

Oxidação de canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$.

*Raquel da Silva Xavier(PG)^{1,2}, Marcio José da Silva(PQ)¹ Lígia Maria M. Vieira (PG)¹

*rsxavier@ifes.edu.br

¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa

² Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo Campus Venda Nova do Imigrante

Palavras Chave: heteropoliácido, oxidação, canfeno .

Introdução

Monoterpenos oxigenados são alvos de interesse para as indústrias de fragrância, química fina, de agroquímicos, dentre outras¹. Portanto, desenvolver catalisadores que sejam eficientes na sua produção e que sejam menos agressivos ao meio ambiente é alvo de diversos pesquisadores¹⁻².

O sistema catalítico Wacker ($PdCl_2/CuCl_2$) é comumente usado na oxidação de olefinas por dioxigênio, entretanto, a acidez de Lewis do Cu(II) e as altas concentrações de íons cloreto reduzem sua eficiência na oxidação de monoterpenos. Uma potencial alternativa seria o uso de heteropoliácidos como catalisadores e de H_2O_2 como oxidante final, que é também um oxidante não poluente².

Neste trabalho foi investigada a utilização do ácido molibdicofosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) nas reações de oxidação do canfeno em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em reator tritubulado, com aquecimento, agitação magnética e septo para amostragem. Tipicamente, o $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,005 mol/L) foi dissolvido em CH_3CN (10mL), aquecido a 60°C e então após a adição de canfeno (0,25 mol/L) iniciou-se a reação. As reações foram monitoradas por análises de CG de alíquotas retiradas periodicamente (CG Varian 450, FID, coluna capilar Carbowax 20M).

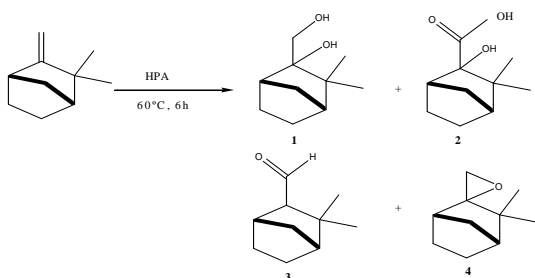


Figura 1. Produtos da reação de oxidação do canfeno catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Os principais produtos da reação de oxidação do canfeno (Figura 1) foram identificados por análises de CG/EM (CG Shimadzu 17 A, MS 5050 Shimadzu, i.e. 70 eV.).

Tabela 1. Conversão do canfeno.

Exp.	$[H_2O_2]$ mol/L	Conversão (%)			
		2h	4h	6h	6h ^a
01	1,0	95,0	95,1	95,4	8,4
02	2,0	96,1	98,2	99,3	13,5
03	3,0	93,9	98,6	100	16,5

^aReações realizadas na ausência do catalisador.

Os efeitos da variação da concentração do H_2O_2 na conversão e seletividade da reação foram avaliados (Tabelas 1 e 2). Na ausência do $H_3PMo_{12}O_{40}$, baixas conversões foram atingidas. Entretanto, quando catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$, a oxidação do canfeno por H_2O_2 , atingiu conversões acima de 90%, independentemente da concentração deste oxidante. Todavia, o aumento na concentração do H_2O_2 reduziu a seletividade para os produtos de oxidação (Tabela 2).

Tabela 2. Seletividade e conversão dos produtos de oxidação.

$[H_2O_2]$ Mol/L	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)				
		1	2	3	4	PN ^a
1,0	95,4	13,8	49,5	7,7	3,9	25,1
2,0	99,3	20,9	38,5	11,1	10,1	19,4
3,0	100	21,3	21,7	10,3	10,4	36,3

^aComplexa mistura de produtos minoritários.

Conclusões

O catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ eficientemente promoveu a oxidação do canfeno por H_2O_2 . Altos valores de conversão foram obtidos independentemente da concentração de H_2O_2 .

Agradecimentos

Ao CNPq, FAPEMIG, FUNARBE, CAPES e ao LASA pelas análises de CG-EM.

¹Silva, M.J.; Oliveira, A.A.; Silva, M.L. Catal.Lett.. **2009**, 130: 424.

²Silva, M.J.; Gusevskaya, E.V. J. Mol. Catal. **2001**, 176: 23.