

Rodrigo Azzi Silva

Oxidação de hidrocarbonetos catalisada por  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  e

$\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5$

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal do  
ABC, como exigência para obtenção do  
título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dalmo Mandelli

Santo André

2013

Rodrigo Azzi Silva

Oxidação de hidrocarbonetos catalisada por  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  e

$\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal do  
ABC, como exigência para obtenção do  
título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dalmo Mandelli

Aprovado em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Dalmo Mandelli

---

Profa. Dra. Maraisa Gonçalves

---

Prof. Dr. Vani Xavier de Oliveira Júnior

Dedico este trabalho à minha esposa Cristiane Oliveira de Souza Azzi que sempre me apoiou em meus estudos, sempre me incentivou a seguir em frente e que ainda hoje me incentiva e motiva com seu próprio exemplo de perseverança e dedicação em tudo o que faz.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, pelas oportunidades e pelo talento que me foi dado.

Agradeço aos meus pais, Valdir e Eliana pelo amor, pelo cuidado, pelos ensinamentos, por me mostrarem a importância dos estudos e pelo apoio. Tudo isso que sempre foi dado de forma incondicional.

Agradeço aos meus irmãos, Ricardo e André pelo companheirismo.

Agradeço à minha esposa, Cristiane, pelo apoio e pelo incentivo na realização deste trabalho mesmo que, muitas vezes tivesse que trocar um final de semana ou feriado romântico por trabalho no laboratório.

Agradeço ao meu orientador pela ajuda e orientação neste trabalho.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa, sobretudo à professora Maraísa e à Raquel pela ajuda na operação de equipamentos e por tirarem muitas de minhas dúvidas dentro do laboratório.

Agradeço à Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) pela doação da pseudo-boemita que foi utilizada na realização deste trabalho.

*Porque o Senhor dá a sabedoria, e da sua boca vem  
a inteligência e o conhecimento.*

*(Provérbios 2:6)*

## RESUMO

A oxidação de hidrocarbonetos tem sido muito estudada nos últimos anos por levar a obtenção de produtos com grande aplicação industrial. Os processos oxidativos necessitam de uma alta energia de ativação para que ocorram mas esta energia pode ser diminuída com a utilização de uma pequena quantidade de catalisador. Neste trabalho, utilizou-se rênio suportado em alumina modificada com nióbio como catalisador da reação. Já se sabe que o rênio suportado em alumina possui uma alta eficiência catalítica na reação de epoxidação de cicloocteno. Adicionou-se nióbio ao suporte de alumina na tentativa de aumentar a acidez no meio reacional e, conseqüentemente, aumentar a eficiência catalítica do rênio pois, a adição de ácido no meio reacional aumenta o rendimento da reação. Foram realizadas reações de epoxidação de cicloocteno e oxidação de ciclooctano catalisadas por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Pôde-se verificar que, em ambas as reações, a adição de nióbio ao catalisador não aumentou a eficiência catalítica mas, pelo contrário, causou uma grande diminuição na eficiência.

Palavras-chave: catálise, rênio, nióbio.

## ABSTRACT

Hydrocarbons oxidation has been studied because it generates products with great industrial applicability. Oxidative processes require a high level of activation energy to occur but, this energy can be reduced with the use of a small amount of catalyst. In the present study, we used niobium modified alumina-supported rhenium as catalyst in the reaction. It is known that alumina-supported rhenium has a high catalytic efficiency in the cyclooctene epoxidation reaction. Niobium was added on supported-alumina with the purpose of increase the reaction medium acidity and thus, increase the rhenium catalytic efficiency because the acid addition in the reaction medium increases the reaction yield. Cyclooctene epoxidation and cyclooctane oxidation reactions were performed catalyzed by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5$ . It was verified that in both reactions, the niobium addition to the catalyst didn't increase the catalytic efficiency but, instead of this, it caused a large decrease of efficiency.

Keywords: catalysis, rhenium, niobium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: sistema para realização dos testes catalíticos	4
Figura 2: Curva de calibração para o epóxido	6
Figura 3: Curva de calibração para o cicloocteno	6
Figura 4: curva de calibração para o ciclooctano	7
Figura 5: curva de calibração para o ciclooctanol	8
Figura 6: Curva de calibração para a ciclooctanona	9
Figura 7: possível mecanismo para a epoxidação de cicloocteno catalisada por rênio suportado em alumina	10
Figura 8: quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação com catalisador de $\text{Al}_2\text{O}_3$	10
Figura 9: quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação com catalisador de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(1\%)$	11
Figura 10: quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação com catalisador de $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	11
Figura 11: quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação com catalisador de $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)$	12
Figura 12: esquema de reação de oxidação de cicloocteno catalisada por rênio	13
Figura 13: quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação com catalisador de $\text{Al}_2\text{O}_3$	14
Figura 14: quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação com catalisador de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(1\%)$	15
Figura 15: quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação com catalisador de $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	15
Figura 16: quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação com catalisador de $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(1\%)$	16



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: área do pico em função da quantidade de epóxido, cicloocteno e nitrometano	6
Tabela 2: área do pico em função da quantidade de ciclooctano, ciclooctanol, ciclooctanona e nitrometano	7
Tabela 3: rendimento da reação de epoxidação de cicloocteno em cada tempo de reação para os diferentes catalisadores	12
Tabela 4: rendimento das reações de oxidação de ciclooctano para ciclooctanol em cada tempo de reação para os diferentes catalisadores	16
Tabela 5: rendimento das reações de oxidação de ciclooctano para ciclooctanona em cada tempo de reação para os diferentes catalisadores	16

## SUMÁRIO

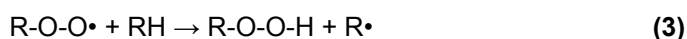
1. Introdução	1
1.1. Oxidação de hidrocarbonetos	1
1.2. Rênio como catalisador em Reações de Oxidação	2
2. Objetivos	3
3. Metodologia	3
3.1. Preparação dos catalisadores	3
3.1.1. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
3.1.2. ReO <sub>4</sub> (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
3.1.3. Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
3.1.4. ReO <sub>4</sub> (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1%)	4
3.2. Reação de epoxidação	4
3.3. Análise dos produtos por cromatografia a gás	5
4. Resultados e discussão	5
4.1. Construção das curvas de calibração	5
4.2. Reações de epoxidação de cicloocteno	9
4.3. Reações de oxidação de ciclooctano	13
5. Conclusão	17
REFERÊNCIAS	18

## 1. Introdução

### 1.1. Oxidação de hidrocarbonetos

A oxidação de hidrocarbonetos tem sido muito estudada nos últimos anos, pois esta reação leva a obtenção de produtos com grande aplicação industrial como álcoois, cetonas e epóxidos [1,2,3,4]. Por este motivo, muitos trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de desenvolver novos catalisadores que aumentem o rendimento dessas reações e gerem cada vez menos subprodutos [5,6].

Os processos oxidativos não ocorrem espontaneamente, pois necessitam de uma alta energia para a ativação do oxigênio já que reações entre compostos orgânicos e oxigênio são restritas devido à conservação do spin eletrônico. Essa ativação do oxigênio pode ser feita por um catalisador. Grande parte das reações de oxidação de hidrocarbonetos podem ser iniciadas com a adição de uma pequena quantidade de algum complexo de metais de transição. Estes catalisadores que contêm íons metálicos são frequentemente utilizados na oxidação catalítica de hidrocarbonetos. Pode-se considerar o seguinte mecanismo como um mecanismo geral para reações de oxidação de hidrocarbonetos catalisadas por algum metal de transição; nestas reações, M é um metal e R é um grupo substituinte ou um radical alquila:



Na reação 1 ocorre a iniciação da reação. O oxigênio não consegue por si só quebrar a ligação C-H do hidrocarboneto que será oxidado e, por esta razão é necessário um catalisador metálico. Nas reações 2 e 3 ocorre a propagação da reação; o radical alquila reage com o oxigênio e forma um radical peroxila. Este radical peroxila reage com outra molécula de hidrocarboneto, forma um hidroperóxido de alquila e gera um novo radical alquila. Este novo radical alquila reage com o oxigênio, forma outro radical peroxila e assim por diante [7,8]. Este processo é uma reação em cadeia e é difícil de ser controlado depois de iniciada a reação.

Esses processos catalíticos para a ativação do oxigênio podem ser realizados com catalisadores homogêneos (o catalisador é solúvel no meio reacional) ou heterogêneos (catalisador insolúvel no meio reacional). A principal diferença entre esses processos é que na heterogênea o catalisador é facilmente removido do meio reacional após o término da reação (por uma filtração

simples, por exemplo) enquanto, no homogêneo, o processo de separação é mais complexo (destilação, por exemplo) e, portanto, tem um custo mais alto.

## 1.2. Rênio como catalisador em Reações de Oxidação

O rênio é um dos elementos mais recentes da tabela periódica, sendo um dos últimos descoberto pelos métodos químicos convencionais, em 1925 [9]. Em 1928, o primeiro grama do metal foi isolado, e em 1933 o  $\text{KReO}_4$  (perrenato de potássio) foi produzido industrialmente por uma empresa alemã, a partir de resíduos de molibdênio recuperado de minério de cobre [10]. Compostos de rênio têm um grande potencial em reações de oxidação, podendo existir em 11 diferentes estados de oxidação, de  $-3$  até  $+7$  [11].

Até 30 anos atrás, os compostos a base de rênio eram pouco utilizados como catalisadores em reações de oxidação. Esta situação começou a ser modificada na década de 80, quando um novo complexo organometálico de Re,  $(\mu^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ , foi sintetizado [12,13]. O método de síntese utilizado por W. A. Herrmann *et al.* [14] permitiu a obtenção de *metiltrioxorênio* ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ) por meio de uma rota bem mais simples do que aquela descrita anteriormente por Beattie e Jones [15], que obtiveram este composto acidentalmente.

Atualmente, tem crescido o número de trabalhos envolvendo complexos de rênio como catalisadores na oxidação de compostos orgânicos, sendo descritos sistemas do tipo  $\text{Nbu}_4\text{ReO}_4$  [16],  $\text{CpReO}_3$  [17,18] e  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , este último o mais ativo, foi utilizado nas oxidações de olefinas [19], fenóis e anisóis [20,21,22,23], naftalenos [24,25], ácidos carboxílicos e ésteres [26], derivados de piridina [27,28], alcoóis, alguns alcanos contendo ligações C-H terciárias fracas [29] e aldeídos e cetonas [30].  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , quando utilizado em condições anidras, possui atividade semelhante à do  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  em reações de oxidação de compostos aromáticos e epoxidação de olefinas [31,32,33].

Também é conhecido que o óxido de nióbio é utilizado como catalisador em reações de oxidação de alcanos. Etano pode ser convertido em ácido acético com 63% de seletividade com um catalisador que possui óxido de nióbio em sua composição [34]; da mesma forma, pode ser convertido para etileno com 14% de seletividade [34].

Sabe-se que o óxido de rênio suportado em alumina,  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , é ativo na epoxidação de alquenos, na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante [35]. No entanto, somente foram obtidos catalisadores estáveis com relação à lixiviação quando se usava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como suporte, devido à forte interação Re-Al. Neste trabalho, foi testado o efeito da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a este catalisador.

Com relação aos catalisadores à base de nióbio, observa-se que o número de publicações tem aumentado constantemente, refletindo sua importância em reações catalíticas. No entanto, não há artigos disponíveis na literatura sobre o seu uso como catalisadores para oxidação de alcanos, na ausência de metais de transição. Contudo, encontram-se trabalhos com aplicação destes sistemas para epoxidação de alquenos, principalmente com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em matrizes de  $\text{SiO}_2$  [36], de sólidos mesoporosos [37], e algumas vezes também em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [38]. Também já foi utilizado um catalisador de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  para formar acetato de etila a partir de etanol com oxigênio atmosférico e sob radiação ultra-violeta com rendimento de mais de 90% [34]. Um efeito importante nestes casos é o aumento da acidez do sistema que pode, em nosso caso, levar a um aumento na atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos e alcoóis.

## 2. Objetivos

Verificar a ação catalítica de rênio suportado em alumina em reações de epoxidação de cicloocteno e oxidação de ciclooctano. Avaliar o efeito da adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ao catalisador.

## 3. Metodologia

### 3.1. Preparação dos catalisadores

#### 3.1.1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

O suporte de alumina foi preparado através de uma pseudo-boemita doada pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC). O material foi seco em estufa a 120 °C por 16 horas e calcinado por 2 horas a 600 °C. Com este tratamento a estrutura da pseudo-boemita é alterada e se obtém  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [39].

#### 3.1.2. $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

Este catalisador foi preparado por meio de quatro impregnações sucessivas com 5 mL de uma solução aquosa contendo 0,1846 g de perrenato de amônio,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , em 5 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e secando-se em estufa por 5 horas a 80 °C. O catalisador foi preparado por impregnações sucessivas por causa da baixa solubilidade do  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Com esta quantidade do sal de perrenato de amônio, obtém-se um catalisador com 3 % da massa em rênio. Devido a baixa solubilidade do perrenato de amônio, para se obter um catalisador com 12 % de rênio foi necessário realizar quatro impregnações (cada uma, adicionando 3% de rênio ao catalisador). Ao final das impregnações, o catalisador foi

calcinado por 15 horas à 600 °C. Esta calcinação tem como objetivo, além de retirar a amônia do catalisador, ativar as ligações entre o Re e a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.3. $\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

O catalisador foi preparado com uma impregnação de 5 mL de solução aquosa contendo 0,1054 g de  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$  em 5 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A suspensão foi seca em estufa por 5 horas a 80 °C. Com esta quantidade de sal de nióbio obtém-se um catalisador com 1% de massa em nióbio. O catalisador foi calcinado a 500 °C por 15 horas.

### 3.1.4. $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)$

O catalisador foi preparado por meio de quatro impregnações sucessivas de 5 mL de solução contendo 0,1846 g de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  em 5 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido em 3.1.3. A suspensão foi seca em estufa por 5 horas a 80 °C e depois calcinada a 500 °C por 15 horas. É importante salientar que este catalisador foi calcinado duas vezes. Foi calcinado tanto na preparação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  como na preparação do  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)$ .

## 3.2. Reação de epoxidação

As reações foram realizadas em um reator termostatzado a 80 °C sob refluxo e com agitação constante como mostrado na figura 1.



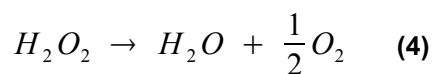
**Figura 1:** sistema para realização dos testes catalíticos

Foram adicionados 2 mmol de substrato (cicloocteno ou ciclooctano), 4 mmol de peróxido de hidrogênio (solução aquosa 70 %) e 3 mmol de nitrometano em 5 mL de acetato de etila.

Após a estabilização da temperatura, foi retirada uma alíquota (ponto zero) e adicionou-se 100 mg de catalisador calcinado imediatamente antes da reação. Foram retiradas alíquotas em 2 h, 8 h e 19 h (3 gotas).

As alíquotas retiradas foram diluídas em 1 mL de acetato de etila na presença de  $\text{MnO}_2$  ou

trifenilfosfina. O  $MnO_2$  (no caso da epoxidação de cicloocteno) catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio em água (reação 4), impedindo assim, que a epoxidação continue.



No caso da reação de oxidação do ciclooctano, o  $MnO_2$  não para a reação pois também há a formação de ciclooctil hidroperóxido. Quando o  $MnO_2$  decompõe o peróxido de hidrogênio no meio reacional, o ciclooctil hidroperóxido ainda age como oxidante e a reação continua. Com a adição de trifenilfosfina, tanto o peróxido de hidrogênio como o ciclooctil hidroperóxido são consumidos e então, a reação termina. Neste caso, o ciclooctil hidroperóxido é convertido em ciclooctanol. A quantidade de ciclooctanol observada no cromatograma é então, a soma das quantidades de ciclooctanol e ciclooctil hidroperóxido formados ao término da reação.

### 3.3. Análise dos produtos por cromatografia a gás

As misturas reacionais foram analisadas por CG (cromatografia a gás), utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu 2010, equipado com uma coluna polar BP20, acoplada a um detector por ionização em chamas e um injetor automático. A quantificação dos produtos foi realizada construindo-se curvas de calibração para os produtos, utilizando-se padrões de concentrações conhecidas, e  $CH_3NO_2$  como padrão interno.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Construção das curvas de calibração

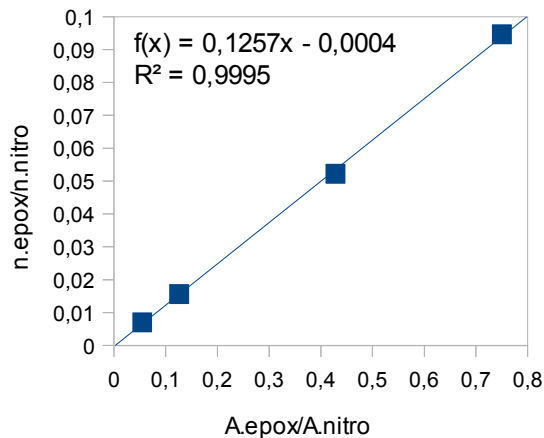
Foram construídas curvas de calibração para a determinação da concentração de cada um dos analitos nas alíquotas retiradas das reações. Para isso, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas de padrões de cicloocteno, epóxido de cicloocteno, ciclooctano, ciclooctanol, ciclooctanona e nitrometano em solução de acetato de etila.

Obteve-se então cromatogramas no qual a área dos picos correspondentes a cada reagente é proporcional à quantidade de matéria dos mesmos. Sendo assim, pode-se fazer uma comparação entre a quantidade de matéria dos analitos, que durante a reação terão seus valores desconhecidos) e do padrão nitrometano (que será constante durante toda a reação). A tabela 1 mostra a área dos picos encontradas no cromatograma para o cicloocteno, epóxido de cicloocteno e nitrometano (reagentes da reação de epoxidação).

**Tabela 1:** área do pico em função da quantidade de epóxido, cicloocteno e nitrometano

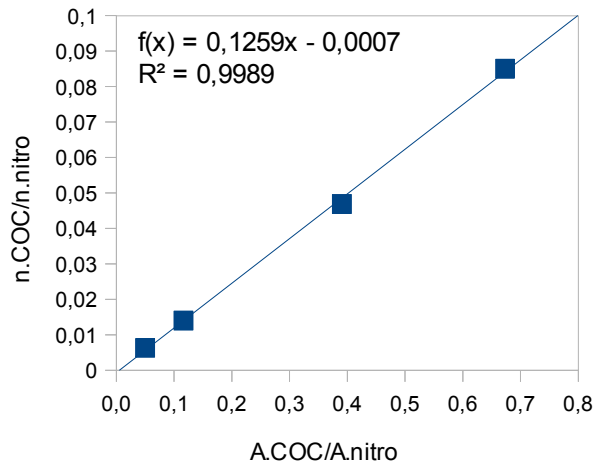
amostra	quantidade de epóxido (mmol)	área do pico: epóxido (u.a.)	quantidade de cicloocteno (mmol)	área do pico: cicloocteno (u.a.)	quantidade de nitrometano (mmol)	área do pico: nitrometano (u.a.)
1	0,0026	294735	0,0023	864	0,367	5379329
2	0,0060	776455	0,0054	2029	0,386	6144737
3	0,0199	2233040	0,0179	5764	0,382	5215293
4	0,0341	3315758	0,0306	7949	0,360	4419313

A partir dos dados mostrados na tabela 1 foram feitos gráficos da razão entre as quantidades de analito (cicloocteno e epóxido) e nitrometano em função da razão entre as áreas de analito e nitrometano. Estes gráficos são apresentados nas figuras 2 e 3.



**Figura 2:** Curva de calibração para o epóxido. “n.epox” e “n.nitro” são as quantidades de epóxido e nitrometano utilizadas respectivamente, “A.epox” e “A.nitro” são, respectivamente, as áreas relativas ao epóxido e ao nitrometano obtidas no cromatograma.





**Figura 3:** Curva de calibração para o cicloocteno. “n.COC” e “n.nitro” são as quantidades de cicloocteno e nitrometano utilizadas respectivamente, “A.COC” e “A.nitro” são, respectivamente, as áreas relativas ao cicloocteno e ao nitrometano obtidas no cromatograma.

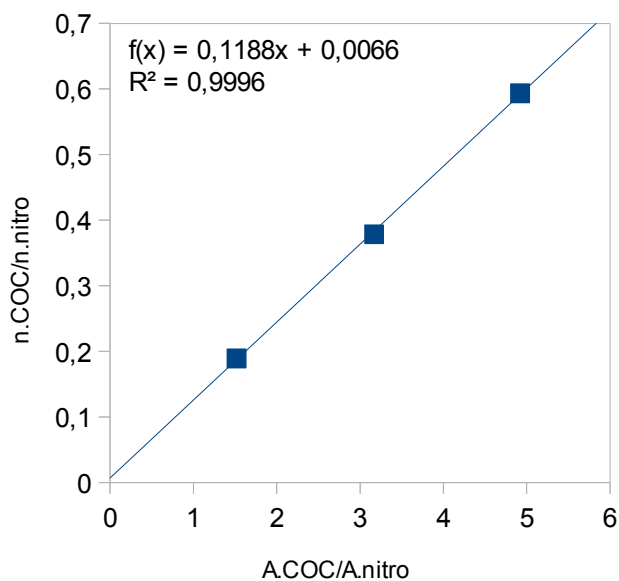
Tem-se então uma reta na qual o coeficiente angular é o fator de resposta para o reagente ou produto que será quantificado. Como pode-se observar nas equações descritas nas figuras 2 e 3, o fator de resposta para o epóxido é de 0,1257 e para o cicloocteno é de 0,1259.

A tabela 2 mostra a área dos picos de ciclooctano, ciclooctanol, ciclooctanona e nitrometano em função das quantidades de cada reagente.

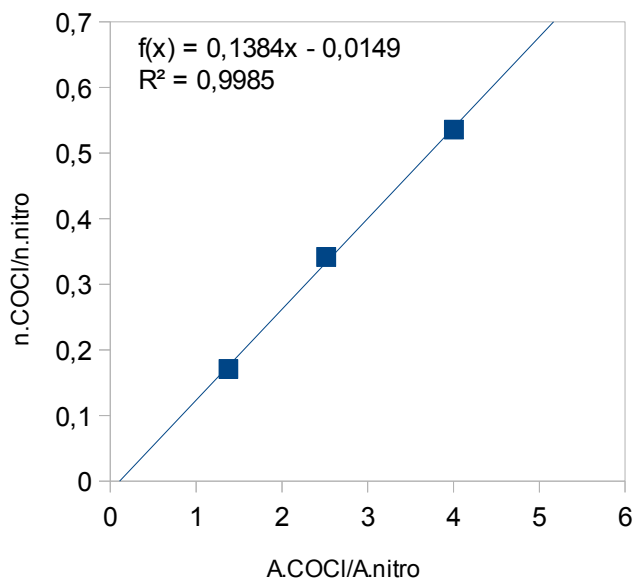
**Tabela 2:** área do pico em função da quantidade de ciclooctano, ciclooctanol, ciclooctanona e nitrometano

amostra	quantidade de ciclooctano (mmol)	área do pico: ciclooctano (u.a.)	quantidade de ciclooctanol (mmol)	área do pico: ciclooctanol (u.a.)	quantidade de ciclooctanona (mmol)	área do pico: ciclooctanona (u.a.)	quantidade de nitrometano (mmol)	área do pico: nitrometano (u.a.)
1	0,068	3154929	0,061	2860773	0,070	2790312	0,358	2079012
2	0,135	9126236	0,122	7250774	0,148	8547292	0,358	2880596
3	0,203	13661262	0,183	11119084	0,217	12538013	0,342	2776115

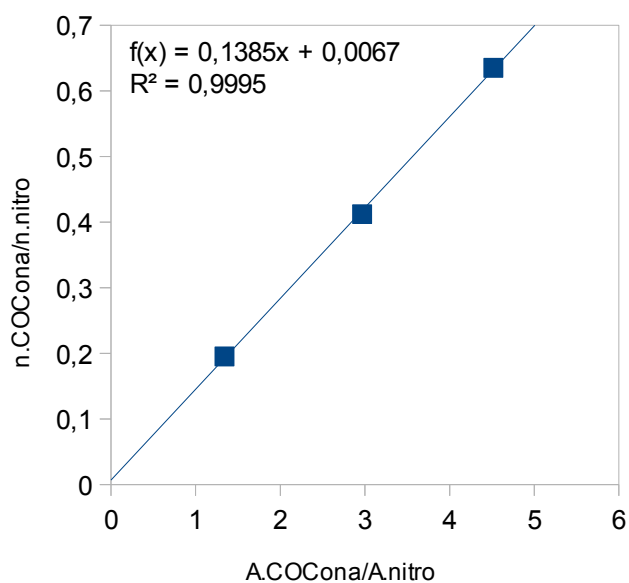
Com os dados da tabela 2 também foram construídas as curvas de calibração para os analitos. Foi feito um gráfico da razão entre as quantidades de analito e nitrometano em função da razão das áreas de analito e nitrometano. Os gráficos são apresentados nas figuras de 4 a 6.



**Figura 4:** curva de calibração para o ciclooctano. “n.COC” e “n.nitro” são as quantidades de ciclooctano e nitrometano utilizadas respectivamente, “A.COC” e “A.nitro” são, respectivamente, as áreas relativas ao ciclooctano e ao nitrometano obtidas no cromatograma.



**Figura 5:** curva de calibração para o ciclooctanol. “n.COCl” e “n.nitro” são as quantidades de ciclooctanol e nitrometano utilizadas respectivamente, “A.COCl” e “A.nitro” são, respectivamente, as áreas relativas ao ciclooctanol e ao nitrometano obtidas no cromatograma.



**Figura 6:** Curva de calibração para a ciclooctanona. “n.COCona” e “n.nitro” são as quantidades de ciclooctanona e nitrometano utilizadas respectivamente, “A.COCona” e “A.nitro” são, respectivamente, as áreas relativas ao ciclooctanona e ao nitrometano obtidas no cromatograma.

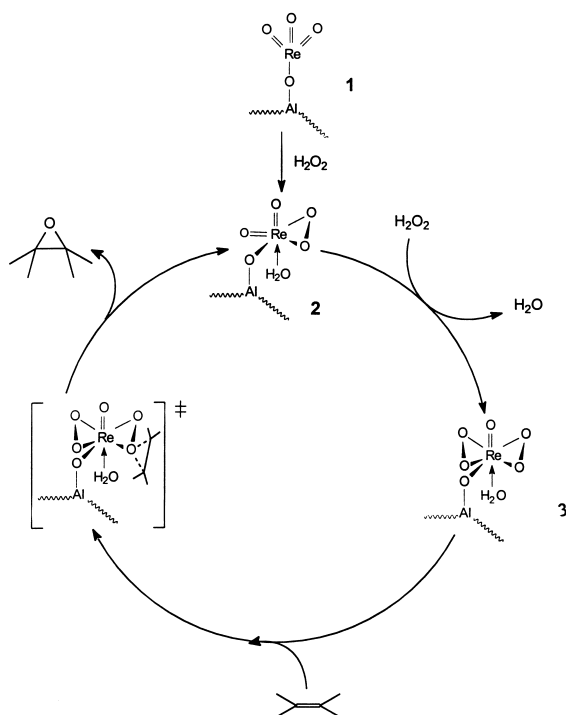
Tem-se então um fator de resposta de 0,1188 para o ciclooctano, 0,1384 para o ciclooctanol e 0,1385 para a ciclooctanona.

A quantidade de analito presente na mistura reacional podem ser encontrados por meio da equação 1 na qual  $N_{reag}$  é a quantidade do analito em questão,  $A_{reag}$  é a área do pico correspondente ao mesmo analito e  $k$  é o fator de resposta para o reagente. Desta forma, é possível calcular a quantidade de matéria de cada analito nas alíquotas das reações por meio da equação 1.

$$N_{reag} = k \frac{A_{reag}}{A_{nitro}} \cdot N_{nitro} \quad (1)$$

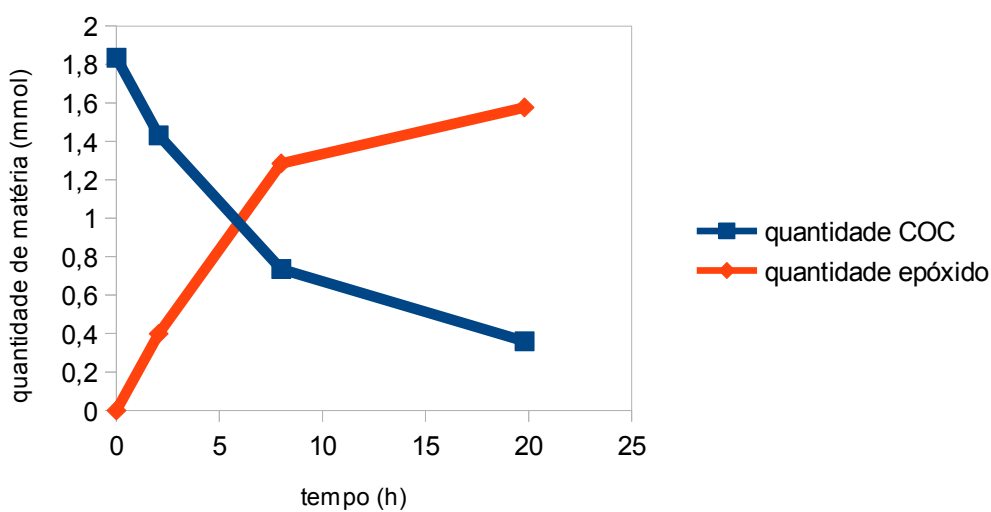
#### 4.2. Reações de epoxidação de cicloocteno

A epoxidação de cicloocteno catalisada por rênio ocorre, possivelmente, de acordo com o mecanismo mostrado na figura 7.

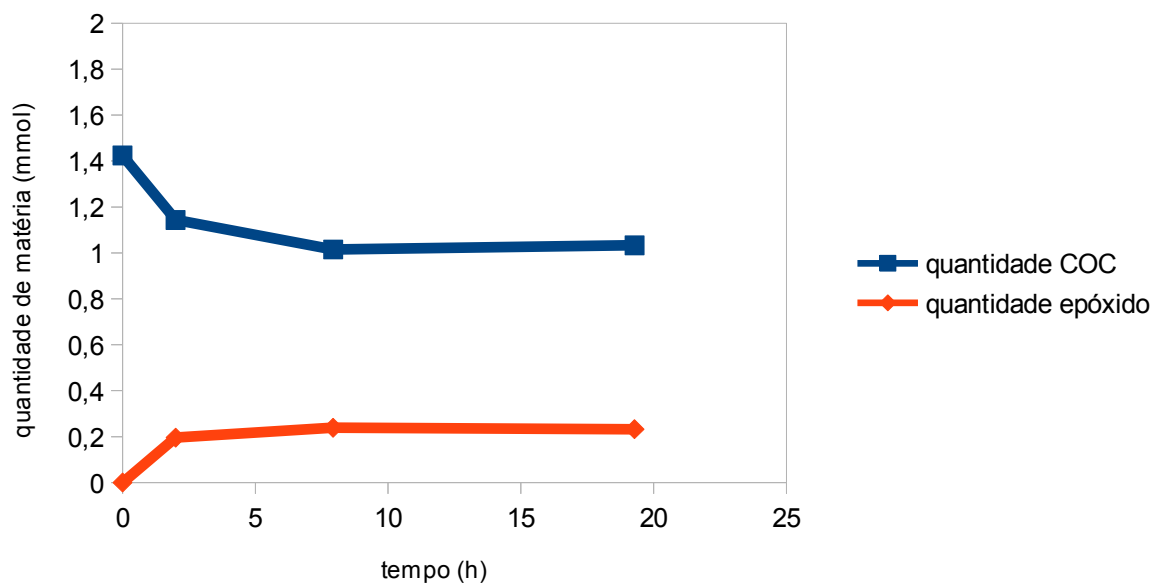


**Figura 7:** possível mecanismo para a epoxidação de cicloocteno por rênio suportado em alumina [35]

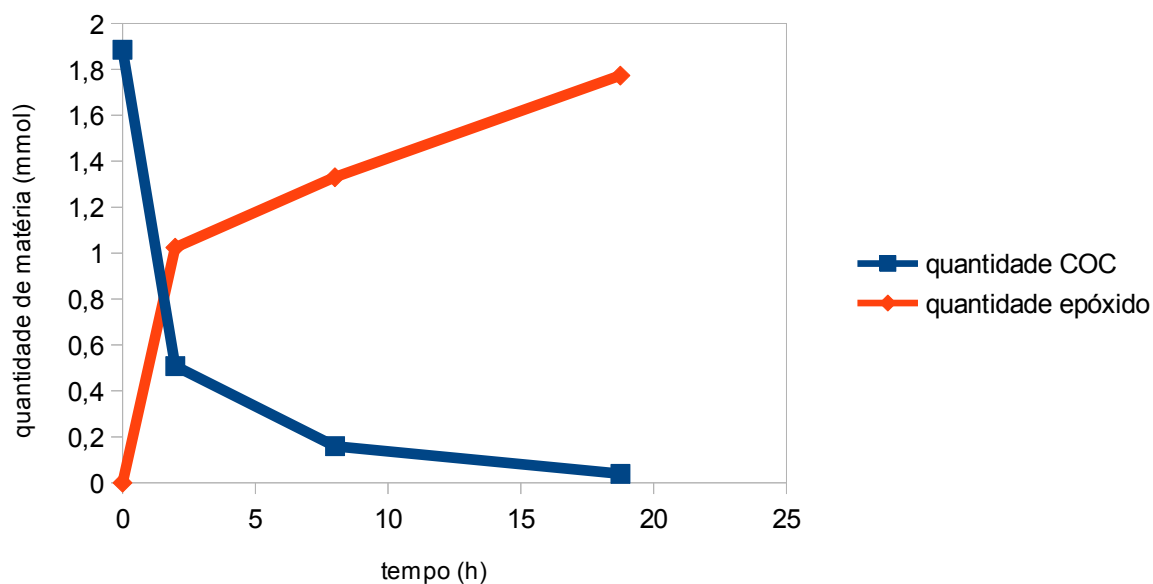
Foram realizadas reações de epoxidação de cicloocteno catalisadas por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi usado como oxidante,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  como padrão interno e acetato de etila como solvente. As figuras de 8 a 11 mostram os gráficos da quantidade de cicloocteno e epóxido no meio reacional em função do tempo de reação.



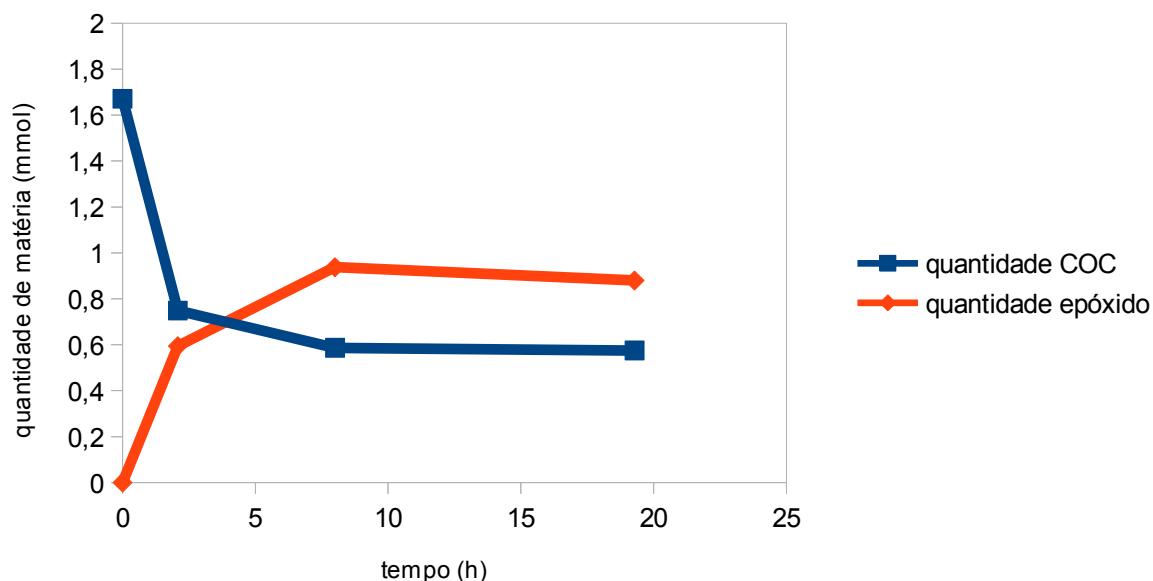
**Figura 8:** quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de cicloocteno, 4 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 mmol de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Figura 9:** quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de cicloocteno, 4 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 mmol de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (1%)



**Figura 10:** quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de cicloocteno, 4 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 mmol de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $\text{ReO}_4$  (12%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Figura 11:** quantidade de cicloocteno e epóxido em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de cicloocteno, 4mmol de  $H_2O_2$ , 3 mmol de  $CH_3NO_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $ReO_4(12\%)/Al_2O_3.Nb_2O_5(1\%)$

Para uma melhor interpretação dos gráficos, foi construída a tabela 3 mostrando o rendimento da reação em cada alíquota e para cada catalisador diferente.

**Tabela 3:** rendimento da epoxidação de cicloocteno em diferentes tempos de reação para os diferentes catalisadores nas seguintes condições: 2 mmol de cicloocteno, 4mmol de  $H_2O_2$ , 3 mmol de  $CH_3NO_2$  em 5 mL de acetato de etila

tempo (h)	$Al_2O_3$	$Al_2O_3-Nb_2O_5(1\%)$	$ReO_4(12\%)/Al_2O_3$	$ReO_4(12\%)/Al_2O_3-Nb_2O_5(1\%)$
2	22%	14%	54%	36%
8	70%	17%	71%	56%
19	86%	16%	94%	53%

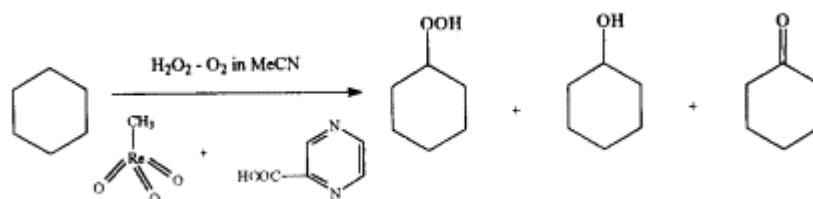
Com base na observação das figuras de 8 a 11 e na tabela 3 pode-se notar que a  $Al_2O_3$  por si só, já possui uma alta eficiência catalítica e uma alta seletividade. Ao suportarmos  $ReO_4$  nesta alumina, o rendimento e a seletividade aumentam ainda mais.

Entretanto, se a alumina for modificada com 1% de  $Nb_2O_5$ , observa-se que o catalisador perde eficiência catalítica (o rendimento diminui de 86% para 16% ao final da reação). O mesmo

ocorre quando se suporta  $\text{ReO}_4$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ . O  $\text{ReO}_4$  aumenta a eficiência da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificado mas ainda fica muito abaixo da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Verifica-se então que o nióbio não contribui na eficiência do catalisador em reações de oxidação de hidrocarbonetos.

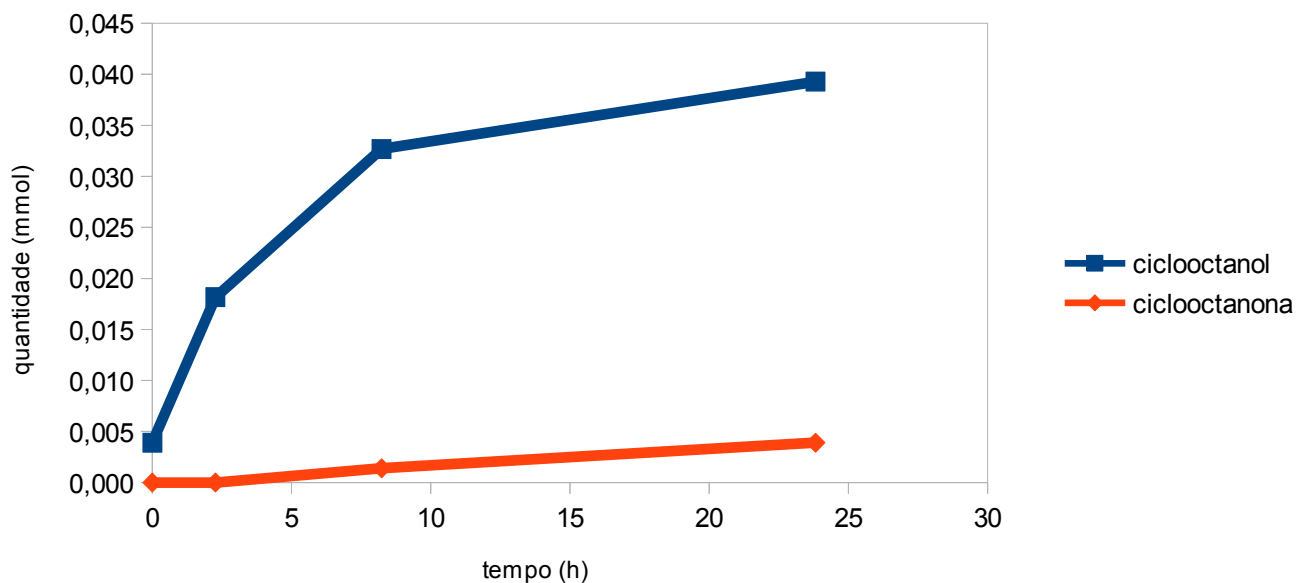
### 4.3. Reações de oxidação de ciclooctano

Nesta reação, há a formação de três produtos, como pode-se observar na figura 12, ciclooctil hidroperóxido, ciclooctanol e ciclooctanona. Na leitura dos cromatogramas é possível observar apenas a formação de dois reagentes pois a trifenilfosfina, adicionada para parar a reação, converte o ciclooctil hidroperóxido para ciclooctanol. Portanto, a quantidade de ciclooctanol observada é, na verdade, a soma das quantidades de ciclooctanol e ciclooctil hidroperóxido.

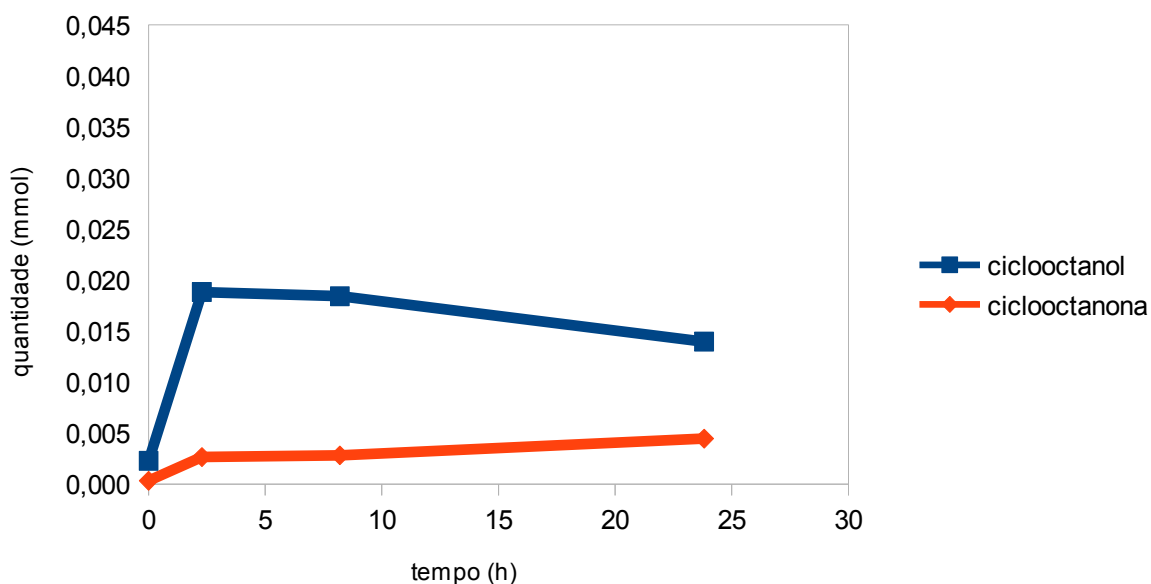


**Figura 12:** Esquema de reação de oxidação de ciclooctano catalisada por rênio [40]

Foram realizadas reações de oxidação de ciclooctano catalisadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(1\%)$  e  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(1\%)$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi usado como oxidante,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  como padrão interno e acetato de etila como solvente. As figuras de 13 a 16 mostram os gráficos da quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados no meio reacional em função do tempo de reação. Não foi mostrada a quantidade de ciclooctano durante a reação em virtude do baixo rendimento da reação (a quantidade de ciclooctano permanece praticamente constante).

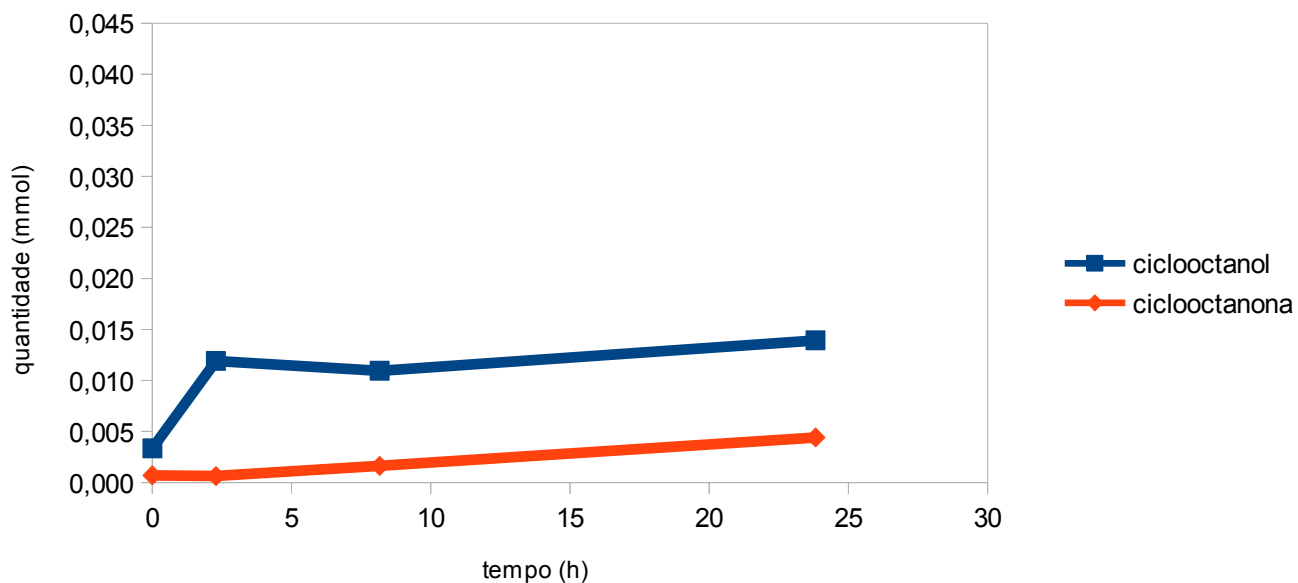


**Figura 13:** quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de ciclooctano, 4mmol de  $H_2O_2$ , 3 mmol de  $CH_3NO_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $Al_2O_3$

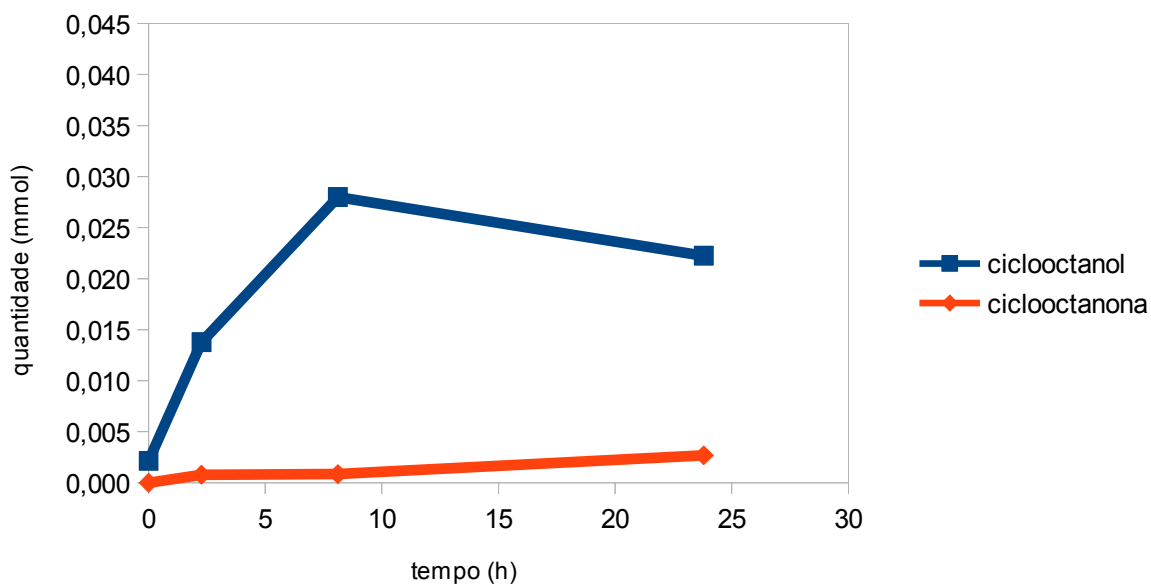


**Figura 14:** quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de ciclooctano, 4mmol de  $H_2O_2$ , 3 mmol de  $CH_3NO_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $Al_2O_3-Nb_2O_5(1\%)$





**Figura 15:** quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de ciclooctano, 4mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 mmol de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$



**Figura 16:** quantidade de ciclooctanol e ciclooctanona formados em função do tempo em reação nas seguintes condições: 2 mmol de ciclooctano, 4mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 mmol de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em 5 mL de acetato de etila catalisada por  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(1\%)$

Para uma melhor interpretação dos gráficos foram construídas as tabelas 4 e 5 mostrando os rendimentos de ciclooctanol e ciclooctanona em cada alíquota das reações e com os diferentes catalisadores.

**Tabela 4:** rendimento das reações de oxidação de ciclooctano para ciclooctanol em cada tempo de reação para os diferentes catalisadores nas seguintes condições: 2 mmol de ciclooctano, 4mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 mmol de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> em 5 mL de acetato de etila

tempo (h)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1%)	ReO <sub>4</sub> (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ReO <sub>4</sub> (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1%)
0	0,20%	0,12%	0,18%	0,11%
2	0,93%	0,99%	0,63%	0,70%
8	1,67%	0,97%	0,58%	1,43%
24	2,01%	0,74%	0,74%	1,13%

**Tabela 5:** rendimento das reações de oxidação de ciclooctano para ciclooctanona em cada tempo de reação para os diferentes catalisadores nas seguintes condições: 2 mmol de ciclooctano, 4mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 mmol de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> em 5 mL de acetato de etila

tempo (h)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1%)	ReO <sub>4</sub> (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ReO <sub>4</sub> (12%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1%)
0	0,00%	0,02%	0,04%	0,00%
2	0,00%	0,14%	0,03%	0,04%
8	0,07%	0,15%	0,09%	0,04%
24	0,20%	0,23%	0,23%	0,14%

Com base na observação das figuras de 13 a 16 e nas tabelas 4 e 5 observa-se que, diferentemente das reações de epoxidação, as reações de oxidação possuem um rendimento muito baixo. Isso se deve ao fato de a insaturação presente no cicloocteno ser uma ligação mais fraca e que pode ser quebrada com mais facilidade. No ciclooctano existem apenas ligações simples que conferem uma estabilidade maior ao anel, dificultando assim a oxidação.

Nota-se também que na formação de ciclooctanol, a alumina apresenta a melhor eficiência entre os catalisadores. Tanto a modificação com nióbio como a impregnação com rênio diminuíram a eficiência catalítica. Entretanto, o ciclooctanol formado também vai sendo oxidado durante a reação e observa-se a formação de ciclooctanona. A quantidade de ciclooctanona observada é muito baixa, já

que é oriunda do pouco ciclooctanol formado.

17

Apesar do baixo rendimento, pode-se observar que a modificação da alumina com nióbio ocasiona um pequeno aumento na formação de ciclooctanona. Foram realizadas também reações de oxidação de ciclooctanol catalisadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  com o intuito de verificar se seria possível melhorar o rendimento da reação secundária de oxidação do ciclooctanol produzido. Nestas reações também verificou-se que a alumina por si só era o melhor entre estes catalisadores e que a adição de  $\text{ReO}_4$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apenas diminuíam o rendimento da reação.

## 5. Conclusão

Foram testados os catalisadores  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ReO}_4(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)$  em reações de epoxidação de cicloocteno com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pode-se verificar que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , não possui uma atividade catalítica muito alta nem como catalisador nem como suporte. Em ambos os casos, o rendimento da reação de epoxidação diminuiu.

No caso da reação de oxidação de ciclooctano, tanto o nióbio como o rênio, diminuíram o rendimento da reação quando se trata da formação de ciclooctanol catalisado com alumina. Apesar de ter sido observado um possível aumento no rendimento da reação de oxidação do ciclooctanol formando ciclooctanona, reações de oxidação de ciclooctanol realizadas também mostraram que tanto o rênio como a alumina diminuem o rendimento desta reação.

## REFERÊNCIAS

- 1 M.V. Kirillova, Y.N. Kozlov, L.S. Shul'pina, O.Y. Lyakin, A.M. Kirillov, E.P.Talsi, A.J.L. Pombeiro, G.B. Shul'pin, *J. Catal.*, **2009**, 268, 26
- 2 T.F.S. Silva, M.F.G. da Silva, G.S. Mishra, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1310
- 3 S. Yamazaki, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, 2377
- 4 Franz, G. e Sheldon, R. A., “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, Elvers, B., Hawkins, S e Shulz G. (eds.), VCH, Weinheim, 1991, Vol A 18, p261-311
- 5 D. Mandelli, M.C.A. Van Vliet, U. Arnold, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal.*, **2001**, 168, 165
- 6 M.C.A. Van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, *Acs. Sym. Ser.*, **2001**, 3, 243
- 7 Allinger; Cava, de Jongh, Johnson, Lebel, Stevens, *Química Orgânica*, 2ª edição, editora LTC, p. 550, 551 (1976)
- 8 Shriver; Atkins; *Química Inorgânica*, 3º edição, editora Bookman, p. 626,627 (1999)
- 9 I. Noddack, W. Noddack, “Das Rhenium”, Voss, Leipzig, 1933, em “*The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Peacock, R. D., Elsevier Publishing Company, N. York, 1966.
- 10 R.D. Peacock, *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier Publishing Company, N. York, 1966.
- 11 W.A. Herrmann, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1297.
- 12 W.A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 383.
- 13 A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics*, **1984**, 3, 1313.
- 14 W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, W. Wagner, K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 394.
- 15 I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.*, **1978**, 18, 2318.

- 16 W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. J. Scherer, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86 243.
- 17 W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. M. Bellefon, J. Behm, *Inorg. Chem*, **1991**, 30 3247.
- 18 K. P. Gable, E.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11018.
- 19 W. Adam, C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35 533.
- 20 R. Bernini, E. Mincione, M. Barontini, G. Fabrizi, M. Pasqualetti, S. Tempesta, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 7733.
- 21 E. I. Karasevich, A. V. Nikitin, V. L. Rubailo, *Kinetika i Kataliz*, **1994**, 35, 878
- 22 W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8281.
- 23 W. Adam, W. A. Herrmann, C. R. Saha-Möller, M. Shimizu, *J. Mol. Catal. A*, **1995**, 97, 15
- 24 W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2475.
- 25 W. A. Herrmann, J. J. Haider, R. W. Fischer, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 138, 115.
- 26 H. S. Tan, J. H. Espenson, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 142, 333.
- 27 C. Copéret, H. Adolfsson, J. P. Chiang, A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Letters*, **1998** 761.
- 28 A. D. Giuseppe, M. Crucianelli, M. Passacantando, S. Nisi, R. Saladino, *J. Catal.* **2010**, 276, 412.
- 29 R. W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6415.
- 30 R. Bernini, A. Coratti, G. Provenzano, G. Fabrizi, D. Tofani, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 1821.
- 31 A. M. J. Rost, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1599.
- 32 W. A. Herrmann, W. A. Correia, F. E. Kuhn, G. R. J. Artus, C. C. Romão, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 169.
- 33 A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *Chem. Commun*, **1997**, 119, 11536.
- 34 K. Tanabe, S. Okazaki, *Appl. Catal. A: General*, **1995**, 133, 191.

35 D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, U. Arnold, R. A. Sheldon and U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2001**, *168*, 165.

36 A. Aronne, M. Turco, C. Bagnasco, G. Ramis, E. Santacesaria, M. Di Serio, E. Marenna, M. Bevilacqua, C. Cammarano, E. Fanelli, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, *347*, 179.

37 A. Feliczak, K. Walczak, A. Wawrzynczak, I. Nowak, *Catal. Today*, **2009**, *140*, 23.

38 F. Somma, P. Canton, G. Strukul, *J. Catal.* **2005**, *229*, 490

39 K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper n° 19, revised

40 U. Schuchardt; D. Mandelli, G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6487