

# ARGILAS PILARIZADAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS: SISTEMAS “VERDES”, DE BAIXO CUSTO E LIVRES DE METAIS DE TRANSIÇÃO.

**Anielle Cristina Nozella do Amaral**

Faculdade de Química  
CEATEC  
anielle.cna@puccampinas.edu.br

**Dalmo Mandelli**

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

**Resumo:** Neste trabalho estudou-se a oxidação do ciclooctano catalisada por montmorilonita K-10, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. O sistema foi otimizado, buscando condições reacionais que levavam a uma maior quantidade de produtos. Foram variadas as quantidades de oxidante ( $H_2O_2$ ), e água. Avaliou-se a quantidade de  $O_2$  produzida, devido à decomposição do  $H_2O_2$ , acelerada pelo catalisador. Também foram determinados parâmetros de seletividade na oxidação de diferentes alcanos, sendo proposto um mecanismo para a reação que envolve a presença de radicais hidroxila. Um estudo comparativo na oxidação de ciclooctano com as montmorilonitas comercial K-10, natural NT-25 e com  $Al_2O_3$  sugere que a presença de Fe nas argilas é responsável por suas maiores atividades.

**Palavras-chave:** alcano, oxidação, argila.

**Área do Conhecimento:** Ciências exatas e da terra – Cinética Química e Catálise – CNPq.

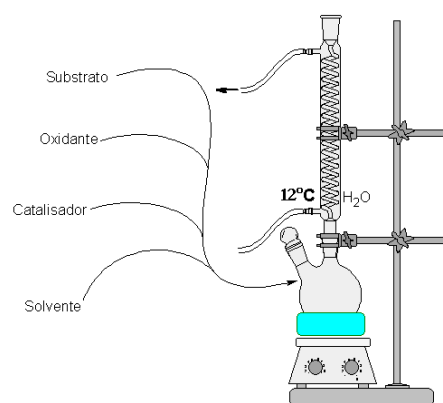
## 1. INTRODUÇÃO

A oxidação de hidrocarbonetos saturados é um dos desafios mais importantes da área de catálise. Vários sistemas derivados de metais de transição catalisam esta reação na presença de oxidantes como  $O_2$  ou mesmo peróxidos, incluindo aqui o  $H_2O_2$ , que além de relativamente barato, é considerado um oxidante verde por produzir apenas  $H_2O$  como subproduto [1]. Deve ser enfatizado que alcanos são compostos orgânicos muito inertes e os rendimentos obtidos em sua oxidação são normalmente baixos [Erro! Indicador não definido.,2]. Mesmo na indústria estes processos são normalmente efetuados com baixas conversões, para se minimizar a sobre-oxidação dos produtos (álcoois e cetonas), mais reativos que o alcano reagente. Portanto, vários trabalhos têm sido realizados no sentido de desenvolver novos catalisa-

dores heterogêneos ativos, seletivos, que também possuam custo e toxicidade relativamente baixos, com a finalidade de se obter processos que levem a quantidade cada vez menor de subprodutos e resíduos de reação, dentro do contexto da química-verde. Neste trabalho foi estudada a oxidação de ciclooctano com  $H_2O_2$  sob condições brandas, utilizando-se catalisadores livres de metais de transição baseados em argilas pilarizadas como montmorilonita K-10 e outra natural de origem brasileira. Devido ao interesse industrial existente neste tipo de oxidação, bem como ao baixo custo e reduzido impacto ambiental do catalisador proposto, pretende-se enfatizar aspectos relacionados à otimização das condições reacionais para melhor se compreende o sistema.

## 2. METODOLOGIA

As reações foram efetuadas em um reator termostaticado a  $50^\circ C$  ou  $70^\circ C$ , como mostrado na Figura 1.



**Figura 1:** Sistema para realização dos testes catalíticos.

Em uma reação típica, foi adicionado o catalisador (10-100 mg de argila),  $H_2O_2$  (2-8 mmol, 70% aquoso),

o substrato (2,5 mmol - ciclooctano, n-octano, cis e trans-dimetilciclohexano), e 4,5 mL de acetonitrila. Amostras com diferentes tempos de reação foram coletadas em um frasco contendo nitrometano (0,03 mmol – padrão interno para análise por cromatografia gasosa - CG), adicionando-se trifetilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) para decompor o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e interromper a reação. Em alguns casos a trifetilfosfina foi também utilizada para decompor e quantificar o alquil-hidroperóxido formado.

### 2.1. Análise dos Produtos

Todas as misturas reacionais foram analisadas por CG, utilizando-se um cromatógrafo HP-6890, equipado com uma coluna de polietileno-glicol (Carbowax, 25 m X 0,2 mm X 0,4  $\mu\text{m}$ ), acoplada a um 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.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

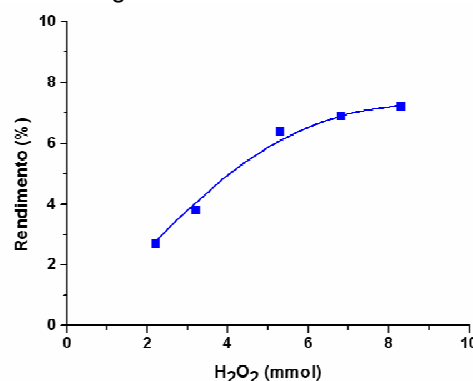
### 3.1. Efeito da concentração de oxidante

Para o estudo do efeito do teor de oxidante na oxidação de ciclooctano, as quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas foram: 2,2; 3,2; 5,3; 6,8 e 8,3 mmol. É importante ressaltar que a quantidade de água no sistema foi mantida, com o objetivo de se variar apenas a quantidade de oxidante. Sendo assim, a água foi adicionada nas diferentes reações visando sempre manter o volume total da mesma em 6,7 mmol, quantidade correspondente a água proveniente do  $\text{H}_2\text{O}_2$  70% e da água adicionada, como mostrado na Tabela 1. Ao se variar a quantidade de oxidante, observou-se que o rendimento obtido aumenta proporcionalmente com a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado. Após 1 hora de reação, o rendimento de ciclooctanol + ciclooctanona corresponde a 6,4%, trabalhando-se com 5,3 mmol de peróxido de hidrogênio. Já com 8,3 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  70%, obteve-se 0,19 mmol de produto formado, o que leva a um rendimento de 7,2%. Com relação à seletividade, mais do que 90% dos produtos formados e quantificados por cromatografia à gás corresponde à ciclooctil-hidroperóxido e ciclooctanol.

**Tabela 1: Quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  (mmol) proveniente do  $\text{H}_2\text{O}_2$  70%, valor de  $\text{H}_2\text{O}$  (mmol) adicionado ao meio reacional e quantidade total de  $\text{H}_2\text{O}$  (mmol) na reação.**

$\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol)	$\text{H}_2\text{O}$ (mmol) proveniente do $\text{H}_2\text{O}_2$ 70%	$\text{H}_2\text{O}$ (mmol) adicionada	Quantidade total de $\text{H}_2\text{O}$ (mmol)
2,2	1,8	4,9	6,7
3,2	2,6	4,3	6,7
5,3	4,3	2,7	6,7
6,8	5,5	1,7	6,7
8,3	6,7	0	6,7

O rendimento de ciclooctanol e ciclooctanona obtidos é mostrado na Figura 2.



**Figura 2: Efeito do teor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na oxidação de ciclooctano com peróxido de hidrogênio catalisada por montmorilonita K-10. Condições: ciclooctano (2,5 mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  adicionada (zero), montmorilonita K-10 (20 mg),  $T=50^\circ\text{C}$ , solvente acetonitrila (4,5 mL),  $t = 1$  h. As quantidades de produtos foram determinadas após redução com  $\text{PPh}_3$ .**

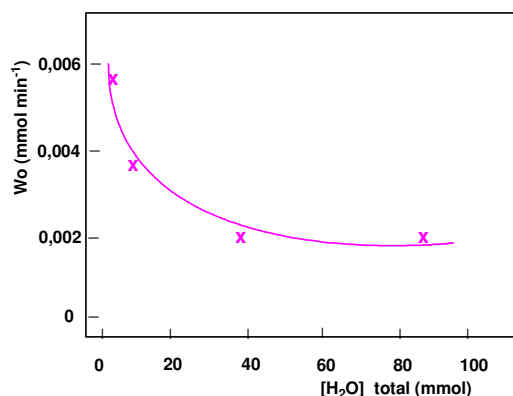
### 3.2. Efeito da concentração de $\text{H}_2\text{O}$

Para o estudo do efeito da quantidade de água na oxidação de ciclooctano, as quantidades utilizadas foram 0,0; 5,6; 33,8 e 82,2 mmol. Estas quantidades foram escolhidas de forma a se simular o uso de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) comercial com as concentrações em % em peso indicadas na Tabela 2. É importante ressaltar que a quantidade de oxidante foi mantida constante, com a finalidade de se variar apenas o teor de água no sistema.

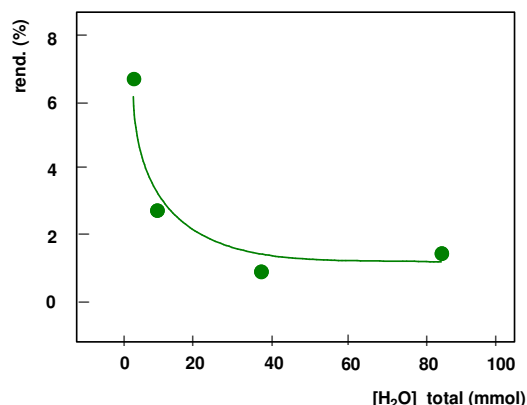
**Tabela 2: Concentração de H<sub>2</sub>O (mmol) adicionada que simulou uso de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a concentração em peso (%) indicada.**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol) adicionada	H <sub>2</sub> O da H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol)	Total H <sub>2</sub> O (mmol)	(%) H <sub>2</sub> O	(%) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0,0	4,0	4,0	30	70
5,6	4,0	9,6	50	50
33,8	4,0	37,8	80	20
82,2	4,0	86,2	90	10

Observou-se que o aumento na quantidade de água leva a uma diminuição na velocidade inicial e a um decréscimo ainda mais significativo no total de produtos formados após 60 min. Trabalhando-se com 4 mmol de H<sub>2</sub>O, isto é, apenas com a água proveniente do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% aquoso, obteve-se um rendimento de 6,7%, que diminui para 2,7% quando o total de água atinge 9,6 mmol (correspondendo ao uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comercial 50%). O aumento da quantidade de água no sistema também leva a uma diminuição na velocidade inicial de formação de produtos, que cai de 0,0057 para 0,0020 mmol · min<sup>-1</sup> quando se tem 4 mmol e 86,2 mmol de H<sub>2</sub>O, respectivamente. Esta desativação deve ocorrer por meio do bloqueio dos sítios ativos pelas moléculas de água. Os resultados são mostrados na Figura 3.



**Figura 3(A): Oxidação de ciclooctano com peróxido de hidrogênio catalisada por montmorilonita K-10. Curva: efeito do teor de H<sub>2</sub>O na velocidade inicial da reação (Wo) cinética com vários tempos de reação. Curva** Condições: ciclooctano (2,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5,0 mmol), montmorilonita K-10 (50 mg), T = 50°C, solvente acetonitrila (4,5 mL). As quantidades de produtos foram determinadas após redução com PPh<sub>3</sub>.

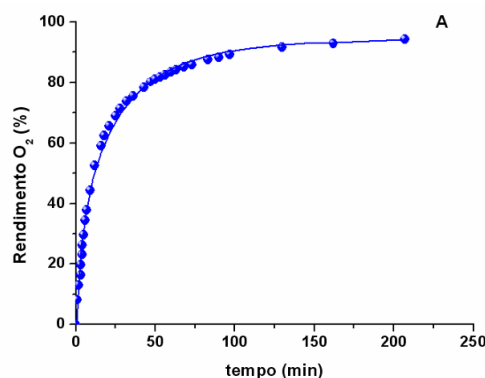


(B)

**Figura 3(B): Oxidação de ciclooctano com peróxido de hidrogênio catalisada por montmorilonita K-10. Curva: efeito do teor de H<sub>2</sub>O no rendimento para álcool e cetona após 60 min. Condições: ciclooctano (2,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5,0 mmol), montmorilonita K-10 (50 mg), T = 50°C, solvente acetonitrila (4,5 mL). As quantidades de produtos foram determinadas após redução com PPh<sub>3</sub>.**

### 3.3. Determinação da quantidade de O<sub>2</sub> liberado nas reações devido à decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Muitos catalisadores usados em reações de oxidação também decompõem o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Este processo é conhecido como catalase. O rendimento e a quantidade em mol de O<sub>2</sub> evoluído são mostrados na Figura 4.



**Figura 4: Determinação da quantidade de O<sub>2</sub> evoluído nas reações de oxidação de ciclooctano com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70% aquoso), catalisada por Montmorilonita K-10. Condições: ciclooctano (2,5 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5,0 mmol), montmorilonita K-10 (50 mg), T=70°C, solvente acetonitrila (4,5 mL).**

Verificou-se que a conversão de peróxido de hidrogênio, formando água e oxigênio, foi de aproximadamente 94%, e ocorre com maior velocidade no início da reação. Devido a esse resultado, observa-se que o rendimento nas reações de oxidação só não é maior, porque grande parte do  $H_2O_2$  usado está sendo convertido em  $O_2$ . Para minimizar este problema pretende-se, no futuro, fazer uma adição lenta do oxidante no meio reacional.

### 3.4. Determinação de parâmetros de seletividade na oxidação de diferentes alcanos e proposta de mecanismo

Com o objetivo de se obter informações sobre as espécies ativas do catalisador, a montmorilonita K-10 foi estudada na oxidação de *n*-octano, *cis* e *trans*-dimetilciclohexano (DMCH), comparando-se com um sistema na ausência de catalisador, onde o  $H_2O_2$  é ativado com radiação na região do ultra-violeta (UV), gerando-se radicais OH, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Oxidação de diferentes alcanos com  $H_2O_2$

Sistema	C(1):C(2):C(3):C(4)	<i>trans/cis</i>	
	<i>n</i> -octano	<i>cis</i> -DMCH	<i>trans</i> -DMCH
Montmorilonita <sup>a</sup>	1 : 6 : 6 : 5	0,6	1,4
$H_2O_2$ -hv <sup>b</sup>	1:9:7:6	0,9	1,0

<sup>a</sup>condições: 50 mg de catalisador; 2,7 mmol de substrato; 5,6 mmol de  $H_2O_2$ , 4,5 mL de acetonitrila t = 1 h, T=70°C. <sup>b</sup> T=20°C. DMCH=dimetil-ciclohexano.

A distribuição de produtos com catalisador é similar à obtida na reação com  $H_2O_2$  - hv, mostrando que oxidação ocorre, provavelmente, com a participação de radicais hidroxila. Porém, as razões *trans/cis* na oxidação dos DMCHs são bem distintas das obtidas com  $H_2O_2$  - hv, sugerindo que as reações podem estar ocorrendo entre as lamelas do catalisador.

### 3.5. Diferença de atividade entre montmorilonitas comercial K-10, natural NT-25 e $Al_2O_3$

Foram feitas comparações entre as atividades da montmorilonita K-10 e da argila natural brasileira denominada NT-25. Observou-se que velocidade inicial (total de produtos após 3 min) da oxidação de ciclooctano e o rendimento após 120 min são cerca de duas vezes maiores com a argila natural do que na reação com a montmorilonita K-10, realizada em condições similares. Para se tentar entender o motivo da diferença de atividade foi feito um teste com

$Al_2O_3$  comercial, também ativa nesta reação. Os resultados são mostrados na Figura 5.

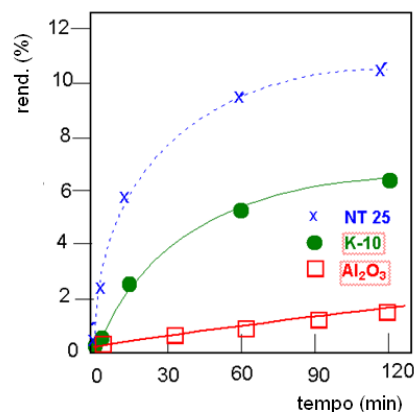


Figura 5: Oxidação de ciclooctano com peróxido de hidrogênio catalisada por diferentes sólidos. Condições: ciclooctano (2,5 mmol),  $H_2O_2$  (5,0 mmol), montmorilonita K-10 ou NT-25 (20 mg), T = 50°C, solvente acetonitrila (4,5 mL). Para  $Al_2O_3$  (100 mg), T = 80°C.

Para encontrar uma explicação para estas diferenças nas atividades, algumas propriedades desses sólidos foram comparadas, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Diferentes propriedades de  $Al_2O_3$ , montmorilonita K-10 e NT-25.

	$Al_2O_3$	K-10 (%)	NT-25 (%)
$SiO_2$	traço	65,3%	57,8%
$Al_2O_3$	>99%	12,9%	16,7%
$Fe_2O_3$	traço	2,4%	8,8%
MgO	traço	0,5%	2,7%
$P_2O_5$	traço	7,8%	0,3%
BET	150 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	232 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	139 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

Observa-se que a única correlação com a atividade catalítica seria o teor de Fe nos catalisadores. Assim, a NT-25 que apresenta um teor de  $Fe_2O_3$  de 8,8% apresenta uma atividade maior que a K-10 ( $Fe_2O_3$  = 2,4%), e esta maior que a  $Al_2O_3$  que possui apenas traços de Fe [3]. Como as argilas contêm quantidades significativas de ferro, este metal deve estar contribuindo para a geração de radicais hidroxilas nestes casos. Após os resultados obtidos na oxidação de alcanos com  $Al_2O_3$ , pode-se afirmar que a atividade nas argilas também ocorre devido aos sítios de Al [4].

#### 4. CONCLUSÃO

A montmorilonita se mostrou ativa na oxidação de alcanos, sendo um sólido que apresenta um baixo custo. A argila K-10 também apresentou atividade catalase, decompondo o  $H_2O_2$  em  $O_2$  e  $H_2O$ . A água tem efeito fortemente deletério na atividade, provavelmente por bloquear os sítios ativos do catalisador. O mecanismo da reação deve envolver radicais hidroxila, provavelmente obtidos a partir de grupos de superfície do tipo Al-OOH, gerados após a reação entre sítios ácidos dos sólidos com  $H_2O_2$ . Adicionalmente, o catalisador apresentou alguma estereoseletividade, sugerindo que as reações podem estar ocorrendo entre as lamelas do sólido. A presença de Fe nas argilas deve contribuir para o aumento na atividade catalítica, como por exemplo da NT-25, comparada com montmorilonita K-10 e  $Al_2O_3$ , provavelmente por meio de algum efeito sinérgico com os sítios de Al.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (300984/2004-9, 501813/2005-5 e 478165/2006-4), a FAPESP (2006/03996-6 e 2006/03984-8), e à Russian Basic Research Foundation (06-03-32344-a).

#### 6. REFERÊNCIAS

- [1] A. E. Shilov e G. B. Shul'pin, *Chem Rev.*, **2007**, 97, 2879.
- [2] K. U. Ingold, *Aldrichim. Acta*, **1989**, 22, 69.
- [3] G. B. Shul'pin, C. C. Golfeto, G. Suss-Fink, L. S. Shul'pina, D. Mandelli, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 4563.
- [4] D. Mandelli, A. C. N. do Amaral, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, A. J. Bonon . W. A. Carvalho, G. B. Shul'pin, *Cat. Lett.*, aceito para publicação, **2009**