

Al₂O₃-H₂O₂: um novo sistema catalítico heterogêneo e de baixo custo para oxidação de alcanos

Rafael Bogarin¹ (IC), Anderson de Jesus Bonon¹ (IC), Georgiy B. Shul'pin² (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ)*.

¹Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas/SP, 13086-90. ²Instituto Semenov de Químico-Física, Academia Russa de Ciências, ul. Kosygina, 4, Moscou 119991 Rússia. E-mail: dalmo@puc-campinas.edu.br

Palavras Chave: alumina, alcanos, oxidação, peróxido de hidrogênio, catálise heterogênea.

Introdução

A oxidação de alcanos é de grande interesse acadêmico e industrial. Neste trabalho estudou-se a oxidação de ciclooctano e outros alcanos com H₂O₂ catalisada por Al₂O₃, avaliando-se a atividade catalítica, bem como a sítio e estereo-seletividade.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator termostatzado a 80°C. Em uma reação típica, adicionou-se o ciclooctano (ou outro alcano), peróxido de hidrogênio, Al₂O₃ e acetonitrila (solvente). O sistema foi mantido sob agitação magnética, retirando-se alíquotas com diferentes tempos e adicionando-se nitrometano como padrão interno para posterior análise por cromatografia gasosa (CG), além de trifenilfosfina (PPh₃) para interromper a reação. A PPh₃, além de decompor o H₂O₂, converte o ciclooctil-hidroperóxido, também formado na oxidação do ciclooctano, em ciclooctanol. Assim, o álcool quantificado corresponde à soma do obtido na reação com o proveniente da redução do ciclooctil-hidroperóxido pela PPh₃. Inicialmente, variou-se o tempo de reação, utilizando 100 mg de catalisador, como mostrado na Figura 1. Os principais produtos obtidos foram ciclooctil-hidroperóxido e ciclooctanol, além de pequena quantidade de ciclooctanona.

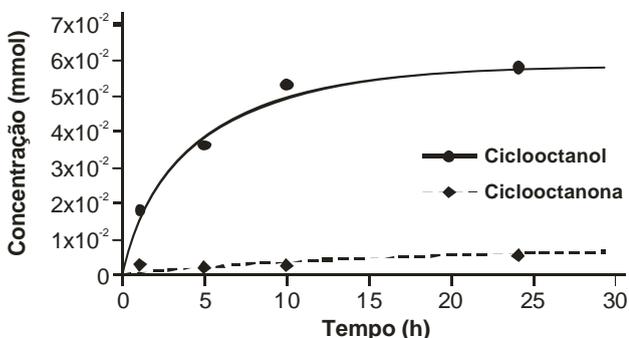


Figura 1. Oxidação de ciclooctano catalisada por Al₂O₃. Condições: catalisador (100 mg), ciclooctano (2,5 mmol), H₂O₂ (4,7 mmol), acetonitrila (4,5 mL), T=80°C.

A reação termina após 10 h, formando-se 5,3 x 10⁻² mmol de ciclooctanol e 3,4 x 10⁻³ mmol de ciclooctanona. Também foi estudado o efeito da variação da massa de catalisador, para valores de 50 mg a 500 mg, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Oxidação de ciclooctano com diferentes quantidades de Al₂O₃.

Al ₂ O ₃ (mg)	Produtos (mmol)*
50	3,1 x 10 ⁻²
100	5,6 x 10 ⁻²
300	5,9 x 10 ⁻²
500	7,0 x 10 ⁻²

Ciclooctano (2,5 mmol), H₂O₂ (4,7 mmol), acetonitrila (4,5 mL), T = 80°C, t = 10 h; *ciclooctanol + ciclooctanona.

Observou-se um aumento no total de produtos para maiores quantidades de catalisador. O melhor resultado foi obtido com 500 mg de Al₂O₃, chegando-se um total de produtos de 7,0 x 10⁻² mmol, o que corresponde a uma conversão de aproximadamente 3%, valor similar a de processos industriais, como o utilizado na produção de cicloexanol e cicloexanona a partir de da oxidação de cicloexano. Avaliou-se também a sítio ou estereo-seletividade na oxidação de *n*-heptano, *n*-octano, *cis* e *trans*-dimetilcicloexano. A distribuição de produtos, como por exemplo, para o *n*-heptano foi de C₁ : C₂ : C₃ : C₄ = 1 : 4,5 : 4,3 : 3,5 (t = 5 h), mostrando que a reação deve ocorrer via radicais hidroxila, provavelmente obtidos a partir de grupos de superfície do tipo Al-OOH, gerados após a reação entre sítios ácidos da alumina com H₂O₂.

Conclusões

Al₂O₃ é um catalisador heterogêneo ativo e de baixo custo para a oxidação de alcanos, além de não gerar um passivo ambiental significativo, devido à sua baixa toxicidade.

Agradecimentos

FAPESP (02/08495-4, 06/03984-8, 05/51579-2, 06/03996-6), CNPq 300601/2001-8, 300984/2004-9, 478165/2006-4) e Russian Basic Research Foundation (06-03-32344-a).