

# OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CATALISADA POR $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ : SISTEMA HOMOGÊNIO LIVRE DE METAIS DE TRANSIÇÃO

**Karyna Capello Chiacchio**

Faculdade de Química  
CEATEC  
karyna.chiacchio@gmail.com

**Dalmo Mandelli**

Faculdade de Química / Química dos materiais  
CEATEC  
dalmo@puc-campinas.edu.br

**Resumo:** Neste trabalho foi estudada a oxidação de ciclooctano com  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob condições brandas, utilizando-se como catalisador o nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ). Devido ao interesse industrial existente neste tipo de oxidação, bem como ao baixo custo e reduzido impacto ambiental do catalisador proposto, estudaram-se aspectos relacionados à otimização das condições reacionais para melhor se compreender o sistema.

**Palavras-chave:** *Catálise, alcanos, sais de alumínio.*

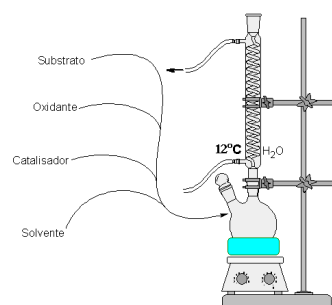
**Área do Conhecimento:** *Ciências Exatas e da Terra - Cinética Química e Catálise – CNPq.*

## 1. INTRODUÇÃO

A oxidação seletiva de alcanos é um dos tópicos de maior relevância na química [1], possuindo grande importância, tanto no aspecto acadêmico quanto no industrial [2]. Este tipo de reação leva à obtenção de produtos de grande aplicação na indústria farmacêutica, de plásticos e fragrâncias. Porém, este é um dos processos químicos industriais de menor eficiência. Devido ao fato dos produtos de oxidação desejados, álcoois e cetonas, serem mais susceptíveis à oxidação que o próprio alcano nestas condições, a reação é realizada com conversões baixas, o que significa a reciclagem de grandes quantidades do mesmo. Uma das metas mais importantes nesta área de pesquisa é a substituição de processos oxidativos estequiométricos tipicamente utilizados por outras reações catalíticas. A atividade do sistema catalítico  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  para a epoxidação de olefinas foi recentemente descrita na literatura [3]. No entanto não há dados sobre o uso deste catalisador na oxidação de alcanos. Neste trabalho foi estudada a oxidação de ciclooctano com  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob condições brandas, utilizando-se como catalisador o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

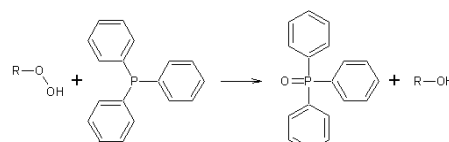
## 2. METODOLOGIA

As reações foram efetuadas em um reator termostaticado à  $70^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 1.



**Figura1.** Sistema para realização dos testes catalíticos.

Em uma reação típica adicionou-se o catalisador ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  70% aquoso ( $1,0 \times 10^{-1} - 2,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ ), o substrato (ciclooctano, n-heptano, n-octano, isooctano, metilciclohexano ou cis e trans dimetilciclohexano),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ , padrão interno para cromatografia gasosa – CG) e completou-se o volume para 5 mL com o acetonitrila. Retiraram-se alíquotas em diferentes tempos que foram diluídas em 1 mL de acetonitrila, adicionando-se trifetilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) para decompor o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e parar a reação. A trifetilfosfina também é utilizada para decompor e quantificar o alquil-hidroperóxido eventualmente formado. Neste caso, as amostras foram analisadas antes e após se adicionar a trifetilfosfina, que reduz quantitativamente o hidroperóxido orgânico para o respectivo álcool, como mostrado na Figura 2. Dessa forma, subtraindo-se a quantidade de álcool observada depois da adição da fosfina, da quantidade formada antes da sua adição, pode-se obter a quantidade de hidroperóxido formado.

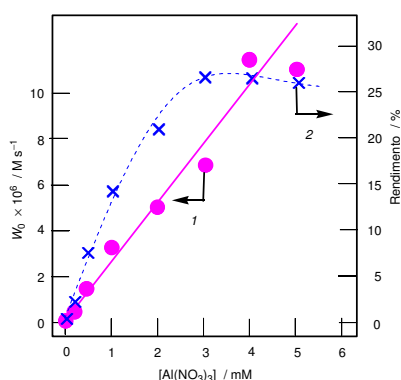


**Figura 2.** Redução de peróxidos com trifetilfosfina.

Todas as misturas reacionais foram analisadas por CG, utilizando-se um cromatógrafo HP-6890, equipado com uma coluna de polietileno-glicol (INNOWAX, 25 m X 0,2 mm X 0,4  $\mu$ m) ou HP-5 (30 m X 0,32 mm X 0,25 $\mu$ m), acopladas a detector por ionização em chamas e um injetor automático. A quantificação dos produtos foi realizada construindo-se uma curva de calibração para os produtos, utilizando-se padrões de concentrações conhecidas, e  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  como padrão interno. A caracterização de compostos desconhecidos eventualmente formados foi feita utilizando-se um Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massas Shimadzu 2010 – plus.

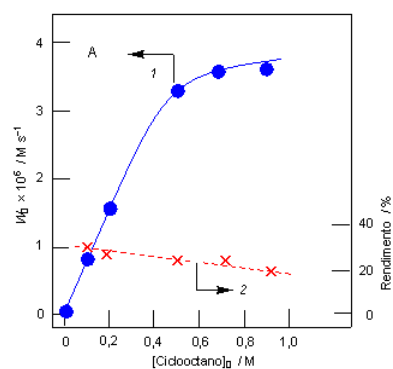
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram estudados os efeitos de algumas variáveis como concentração de catalisador, substrato,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Também foram determinadas as velocidades iniciais da reação ( $W_0$ ), calculada pela inclinação da reta nos pontos iniciais da curva total de produtos *versus* tempo. Ao se variar a concentração de catalisador no sistema, observou-se que o rendimento obtido é proporcional a quantidade de catalisador utilizada. Trabalhando-se com  $5,0 \times 10^{-3}$  M de catalisador obteve-se um total de  $1,29 \times 10^{-1}$  M de produtos, que corresponde a um rendimento de 26% após 10 h. O ciclooctil-hidroperóxido é o produto majoritário. Estes resultados levam a um NT (número de turnover = mol produto/mol catalisador) de 26. Porém para concentrações mais baixas de catalisador, maior são os valores ( $1,0 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e NT = 68). As quantidades de ciclooctanol e ciclooctanona formadas e a velocidade inicial de reação ( $W_0$ ), são mostradas na Figura 3.



**Figura 3.** Oxidação de ciclooctano ( $5,0 \times 10^{-1}$  M) com peróxido de hidrogênio (70% aquoso; 1,0 M) catalisado por  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  em acetonitrila a  $70^\circ\text{C}$ . Dependência da velocidade inicial da reação (curva 1) e rendimento total (%) (curva 2). Tempo: 10h.

Ao se variar a quantidade de ciclooctano no sistema e mantendo-se a concentração de catalisador, observou-se que o rendimento obtido é inversamente proporcional à quantidade de substrato utilizada. Trabalhando-se com  $9,0 \times 10^{-1}$  M de ciclooctano, obtém-se valores de 19% de rendimento após 32 h de reação. Quando se utiliza  $1,0 \times 10^{-1}$  M o rendimento aumenta para 31%. Para efeito de comparação, a indústria oxida ciclohexano com conversão de 4% ( $T = 160^\circ\text{C}$ ,  $p = 8-10$  bar) usando sais solúveis de  $\text{Co}(\text{II})$  como catalisador e ar como oxidante. Estudos cinéticos mostraram que a variação da concentração de ciclooctano altera a velocidade inicial ( $W_0$ ) (Figura 4).



**Figura 4.** Oxidação de ciclooctano com peróxido de hidrogênio (70% aquoso; 1,0 M) catalisado por  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $1,0 \times 10^{-3}$  M) em acetonitrila a  $70^\circ\text{C}$ . Dependência da velocidade inicial da reação (curva 1) e rendimento total (%) (curva 2) depois de 32h.

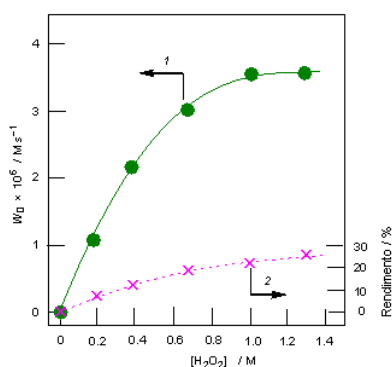
O estudo do efeito da concentração de oxidante e de água na oxidação do ciclooctano catalisada por  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  foi realizado variando-se as quantidades destes reagentes e mantendo-se a concentração do catalisador. O objetivo foi de calcular o efeito destas variáveis na velocidade inicial da reação ( $W_0$ ) e no total de produtos formados após 32 h.

É importante ressaltar que no estudo da variação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  manteve-se a quantidade de água no sistema constante com o objetivo de variar apenas a quantidade de oxidante. Para tal, a água foi adicionada nas diferentes reações visando sempre manter o volume total da mesma em 0,1167 mL, volume correspondente a água proveniente do  $\text{H}_2\text{O}_2$  70% e da água adicionada.

**Tabela 1. : Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M), concentração de H<sub>2</sub>O (M) proveniente do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70%, concentração de H<sub>2</sub>O (M) adicionado ao meio reacional e concentração total de H<sub>2</sub>O (M) na reação.**

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (M)	[H <sub>2</sub> O] (M) proveniente do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 70%	[H <sub>2</sub> O] (M) adicionada	[H <sub>2</sub> O] Total (M)
0,4	1,62 x 10 <sup>-3</sup>	4,86 x 10 <sup>-3</sup>	6,48 x 10 <sup>-3</sup>
0,7	2,58 x 10 <sup>-3</sup>	3,90 x 10 <sup>-3</sup>	6,48 x 10 <sup>-3</sup>
1,0	4,07 x 10 <sup>-3</sup>	2,42 x 10 <sup>-3</sup>	6,48 x 10 <sup>-3</sup>
1,3	5,26 x 10 <sup>-3</sup>	1,22 x 10 <sup>-3</sup>	6,48 x 10 <sup>-3</sup>
1,6	6,48 x 10 <sup>-3</sup>	0,00	6,48 x 10 <sup>-3</sup>

Os rendimentos para ciclooctanol e ciclooctanona obtido para diferentes quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a velocidade inicial de reação (W<sub>0</sub>), são mostrados na Figura 5.



**Figura 5. Efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na velocidade inicial da oxidação de ciclooctano (curva 1) e rendimento total (%) curva 2 - ciclooctatona + ciclooctanol). Condições: ciclooctano (0,5 M), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1 mM) em acetonitrila a 70°C. Tempo: 32 h.**

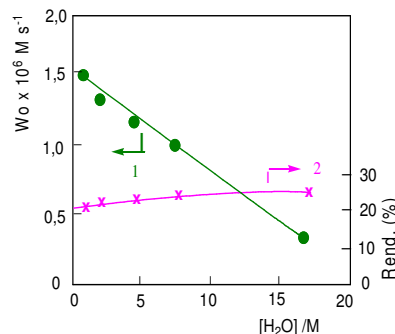
Ao se variar a quantidade de oxidante, observou-se que o rendimento obtido é proporcional a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizado, até concentrações próximas de 0,8 M de oxidante. Trabalhando-se com 4,0 x 10<sup>-1</sup> M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obteve-se um total de 9,5 x 10<sup>-2</sup> M de produtos, que corresponde a um rendimento de 13,5 % após 32 h, enquanto que trabalhando-se com 1,3 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% obteve-se um total de 1,9 x 10<sup>-1</sup> M de produtos, que corresponde a um rendimento de 27% após o mesmo tempo. O aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leva a um aumento linear na velocidade inicial de formação de produtos para concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menores que 1,0 M.

Para o estudo do efeito da quantidade de é importante ressaltar que se manteve a quantidade de oxidante no sistema constante com o objetivo de variar apenas a quantidade de água. As quantidades de H<sub>2</sub>O escolhida foram aquelas que levariam ao uso de oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) comerciais, com as concentrações em % em peso indicadas na Tabela 2.

**Tabela 2. Concentração de H<sub>2</sub>O (M) correspondente ao uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comercial com a concentração em peso (%) indicada.**

[H <sub>2</sub> O] (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
0,8	70
1,9	50
4,4	30
7,5	20
17,0	10

Os rendimentos para ciclooctanol e ciclooctanona obtido para diferentes quantidades de água e a velocidade inicial de reação (W<sub>0</sub>), são mostrados na Figura 6.

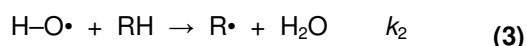
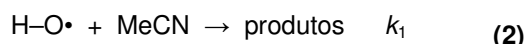
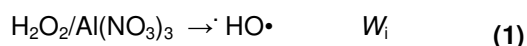


**Figura 6. Efeito da concentração de água na velocidade inicial da oxidação de ciclooctano (curva 1) e rendimento total (%) curva 2 - ciclooctatona + ciclooctanol). Condições: ciclooctano (0,5 M), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 M), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1 mM) em acetonitrila a 70°C. Tempo: 32 h.**

Ao se variar a quantidade de água no sistema e mantendo-se a concentração dos demais constituintes, observou-se que o aumento na sua quantidade não altera significativamente o total de produtos formado no final da reação. Trabalhando-se com 0,8 M de água (corresponde ao uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70%) obteve-se um rendimento de 20%, e com 7,5 M de água (corresponde a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20%) o rendimento obtido foi 23%. Este resultado é importante pois abre a possibilidade de se trabalhar com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais diluído, que é mais

viável do ponto de vista industrial. No entanto, o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O leva a uma pequena diminuição na velocidade inicial de formação de produtos.

Em seguida, visando obter informações sobre as espécies cataliticamente ativas, o Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi testado na oxidação de *n*-heptano, *n*-octano, *iso*-octano e metil-ciclohexano, *cis*-1,2-dimetil-ciclohexano e *trans*-1,2-dimetil-ciclohexano, sendo em seguida calculado alguns parâmetros de seletividade nas reações. Estes parâmetros de seletividade indicam que a oxidação de alcanos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisado por Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> deve ocorrer via radicais hidroxila, uma vez que a distribuição de produtos com catalisador é similar à obtida em sistemas tipicamente geradores de radicais hidroxila, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – hv e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – *n*-Bu<sub>4</sub>NVO<sub>3</sub> – PCA (MeCN, 40 °C). Assim estamos propondo o seguinte mecanismo para a reação:



Estudos preliminares realizados em nosso laboratório mostraram que a adição de pequenas quantidades de ácidos, como ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) e trifluoracético (ATF), aceleram a velocidade da oxidação de ciclooctano, conforme mostrado na Tabela 3.

**Tabela3. Efeito da adição de ácidos na oxidação de ciclooctano catalisada por Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Ácido	Rendimento para ciclooctanol (%) <sup>a</sup>		
	15 min	1 h	24 h
-	0,5	2,6	23,7
HNO <sub>3</sub>	8,5	20,0	21,0
ATF <sup>b</sup>	5,1	13	25,8
Oxálico	0,1	0,2	4,0
APC <sup>c</sup>	0,1	0,3	4,1

<sup>a</sup> Rendimento obtido após a adição de PPh<sub>3</sub>; <sup>b</sup> ATF = ácidotrifluoracético; <sup>c</sup> APC= ácido 2-pirazínico.

Durante o estudo, verificou-se que o ácido trifluoracético (ATF) e HNO<sub>3</sub> são os melhores co-catalisadores, levando a um aumento de até 17 vezes na quantidade de álcool formado após 15 min. Ácidos capazes de formar complexos quelatos com o catalisador, como o ácido oxálico e 2-pirazínico, desativam fortemente o sistema. A adição de ácido também tem influência positiva em reações de epoxidação. Na ausência de ácido, o rendimento para epóxido na epoxidação de cicloocteno foi de 8% (32 h), enquanto na presença de ATF, esse rendimento foi de 15,5%, sendo que a velocidade inicial da reação foi cinco vezes maior.

#### 4. Conclusão

O estudo cinético mostrou que a velocidade inicial de formação de produtos aumenta linearmente com a concentração de catalisador, de ciclooctano e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O leva a uma pequena diminuição na velocidade inicial de formação de produtos. Deve-se ressaltar que o aumento na quantidade de H<sub>2</sub>O não altera significativamente o total de produtos formado no final da reação, o que abre a possibilidade de se trabalhar com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais diluído, sendo mais viável do ponto de vista industrial. Com relação à otimização, os maiores rendimentos foram obtidos quando se trabalhou com 1,0 x 10<sup>-1</sup> M de ciclooctano e 1,0 x 10<sup>-3</sup> M de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. No entanto, utilizando-se 9,0 x 10<sup>-1</sup> M do alcano obteve-se um máximo de produtividade do catalisador, com NT de 170.

A adição de ácidos como HNO<sub>3</sub> e ATF aumentam a atividade do sistema Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na hidroxilação de alcanos. A reação deve ocorrer por meio de radicais hidroxila gerados no processo. A adição de ATF também acelera a epoxidação de alcenos.

#### AGRADECIMENTOS

FAPESP (2005/51579-2, 2006/03996-6), CNPq (305014/2007-2, 478165/2006-4, 305014/2007-2), Russian Foundation for Basic Research (06-03-32344-a).

#### REFERÊNCIAS

- [1] Shilov, A. E., et.al. (1997), *Chem Ver*, p.97
- [2] Schuchardt, U., et al. (2001), *Appl. Catal. A: General*, vol.1, p. 211.
- [3] Rinaldi, R., et al. (2004), *Catal. Commun.*, p.215.