

Reação de etanolise de diéster de fosfato catalisada pela mistura de óxidos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Lizandra M. Zimmermann (PG), Jociane Bruch (IC), Haidi D. Fiedler (PQ), Faruk Nome (PQ)

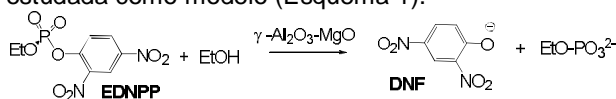
lizazimer@yahoo.com.br

INCT – Catálise, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, Florianópolis – SC.

Palavras Chave: Suportes catalíticos, acidez/basicidade de superfície, catálise.

Introdução

A capacidade de superfícies inorgânicas de ancorar ligantes orgânicos ou mesmo organometálicos depende de suas propriedades ácidas e básicas. Assim, por exemplo, moléculas reconhecidamente básicas, tais como aminas podem atuar como sondas do potencial ácido de Brønsted ou de Lewis da superfície.¹ Entretanto, a natureza e quantidade de sítios ácidos dependem diretamente da área superficial, dos planos cristalográficos e dos ligantes residuais. Aluminas modificadas com metais,² tais como: Zn(II), Mg(II), Cu(II) e La(III) podem resultar na formação de catalisadores ancorados num suporte de γ -alumina. Os metais dopantes permitirão o aparecimento de características ácidas ou básicas acentuadas, diferentes do suporte sem o metal. Por isso, a clivagem de ligações diésteres de fosfato pode ser potencializada. Neste sentido, a química que rege os equilíbrios interfaciais torna-se relevante no planejamento de uma fase heterogênea cataliticamente ativa. A reação de alcoólise do substrato etil-2,4-dinitrofosfato (**EDNPP**) será estudada como modelo (Esquema 1).²



Esquema 1

Resultados e Discussão

Amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ foram obtidas por co-precipitação³ e impregnação via úmida a partir dos sais na forma de nitrato e carbonato de amônio como precipitante. O sólido obtido foi seco a 120 °C, calcinado a 500 °C e peneirado com malha Mesh 230, obtendo-se partículas de tamanho $\leq 63 \mu\text{m}$. Com base nos estudos de titulação potenciométrica constatou-se mudanças significativas de basicidade com o aumento do MgO no sistema e a basicidade final depende do método de obtenção da mistura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (Figura 1A). A tabela 1 mostra os valores de pH de soluções aquosas com quantidades crescentes de MgO, após atingir o equilíbrio de hidratação. Estudos cinéticos utilizando etanol anidro como solvente, mostraram a eficiência catalítica do sistema (Esquema 1) bem como da adsorção do **DNF** (Figura 1B). Após 10 minutos da adição de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (4,20% m/m) sob agitação e logo centrifugação, a reação está completa, com o **DNF** adsorvido no catalisador e, apenas 36% (estimado em 360 nm) em solução.

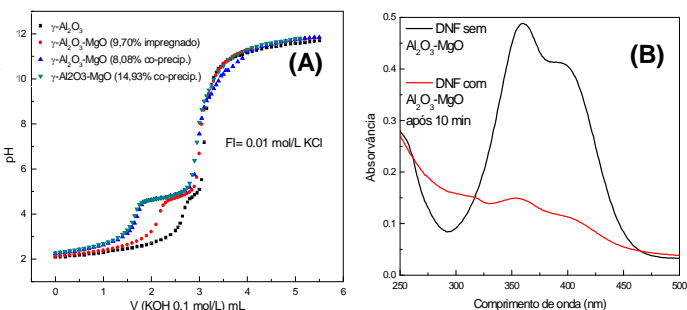


Figura 1- (A) Titulação potenciométrica de aluminas com diferentes quantidades de MgO. (B) Adsorção do **DNF** em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (4,20%) m/m.

Tabela 1. Valores de pH* para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (co-precipitação) com quantidades crescentes de MgO.

% de MgO	0	4,20	8,08	14,93	53,61
pH	8,22	8,26	9,12	9,27	11,24

* pH obtido do sobrenadante após 20 h de equilíbrio e agitação em banho Dubnoff.

O efeito catalítico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ é muito superior ao observado para a reação em NaOH (1 mol/L), onde não houve a formação da banda típica do **DNF** no UV-vis durante 4h de acompanhamento da reação. Estudos adicionais de caracterização das superfícies tais como: área superficial, volume do poro, acidez e basicidade por adsorção de gás, fluorescência de RX, difração de RX e MEV são importantes para otimizar o desempenho dos catalisadores. Para determinar o **DNF** total na presença do catalisador sólido, adiciona-se um excesso de KCl em meio alcalino para dessorção completa do **DNF** adsorvido pelo princípio da troca iônica na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Conclusões

Os estudos iniciais de catálise mostraram que as aluminas dopadas com MgO favorecem enormemente a clivagem de diésteres de fosfato e também atuam eficientemente na adsorção do 2,4-dinitrofenolato (**DNF**) formado na reação em meio etanólico.

Agradecimentos

Capes, CNPq, INCT-Catálise e UFSC.

¹ Gonçalves, R. H.; Schreiner, W. H.; Leite, E. R. *Langmuir*, **2010**, *26*, 11657-11662.

² Zimmermann, L.M. et al. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 15078-15083.

³ Rana, M. S.; Ancheyta, J.; Rayo, R.; Maity, S. K. *Catalysis Today* **2004**, *98*, 151-160.