

Utilização de Óxido de Manganês IV de Pilhas Descarregadas em Reações de Oxidação de Álcool Benzílico.

Nathália Simone (IC), Leonardo José Steil* (PQ), nathalia.simone@ufabc.edu.br, steil@ufabc.edu.br

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

Palavras Chave: baterias descarregadas, baterias zinco-carbono, manganês, oxidação de álcool benzílico.

Introdução

O óxido de manganês IV é um reagente seletivo na oxidação de alcoóis alílicos e benzílicos.^{1,2} Este reagente encontra-se dentre os principais constituintes de pilhas primárias descarregadas, podendo compor 20-30% de massa de uma pilha zinco-carbono comum, e 30-45% de massa de uma pilha do tipo alcalina.³

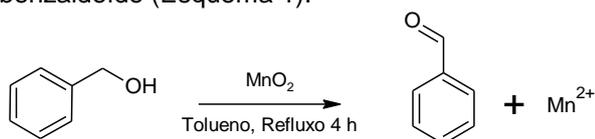
O consumo de pilhas no Brasil em 2003 foi de aproximadamente um bilhão de unidades (cerca de seis unidades por habitante), sendo 25-30 % do tipo alcalina e 2 % do tipo automotiva,⁴ o que representa mais de 1500 toneladas de dióxido de manganês descartadas anualmente.

O presente trabalho propõe a recuperação da pasta de óxido de manganês IV de pilhas do tipo zinco-carbono alcalinas descarregadas, para a sua utilização na reação de oxidação do álcool benzílico. Para este fim, o óxido é previamente ativado empregando-se um método alternativo de ativação, cujas condições são estudadas.

Resultados e Discussão

O óxido de manganês IV foi removido de pilhas zinco-carbono alcalinas descarregadas e então ativado por meio de calcinação em forno mufla. Cinco amostras idênticas foram calcinadas a temperaturas diferentes (Tabela 1), a fim de remover a água adsorvida no material. Assume-se que esse procedimento envolve, como etapa crítica, a disponibilização de sítios ativos na superfície do material anteriormente bloqueados pela água adsorvida.²

Após a ativação das amostras de óxido de manganês IV, estas foram empregadas, juntamente com duas amostras não ativadas, sendo uma delas comercial, na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído (Esquema 1).



Esquema 1. Oxidação do álcool benzílico.

A análise por cromatografia gasosa comparativa revelou uma relação não linear entre a eficiência de oxidação e a temperatura de calcinação, como descrito na tabela 1. A reação realizada com óxido de manganês IV calcinado a 200°C (Tabela 2,

entrada 1) apresentou rendimento superior às reações realizadas com amostras não ativadas – amostras 6 e 7. Este resultado legitima a calcinação como um processo de ativação do óxido de manganês IV.

Tabela 1. Oxidação de álcool benzílico utilizando óxido de manganês IV.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Rendimento (%)
1	200	28,2
2	250	5,2
3	300	3,6
4	350	9,9
5	400	6,6
6	Não calcinado	11,2
7	Não calcinado*	12,6

Amostra de óxido de manganês IV proveniente de fonte comercial

Embora não haja uma linearidade entre as temperaturas de calcinação e os rendimentos das reações das cinco amostras, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de calcinação, e conseqüente redução da quantidade de água presente na amostra, reduziram o poder oxidante do reagente. Estes resultados suportam tanto o argumento da remoção de água para ativação do óxido de manganês IV,² como a hipótese de que o óxido parcialmente hidratado tem maior poder oxidante.⁵

Conclusões

A pasta de óxido de manganês IV de pilhas do tipo zinco-carbono alcalinas descarregadas pode ser utilizada em reações de oxidação do álcool benzílico. Para este fim, o óxido de manganês IV necessita ser previamente ativado. O método de ativação por meio de calcinação mostrou-se eficiente, desde que seja realizado a 200°C. Esta temperatura permite obter uma quantidade ótima de água adsorvida na amostra, maximizando o poder oxidante do reagente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFABC.

¹ Ball, S.; Goodwin, T.W.; Morton, R.A. *Biochem.J.* **1948**, *42*, 516-523.

² Goldman, I. M. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1979-1981.

³ Bocchi, N.; Ferracin, L.C. E Biaggio, S. R. *Química Nova na Escola.* **2000**, *11*, 3-7.

⁴ Sayilgan, E.; Kukrer T.; Civelekoglu, G.; Ferella, F.; Akcil, A.; Veglio, F.; Kitis, M. *Hydrometallurgy.* **2009**, *97*, 158-166.

⁵ Gritter, R. J.; Wallace, T. J. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1051-1056.