MCM-41 foi caracterizado por análise de CHN, IV, UV-VIS, TGA, RMN <sup>29</sup>Si, fisissorção de nitrogênio e raios-x de pó. A estrutura proposta do sítio ativo dos catalisadores é mostrada na Figura 1.

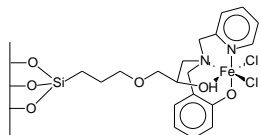






Figura 1. Estrutura proposta dos sítios ativos dos catalisadores.

A oxidação do cicloexano e do cicloexeno ocorreu na presença de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, nas proporções molares de 1-1000-100 (catalisador-substrato-oxidante). Os resultados da oxidação do cicloexeno e do cicloexano são mostrados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Na Tabela 1, observa-se que o catalisador ancorado na NaY obteve melhor atividade do que o ancorado na MCM-41 e maior seletividade para o hidroperóxido. A MCM-41 também foi mais seletiva para o




hidroperóxido, mas pode-se destacar uma maior propensão em formar epóxidos e álcool quando comparado com a NaY.

Tabela 1. Atividade catalítica para oxidação do cicloexeno.

Suporte (Cat.)	Conv. (%)	Seletividade (%)			
					
NaY	30,34	4,75	3,33	4,58	87,67
MCM-41	21,92	15,92	3,47	8,17	72,44

\* Média de experimentos realizados em triplicatas. 24h de reação, em acetonitrila, a temperatura de 25 °C.

Tabela 2. Atividade catalítica para oxidação do cicloexano.

Suporte (Cat.)	Conv. (%)	Seletividade (%)		
				
NaY	4,31	3,25	4,18	92,58
MCM-41	9,96	4,02	9,84	86,24

\* Média de experimentos realizados em triplicatas. 24h de reação, em acetonitrila, a temperatura de 25 °C.

Quando o substrato utilizado foi cicloexano (Tabela 2), o catalisador suportado na MCM-41 foi mais efetivo que aquele suportado em NaY. Este último continuou sendo mais seletivo para o hidroperóxido. O mesmo ocorre para o catalisador suportado em MCM-41, no entanto, este mostrou ser mais efetivo na formação do álcool do que da cetona quando comparado ao catalisador ancorado em NaY.

## Conclusões

Os catalisadores heterogêneos de ferro (III) apresentaram considerável atividade catalítica para a oxidação do cicloexeno e do cicloexano. Ambos apresentaram maior seletividade para a formação do hidroperóxido. Entretanto, a MCM-41 também apresentou uma maior seletividade para o produto epóxido, no caso do cicloexeno, e para o álcool, no caso do cicloexano, quando comparado a NaY.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ E UENF.

<sup>1</sup> Shan e Que Jr. *Journal of Inorganic Biochemistry* 100 (2006) 421.

<sup>2</sup> Machado *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 349 (2009) 162.

<sup>3</sup> Karandic *et al. Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 133.

<sup>4</sup> Neves, A.; Brito, M.A. *Inorganica Chimica Acta*, 214 (1993) 5.

<sup>5</sup> 36ª Reunião Anual da SBQ – apresentação de pôster.