

Otimização das Condições de Síntese de Al₂O₃ como Catalisador para a Epoxidação de Cicloocteno

Raquel V. Busto^{1*} (PG), W. Lueangchaichaweng² (PG), Paolo P. Pescarmona² (PQ), Wagner A. Carvalho¹ (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ). (*) raquelvi90@hotmail.com

¹ Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001. Bairro Bangu, Santo André – São Paulo – Brasil. ² Katholieke Universiteit Leuven, Centre for Surface Chemistry and Catalysis, Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Heverlee.

Palavras Chave: epoxidação, peróxido de hidrogênio, óxido de alumínio, química-verde

Introdução

Epóxidos são compostos versáteis usados na síntese de muitos produtos de química fina [1]. Uma classe promissora de catalisadores heterogêneos livres de metais de transição para a epoxidação de alquenos com H₂O₂ é representada por óxidos de alumínio e gálio [2,3]. Mostramos que catalisadores baseados em Al₂O₃ são ativos na epoxidação de cicloocteno.

Resultados e Discussão

A síntese do Al₂O₃ foi realizada dissolvendo-se 3 mmol de Al(NO₃)₃ (1,2 g) em 7,7 mL de uma mistura de etilenoglicol:H₂O 2:3, adicionando-se NaOH 1 mol L⁻¹ na vazão de 0,2 mL min⁻¹ até pH 10. A solução foi mantida à temperatura ambiente por 2 h, transferida para uma autoclave de aço e mantida a 120 °C por 4 h em estufa. Resfriou-se lentamente à temperatura ambiente por 10 h. O produto foi lavado até que o sobrenadante (obtido após centrifugação) atingisse pH 7 e seco em estufa a 80 °C por 12 h. Foram testadas sete variáveis que poderiam afetar a atividade do catalisador:

Tabela 1. Variáveis estudadas na síntese do Al₂O₃.

Variável	-	+
1 pH final da síntese	9	10
2 Tempo de envelhecimento	2	4
3 Tempo de estufa	4	6
4 Temperatura de estufa	120	140
5 Fluxo de adição de NaOH	0,1	0,2
6 Velocidade de resfriamento	Ao ar (12 h)	Com água (30 min)
7 Solvente da síntese	Etilenoglicol:H ₂ O 2:3	Glicerol:H ₂ O 2:3

Em uma reação típica utilizou-se 2 mmol de cicloocteno, 4 mmol de nitrometano (padrão interno para cromatografia gasosa, CG), 4 mmol de H₂O₂ 60 % aquoso, 2 g de acetato de etila e 40 mg de catalisador (T = 80 °C). Para cada alíquota retirada (3 gotas), foram adicionados 1,5 mL de acetato de etila e MnO₂ para decompor o H₂O₂ e parar a reação. A análise da mistura reacional foi feita por CG, utilizando-se uma coluna de polietilenoglicol (10 m X 0,2 mm X 0,4 µm) acoplada a um detector por ionização em chamas. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos e a Tabela 3 os efeitos das variáveis de síntese sobre a atividade catalítica de Al₂O₃.

Tabela 2. Resultados obtidos na epoxidação de cicloocteno conforme ensaio de síntese de Al₂O₃. Tempo reacional: 4 h.

Ensaio	Variável						Conversão de cicloocteno (%)		Velocidade Inicial (mmol h ⁻¹)		Eficiência para H ₂ O ₂ (%)		
	1	2	3	4	5	6	7	Virgem	Reutilizado	Virgem	Reutilizado	Virgem	Reutilizado
9	-	-	-	+	+	+	-	27	22	0,11	0,09	45	28
10	+	-	-	-	-	+	+	39	36	0,15	0,16	45	48
11	-	+	-	-	+	-	+	28	28	0,11	0,13	66	62
12	+	+	-	-	-	-	-	21	20	0,10	0,08	95	100
13	-	-	+	+	-	-	+	25	18	0,11	0,08	30	21
14	+	-	+	-	+	-	-	30	31	0,12	0,11	81	46
15	-	+	+	-	-	+	-	13	14	0,08	0,09	66	100
16	+	+	+	+	+	+	+	42	37	0,17	0,16	53	100

Tabela 3. Efeito das variáveis de síntese sobre a atividade catalítica de Al₂O₃.

Variável	Conversão de cicloocteno (%)		Velocidade Inicial (µmol h ⁻¹)		Eficiência para H ₂ O ₂ (%)	
	Virgem	Reutilizado	Virgem	Reutilizado	Virgem	Reutilizado
1	9,9 ± 1,3	10,1 ± 1,5	35,1 ± 6,3	32,9 ± 7,5	17,2 ± 19,6	20,8 ± 23,6
2	-4,2 ± 1,3	-1,9 ± 1,5	-4,4 ± 6,3	3,8 ± 7,5	19,8 ± 19,6	54,9 ± 23,6
3	-1,2 ± 1,3	-1,6 ± 1,5	7,7 ± 6,3	-3,2 ± 7,5	-5,3 ± 19,6	7,4 ± 23,6
4	1,1 ± 1,3	-3,2 ± 1,5	5,5 ± 6,3	-18,9 ± 7,5	-9,0 ± 19,6	-1,9 ± 23,6
5	7,5 ± 1,3	7,8 ± 1,5	18,2 ± 6,3	18,3 ± 7,5	2,1 ± 19,6	-8,2 ± 23,6
6	4,6 ± 1,3	3,0 ± 1,5	18,0 ± 6,3	21,1 ± 7,5	-15,7 ± 19,6	11,5 ± 23,6
7	10,5 ± 1,3	8,0 ± 1,5	29,1 ± 6,3	39,6 ± 7,5	-23,4 ± 19,6	-10,7 ± 23,6

As variáveis de maior influência na atividade catalítica foram o pH final de síntese, o tempo de envelhecimento, o fluxo de adição de NaOH, a velocidade de resfriamento e o solvente da síntese.

Conclusões

Os catalisadores sintetizados se mostraram ativos na epoxidação de cicloocteno sob condições brandas, abrindo a possibilidade para utilização de glicerol como solvente de síntese e H₂O₂ como oxidante.

Agradecimentos

CNPq (472130/2012-9, 303828/2010-2), FAPESP (2013/02072-9) e UFABC.

¹ G. Siemel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, Ullmann's Encyclopedia of Organic Chemicals, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

² P. P. Pescarmona, K.P.F. Janssen, P.A. Jacobs, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 6562–6572.

³ D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A* **219** (2001) 209–213.