

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA



**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO COM PERÓXIDO DE  
HIDROGÊNIO CATALISADA POR TITANOSSILICALITA-1 (TS-1)**

Estevam Vitorio Spinacé

Tese de Doutorado

1995



Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Co-Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore



UNIDADE	TA
N.º CHAMADA:	711121
V.	Ex. 62
TOMBO BC/	25273
PROC.	733/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PHECO	R\$ 11,00
DATA	12/08/95
N.º CPD	

CM-00076580-7

A meus pais, Luiz e Alina,  
meus irmãos e a Márcia

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Ulf e à Profa. Heloise (Lolly), orientadores e amigos, pela confiança e atenção que a mim dedicaram;
- À direção e aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades proporcionadas na execução do projeto;
- Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida durante o desenvolvimento da Tese;
- Às técnicas Márcia e Maria Luiza pela ajuda no laboratório;
- À Elaine pelas análises de CG-EM;
- Ao Wagner pelas micrografias (MEV);
- À Helena pelos difratogramas de raios-X e análises de fluorescência de raios-X;
- Ao Costa-IFGW-UNICAMP pelos espectros na região do UV-visível;
- À Sonia pelos espectros de ressonância magnética nuclear;
- Ao Prof. Dr. Paulo Sergio dos Santos e ao Pimenta (IQ-USP) pelos espectros Raman;
- À Eliana e ao Iveraldo pelos desenhos;
- Ao pessoal da oficina mecânica pela confecção das autoclaves e adaptações necessárias;
- Aos colegas: Guerreiro e Malu, Wagner, Axé, Pato Loco, Rick, Kiko, Atropelo, Dalmo, Pinhal, Roger, Alexandre, Tadini, Marquinhos, Valdir e Roseli, Profa. Regina, Profa. Raquel, Priscila e Adilson, Martin, Anne, Evaristo, Adão, Cristiane, Veroca, Angélica, Toy, Rita, Liliane, Aninha, Antonio Pedro pela convivência durante todos estes anos;
- Aos colegas do ônibus de Jundiaí pela convivência durante as viagens;

## ÍNDICE

	pg.
Resumo	1
Summary	2
1. Introdução	3
1.1 A Reatividade dos Alcanos	3
1.2 Oxidação do Cicloexano	4
1.3 O Peróxido de Hidrogênio como Oxidante	7
1.4 Propriedades Físicas e Químicas do Peróxido de Hidrogênio	8
1.5 Princípios de Ativação do Peróxido de Hidrogênio	9
1.5.1 Decomposição Radicalar do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9
1.5.2 Interação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com Metais de Transição	11
1.5.3 Ativação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com sistemas biomiméticos	13
1.6 Peneiras Moleculares Redox	16
1.6.1 Titanossilicalita-1 (TS-1)	16
1.6.2 Aplicações Industriais da Titanossilicalita-1	19
2. Objetivos	20
3. Parte Experimental	21
3.1 Reagentes e Solventes	21
3.1.1 Álcool isopropílico	21
3.1.2 Cicloexano	21
3.1.3 Cicloexanol	22
3.1.4 Cicloexanona	22
3.2 Síntese das Titanossilicalita-1	22
3.2.1 Método A	22
3.2.2 Método B	23
3.2.3 Método C	23

3.3	Caracterização das Titanossilicalita-1	24
3.3.1	Difração de raios-X	24
3.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho	24
3.3.3	Análise quantitativa de titânio e silício por fluorescência de raios-X	25
3.3.4	Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$	25
3.3.5	Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa	25
3.3.6	Espectroscopia Raman	26
3.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	26
3.4	Reação Catalíticas	26
3.5	Reciclagem da titanossilicalita-1	27
3.6	Análise cromatográfica quantitativa do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona	27
3.7	Identificação dos produtos formados na oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona	27
3.8	Definições	28
3.9	Reprodutibilidade dos testes catalíticos	29
4.	Resultados e Discussão	30
4.1	Síntese das titanossilicalita-1	30
4.1.1	Razões molares $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nas amostras cristalizadas	30
4.1.1.1	A síntese da TS-1 por diferentes métodos e a quantidade máxima de titânio incorporada	31
4.1.1.2	Amostras sintetizadas pelo método B	35
4.2	Caracterização	36
4.2.1	Difração de raios-X	36
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho	37
4.2.2.1	A banda em $960\text{ cm}^{-1}$ e sua interpretação	39
4.2.3	Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa	41

4.2.4 Espectroscopia Raman	43
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos	45
4.2.5.1 $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN	45
4.2.5.2 $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-RMN	46
4.2.5.3 $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-RMN	47
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.3 Testes Catalíticos	51
4.3.1 Testes preliminares	51
4.3.2 Influência do Solvente	52
4.3.3 Testes em branco a 100°C	53
4.3.4 Influência da razão acetona/cicloexano/ $\text{H}_2\text{O}_2$	54
4.3.5 Influência da quantidade de catalisador	55
4.3.6 Reações a 150°C e a 200°C	56
4.3.7 Reações a 150°C usando 2,6-di- <i>t</i> -butil-4-metil fenol (BHT) como inibidor radicalar	58
4.3.8 Reciclagem da TS-1	60
4.3.9 Acompanhamento cinético da oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona	63
4.3.10 Comparação com outros sistemas catalíticos	68
4.3.11 Mecanismo da reação	71
5. Conclusões	77
6. Bibliografia	78
7. Apêndice	83

## INDICE DE TABELAS

	pg
Tabela 1: Doadores de átomos de oxigênio	7
Tabela 2: Valor médio e desvio padrão para as quantidades de cicloexano recuperado, de cicloexanona, de cicloexanol, seletividade, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido e eficiência em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidação do cicloexano	29
Tabela 3: Razões molares SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> nos sóis de síntese e nas amostras cristalizadas	30
Tabela 4: Razões molares SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> obtidas para as amostras sintetizadas pelo método B	35
Tabela 5: Razão de absorbância entre as bandas em 450 e 550 cm <sup>-1</sup> e 960 e 800 cm <sup>-1</sup> para as amostras obtidas	39
Tabela 6: Número de <i>turnover</i> em função do catalisador e da temperatura	51
Tabela 7: Número de <i>turnover</i> em função do solvente	52
Tabela 8: Testes em branco a 100°C por 24 h variando a razão acetona/cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizado	53
Tabela 9: Número de <i>turnover</i> em função da razão acetona/cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	54
Tabela 10: Número de <i>turnover</i> , quantidade do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido e a eficiência em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função da quantidade de catalisador	55
Tabela 11: Testes em branco a 150°C e a 200°C variando a razão acetona/cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , o tempo de reação e o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56
Tabela 12: Número de <i>turnover</i> em função da temperatura, do tempo, da razão acetona/cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e da origem do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 150°C e a 200°C	57
Tabela 13: Testes em branco a 150°C na presença de BHT	58
Tabela 14: Número de <i>turnover</i> em função do tempo de reação a 150°C e na presença de BHT	59
Tabela 15: Reciclagem da TS-1	60

Tabela 16: Razão molar SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> e razão de absorbância entre as bandas em 960 e 800 cm <sup>-1</sup> em função da reciclagem	61
Tabela 17: Oxidações do cicloexano em função do sistema e do tempo de reação	63
Tabela 18: Oxidações do cicloexanol em função do sistema e do tempo de reação	65
Tabela 19: Oxidações da cicloexanona em função do sistema e do tempo de reação	66
Tabela 20: Comportamento da oxidação do cicloexano na presença do cicloexanol e da cicloexanona	67
Tabela 21: Velocidades iniciais e frequências de <i>turnover</i> para os diferentes sistemas de oxidação	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

	pg
Figura 1: Representação esquemática da titanossilicalita-1(TS-1)	17
Figura 2: Oxidações catalisadas pela titanossilicalita-1 (TS-1)	18
Figura 3: Cromatograma típico das reações de oxidação	83
Figura 4: Difractogramas de raios-X das amostras calcinadas	36
Figura 5: Espectros na região do infravermelho das amostras calcinadas	38
Figura 6: Espectros na região do UV-visível por reflectância difusa das amostras calcinadas e da anatase	42
Figura 7: Espectros Raman da anatase e das amostras calcinadas	44
Figura 8: Espectros de $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN das amostras calcinadas	46
Figura 9: Espectro de $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-RMN da amostra B-2 calcinada	47
Figura 10: Espectro de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-RMN da amostra B-2 não calcinada	48
Figura 11: Micrografias das amostras calcinadas	50
Figura 12: Espectros na região do UV-visível por reflectância difusa da amostra da reciclagem	62
Figura 13: Cromatogramas e espectros de massas da oxidação do cicloexano (teste em branco)	84
Figura 14: Cromatogramas e espectros de massas da oxidação do cicloexanol	86
Figura 15: Cromatogramas e espectros de massas da oxidação da cicloexanona	89
Figura 16: Produtos oxidados (mmol) em função do tempo de reação para a oxidação do cicloexano, cicloexanol e da cicloexanona.	68

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Cl - cloreto

CN - cianeto

C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - oxalato

[Fe(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> - dicloreto de tris(2,2'- bipyridila)ferro(II)

OOCF<sub>3</sub> - trifluoroacetato

OOCH<sub>3</sub> -acetato

ano - cicloexano

BHT - 2,6-di-*tert*-butil-4 -metilfenol

CG - cromatografia gasosa

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

COD - ciclooctadieno

EXAFS - *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

h - hora

HMPA - hexametilfosforamida

HOMO - orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO - orbital molecular não-ocupado de menor energia

min - minutos

MMO - metano-monooxigenase

NT - número de *turnover*

ol - cicloexanol

ona - cicloexanona

p.a. - para análise

pic - piridina-2-carboxilato

py - piridina

TMS - tetrametilsilano

TPA<sup>+</sup> - íon tetrapropilamônio

TPP - *meso*-tetrafenilporfirinato

XANES - *X-ray Absorption Near Edge Structure*

## ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR TITANOSSILICALITA (TS-1)

**Autor:** Estevam Vitorio Spinacé

**Orientador:** Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

**Co-orientadora:** Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154 - 13083-970 Campinas-SP

### RESUMO

A oxidação de cicloexano com  $H_2O_2$  a 30% foi estudada empregando-se amostras de titanossilicalita (TS-1) preparadas por três diferentes métodos descritos na literatura. Os melhores resultados foram obtidos usando-se a amostra preparada pelo método relatado pelos pesquisadores da Enichem (método original) em acetona como solvente e temperaturas entre  $100^\circ C$  e  $150^\circ C$ . Os testes em branco (sem adição de TS-1), a  $100^\circ C$ , e utilizando razões (v/v/v) acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  de 15/2/1 e 15/2/2, mostraram que as quantidades de cicloexanona e cicloexanol provenientes da decomposição térmica do  $H_2O_2$  (reação não-catalisada) são pequenas (0,1 mmol). Por outro lado, ocorre a formação de cerca de 0,5 mmol de cicloexilacetona, a qual pode ser evitada pela adição de um inibidor radicalar (BHT). Contudo, quando se utiliza uma razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  de 15/5/5, as quantidades de cicloexanona e cicloexanol formadas pela reação não-catalisada aumentam fortemente. A reação em presença da TS-1 a  $100^\circ C$ , e utilizando razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  de 15/2/2 termina em cerca de 24 h, obtendo-se um número de *turnover* (NT) de 76 e uma eficiência em relação ao  $H_2O_2$  de 22%. A  $150^\circ C$  a reação em presença da TS-1 termina em cerca de 1 h, no entanto, as quantidades de cicloexanona e cicloexanol, provenientes da reação não-catalisada, são bastante significativas. Na oxidação do cicloexano catalisada pela TS-1, os principais produtos formados são o cicloexanol e a cicloexanona, os quais são posteriormente sobre-oxidados em reações não-catalisadas e catalisadas pela TS-1. O cicloexanol é seletivamente oxidado para cicloexanona dentro dos poros da TS-1 (NT de 127) e oxidado de forma não-seletiva na superfície externa, o que pode ser suprimido pela adição de BHT. A oxidação da cicloexanona (NT de 53) é, na maioria, não-catalisada e não influenciada pelo BHT, formando principalmente ácidos dicarboxílicos. Na oxidação da cicloexanona, o(s) produto(s) formados dentro dos poros difundem muito lentamente ou permanecem dentro dos canais, explicando assim a baixa atividade e/ou desativação da TS-1, que pode ser reutilizada após calcinação. O catalisador pode ser reciclado por quatro vezes, após calcinação, sem perda de atividade. A comparação com outros sistemas mostra que a frequência de *turnover* e a seletividade (ona/ol) da oxidação do cicloexano catalisada pela TS-1 são muito similares às do processo radicalar em cadeia, sugerindo que a etapa determinante da velocidade da reação é também a clivagem homolítica da ligação C-H.

**STUDY OF CYCLOHEXANE OXIDATION WITH HYDROGEN PEROXIDE CATALYZED BY TITANIUM SILICALITE (TS-1)**

**Author:** Estevam Vitorio Spinacé

**Supervisor:** Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

**Co-Supervisor:** Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154 - 13083-970 Campinas-SP

**SUMMARY**

Cyclohexane oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% was studied using titanium silicalite (TS-1) prepared by three different methods reported in the literature. The best results were obtained using the sample prepared by the method described by Enichem researchers, with acetone as solvent, and temperatures between 100°C and 150°C. Blank experiments (without addition of TS-1) at 100°C and using an acetone/cyclohexane/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratio (v/v/v) of 15/2/1 and 15/2/2, show that the quantities of cyclohexanone and cyclohexanol coming from the thermal decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (uncatalyzed reaction) are small (0.1 mmol). On the other hand, 0.5 mmol of cyclohexylacetone are formed, which can be avoided by the addition of BHT, a radical quencher. However, when an acetone/cyclohexane/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratio of 15/5/5 is used, the quantities of cyclohexanone and cyclohexanol formed by the uncatalyzed reaction strongly increase. The TS-1 catalyzed reaction at 100°C, using an acetone/cyclohexane/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratio of 15/2/2 is complete after 24 h, giving a turnover number (TN) of 76 and an efficiency with respect to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of 22%. At 150°C, the TS-1 catalyzed reaction is complete after 1 h, however, the quantities of cyclohexanone and cyclohexanol coming from the uncatalyzed reaction are significant. In the cyclohexane oxidation catalyzed by TS-1, the principal products formed are cyclohexanol and cyclohexanone, which are further oxidized in uncatalyzed and TS-1-catalyzed reactions. Cyclohexanol is very selectively oxidized to cyclohexanone inside the porous system of TS-1 (TN of 127) and unselectively oxidized to several products on the external surface. The last reaction can be suppressed by the addition of BHT. Cyclohexanone oxidation (TN of 53) is mostly uncatalyzed, forming predominantly dicarboxylic acids, and is not influenced by BHT. In the cyclohexanone oxidation, the product(s) formed inside the porous system, are either slow diffusing or remain in the porous system, and therefore causes a diminished activity and/or total TS-1 deactivation. The catalyst can be recycled, after calcination, four times without loss of activity. Comparison with other systems shows that the turnover frequency and the one/ol ratio of the TS-1 catalyzed cyclohexane oxidation are very similar to that of the radical chain process, thus suggesting that the rate determining step in the TS-1 catalyzed reaction is also the homolytic cleavage of a C-H bond.

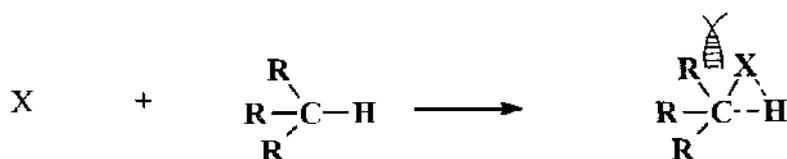
## 1 Introdução

A oxidação de hidrocarbonetos saturados usualmente requer condições drásticas (alta temperatura e pressão, reagentes fortemente eletrofílicos ou radicalares) e produz uma mistura de compostos incluindo compostos polifuncionalizados [1a]. Devido à relevância científica e econômica desta reação, muito esforço tem sido feito no desenvolvimento de catalisadores novos e seletivos. Além disso, devido às exigências ambientais atuais e futuras, os novos processos devem apresentar uma emissão de resíduos próxima de zero [2,3].

### 1.1 A Reatividade dos Alcanos

A falta de reatividade dos alcanos não-tensionados deve-se à indisponibilidade de pares de elétrons e de orbitais vazios. Isto é devido ao fato de o carbono e o hidrogênio pertencerem a um pequeno grupo de elementos que possuem o número de elétrons de valência igual ao número de orbitais de valência disponíveis. A forte ligação entre o carbono e o hidrogênio (energia de dissociação 90-110 kcal mol<sup>-1</sup>) não é susceptível ao ataque de reagentes, pois o orbital HOMO (ligação  $\sigma$ ) está num nível muito baixo e o orbital LUMO (ligação  $\sigma^*$ ) muito alto. A baixa polaridade da ligação carbono-hidrogênio é outro fator que contribui para a baixa reatividade dos alcanos, mas no caso de hidrocarbonetos fluorados, que também possuem baixa reatividade, mesmo tendo ligações polares, mostra que a indisponibilidade de orbitais é o fator mais importante [4].

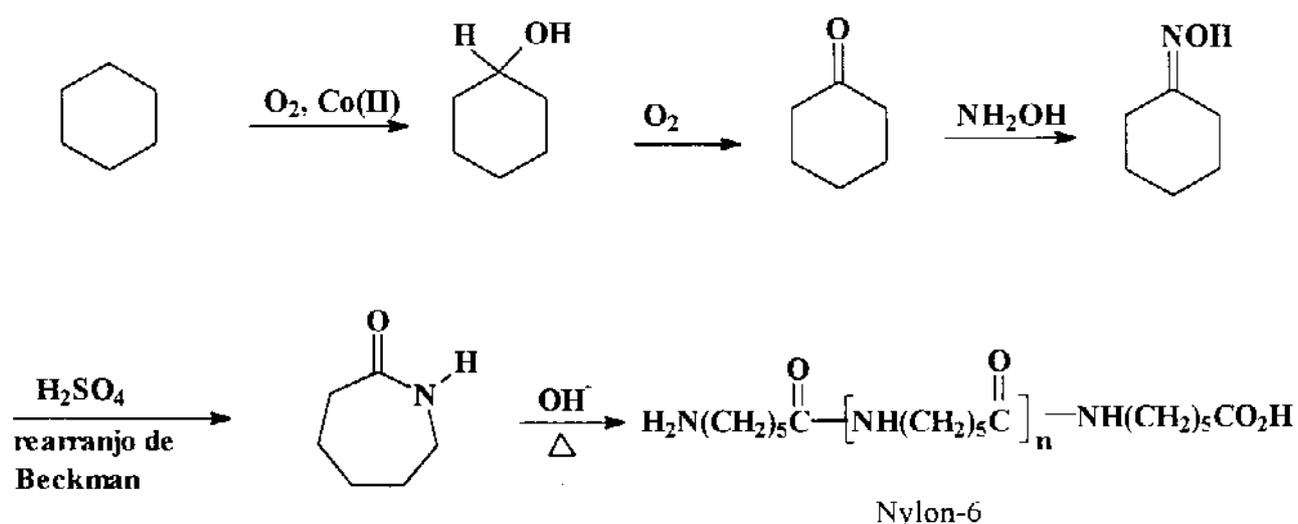
O arranjo tetraédrico das ligações do átomo de carbono saturado causa uma inibição estérica ao acesso dos reagentes (mostrados aqui como X) que atacam a ligação carbono-hidrogênio, visto que a formação de ligações de X com os átomos de carbono e hidrogênio simultaneamente sofre interferência estérica dos outros grupos ligados ao átomo de carbono [4].



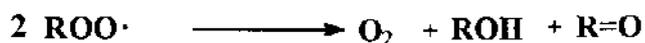
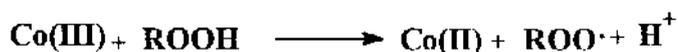
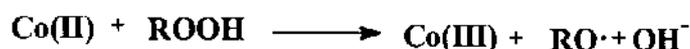
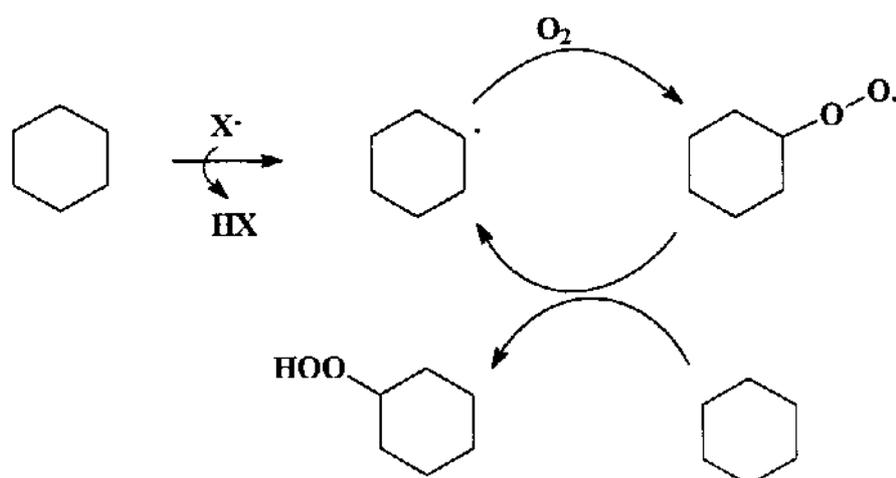
As ligações carbono-hidrogênio de alcanos são geralmente mais susceptíveis a ataques que as ligações carbono-carbono simples. Um reagente típico para interagir com alcanos deveria: a) doar densidade eletrônica ao orbital  $\sigma^*$ , b) abstrair densidade eletrônica da ligação  $\sigma$  ou c) atuar em ambos os passos simultaneamente. A estratégia a) parece ser a rota menos bem sucedida porque nucleófilos não reagem com alcanos. A estratégia b) é adotada por uma variedade de reagentes eletrofílicos como os ácidos de Lewis. A estratégia c) tem se mostrado a mais bem sucedida. Ela é adotada por radicais carbeno, superfícies metálicas e por complexos metálicos de baixo estado de oxidação. No caso de complexos metálicos, a retirada de elétrons do orbital  $\sigma$  é mais importante do que a doação ao orbital  $\sigma^*$  [4].

## 1.2 Oxidação do Cicloexano

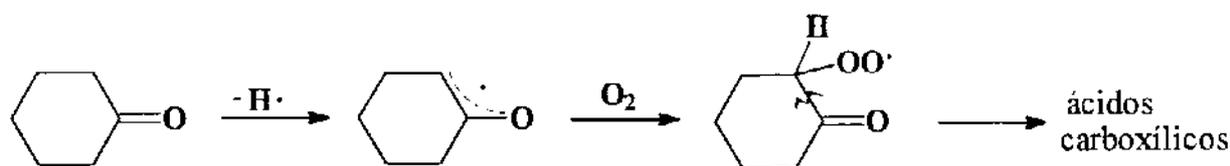
A oxidação de cicloexano para uma mistura de cicloexanol e cicloexanona é extremamente importante, visto que aproximadamente  $10^6$  toneladas de cicloexanol e cicloexanona são produzidos por ano no mundo, para conversão a  $\epsilon$ -caprolactama e então Nylon-6 [5].



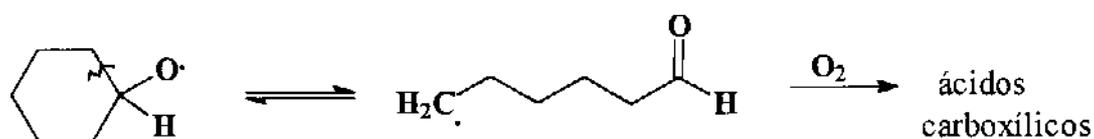
No entanto, a oxidação industrial do cicloexano, desenvolvida na década de 40, é ainda um dos processos industriais de menor eficiência [5]. A oxidação é usualmente realizada com catalisadores solúveis de cobalto, a 140-180°C e 0,8-2 MPa, por 10-40 min [6]. O produto inicial formado, cicloexil-hidroperóxido, é decomposto pelo catalisador de cobalto produzindo radicais óxido (RO·) e peróxido (ROO·) através de um caminho que é conhecido como mecanismo de Haber-Weiss. Os produtos formam-se por abstração de hidrogênio pelos radicais alcóxido e por decomposição não-catalisada dos radicais peróxidos [1a].



Devido ao fato dos produtos de interesse, cicloexanol e cicloexanona, serem mais facilmente oxidados que o cicloexano, a reação deve ser realizada com baixa conversão a fim de maximizar a seletividade. Obtém-se uma mistura de cicloexanol e cicloexanona (razão 2:1), com 80% de seletividade para uma conversão de aproximadamente 4%, significando que 96% do cicloexano deve ser separado dos produtos e reciclado. Os 20% restantes consistem de produtos de sobre-oxidação, como os ácidos n-butírico, n-valérico, succínico, glutárico e adípico. Estes ácidos originam-se da fácil sobre-oxidação da cicloexanona pelo ataque ao carbono- $\alpha$  [1a], ou



dos radicais cicloexiloxi produzidos na decomposição do cicloexil-hidroperóxido, que estão em equilíbrio com o isômero de cadeia aberta, e reagem com o oxigênio molecular [7].



Além da sobre-oxidação e baixa conversão, os outros problemas envolvendo este processo são a grande quantidade de cicloexano a ser reciclada, a grande quantidade de base necessária para neutralizar os ácidos formados e a dificuldade em separar e utilizar estes sub-produtos [1a].

### 1.3 O Peróxido de Hidrogênio como Oxidante

O peróxido de hidrogênio apresenta algumas vantagens quando comparado a outros oxidantes comuns de baixo custo. A primeira delas é o fato de que alguns destes oxidantes são preparados a partir do peróxido de hidrogênio (p.e., perborato de sódio, hidroperoxissulfato de potássio ou até mesmo muitos perácidos orgânicos). A segunda vantagem vem do conteúdo de oxigênio ativo, como mostrado na Tabela 1 [8a].

Tabela 1: Doadores de átomos de oxigênio.

Doador	% oxigênio ativo	Produto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47.0 <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O
O <sub>3</sub>	33.3	O <sub>2</sub>
<i>t</i> -BuOOH	17.8	<i>t</i> -BuOH
NaClO	21.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
HNO <sub>3</sub>	25.4	NO <sub>x</sub>
KHSO <sub>5</sub>	10.5	KHSO <sub>4</sub>
NaIO <sub>4</sub>	7.2 <sup>b</sup>	NaIO <sub>3</sub>
PhIO	7.3	PhI

<sup>a</sup> Calculado para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100%.

<sup>b</sup> Assumindo que somente um átomo de oxigênio é utilizado.

Estes dados são calculados como a razão entre o peso de oxigênio que pode ser transferido para o substrato e o peso molecular do oxidante. A produção mundial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1987 foi de 881x10<sup>3</sup> ton ano<sup>-1</sup>. Destes, 95% provêm do processo antraquinona, o remanescente vem principalmente da oxidação do isopropanol, o qual é praticado somente na Rússia [8a]. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produz água como efluente, assim é previsto um aumento na demanda num futuro próximo, quando restrições ambientais mais rígidas forem obrigatórias [9]. Isto requerirá uma tecnologia mais simples e barata para produzi-lo, sendo a combinação

direta de hidrogênio e oxigênio a de maior simplicidade. Conforme publicado por Somorjai [10] a Du Pont está elaborando a síntese direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por paládio.

Industrialmente, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é usado principalmente para o branqueamento de papel, celulose e tecidos, purificação de água e, particularmente na Europa, na manufatura de perborato e percarbonato usados em detergentes. Somente cerca de 10% da produção mundial total é utilizada na manufatura de compostos orgânicos. Estes incluem principalmente o glicerol a partir de álcool alílico, óleo de soja epoxidado como plastificante e peróxidos orgânicos usados como iniciadores radicalares em polimerizações [8a].

#### 1.4 Propriedades Físicas e Químicas do Peróxido de Hidrogênio

A determinação da estrutura cristalina do  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro por difração de nêutrons mostra que os comprimentos das ligações H-O e O-O são 1,010 e 1,453 Å, respectivamente, enquanto que o correspondente ângulo diedral H-O-O-H é próximo de  $90^\circ$ . Na verdade, este ângulo pode variar até  $180^\circ$  dando origem a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  virtualmente planas quando associadas com outras moléculas em complexos cristalinos, por exemplo,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{C}_2\text{O}_4$  = oxalato). Outra característica estrutural interessante do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puro ou em adutos é a presença, onde possível, de pontes de hidrogênio indicando, como esperado, uma significativa basicidade de Lewis. A energia de dissociação da ligação H-O ( $\Delta H^\circ$ ) é de  $88 \text{ kcal mol}^{-1}$ , enquanto que a da  $\text{H}_2\text{O}$  é de  $119 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Esta tendência se repete para a constante de acidez do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pK}_a = 11,6$ ), que é consideravelmente mais alta que da  $\text{H}_2\text{O}$ . Portanto, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é uma molécula com caráter anfotérico, capaz de reagir com ácidos e com bases e, por consequência, ajustar suas propriedades num sentido eletrofílico ou nucleofílico [8b].

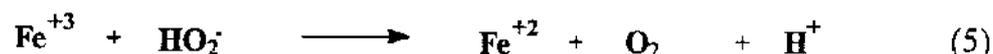
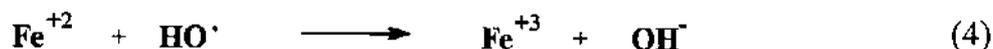
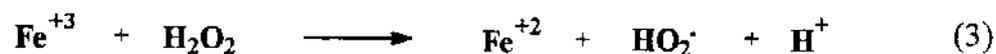
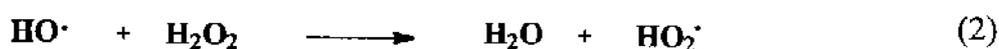
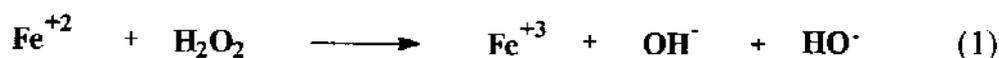
## 1.5 Princípios de Ativação do Peróxido de Hidrogênio

Devido à relativa estabilidade de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, é necessário aumentar sua reatividade através da conversão do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em espécies mais reativas. Isto pode ser feito por três métodos gerais [8a]:

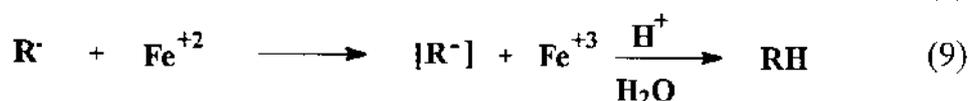
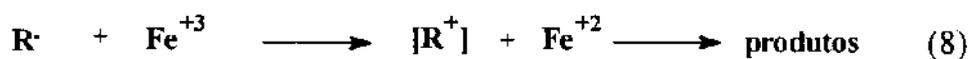
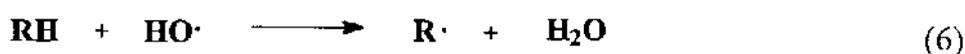
- 1) Através da decomposição radicalar do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por reação com pares redox como Fe(II)/Fe(III) ou Ti(III)/Ti(IV). Estes são os sistemas de Fenton e Udenfriend os quais geram o radical  $\cdot\text{OH}$  altamente reativo.
- 2) Reagindo  $\text{H}_2\text{O}_2$  com metais de transição capazes de gerar espécies peroxo- ou hidroperoxometálicas, onde a ligação peroxo permanece intacta. Estas são formadas, por exemplo, com Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI) (centros metálicos  $d^0$ ) ou com Pd(II) e Pt(II) (centros metálicos  $d^8$ ). O resultado é um aumento do caráter eletrofílico ou nucleofílico dos átomos de oxigênio do peróxido em relação àquele do oxidante livre.
- 3) Usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como doador monooxigênio para produzir espécies oxo-metal altamente reativas. Este comportamento é típico de sistemas biomiméticos.

### 1.5.1 Decomposição Radicalar do $\text{H}_2\text{O}_2$

Dentre os sistemas que causam decomposição radicalar do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o mais conhecido é o reagente de Fenton, que consiste de um sal de ferro(II) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  [1b,8c]. A decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por ferro(II) procede *via* processo de radicais em cadeia envolvendo o radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) como intermediário, como mostrado nas equações 1-5 [1b].



Na presença de substratos orgânicos, o radical hidroxila produz radicais orgânicos livres (eq. 6), os quais podem sofrer dimerização, oxidação pelo ferro(III) ou redução pelo ferro(II) como mostrado nas equações 7-9 [1b].



A reação (6) compete com as reações (2) e (4), as quais conduzem à decomposição  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Assim, os rendimentos dos substratos oxidados são frequentemente baixos, o que limita severamente a utilidade sintética do reagente de Fenton [1b].

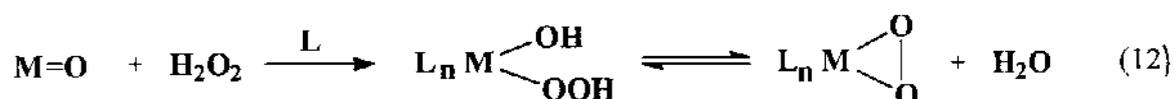
A reação de titânio(III) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  também produz radicais hidroxila (eq. 10), que podem reagir com o substrato (eq. 6), com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eq. 2) ou com outro titânio(III) (eq. 11). Porém, o íon titânio(IV) é um oxidante fraco e não reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em uma reação correspondente à equação (3) para o íon ferro(III) [8c].



### 1.5.2 Interação de $\text{H}_2\text{O}_2$ com Metais de Transição

A síntese de complexos peroxometálicos a partir do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser efetuada por dois diferentes modos [8b]:

a) Os complexos de metais do início das séries de transição são geralmente sintetizados a partir dos correspondentes óxidos pela dissolução direta em uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença dos ligantes apropriados. (eq. 12 )

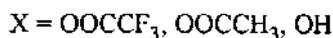
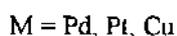


M= Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Th

L= py, HMFA, pic, Cl,  $\text{C}_2\text{O}_4$ , etc.

Usualmente, a equação 12 é tratada como um processo em etapas, apesar disso, somente em poucos casos o complexo intermediário hidroperoxo pode ser observado [8b].

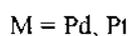
b) Com metais do final das séries de transição, o método sintético geralmente explora a fraca acidez do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A reação é considerada como sendo uma troca ácido-base, partindo de um precursor adequado e produzindo, em muitos casos, complexos hidroperoxo (eq. 13) [8b].



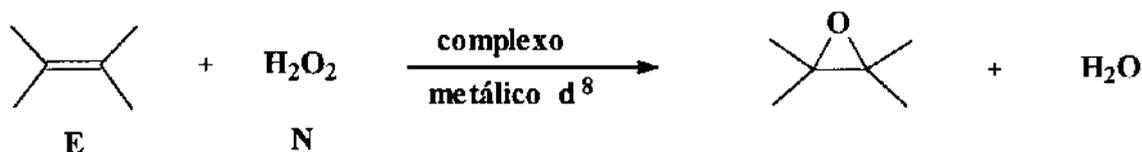
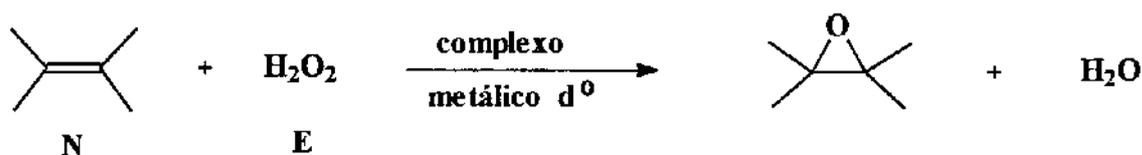
No entanto, este procedimento tem apresentado sucesso somente para um número limitado de complexos tais como:  $[(RCOO)Pd(OOH)]_2$  ( $R=CF_3, CH_3$ ),  $(P-P)Pt(CF_3)(OOH)$  ( $P-P =$  várias difosfinas) e  $[(CH_3COO)Cu_2(OH)_2(OOH)]_n$ . A dificuldade em gerar espécies hidropéroxido pela interação direta com o  $H_2O_2$  é devida principalmente a outras possíveis reações de competição. Em alguns casos envolvendo complexos de cobalto ocorre o fechamento do anel, levando a complexos peróxido *side-on* similares aos obtidos na equação (12). Os complexos de Ir(I) e Rh(I), como *trans*- $(PPh_3)_2Ir(CO)(OH)$ ,  $[(COD)Ir(\mu-OH)]_2$  e *trans*- $(PPh_3)_2Rh(CO)(OH)$  causam a decomposição radicalar do  $H_2O_2$ . Os procedimentos alternativos para se obter complexos hidropéroxidos de metais do grupo VIII são a inserção na ligação metal-hidrogênio (eq. 14) [8b] ou protonação de



complexos metal-dioxigênio com ácidos fortes (eq. 15). Exemplos da reação 14 incluem compostos bastante conhecidos como  $[RhH(NH_3)_5]^{2+}$ ,  $[RhH(CN)_4]^{2-}$  ou  $[CoH(CN)_5]^{3-}$  e mais novos como  $[(COD)IrHCl_2]_2$ ,  $P_2PtHCl$  e  $(diphoe)Pt(CF_3)H$ . A reação 15 foi aplicada com sucesso no caso de  $(PPh_3)_2Pd(O_2)$  e  $(PPh_3)_2Pt(O_2)$  [8b].



Assim, dependendo do tipo de metal de transição envolvido ( $d^0$  ou  $d^8$ ) na promoção da transferência do oxigênio, o  $H_2O_2$  pode comportar-se como um eletrófilo (E) ou nucleófilo (N). No caso de epoxidação de uma olefina, por exemplo:



Como consequência destas observações é previsto que, dependendo das características dos substratos a serem oxidados pode-se selecionar o melhor catalisador a ser utilizado [8b].

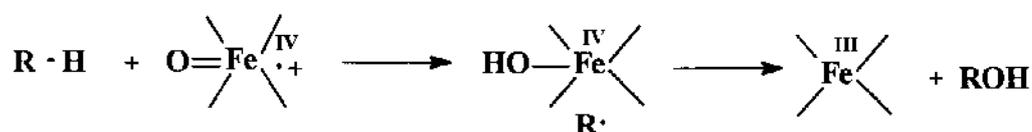
Os complexos solúveis de titânio têm sido largamente empregados com alquil-hidroperóxidos como oxidantes. O sistema mais conhecido é o reagente de Sharpless para a epoxidação de álcoois alílicos. A abundância de resultados do sistema  $Ti(IV)/ROOH$  contrasta com a escassez de dados obtidos usando o  $H_2O_2$  [8b].

### 1.5.3 Ativação de $H_2O_2$ com sistemas biomiméticos

Os estudos dos modelos químicos que imitam as enzimas tem-se desenvolvido por duas razões: primeiro, fornecer a base para o entendimento das oxidações enzimáticas e segundo, desenvolver sistemas catalíticos que, sob condições brandas, exibam a alta seletividade característica das oxidações enzimáticas. A maioria dos estudos vêm se

concentrando em modelos químicos das monooxigenases as quais catalisam a hidroxilação seletiva dos alcanos e arenos e a epoxidação de alquenos [1c]. Dentre estes sistemas modelos destacam-se os que imitam as enzimas citocromo P-450 [11,12] e a metano-monooxigenase (MMO) [13,14].

A enzima monooxigenase citocromo P-450 apresenta como grupo prostético um complexo ferro(III) porfirínico. O oxidante ativo é descrito como uma espécie oxoferro(V) [ $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ ], que pode também ser representada como um cátion radicalar oxoferro(IV). O estudo do mecanismo da transferência do oxigênio para o substrato tem demonstrado que a hidroxilação de hidrocarbonetos envolve uma abstração inicial do átomo de hidrogênio formando um radical  $\text{R}\cdot$ , que permanece na vizinhança do ferro, seguida por uma transferência da hidroxila do ferro para o carbono radicalar [12].



É importante notar que este mecanismo, como os sistemas *in vivo*, não emprega radicais hidroxila livres, pois a alta seletividade desses processos é determinada pelos efeitos conformacionais do complexo enzima-substrato [12]. Existem numerosos estudos projetando sistemas modelos mais simples e capazes de efetuar as mesmas oxidações, frequentemente altamente regio- e estereosseletivas. Muitos desses modelos envolvem catalisadores de ferro ou manganês-porfirina em combinações com doadores de oxigênio como  $\text{PhIO}$ ,  $\text{ROOH}$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KHSO}_5$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  [15].

Dois tipos de enzima metano-monooxigenase têm sido isolados: uma contendo cobre ligada a uma membrana, e uma outra proteína solúvel contendo ferro não-porfirínico [13].

Estudos de absorção de raios-X (EXAFS) da última espécie forneceram informações detalhadas sobre a estrutura do sítio ativo o qual contém um complexo  $\mu$ -oxodiferro. O estudo da hidroxilação de hidrocarbonetos pela metano-monooxigenase mostrou que intermediários radicalares e carbocátions podem estar presentes, porém, pouco é conhecido a respeito do mecanismo [13,14]. Dentre os sistemas-modelo que utilizam complexos de ferro não-porfirínicos, destacam-se os sistemas da família Gif [16,17] e similares [18,19].

Os dois maiores problemas associados a estes sistemas-modelo são: a) a destruição oxidativa dos ligantes e b) a tendência das espécies oxometal em aglomerar formando oligômeros  $\mu$ -oxo inativos [20]. A destruição oxidativa do ligante porfirina pode ser significativamente reduzida através do uso de porfirinas halogenadas em posição *meso* [20]. Entretanto, a recuperação e reciclagem destes catalisadores permanece ainda um problema. Uma outra maneira de resolver este problema é imobilizar a metaloporfirina num suporte sólido. Isto permite não só a recuperação e reutilização do catalisador mas, também, evita a degradação oxidativa do ligante e a formação de oligômeros inativos. No caso de utilizar uma zeólita (aluminossilicato cristalino) como suporte, os catalisadores obtidos são conhecidos como *ship-in-the-bottle*, pois neste caso, o complexo é construído através de uma síntese intrazeolítica usando componentes do ligante que têm livre acesso à cavidade da zeólita. Uma vez o complexo formado no interior da zeólita, este não difunde para fora da cavidade zeolítica porque adquire dimensões maiores do que as janelas. Este sistema combina as vantagens dos sistemas homogêneos e heterogêneos e, além disso, a estrutura da zeólita tem também uma seletividade de forma análoga à da estrutura terciária das proteínas nos sistemas biológicos. O complexo ferro-ftalocianina encapsulado na zeólita Y foi usado como catalisador na oxidação de cicloexano com *tert*-butil-hidroperóxido. Um número de *turnover* de 6000 foi observado, comparado aos 25 obtido em sistema homogêneo [20]. Similarmente, os complexos tetrametilporfirina de ferro(II) e mangânes(II) encapsulados na zeólita Y foram preparados, porém apresentaram fraca atividade na hidroxilação de cicloexano com  $H_2O_2$  [20].

## 1.6 Peneiras Moleculares Redox

Uma outra maneira de se obter catalisadores sólidos estáveis é a incorporação de metais de transição, através da substituição isomórfica, na estrutura de peneiras moleculares, como as silicalitas, zeólitas ou aluminofosfatos. Estes materiais são conhecidos pelo nome genérico de peneiras moleculares redox, e podem ser considerados como *enzimas minerais*. As peneiras moleculares redox apresentam várias vantagens quando comparadas aos catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais [20]:

- possuem um microambiente regular. Ao contrário de materiais, como a sílica e alumina, as peneiras moleculares possuem estruturas internas altamente homogêneas com cavidades e canais uniformes e bem definidos.
- o isolamento dos metais de transição previne a desativação *via* oligomerização das espécies oxometal ativas.
- possuem maior estabilidade com respeito à lixiviação do metal.
- permitem catálise com seletividade de forma.
- possibilidade de ajuste: o tamanho e o caráter hidrofóbico/hidrofílico da cavidade onde se encontra o sítio ativo podem ser ajustados para produzir catalisadores de oxidação feitos sob medida.

### 1.6.1 Titanossilicalita-1 (TS-1)

O primeiro exemplo de uma peneira molecular redox é a titanossilicalita-1, sintetizada pelos pesquisadores da Enichem em 1983, a qual é um silicato cristalino com estrutura MFI (Mobil Five), apresentando canais dispostos tridimensionalmente com dimensões de 5,6 x 5,4 Å, (circulares) e 5,1 x 5,7 Å (elípticos), onde uma pequena fração dos íons  $\text{Si}^{+4}$  é substituída por  $\text{Ti}^{+4}$  (Figura 1) [21-23].

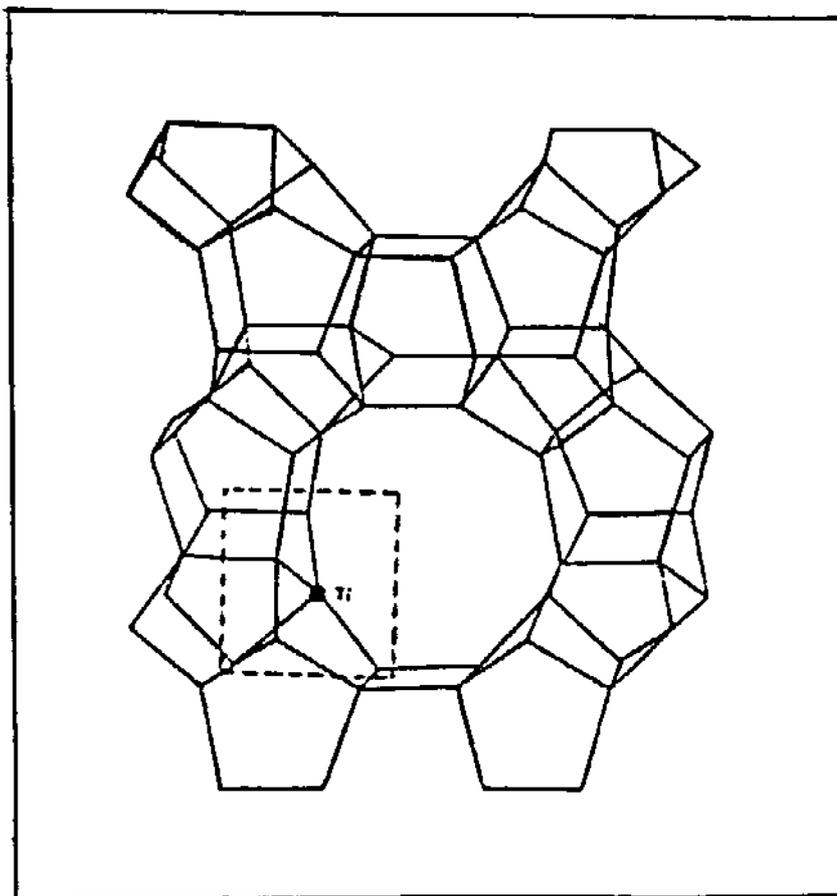


Figura 1: Representação Esquemática da Titanossilicalita-1 (TS-1)

A TS-1 catalisa uma grande variedade de reações de oxidação, utilizando peróxido de hidrogênio a 30%, tais como: a epoxidação de olefinas [24-26], a oxidação de álcoois [24,27] e alcanos [28-31], a hidroxilação de aromáticos [24,32-36], e a amoxidação de cicloexanona para oxima de cicloexanona [37,38], como mostrado na Figura 2.



evidenciando o fato de que a reação catalítica ocorre dentro dos canais da TS-1 [30]. Os substratos aromáticos são geralmente oxidados para fenóis ou derivados de fenóis. A partir do benzeno, o fenol é obtido em baixas conversões. Por outro lado, o fenol formado é sobre-oxidado para uma mistura de catecol e hidroquinona [24]. Na epoxidação de alquenos obtém-se alta conversão e seletividade para epóxidos, contudo, a seletividade diminui quando o tamanho dos substituintes no alqueno aumenta. Os glicóis são os principais subprodutos formados [25]. Os álcoois secundários são oxidados a cetonas e os primários, principalmente para aldeídos. No entanto, se a conversão for alta, produtos de sobre-oxidação, como ácidos carboxílicos, são formados [24,27].

### 1.6.2 Aplicações Industriais da Titanossilicalita-1 (TS-1)

A TS-1 é usada comercialmente desde 1986 na oxidação do fenol para hidroquinona e catecol (proporção 1:1), com uma eficiência de 84% em relação ao  $H_2O_2$ . Uma planta produzindo 10.000 ton/ano de difenóis está em operação pela Enichem em Ravenna, Itália, com excelentes resultados. Uma lenta desativação do catalisador devido à deposição de compostos de carbono de alto peso molecular requer regeneração periódica, a qual é realizada pela combustão controlada dos depósitos de carbono [39].

A conversão de cicloexanona para oxima de cicloexanona com TS-1 na presença de  $NH_3/H_2O_2$  está sendo operada em escala de planta-piloto. A oxima é um intermediário valioso na produção do Nylon-6 (1.2). Curiosamente, esta planta-piloto (12.000 ton/ano) construída pela Enichem em Porto Marghena, Itália, é maior que a planta comercial de fenol. A vantagem oferecida por este processo é a substancial redução na co-produção de sulfato de amônio, o qual causa problemas ecológicos [39].

Os projetos de plantas para a aplicação industrial na epoxidação de propileno e seus derivados estão bem avançados [39].

## **2. OBJETIVOS**

A titanossilicalita-1 (TS-1) é um catalisador eficiente e seletivo na oxidação de compostos orgânicos, incluindo alcanos. No entanto, não existe na literatura um estudo sistemático para a oxidação do cicloexano. Neste trabalho, a oxidação do cicloexano é estudada usando amostras de TS-1 obtidas por três diferentes métodos descritos na literatura. Isto é feito devido ao fato que as diferenças nos resultados catalíticos foram atribuídas aos diferentes métodos de preparação. As amostras são caracterizadas e testadas na oxidação do cicloexano. Para a amostra que apresentar os melhores resultados as condições experimentais (tempo, temperatura, solvente, razão solvente/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quantidade de catalisador) são otimizadas. A velocidade de sobre-oxidação dos produtos formados, cicloexanol e cicloexanona, é estudada na oxidação catalisada pela TS-1, pois é um dos maiores problemas apresentados na oxidação pelo processo radicalar. As oxidações do cicloexano, da cicloexanona e do cicloexanol são realizadas também na presença de BHT, um inibidor radicalar que não tem acesso aos canais da TS-1, a fim de verificar se elas ocorrem dentro ou fora do sistema de canais da TS-1. A reciclagem da TS-1 é efetuada com o objetivo de avaliar sua estabilidade. Os resultados da oxidação do cicloexano catalisada pela TS-1 são comparados com os da oxidação clássica (processo radicalar) e com os sistemas da família Gif (não radicalares), a fim de obter informações a respeito do mecanismo da reação.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Reagentes e Solventes**

Os reagentes de síntese da titanossilicalita-1: tetraetóxido de silício(IV) (Aldrich), tetraetóxido de titânio(IV) (Aldrich), tetrabutóxido de titânio(IV) (Janssen) e solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio a 20% (Aldrich) foram utilizados da forma como recebidos. O álcool isopropílico, utilizado no método A, foi seco e destilado. A água utilizada na síntese foi destilada e deionizada.

Nas reações de oxidação os solventes foram utilizados sem tratamento prévio. O cicloexano, o cicloexanol e a cicloexanona foram tratados e destilados, segundo os métodos descritos por Perrin e Armarego [40]. Foram utilizados dois tipos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: uma solução comercial a 30% da Peróxidos do Brasil com pouca quantidade de estabilizantes, segundo informações do fabricante, e uma solução p.a. a 30% da Merck, estabilizada para armazenagem a temperatura ambiente.

##### **3.1.1 Álcool isopropílico**

Foram adicionados a um balão de fundo redondo de 1 L, 2,5 g de magnésio, 0,25 g de iodo e 30 mL de álcool isopropílico p.a.. A mistura foi aquecida até que uma reação vigorosa ocorresse. Quando a reação cessou, continuou-se o aquecimento até que todo magnésio fosse convertido em isopropilóxido de magnésio. Foram então adicionados 500 mL de álcool isopropílico e refluxados por 5 h. O álcool isopropílico seco foi destilado sob atmosfera inerte.

##### **3.1.2 Cicloexano**

O cicloexano p.a. e o ácido sulfúrico concentrado p.a. (Merck) foram agitados, na proporção 1:1 (v/v), por 12 h. Um condensador de refluxo foi utilizado para evitar perdas por evaporação. O ácido foi separado e a fase orgânica foi lavada com água destilada, com

solução de carbonato de sódio a 5% e novamente com água destilada até pH neutro. Foi então seca com cloreto de cálcio, filtrada e destilada utilizando uma coluna de Vigreux.

### **3.1.3 Cicloexanol**

O cicloexanol p.a. foi seco com carbonato de sódio e destilado utilizando uma coluna de Vigreux.

### **3.1.4 Cicloexanona**

A cicloexanona p.a. foi seca com sulfato de magnésio e destilada utilizando uma coluna de Vigreux.

## **3.2 Síntese das titanossilicalitas-1 (TS-1)**

As sínteses foram efetuadas conforme três diferentes métodos descritos na literatura [41-45].

### **3.2.1 Método A [41-43]**

Foram adicionados 22,0 mL (20,45 g, 0,10 mol) de tetraetóxido de silício a 31,8 mL (31,8 g, 0,030 mol) de uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio a 20%, sob agitação. À solução resultante adicionou-se, gota a gota, utilizando-se uma seringa hipodérmica, sob vigorosa agitação, uma solução de 1,5 mL (2,23 g, 0,0066 mol) de tetrabutóxido de titânio em 11,7 mL de álcool isopropílico seco, a qual foi preparada sob atmosfera inerte. A solução transparente resultante ficou sob agitação por 1 h, a temperatura ambiente. Após isto, adicionou-se 27,0 mL de água e a mistura ficou sob agitação a 75-80°C por 4 h. Finalmente 37,5 mL de água destilada foram adicionados obtendo-se uma solução transparente com a seguinte composição molar: 0,10 SiO<sub>2</sub> : 0,0066 TiO<sub>2</sub> : 0,030 TPAOH : 3,15 H<sub>2</sub>O, a qual foi colocada em uma autoclave de 125 mL, revestida de Teflon, e submetida a cristalização a 165°C, por 144 h.

### 3.2.2 Método B [44]

Uma solução de 23,6 mL (21,6 g, 0,10 mol) de tetraetóxido de silício e 0,7 mL (0,72 g, 0,0030 mol) de tetraetóxido de titânio foi preparada sob atmosfera inerte. Esta solução foi adicionada gota a gota, utilizando uma seringa hipodérmica, a 48 mL (48,0 g, 0,047 mol) de uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio a 20%, sob agitação (tempo total de adição de aproximadamente 40 min). A solução transparente resultante foi mantida a 60°C, por 3 h, sob agitação. A cada 30 min, adicionou-se água para compensar as perdas por evaporação, obtendo-se assim um solução transparente com a seguinte composição molar: 0,10 SiO<sub>2</sub> : 0,0030 TiO<sub>2</sub> : 0,047 TPAOH : 3,50 H<sub>2</sub>O, a qual foi colocada em uma autoclave de 125 mL, revestida de Teflon, e submetida a cristalização a 175°C, por 24 h.

### 3.2.3 Método C [45]

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo 33,8 mL (30,95 g, 0,15 mol) de tetraetóxido de silício, sob atmosfera inerte, foi adicionado gota a gota e sob agitação, utilizando uma seringa hipodérmica, 1,1 mL (1,0 g, 0,0045 mol) de tetraetóxido de titânio. A solução resultante ficou sob agitação por 2 h, a 35-40°C, e então esfriada a 0°C. A esta solução, adicionou-se através de um funil de adição, gota a gota e sob agitação, 53 mL (53,0 g, 0,052 mol) de solução aquosa de tetrapropilamônio a 20%. O resfriamento foi mantido durante todo o período de adição de cerca de 4 h. Ao final da adição a solução transparente resultante foi aquecida a 80-90°C, em aproximadamente 1 h e mantida nesta temperatura, sob agitação, por mais 2 h. Finalmente, 50 mL de água foram adicionados, obtendo-se uma solução transparente com a seguinte composição molar: 0,15 SiO<sub>2</sub> : 0,0045 TiO<sub>2</sub> : 0,052 TPAOH : 5,15 H<sub>2</sub>O, a qual foi colocada em uma autoclave de 125 mL, revestida de Teflon, e submetida a cristalização a 175°C, por 48 h.

Para os métodos A-C, após o período de cristalização, as autoclaves foram esfriadas em banho de água e gelo. Após aberta, o sobrenadante transparente foi separado com o auxílio de uma pipeta, e à suspensão foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa de acetato de amônio a 10%, para facilitar a precipitação dos cristais formados. O precipitado foi lavado diversas vezes com água (cerca de 2 L) e seco a 110°C por 2 h. Os rendimentos para os métodos A, B e C foram de 6,0 g (92%); 5,8 g (93%) e 9,0 g (96%), respectivamente. Os sólidos obtidos foram triturados e peneirados (peneira 0,088 mm, tyler 170). Os sólidos obtidos foram aquecidos em um forno, sob fluxo de argônio (aprox. 50 mL min<sup>-1</sup>), até 550°C (em cerca de 4 h) e em seguida calcinados, sob fluxo de oxigênio (aprox. 50 mL min<sup>-1</sup>), por 5 h.

### **3.3 Caracterização da Titanossilicalita-1**

#### **3.3.1 Difração de raios-X**

As amostras foram analisadas usando um difratômetro Shimadzu modelo XD3A e radiação Cu K $\alpha$ . Os espectros foram registrados entre  $2\theta = 10^\circ$  e  $50^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , usando uma corrente no cátodo de 20 mA e uma voltagem de 30 kV.

#### **3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1600 usando a técnica de solução sólida com KBr. Uma quantidade de 1 mg da amostra foi misturada com 800 mg de KBr e uma pastilha de 100 mg, com diâmetro de 1 cm foi prensada a  $2 \text{ ton cm}^{-2}$ . Os espectros foram registrados entre 400 e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3.3 Análise quantitativa de titânio e silício por fluorescência de raios-X**

As quantidades de titânio e silício nas amostras foram determinadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X Spectrace modelo TX-5000, empregando uma curva de calibração composta de uma mistura mecânica de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>.

### **3.3.4 Ressonância magnética nuclear de sólidos <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo AC300/P, usando rotores Kel-F e TMS como referência externa. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si com rotação no ângulo mágico (<sup>29</sup>Si-MAS-RMN) foram obtidos utilizando as seguintes condições: frequência de 59,628 MHz, frequência de rotação de 4000 Hz, acumulação de 200 varreduras com tempo de espera de 5 s entre cada varredura. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada (<sup>1</sup>H,<sup>29</sup>Si-CP-MAS-RMN) foram obtidos utilizando as seguintes condições: frequência de 59,628 MHz, 90° de rotação da magnetização <sup>1</sup>H, pulso de 10,70 μs, tempo de contato de 3 ms e acumulação de 1200 varreduras com tempo de espera de 3 s entre cada varredura. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada (<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-CP-MAS-RMN) foram obtidos utilizando as seguintes condições: frequência de 75,469 MHz, rotação 90° da magnetização <sup>1</sup>H, pulso de 11,50 μs, tempo de contato de 10 ms e acumulação de 600 varreduras com tempo de espera de 3 s entre cada varredura.

### **3.3.5 Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série I645 na região de 200 a 500 nm, usando BaSO<sub>4</sub> como padrão. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas do composto puro.

### **3.3.6 Espectroscopia Raman**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Raman Jobin-Yvon U-1000 equipado com contador de fótons e fotomultiplicadora, usando uma fonte de laser de argônio (514,5 nm) de 250 mW de potência de saída modelo Coherent Innova 90, nas seguintes condições: fenda 500  $\mu\text{m}$  (resolução espectral de 5  $\text{cm}^{-1}$ ), tempo de aquisição 0,4 s e espaçamento de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia e o tamanho das partículas foram determinados em um microscópio de varredura eletrônica JEOL modelo JSM-T300, usando uma aceleração de 25 kV. A imagem foi obtida a partir dos elétrons secundários. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e, após por 15 min no banho de ultrassom, uma gota da mistura foi colocada sobre o suporte, seca e recoberta de uma fina camada de ouro para torná-la condutora.

## **3.4 Reações Catalíticas**

As reações a 55°C e a 80°C foram realizadas em um balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo, usando agitação magnética. Nestas reações utilizamos uma razão solvente/cicloexano/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (v/v/v) de 15/2/1, perfazendo um volume total de 18 mL. Após colocados no balão, o solvente, o cicloexano, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e por último a TS-1, o balão foi adaptado ao condensador de refluxo e colocado em um banho termostatizado pelo tempo indicado.

As reações entre 100°C e 200°C foram realizadas em uma autoclave de 30 mL revestida de Teflon, usando agitação magnética. Após carregada, tipicamente usando uma razão solvente/cicloexano/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (v/v/v) de 15/2/2, perfazendo um volume total de 19 mL, a autoclave foi colocada em um banho de óleo termostatizado onde foi mantida pelo tempo

indicado e mais 30 min, tempo considerado necessário para o sistema atingir a temperatura reacional. Após as reações, a TS-1 foi separada por filtração e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido durante a reação foi determinado por titulação iodométrica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restante [46].

### **3.5 Reciclagem da Titanossilicalita-1**

No estudo da reciclagem a TS-1, separada por filtração após as reações, foi seca ao ar e calcinada como descrito em 3.2, e utilizada novamente nas reações catalíticas.

### **3.6 Análise cromatográfica quantitativa do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona**

As misturas reacionais da oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona foram analisadas em um cromatógrafo a gás CG-37, equipado com uma coluna empacotada (4 m x 1/8") de Carbowax 20M (15%) sob Chromosorb W-IIP, acoplada a um detector por ionização em chama. A temperatura foi programada a 10°C min<sup>-1</sup>, de 70°C a 170 °C, a qual foi mantida por 15 min. O ciclooctano foi usado como padrão interno e o cicloexano, o cicloexanol e a cicloexanona foram quantificados usando uma curva de calibração. Um cromatograma típico é mostrado na Figura 3, Apêndice.

### **3.7 Identificação dos produtos formados na oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona.**

Os produtos da oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona foram identificados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) utilizando um cromatógrafo a gás IIP5890 série II acoplado a um espectrômetro de massas HP 5970B. Foi utilizada uma coluna capilar HP-1 de 12,5 m de comprimento e 0,2 mm de

diâmetro interno. A temperatura foi programada por 10 min a 40 °C e após a 10 °C.min<sup>-1</sup> de 40 °C a 250 °C. As misturas reacionais foram analisadas de duas maneiras: a) análise direta da mistura reacional e b) esterificação da mistura reacional para identificação de ácidos carboxílicos, a qual foi efetuada da seguinte maneira: 5 mL da mistura reacional foram secos com sulfato de magnésio por 12 h. Após filtrado, foram adicionados 20 mL de álcool etílico p.a. (Merck) e 1 mL de ácido sulfúrico p.a. (Merck). A mistura resultante foi refluxada por 4 h e, após resfriada à temperatura ambiente, transferida para um funil de separação. Foram, então, adicionados 50 mL de éter etílico p.a. (Grupo Quimica). A fase orgânica resultante foi lavada com solução de bicarbonato de sódio a 5% (2 x 30 mL), uma vez com 30 mL de água, seca com sulfato de magnésio por 12 h, concentrada a cerca de 5 mL à temperatura ambiente e pressão reduzida e, após isto, analisada. Nestas análises a quantificação dos produtos foi feita de forma semi-quantitativa, por normalização das áreas dos picos em 100%.

### **3.8 Definições**

Os **números de turnover (NT)** foram calculados como mmol de produtos oxidados por mmol de titânio presente na TS-1.

As **eficiências do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** foram calculadas dividindo a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> convertido para formar o cicloexanol e a cicloexanona (1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol cicloexanol e 2 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol cicloexanona) pela quantidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado no início da reação, e os valores são expressos em porcentagem.

A **seletividade (ona/ol)** na oxidação do cicloexano é definida como a quantidade de cicloexanona formada dividida pela quantidade de cicloexanol formada.

### 3.9 Reprodutibilidade dos testes catalíticos

O valor médio e o desvio padrão para uma série de reações de oxidação do cicloexano são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 : Valor médio e desvio padrão para as quantidades de cicloexano recuperado, de cicloexanona e de cicloexanol formados, a seletividade, o  $H_2O_2$  consumido e a eficiência em relação ao  $H_2O_2$  na oxidação do cicloexano. (0,10 g do catalisador B-1, razão acetona/ano/ $H_2O_2$  de 15/2/2, 100°C, 24 h).

	ano recup. (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	selet. (ona/ol)	$H_2O_2$ cons. (%)	eficiência (%)
	15,04	1,13	1,13	1,0	96	17
	14,80	1,24	1,12	1,1	98	18
	14,35	1,03	1,15	0,9	85	16
média	14,73	1,13	1,13	1,0	93	17
desvio padrão ( $\pm$ )	0,35	0,11	0,02	0,1	7	1

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese de Titanossilicalita-1 (TS-1)

#### 4.1.1 Razões molares $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nas amostras cristalizadas.

Inicialmente foram sintetizadas amostras de TS-1 por três métodos diferentes, descritos na literatura [41-45]. As razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nos sóis de síntese e nas amostras cristalizadas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nos sóis de síntese e nas amostras cristalizadas.

Método [referência]	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (sol de síntese)	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (amostras cristalizadas e calcinaadas)	cela unitária* (amostras cristalizadas e calcinaadas)
A [41-43]	15	30	$\text{Ti}_{3.1} \text{Si}_{92.9} \text{O}_{192}$
B [44]	33	46	$\text{Ti}_{2.0} \text{Si}_{94.0} \text{O}_{192}$
C [45]	33	45	$\text{Ti}_{2.1} \text{Si}_{93.9} \text{O}_{192}$

\* considerando que todo o titânio foi incorporado

Para os três métodos, as razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  das amostras cristalizadas são maiores que a dos sóis de síntese, mostrando que nem todo o titânio foi incorporado nos cristais. A amostra obtida pelo método A, para a qual os autores reivindicam uma alta incorporação de titânio, forneceu uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de 30, enquanto que a razão relatada na literatura é de 10 [42]. Utilizando o método B (método original), a razão obtida é igual àquela citada na literatura [44]. Para o método C a razão  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  obtida é de 45, e o valor relatado na literatura [45] é de 33, igual a do sol de síntese. Em relação aos resultados obtidos nestas sínteses e à quantidade máxima de titânio que pode ser incorporada na estrutura da silicalita-1, existe ainda muita controvérsia na literatura, como discutido a seguir.

#### 4.1.1.1 A síntese da TS-1 por diferentes métodos e a quantidade máxima de titânio incorporada

Para o método A, Thangaraj *et al.* [42] modificaram o procedimento de síntese original (método B) de duas maneiras, a fim de obter uma alta incorporação de titânio:

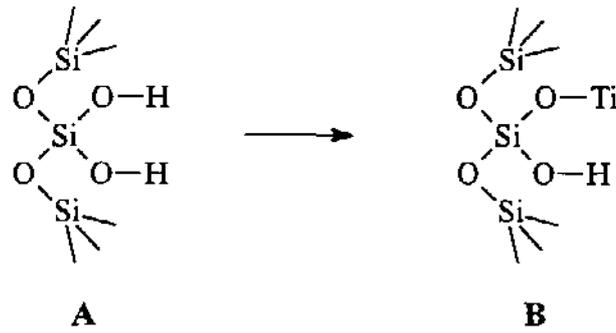
- a) o alcóxido de titânio foi dissolvido em álcool isopropílico seco para evitar sua hidrólise instantânea para  $\text{TiO}_2$ , o que resultaria em uma baixa incorporação de titânio e
- b) foi utilizado tetrabutóxido de titânio(IV) aos invés de tetraetóxido de titânio(IV) devido à hidrólise do primeiro ser mais lenta.

Os autores supõem que para uma incorporação eficiente dos íons titânio na estrutura, as velocidades relativas de hidrólise do alcóxido de silício (lenta) e de titânio (rápida) devem ser igualadas o máximo possível. Para isso, o tetraetóxido de silício é primeiro hidrolisado com TPAOH antes da adição do tetrabutóxido de titânio diluído em álcool isopropílico. Estudos de  $^{29}\text{Si}$  RMN mostraram que o alcóxido de silício está completamente convertido, principalmente em espécies monoméricas  $\text{Si}(\text{OH})_4$  e uma pequena quantidade de espécies diméricas, quando da adição do alcóxido de titânio [41,47]. Contudo, a grande quantidade de titânio incorporada (razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 10$ ), reivindicada pelos autores do método A, foi contestada por Bellussi *et al.* [48] que mostraram, por estudos de difração de raios-X, que a maior parte do titânio nestas amostras encontra-se na forma de  $\text{TiO}_2$  (anatase) e que a razão molar limite  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de incorporação é cerca de 40 (2,5 Ti por cela unitária).

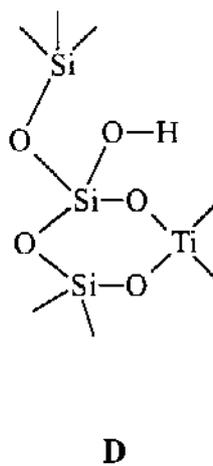
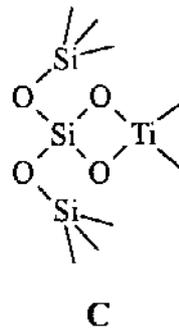
Estudos por voltametria cíclica feitos por Tuel *et al.* [49] apresentaram os seguintes resultados: para as TS-1 sintetizadas pelo método A, a corrente eletroquímica máxima obtida foi a mesma para todas as amostras, apesar de apresentarem conteúdos de titânio diferentes. Foi observada a presença de anatase ( $\text{TiO}_2$ ), por espectroscopia na região do UV-visível, em todas estas amostras. Para as TS-1 sintetizadas pelo método original, e que não continham anatase, observou-se uma proporcionalidade entre a corrente eletroquímica e o conteúdo de titânio. Os autores concluíram que a incorporação de titânio na estrutura da silicalita-1 é limitada, e que para as amostras livres de anatase, a incorporação máxima corresponde à

razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de cerca de 40, o que está de acordo com os resultados de Bellussi *et al.* [48].

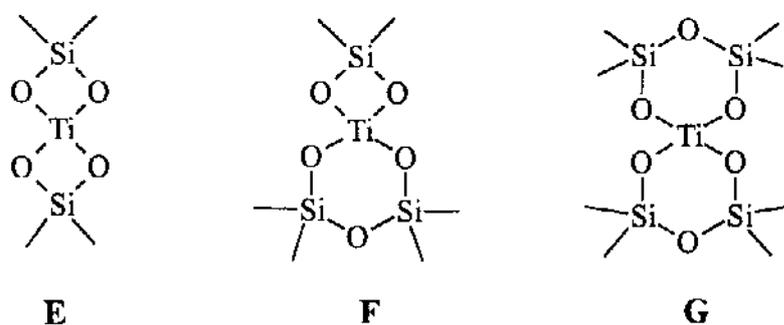
Tuel e Ben Taârit [50] estudaram também a síntese da TS-1 usando diferentes fontes de alcóxidos de titânio e silício. Na síntese pelo método B, a natureza dos alcóxidos de titânio não apresentou influência na incorporação. Apesar das velocidades de hidrólise das fontes de titânio diminuírem do etóxido para o butóxido de titânio(IV), estas ainda são altas quando comparadas com a do etóxido de silício(IV). Neste caso, quando a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  é maior que 40, o titânio não é mais incorporado à estrutura e forma-se anatase que pode ser observada por espectroscopia na região do UV-visível. Curiosamente, a natureza do alcóxido de silício mostrou-se bastante significativa. Usando tetrapropóxido ou tetrabutóxido de silício(IV), grandes quantidades de  $\text{TiO}_2$  são formadas até mesmo para baixas concentrações de titânio. No entanto, quando se utiliza tetrametóxido de silício(IV) e varia-se o precursor de titânio de tetraetóxido até tetrabutóxido de titânio(IV), obtém-se, para todos os casos, amostras altamente cristalinas com razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  tão baixas quanto 18 (cerca de 5 titânio por cela unitária), sem formação de  $\text{TiO}_2$ . A fim de entender porque mais titânio pode ser incorporado quando tetrametóxido de silício(IV) é usado, os sóis de síntese dos diferentes métodos foram estudados por  $^{29}\text{Si}$ -RMN [50]. Para o método B, quando os alcóxidos de silício e titânio são misturados ao TPAOH, ocorre principalmente a formação de espécies  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ocorrendo assim a formação de espécies  $\text{Ti}(\text{-OSi})_4$  durante a polimerização. Quando a síntese é realizada com tetrametóxido de silício(IV) ou pelo método A, as espécies de titânio parcialmente hidrolisadas não se encontram na presença dos monômeros  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , mas principalmente de espécies  $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{-OSi})_2$  e  $\text{HOSi}(\text{-OSi})_3$ . Assim, a formação de ligações Ti-O-Si necessita da disponibilidade de quantidades suficientes de grupos Si-OH, o que torna-se mais difícil na presença de espécies  $\text{HOSi}(\text{-OSi})_3$  [50]. Neste caso, a primeira etapa da incorporação será a ligação das espécies de titânio com as espécies  $(\text{OH})_2\text{Si}(\text{-OSi})_2$ , A, como mostrado a seguir:



Devido ao tamanho relativamente grande da rede tridimensional de sílica formada, o átomo de titânio de **B** provavelmente não se ligará com outras quatro espécies de silício mas provavelmente no mesmo sítio, formando espécies como **C** ou **D**,



levando a estruturas finais como **E**, **F** ou **G**,



nas quais as unidades  $\text{TiO}_x$  estão ligadas através de um vértice ou aresta com os tetraedros de silício e podem ser descritas como defeitos estruturais, ao invés de substituição isomórfica. Estas suposições concordam com os dados de difração de raios-X para estas amostras, que apresentam um aumento no volume da cela unitária com o conteúdo de titânio menor que no caso de substituição isomórfica (método B). Assim, Tuel e Ben Taârit [50] consideram que as conclusões apresentadas por Bellussi *et al* [48], em relação às amostras preparadas pelo método A, estão baseadas na suposição que os íons  $\text{Ti}^{+4}$  ocupam sítios substitucionais na estrutura de sílica, o que provavelmente não é correto. Além disso, Tuel e Ben Taârit [50] sugerem que as amostras sintetizadas pelo método A por Bellussi *et al* [48], e que apresentavam anatase, não foram bem sintetizadas, apesar de eles também obterem anatase em todas as amostras sintetizadas pelo método A [49].

Para o método C, van der Pol e van Hooff [45] relatam que as razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nas amostras cristalizadas são semelhantes à do sol de síntese até a razão de 24 (3,8 titânio por cela unitária). Quando a razão molar no sol de síntese é menor que 24, aquela obtida na amostra cristalizada é no máximo 24.

Os resultados relatados na literatura para a síntese da TS-1 sugerem que, dependendo do método utilizado, quantidades crescentes de titânio podem ser incorporadas na estrutura da silicalita-1, sem a formação de anatase. Por outro lado, alguns destes resultados parecem ser de difícil reprodução.

#### 4.1.1.2. Amostras sintetizadas pelo método B

Outras duas amostras foram sintetizadas pelo método B (B-1 e B-2), as quais foram utilizadas no decorrer dos testes catalíticos. As razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  obtidas são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Razões molares  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  obtidas para as amostras sintetizadas pelo método B.

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
B	46
B-1	30
B-2	44

Todas as amostras foram preparadas da mesma maneira, resultando em um sol transparente no final da fase de mistura dos reagentes, sugerindo que  $\text{TiO}_2$  (anatase) não estaria se formando. Quando ocorre a formação de anatase, o sol de síntese apresenta-se turvo (formação de um precipitado branco gelatinoso) [45]. Apesar disso, a amostra B-1 apresenta uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  menor que as obtidas para as amostras B e B-2. Esta maior quantidade de titânio pode ser devida à formação de anatase. Acredita-se que as espécies ativas na TS-1 são os sítios de titânio(IV) isolados na estrutura, enquanto que o titânio(IV) fora da estrutura não contribui para as propriedades catalíticas [48]. Os testes catalíticos (4.3) mostram que a amostra B-1, apesar de conter mais titânio, apresenta cerca de 80% da atividade das amostras B e B-2. Os métodos recomendados para identificação de anatase na TS-1 são a espectroscopia na região do UV-visível e Raman [51]. Os espectros e a interpretação são mostrados em 4.2.3 e 4.2.4.

## 4.2 Caracterização

### 4.2.1 Difração de raios-X

As amostras obtidas foram caracterizadas inicialmente por difração de raios-X. Os difratogramas são mostrados na Figura 4. Os difratogramas de raios-X são semelhantes para

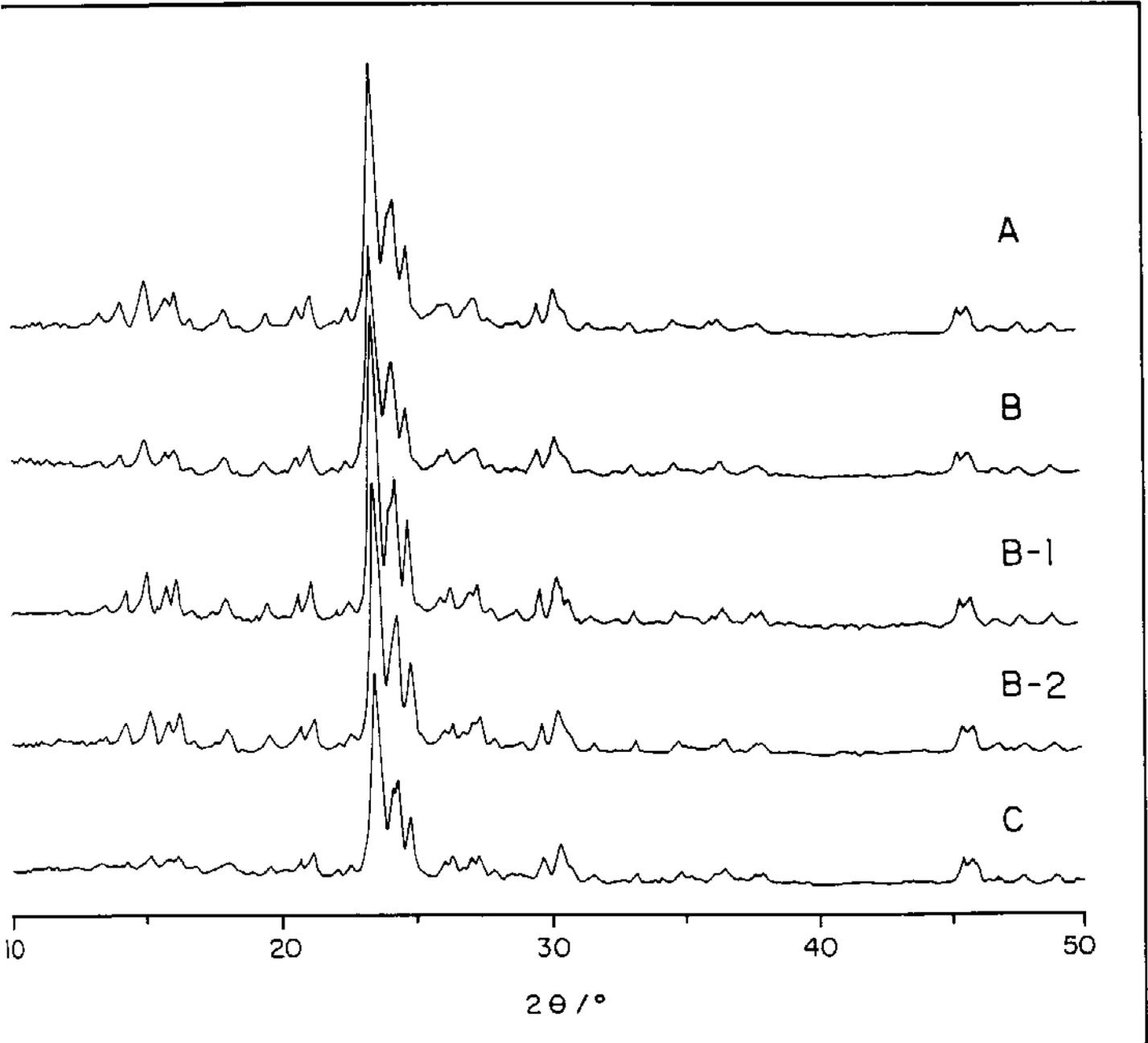


Figura 4: Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas

todas as amostras obtidas e apresentam um perfil típico das zeólitas MFI altamente cristalinas [52]. A simetria ortorrômbica é observada para todas as amostras obtidas, enquanto que a silicalita-1 apresenta simetria monoclinica à temperatura ambiente [21]. A formação de anatase não foi detectada (picos em  $2\theta = 25,4^\circ$  (maior intensidade),  $37,8^\circ$ ;  $48,0^\circ$ ) [48], o que indica que se esse material se formou, está presente em partículas muito pequenas.

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras calcinadas são mostrados na Figura 5. Todos os espectros apresentam bandas de absorção em 1200-1150, 1100-1020, 800-700, 650-550 e 480-440  $\text{cm}^{-1}$  típicas de silicalitas [53], e também uma banda na região 950-975  $\text{cm}^{-1}$ , que é considerada a impressão digital da TS-1 [54]. A intensidade relativa desta banda é diretamente proporcional ao conteúdo de titânio, enquanto que sua exata posição é determinada pelo grau de hidratação e o tamanho dos cristais. Em cristais grandes de TS-1 (10  $\mu\text{m}$ ) a absorção ocorre em 952  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que em cristais menores (0,1-0,3  $\mu\text{m}$ ) ela ocorre em 960  $\text{cm}^{-1}$ . A adsorção de água desloca estes valores para 962 e 973  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e os picos tornam-se levemente mais largos e fracos [54]. As fortes absorções na região entre 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  também são dependentes do tamanho dos cristais. Para cristais maiores que 2  $\mu\text{m}$ , um pico adicional cresce em intensidade e diminui em frequência de 1050 para 1033  $\text{cm}^{-1}$ . Para cristais menores que 1  $\mu\text{m}$  este sinal desaparece e ocorre um aumento na absorção a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . A razão pela qual o tamanho dos cristais afeta o espectro no infravermelho ainda não é bem esclarecida [54]. A análise dos espectros no infravermelho das amostras obtidas indica que estas foram sintetizadas com dimensões menores que 1  $\mu\text{m}$ , o que foi confirmado posteriormente por microscopia eletrônica de varredura (4.2.6). As razões de absorbância entre as bandas em 550 e 450  $\text{cm}^{-1}$  e 960 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras calcinadas são mostradas na Tabela 5.

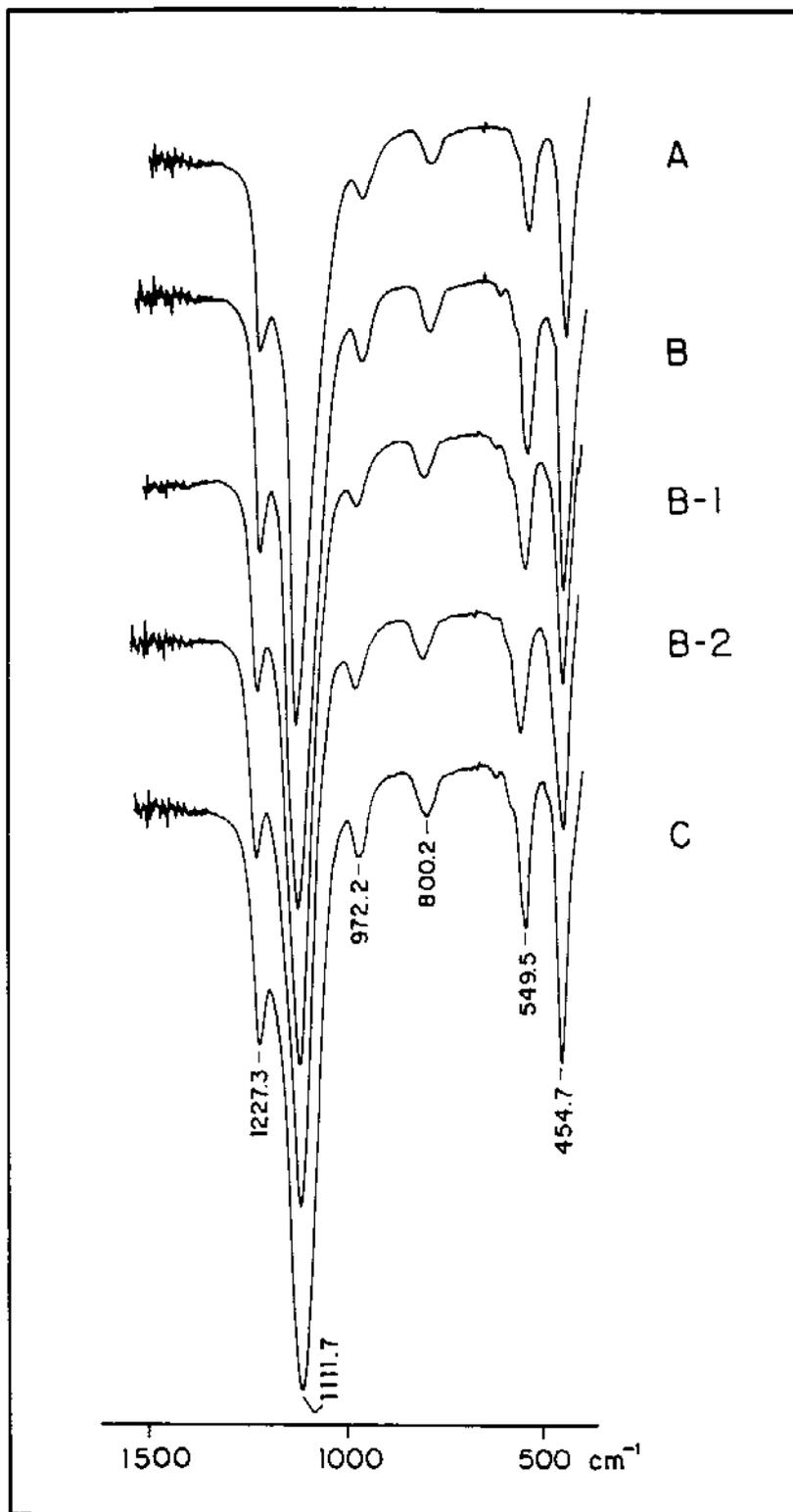


Figura 5: Espectros na região do infravermelho das amostras calcinadas

Tabela 5: Razão de absorvância entre as bandas em 550 e 450  $\text{cm}^{-1}$  e 960 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras obtidas.

Amostra	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	A <sub>550</sub> /A <sub>450</sub>	A <sub>960</sub> /A <sub>800</sub>
A	30	0,48	1,86
B	46	0,51	1,58
B-1	30	0,49	1,48
B-2	44	0,52	1,62
C	45	0,49	1,87

As razões de absorvância entre as bandas em 550 e 450  $\text{cm}^{-1}$  apresentam para todas as amostras valores próximos de 0,5, sugerindo que elas apresentam cristalinidades semelhantes. Para as amostras preparadas pelo método B, a razão de absorvância entre as bandas em 960 e 800  $\text{cm}^{-1}$  mostra que a magnitude da banda em 960  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra B-1 é menor que para as amostras B e B-2. Isto sugere que menos titânio foi incorporado em sua estrutura [55], apesar de apresentar maior quantidade de titânio que as amostras B e B-2. Assim, a amostra B-1 deve conter mais titânio fora da estrutura como mostrado em 4.2.3 e 4.2.4. A comparação da razão  $A_{960}/A_{800}$  das amostras preparadas pelo método B com as dos métodos A e C não pode ser feita. Foi mostrado que dependendo do método de síntese, a razão  $A_{960}/A_{800}$  varia com a quantidade de titânio incorporado de modo diferente [45,56].

#### 4.2.2.1 A banda em 960 $\text{cm}^{-1}$ e sua interpretação

A característica mais notável observada no espectro no infravermelho da TS-1 é a presença da banda em 950-975  $\text{cm}^{-1}$ . Sua interpretação tem sido matéria de muito debate [57], pois ela se encontra na faixa de frequências esperadas para as seguintes absorções: grupos titanil ( $\nu_{\text{Ti-O}}$ ), grupos silanol SiOH ( $\nu_{\text{Si-O}}$ ) observados em zeólitas com alta concentração de defeitos, e grupos Si-O-Ti ( $\nu_{\text{Si-O}}$ ).

Huybrechts *et al* [58] observaram que quando a TS-1 é misturada com  $H_2O_2$ , a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  desaparece e ocorre o aparecimento de uma em  $880\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho e a  $425\text{ nm}$  na região do visível, as quais são típicas de compostos peroxo-titânio. A decomposição térmica do complexo peroxo possivelmente formado causa uma variação reversa no espectro. O autor faz uma analogia destas características com o sólido amorfo preparado pela reação de  $TiCl_4$  com solução ácida de  $H_2O_2$ , e que apresenta uma banda a cerca de  $420\text{ nm}$  na região do visível e bandas a  $1040$  e  $860\text{ cm}^{-1}$  na região do infravermelho, as quais são atribuídas a espécies peroxo-titânio. Quando esta amostra é evacuada a  $400^\circ\text{C}$ , as três bandas desaparecem completamente, e simultaneamente é formada uma banda a  $950\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho, a qual foi atribuída a espécies titanil na superfície do  $TiO_2$ . Portanto, os autores consideram que a notável semelhança das características estruturais da TS-1 tratada com  $H_2O_2$  e os composto peroxo-titânio oferece um forte suporte para a atribuição da banda em  $960\text{ cm}^{-1}$ , no espectro de infravermelho, a vibrações do grupo titanil ao invés do estiramento Si-O da ligação polarizada  $Si-O^{\delta-}---Ti^{\delta+}$ , como atribuído originalmente por Boccuti *et al.* [59].

A absorção devida ao grupo titanil ( $Ti=O$ ) proposta por Huybrechts *et al.* [58] não está de acordo com a opinião de outros autores. Boccuti *et al.* [59] citam que uma ligação dupla  $Ti=O$  resultaria em um banda de transferência de carga na região do visível ( $400\text{-}333\text{ nm}$ ), porém esta banda não é observada no espectro da TS-1. As absorções na região do UV-visível podem ser adequadamente explicadas como originárias do titânio em posições tetraédricas. Além disso, a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  não apresenta nenhuma tendência à troca com  $^{18}O_2$  até mesmo em altas temperaturas ( $700^\circ\text{C}$ ), e também é totalmente insensível à redução com hidrogênio molecular. Portanto, ele considera que a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  não pode ser atribuída a grupos titanil [59].

Cambor *et al.* [60] mencionam que poucos exemplos de compostos contendo o grupo  $Ti=O$  foram caracterizados. Um deles é o composto diacetilacetato de titanil, no qual a banda de estiramento do grupo  $Ti=O$  aparece em  $1087\text{ cm}^{-1}$ . No caso da TS-1, a diminuição

de mais de  $120\text{ cm}^{-1}$  no número de onda deste grupo significaria uma diminuição na ordem de ligação Ti-O. Assim, a atribuição da banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  a um grupo titanil foi considerada incorreta. Clambor *et al.* [60] atribuíram a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  aos grupos silanóis (SiOH), provenientes de defeitos na estrutura. Para a TS-1 não calcinada, o espectro de infravermelho apresenta duas bandas em cerca de  $980$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos grupos SiOR ( $R = \text{H}^+$  e  $\text{TPA}^+$ ). Após a calcinação, ocorre o aparecimento de uma única banda mais intensa em cerca de  $960\text{ cm}^{-1}$  (SiOH). Na opinião destes autores, se a banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  fosse devida ao estiramento Si-O da ligação -Si-O-Ti, somente uma banda deveria ser observada no material não calcinado, e esta deveria ter intensidade similar àquela observada no material calcinado [60].

Estudos feitos por Bellussi *et al* [54] mostraram que a absorção dos grupos SiOH na sílica ocorre em cerca de  $985\text{ cm}^{-1}$  e são sensíveis a troca com deutério, enquanto que para a TS-1 a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  não é afetada; assim, ele considera improvável a atribuição a grupos SiOH. Zecchina *et al* [61] citam que, quando a silicalita-1 e a titanossilicalita-1 são preparadas através de procedimentos de sínteses idênticos, elas apresentam bandas similares na região de estiramento OH (tanto em frequência como em intensidade), mas a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa na TS-1. Os autores concluíram que a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  da TS-1, sendo particularmente intensa, é a soma dos modos de vibração relativos ao grupo SiOH e aos modos envolvendo a ligação Si-O-Ti, sendo a última contribuição predominante, explicando assim a alta intensidade [61].

### 4.2.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica por Reflectância Difusa

O espectro da TS-1 na região do UV-visível apresenta uma forte transição em cerca de  $210\text{ nm}$ , enquanto que a silicalita-1 não apresenta nenhuma absorção. A banda em cerca de  $210\text{ nm}$  tem sido atribuída ao titânio isolado na estrutura em coordenação tetraédrica. Sua alta frequência e intensidade está relacionada com transições de transferência de carga entre

os íons óxido e os orbitais d vazios do  $Ti^{+4}$ . Um ombro entre 250 e 350 nm é atribuído à presença de anatase [56,59,62,63]. Os espectros na região do UV-visível por reflectância difusa das amostras obtidas são mostrados na Figura 6. Todas as amostras apresentam uma banda em cerca de 210 nm com um ombro entre 250 e 350 nm variando de intensidade, porém suas intensidades são menores que a da banda em 210 nm. O ombro aparece mais pronunciado na amostra B-1, sugerindo que esta amostra tem mais titânio fora da estrutura que as amostras A, B, B-2 e C.

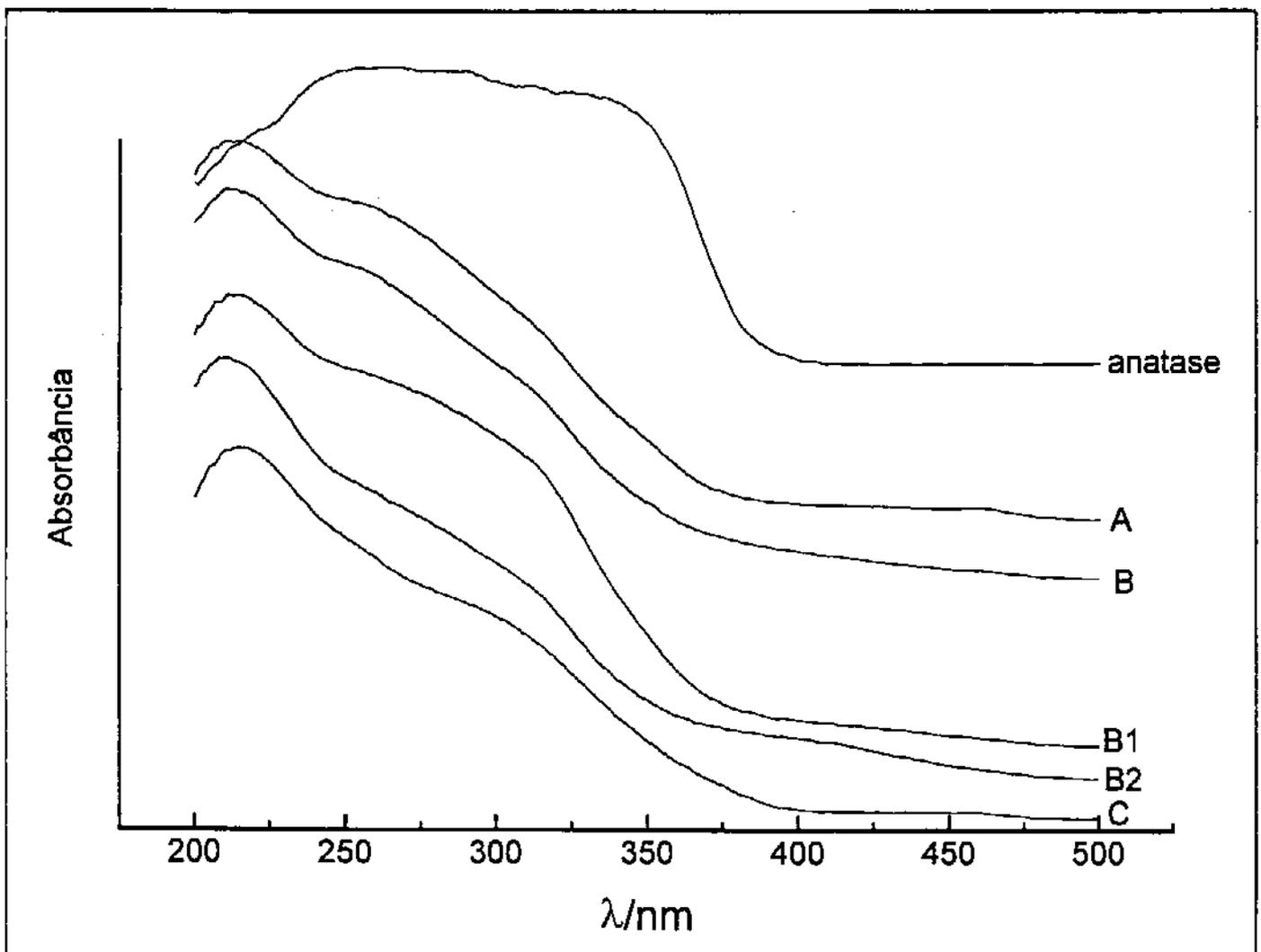
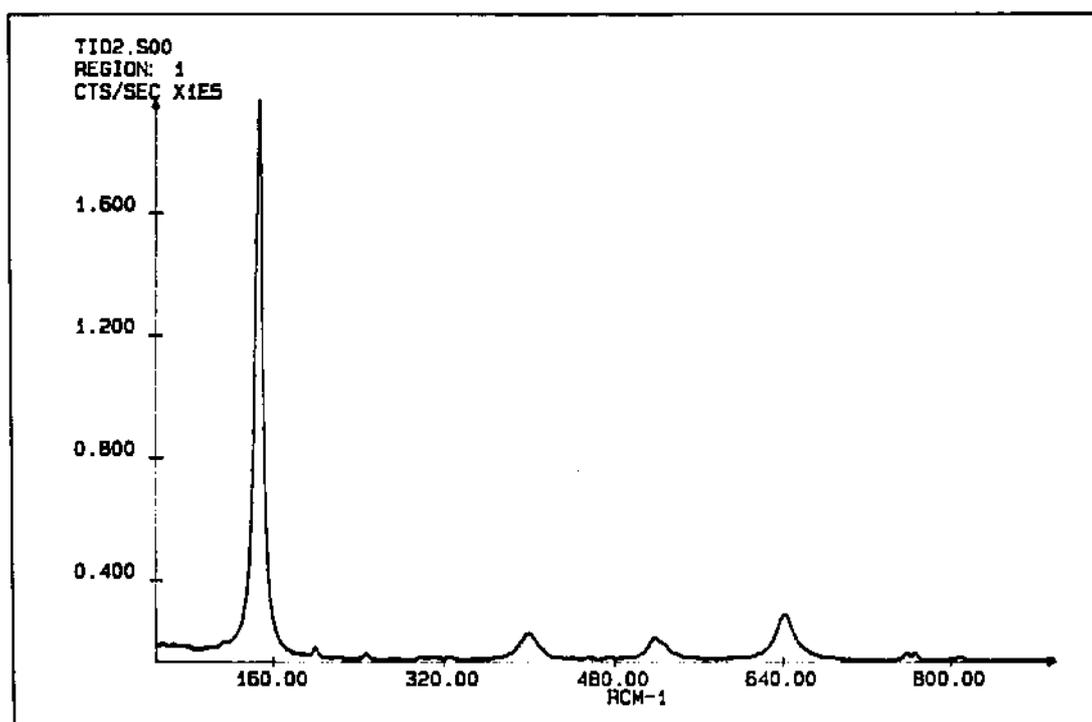


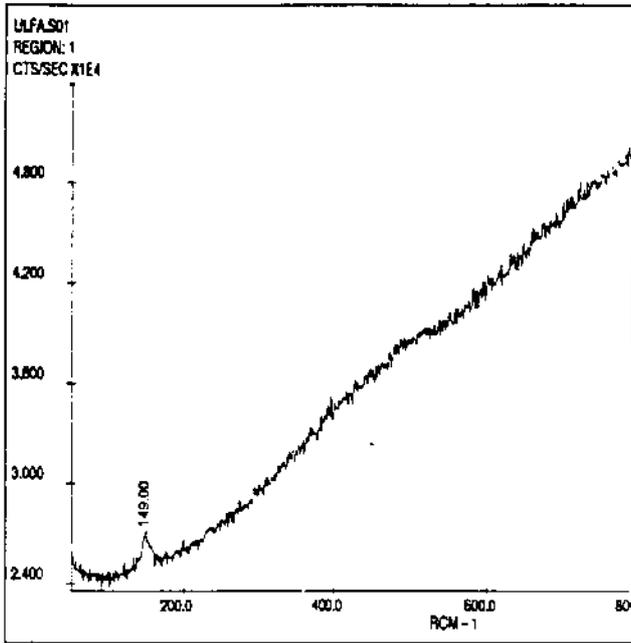
Figura 6: Espectros na região do UV-visível por reflectância difusa das amostras calcinadas e da anatase.

#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

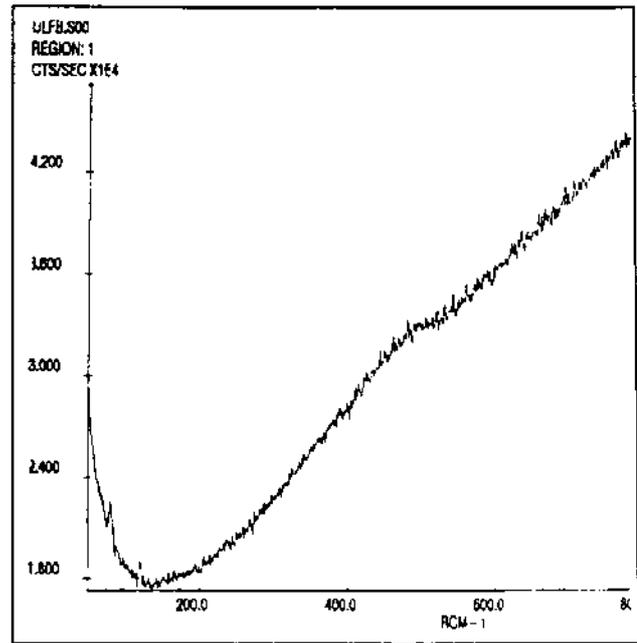
O espectro Raman da anatase apresenta bandas em 140, 395, 514 e 638  $\text{cm}^{-1}$  [56,61,64]. A banda intensa em cerca de 140  $\text{cm}^{-1}$  é característica somente da fase anatase e pode ser usada para avaliar a quantidade de titânio fora da estrutura presente na TS-1 [56,61,64]. A quantidade mínima da fase anatase que pode ser detetada por este método corresponde a cerca de 0,5% em peso, enquanto que para a espectroscopia na região do UV-visível por reflectância difusa, a quantidade é de 0,03% [51,64]. Apesar desta limitação, a espectroscopia Raman pode ser utilizada em conjunto com outras espectroscopias porque é especificamente sensível à anatase (as outras formas de  $\text{TiO}_2$  em concentrações pequenas são pouco sensíveis na espectroscopia Raman) [64]. Os espectros Raman da anatase e das amostras obtidas são mostrados na Figura 7.



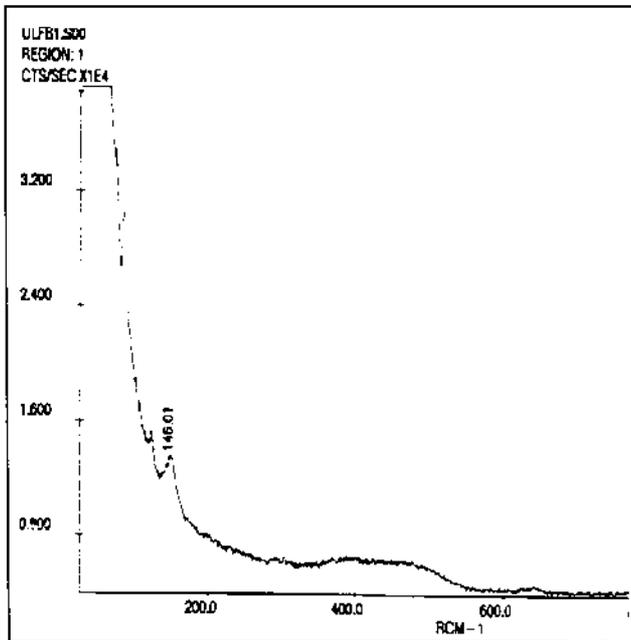
a)



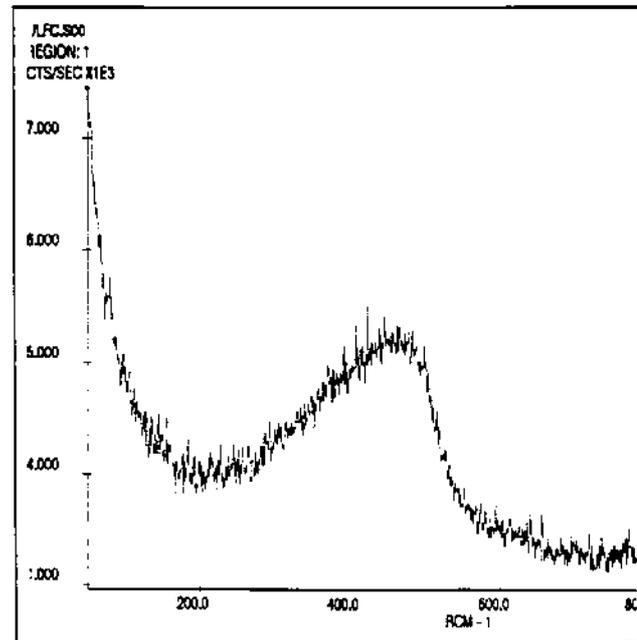
b)



c)



d)



e)

Figura 7: Espectros Raman da anatase a) e das amostras calcinadas A b), B c) B-1 d) e C e)

Para as amostras preparadas pelo método B, a banda em cerca de  $140\text{ cm}^{-1}$  é observada no espectro da amostra B-1, a qual apresenta maior quantidade de titânio (razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 30$ ) que as amostras B e B-2. Esta banda é também observada no espectro da amostra A, que também possui razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de 30. Para as amostra C e B (e provavelmente B-2), que possuem razão razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de 45, esta banda não é observada. Isto indica que a quantidade de anatase presente nestas amostras é pequena, não sendo observada por espectroscopia Raman.

#### **4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos**

##### **4.2.5.1 $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN**

O espectro de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN da TS-1 é caracterizado por um sinal largo com intensidade máxima em cerca de  $-113\text{ ppm}$  (em relação ao TMS) e com um ombro mais ou menos pronunciado no lado de campo alto, ao redor de  $\delta = -116\text{ ppm}$ , o qual tem sido atribuído ao silício num tetraedro distorcido contendo ligações Si-O-Ti [21,62,65] e também à diferença de eletronegatividade entre o silício e o titânio [66]. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN das amostras obtidas são mostrados na Figura 8. Os espectros obtidos para todas as amostras são bastante semelhantes aos relatados na literatura [21,62,65].

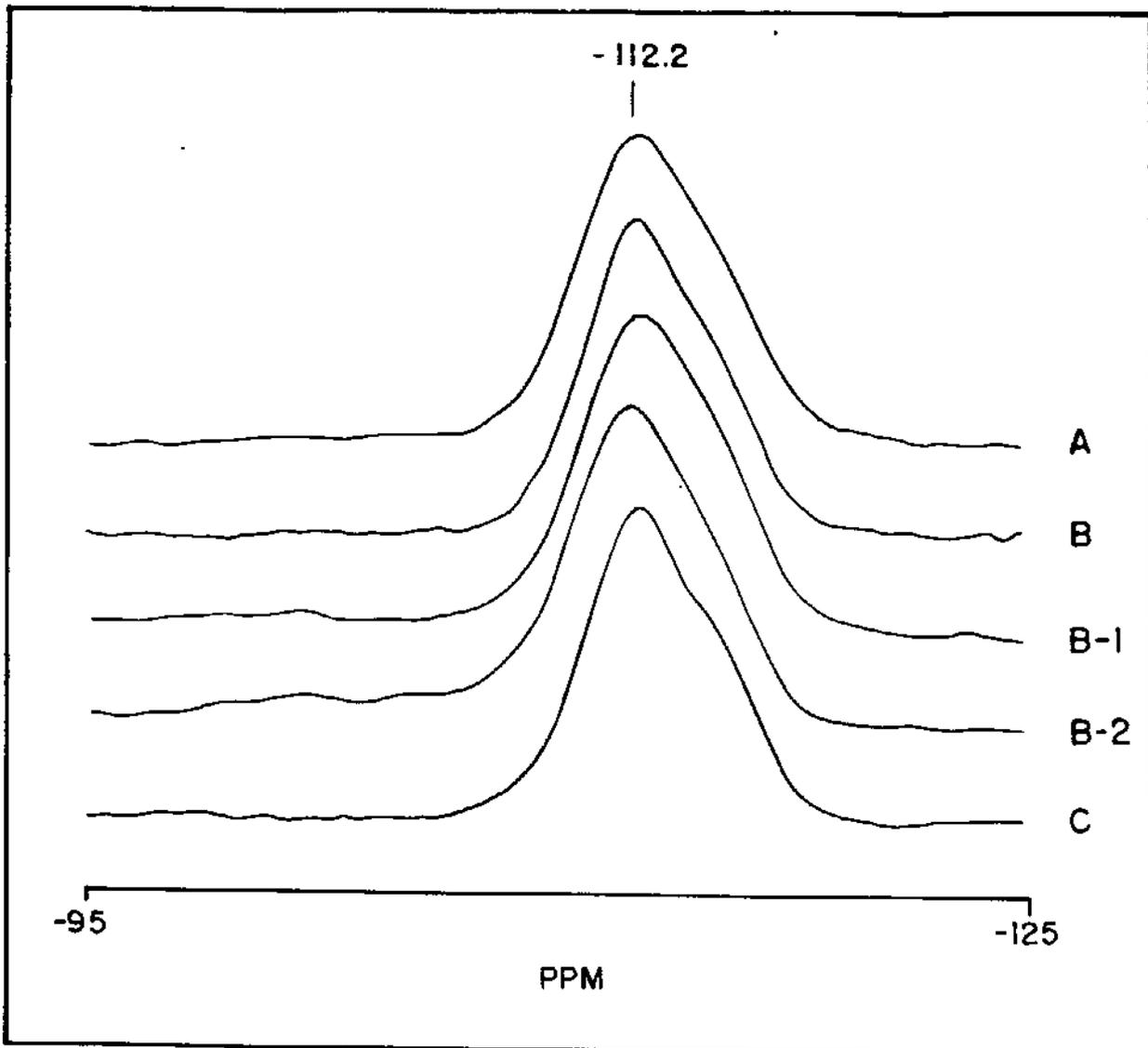


Figura 8: Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN das amostras calcinadas.

#### 4.2.5.2 $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-RMN

Nos espectros de  $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-RMN ocorre uma intensificação dos sinais para os núcleos de  $^{29}\text{Si}$  ligados a grupos hidroxilas [62]. O espectro da amostra B-2 é mostrado na Figura 9. Para todas as amostras os espectros obtidos são semelhantes e apresentam um sinal mais intenso em -102 ppm o qual é atribuído aos grupos  $[\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3]$ , e um sinal fraco em -91,6 ppm correspondente aos grupos  $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2]$  [67]. Estes grupos silanóis

encontram-se como finalizadores do retículo cristalino ou como silanóis internos [62]. Como todas as amostras obtidas apresentam cristais com dimensões menores que 1  $\mu\text{m}$ , a maioria destes grupos silanóis encontra-se, provavelmente, como finalizadores do retículo cristalino.

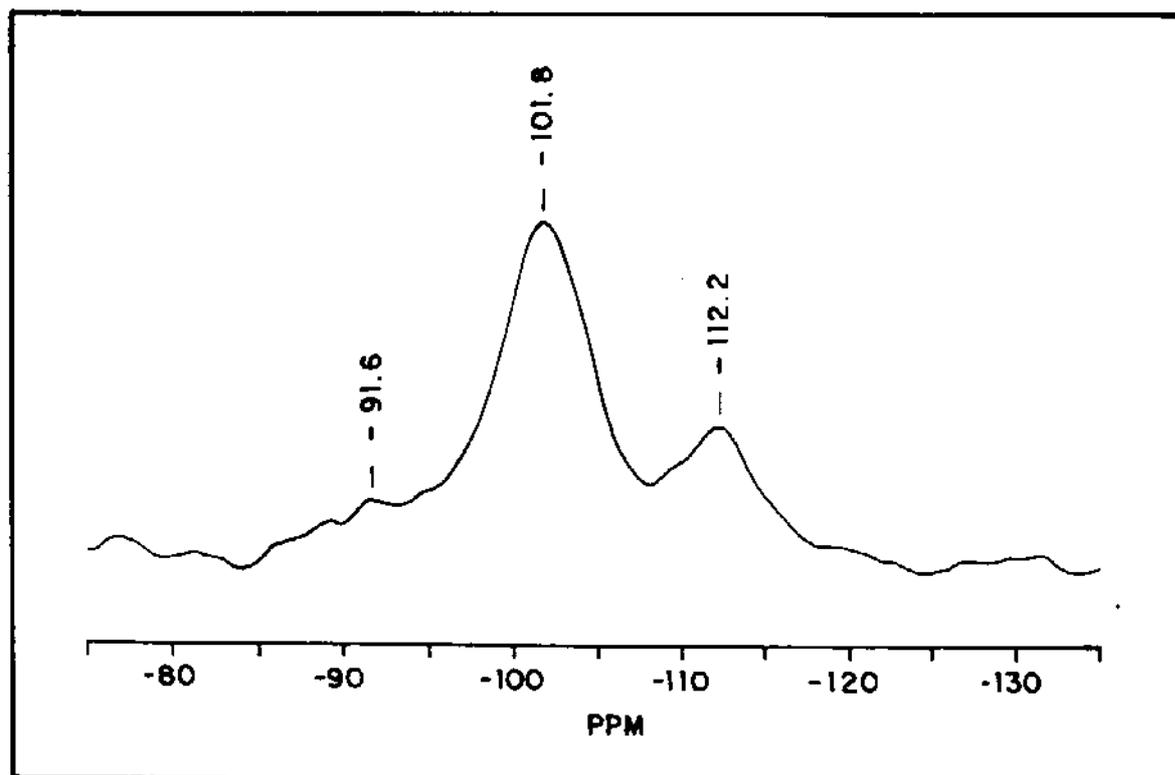


Figura 9: Espectro de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-RMN da amostra B-2 calcinada

#### 4.2.5.3 $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-RMN

O espectro de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-RMN da amostra B-2 não calcinada é mostrado na Figura 10. Para todas as amostras obtidas os espectros são semelhantes ao espectro do  $\text{TPA}^+$  em solução, somente as formas e as intensidades são características das espécies em estado sólido [68]. Isto mostra que o íon  $\text{TPA}^+$  permaneceu intacto durante a cristalização. O desdobramento do sinal dos grupos metila, ausente nos espectros do  $\text{TPA}^-$  cristalino ou em

solução, é atribuído à oclusão dos ramos alquilas em diferentes canais da estrutura (reto e sinusoidal), os quais constituem ambientes químicos levemente diferentes para os grupos metila [68].

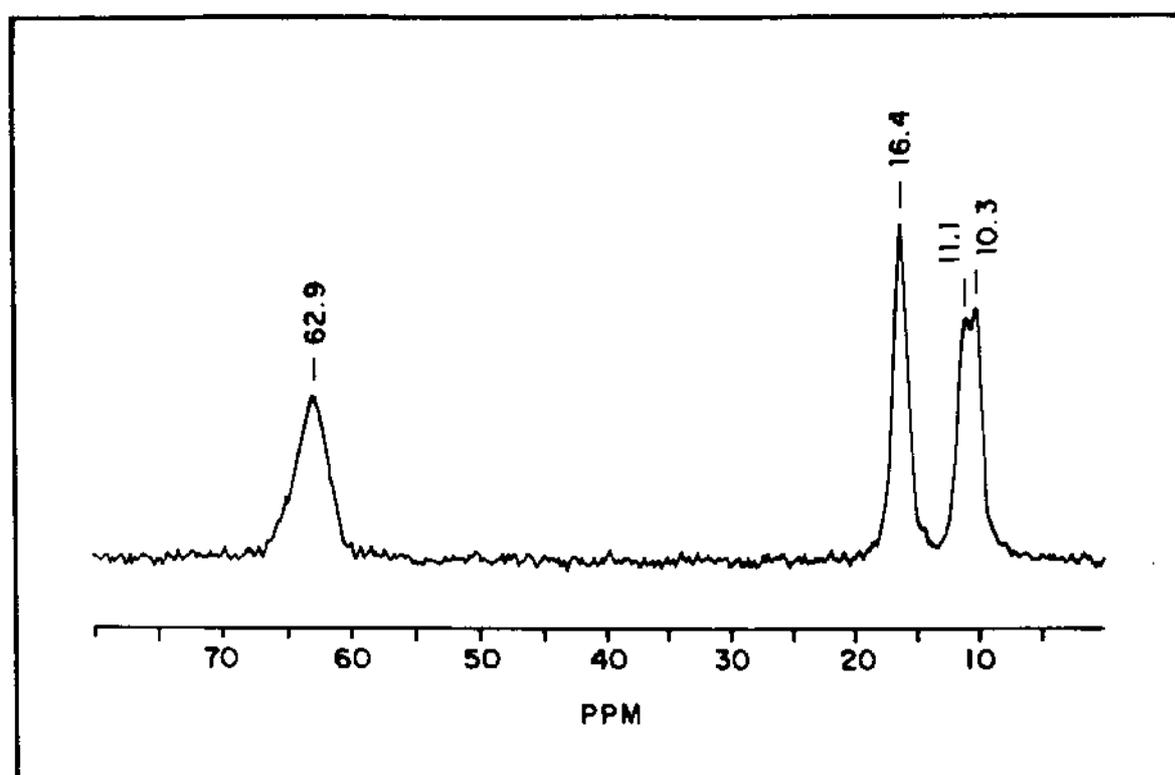
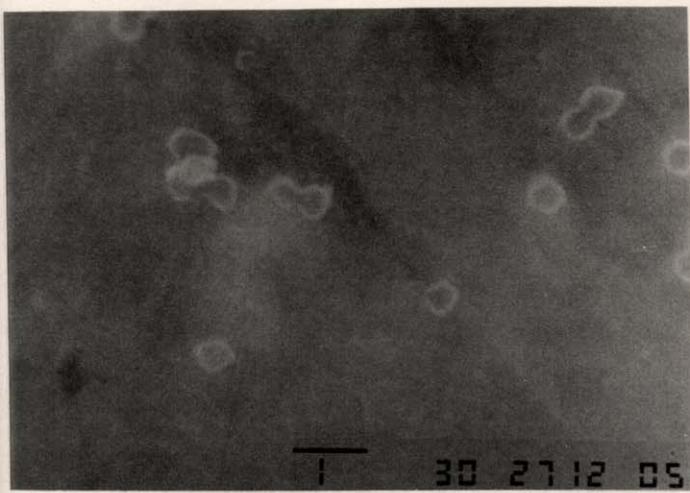


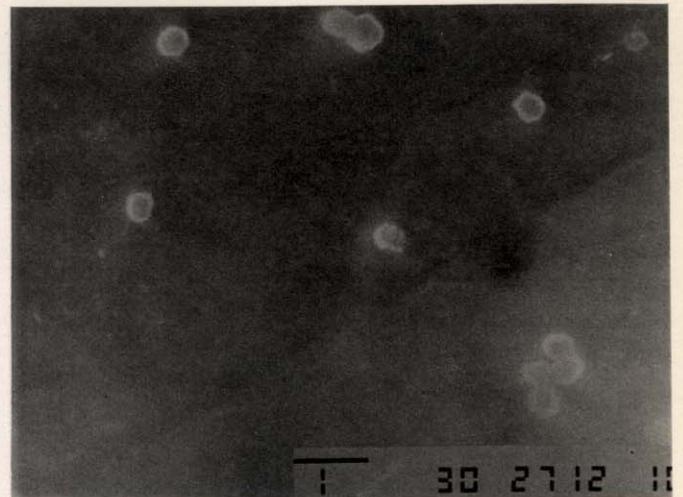
Figura 10: Espectro de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-RMN da amostra B-2 não calcinada

#### 4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

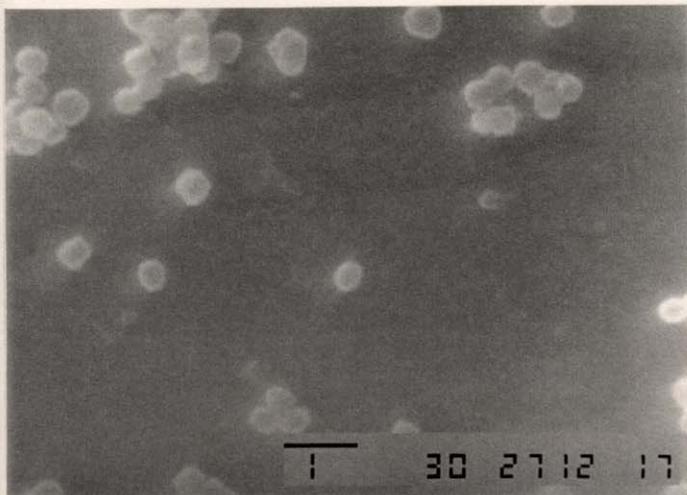
As micrografias das amostras obtidas são mostradas na Figura 11.



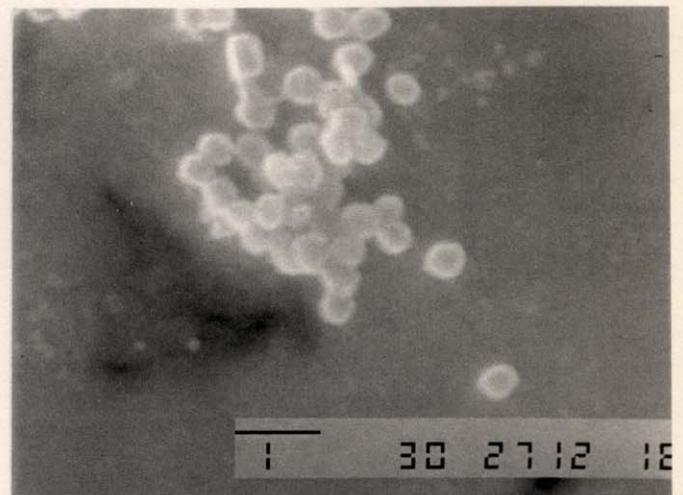
a)



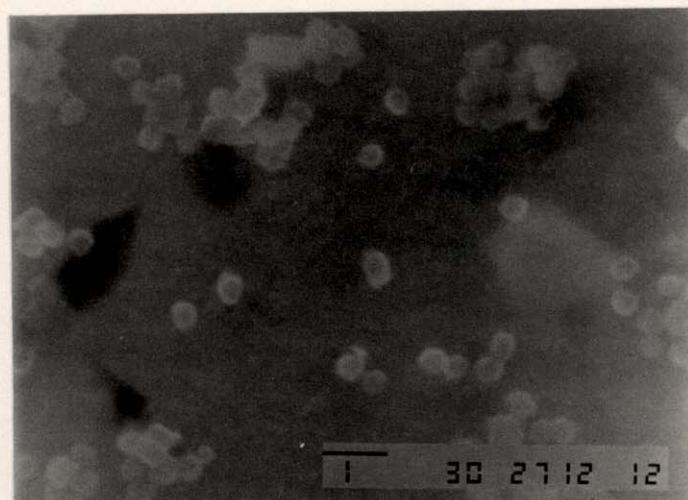
b)



c)



d)



e)

Figura 11: Micrografias das amostras calcinadas: a) A, b) B, c) B-1, d) B-2 e e) C.

Os cristais têm forma prismática e apresentam-se em uma faixa de tamanho de 0,3-0,4  $\mu\text{m}$ . Van der Pol *et al.* [69] mostraram que, na hidroxilação de fenol, a atividade catalítica depende fortemente do tamanho das partículas da TS-1, concluindo que a alta atividade das amostras com partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  não é resultado do aumento da superfície externa, mas sim de uma menor limitação de difusão intracristalina. Portanto, as diferentes atividades catalíticas das amostras obtidas neste trabalho não podem ser atribuídas à dimensão das partículas, pois todas as amostras apresentam-se na mesma faixa, menor que 1  $\mu\text{m}$ .

### 4.3 Testes Catalíticos

#### 4.3.1 Testes preliminares

As amostras de TS-1 foram testadas inicialmente usando *t*-butanol como solvente e uma razão solvente/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v/v) de 15/2/1, a diferentes temperaturas. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Número de *turnover* em função do catalisador e da temperatura da reação (*t*-butanol/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/1, 0,10 g de catalisador, 4 h, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Peróxidos do Brasil).

Catalisador (método)	T (°C)	ona (mmol)	ol (mmol)	seletividade (ona/ol)	NT
A	80	0,04	0,06	0,67	1,9
A	100	0,10	0,13	0,77	4,3
B	55	0,01	0,01	1,00	0,6
B	80	0,03	0,05	0,60	2,3
B	100	0,10	0,12	0,83	6,3
C	80	0,02	0,04	0,50	1,7
C	100	0,07	0,10	0,70	4,7

Todos os catalisadores apresentaram um número de *turnover* crescente com o aumento da temperatura. O catalisador preparado pelo método B apresentou os melhores NT seguido pelos catalisadores A e C, os quais apresentaram atividades semelhantes. Decidimos, então, utilizar o catalisador obtido pelo método B em todas as demais reações.

### 4.3.2 Influência do Solvente

A 100 °C, usando *t*-butanol como solvente, a reação ainda continua após 4 h atingindo um NT de 17 no período de 24 h. Nestas condições outros solventes foram testados. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Número de *turnover* em função do solvente utilizado (razão solvente/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/1, 0,10 g do catalisador B, 100°C, 24 h, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Peróxidos do Brasil).

Solvente	ona (mmol)	ol (mmol)	seletividade (ona/ol)	NT
metanol	0,12	0,25	0,48	11
2-butanona	0,21	0,28	0,75	14
<i>t</i> -butanol	0,32	0,28	1,14	17
acetona	0,76	0,55	1,38	37

Utilizando metanol e 2-butanona como solvente os NT são menores que o observado para o *t*-butanol (11 e 14, respectivamente). Já o NT obtido em acetona é maior (37). Clerici [30] obteve resultados semelhantes na oxidação de *n*-hexano. As velocidades de oxidação apresentaram a seguinte ordem: *t*-butanol > metanol > acetonitrila. Por outro lado, Huybrechts *et al.* [31] observaram que na oxidação de *n*-hexano as conversões obtidas são semelhantes para acetona, *t*-butanol e metanol; e consideraram que o papel do solvente consiste principalmente em facilitar a transferência do alcano e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> até a superfície externa da TS-1 [31].

A seletividade (ona/ol) também depende do solvente, aumentando na sequência metanol < 2-butanona < *t*-butanol < acetona. Assim, quanto maior o NT maior a seletividade (ona/ol), sugerindo que a formação do cicloexanol e da cicloexanona ocorrem em etapas

consecutivas. Os valores variam entre 0,5 e 1,4, os quais encontram-se na faixa esperada para reações que apresentam mecanismo envolvendo radicais [18].

#### 4.3.3 Testes em branco a 100°C

O  $H_2O_2$  pode sofrer decomposição térmica através da clivagem homolítica da ligação oxigênio-oxigênio (entalpia de ligação HO-OH: 48 kcal mol<sup>-1</sup>) formando radicais hidroxila (HO•), que são oxidantes altamente eficientes [1d]. A decomposição térmica de hidroperóxidos é complexa e as constantes de velocidade para a decomposição em solução dependem fortemente da concentração, da natureza do hidroperóxido e do caráter do solvente, mesmo na ausência de catalisadores como ácidos, bases e íons metálicos [70]. Um estudo da decomposição de *t*-butil-hidroperóxido em cicloexano mostrou que o cicloexanol e a cicloexanona são formados como produtos [70]. A fim de verificar a estabilidade térmica do  $H_2O_2$  nas condições reacionais e a possível formação de cicloexanol e cicloexanona provenientes de sua decomposição (**reação não-catalisada**), realizamos testes em branco (sem adição da TS-1), a 100°C, variando a razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  e a origem do  $H_2O_2$  utilizado. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Testes em branco a 100°C por 24 h variando a razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  e o  $H_2O_2$  utilizado.

$H_2O_2$ (fornecedor)	acet/ano/ $H_2O_2$ (v/v/v)	ona (mmol)	ol (mmol)	selet. (ona/ol)	$H_2O_2$ consumido.(%)	eficiência $H_2O_2$ (%)
Peróxidos	15/2/1	0,13	0,07	1,86	17	3
Peróxidos	15/5/5	1,05	0,28	3,75	n.d.	5
Merck	15/2/1	0,05	0,03	1,67	10	1
Merck	15/2/2	0,05	0,04	1,25	10	1
Merck	15/5/5	0,29	0,18	1,61	n.d.	2

n.d. = não determinado

Obtém-se quantidades menores de cicloexanona e cicloexanol quando utiliza-se  $H_2O_2$  estabilizado da Merck. Para a razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  de 15/2/1 a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol formada (0,08 mmol) utilizando o  $H_2O_2$  da Merck é cerca da metade da obtida (0,20 mmol) com o  $H_2O_2$  da Peróxidos, e a quantidade do  $H_2O_2$  consumido é também cerca da metade. Para a razão 15/5/5 as quantidades totais de cicloexanona e cicloexanol obtidas aumentam cerca de seis vezes e são: 0,47 mmol e 1,33 mmol utilizando os  $H_2O_2$  da Merck e da Peróxidos, respectivamente. Variando-se a razão de 15/2/1 para 15/2/2 para o  $H_2O_2$  da Merck, as quantidades totais de cicloexanona e cicloexanol obtidas são praticamente iguais.

#### 4.3.4 Influência da razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$

Os testes foram realizados a 100°C utilizando o catalisador B-1 e o  $H_2O_2$  da Merck e são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Número de *turnover* em função da razão acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  (0,10 g do catalisador B-1, 100°C, 24 h,  $H_2O_2$  Merck).

acet/ano/ $H_2O_2$ (v/v/v)	ona* (mmol)	ol* (mmol)	seletividade (ona/ol)	NT	eficiência $H_2O_2$ (%)
15/2/1	0,49	0,47	1,04	18	15
15/2/2	1,08	1,09	0,99	41	16
15/5/5	2,52	3,45	0,73	111	17

\* Valores com desconto do branco.

Observa-se que com o aumento da proporção do cicloexano e do  $H_2O_2$  o NT aumenta, no entanto, a eficiência em relação ao  $H_2O_2$  mantém-se praticamente constante.

#### 4.3.5 Influência da quantidade de catalisador

A influência da quantidade de catalisador foi estudada a 100°C, por 24 h, usando a razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Número de *turnover*, quantidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido e eficiência em relação ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da quantidade de catalisador (catalisador B-1, razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 100°C, 24 h, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck).

catalisador (g)	ona* (mmol)	ol* (mmol)	selet. (ona/ol)	NT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cons. (%)	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
0,01	0,08	0,14	0,57	41	29	2
0,05	0,54	0,65	0,83	44	70	9
0,10	1,08	1,09	0,99	40	96	16
0,25	1,27	0,88	1,44	16	98	17

\*Valores com desconto do branco

As quantidades de cicloexanona e cicloexanol, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido e a eficiência em relação ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentam até a quantidade de 0,10 g do catalisador, e depois mantêm-se praticamente constantes. O NT mantém-se entre 40 e 44 até a quantidade de 0,10 g do catalisador, e diminui para 16 quando a quantidade de catalisador é aumentada para 0,25 g, indicando que, para esta quantidade de catalisador, o tempo de reação necessário para que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seja consumido é menor do que para as quantidades iguais ou inferiores a 0,10g. O fato de que o tempo de reação necessário para alcançar uma dada conversão é inversamente proporcional à quantidade de catalisador, também foi observado por outros autores na oxidação de *n*-hexano [31] e de álcoois [27]. O aumento na quantidade de catalisador causa também um aumento na seletividade (ona/ol), indicando que o cicloexanol formado pode estar sendo sobre-oxidado para cicloexanona.

#### 4.3.6 Reações a 150°C e a 200°C

Os testes em branco a 150°C e a 200°C foram realizados variando a razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a origem do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Testes em branco a 150°C e a 200°C variando a razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o tempo de reação e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (fornecedor)	T (°C)	t (h)	acet/ano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v/v)	ona (mmol)	ol (mmol)	selet. (ona/ol )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cons.(%)	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Peróxidos	150	1	15/2/1	0,10	0,06	1,67	n.d.	3
Peróxidos	150	4	15/2/1	0,50	0,40	1,25	75	14
Peróxidos	150	8	15/2/1	0,50	0,38	1,32	n.d.	14
Peróxidos	150	4	15/5/5	3,45	2,13	1,62	n.d.	18
Peróxidos	200	4	15/2/1	0,53	0,38	1,39	n.d.	14
Merck	150	4	15/2/1	0,22	0,14	1,57	20	6
Merck	150	4	15/5/5	2,72	1,95	1,39	n.d.	15

n.d = não determinado

Comparando os resultados dos testes em branco a 150°C com os obtidos a 100°C (Tabela 8), observa-se que as quantidades de cicloexanona e cicloexanol formadas e a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido aumentam fortemente com a temperatura. Usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Peróxidos do Brasil e uma razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/1 a 150°C, a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol obtida é de 0,16 mmol após 1 h de reação, aumentando para 0,90 mmol após 4 h e então permanecendo constante. A 100°C, a quantidade obtida é de 0,20 mmol após 24 h de reação (Tabela 8). Aumentando a temperatura para 200°C as quantidades de cicloexanona e cicloexanol são semelhantes àquelas obtidas a 150°C. Para a razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/5/5, a 150°C, a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol obtida é de 5,58 mmol [valor semelhante ao obtido a 100°C com o catalisador

B-1] (Tabela 9)] após 4 h de reação. A 100°C, a quantidade obtida é de 1,33 mmol após 24 h de reação.

As quantidades de cicloexanona e cicloexanol obtidas com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Merck a 150°C são menores que as obtidas com o da Peróxidos do Brasil, como já observado a 100°C. Para a razão de 15/2/1 a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol obtida é de 0,36 mmol, e para a razão 15/5/5, de 4,67 mmol.

Os testes utilizando a TS-1 a 150°C e a 200°C são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12: Número de *turnover* em função da temperatura, do tempo, da razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e da origem do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a 150°C e a 200°C (0,10 g do catalisador B-1).

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	T (°C)	t (h)	acet/ano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v/v)	ona* (mmol)	ol* (mmol)	selet. (ona/ol)	NT	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Peróxidos	150	1	15/2/1	0,62	0,38	1,63	19	16
Peróxidos	150	4	15/2/1	0,58	0,33	1,76	17	15
Merck	150	4	15/2/1	0,59	0,39	1,51	18	16
Peróxidos	150	4	15/5/5	1,45	1,07	1,36	47	8
Peróxidos	200	4	15/2/1	0,50	0,50	1,00	19	15

\* Valores com desconto do branco.

A 150°C a reação é mais rápida que a 100°C, terminando em cerca de 1 h. Para a razão de 15/2/1, a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol obtida, descontando os valores do branco, é cerca de 1 mmol, obtendo-se, assim, um NT de cerca de 18. A 100°C, obtém-se este mesmo NT após 24 h de reação (Tabela 9). A 150°C, a eficiência total (branco + TS-1) em relação ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) é maior que a 100°C (16%), porém quando se considera somente a cicloexanona e o cicloexanol provenientes da catálise da TS-1, os valores obtidos são semelhantes. Comparando os resultados obtidos com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Merck e da Peróxidos

do Brasil para a razão de 15/2/1 observa-se que a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol (branco + TS-1) é maior quando se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Peróxidos, porém, quando os valores do branco são descontados, as quantidades de cicloexanona e cicloexanol provenientes da catálise da TS-1 são semelhantes. A 150°C e razão de 15/5/5, obtém-se uma grande quantidade de cicloexanona e cicloexanol (branco + TS-1 = 8,10 mmol; 0,32 M), contudo, somente 2,52 mmol provém da catálise da TS-1. Aumentando a temperatura da reação para 200°C, a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol é semelhante à obtida a 150°C, mostrando que acima de 150°C a temperatura tem pouca influência na reação.

#### 4.3.7 Reações a 150°C usando 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT) como inibidor radicalar

A fim de minimizar as quantidades de cicloexanona e cicloexanol provenientes da decomposição térmica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizamos BHT como inibidor radicalar [71] nas reações a 150°C. Os testes em branco são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Testes em branco a 150°C na presença de BHT (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Peróxidos do Brasil, 4h)

BHT (g)	razão acet/ano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v/v)	ona (mmol)	ol (mmol)	seletividade (ona/ol)
0,10	15/2/1	0,19	0,26	0,73
0,25	15/2/1	0,05	0,08	0,63
0,10	15/5/5	3,01	2,10	1,43
0,25	15/5/5	2,70	1,98	1,36

Para a razão 15/2/1 e usando 0,10 g de BHT a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol reduz-se à metade em relação ao mesmo experimento sem BHT (Tabela 11).

Aumentando a quantidade de BHT para 0,25 g, a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol obtida é de 0,13 mmol, que é semelhante às obtidas para o teste em branco a 100°C (Tabela 8). Para a razão 15/5/5, a adição de BHT apresentou pouca eficácia. Utilizando 0,10 g, a quantidade total de cicloexanona e cicloexanol obtida é semelhante ao experimento sem BHT, e depois aumentando para 0,25 g, os resultados praticamente não mudam.

Os testes usando BHT em presença da TS-1 são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Números de *turnover* em função do tempo de reação a 150°C e na presença de BHT. (0,10 g do catalisador B-1, razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/1, 0,25 g de BHT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Peróxidos do Brasil, 150°C).

t (h)	ona* (mmol)	ol* (mmol)	seletividade (ona/ol)	NT
1	0,46	0,74	0,62	22
4	0,53	0,82	0,65	25

\* Valores com desconto do branco após 4 h.

Nestas condições, a reação também termina em cerca de 1 h, como observado para as reações a 150°C, sem o uso de BHT. A quantidade total de cicloexanona e cicloexanol (1,3 mmol) é menor que a produzida sem uso do BHT (1,8 mmol), porém, descontado o valor do branco, as quantidades de cicloexanona e cicloexanol provenientes da catálise da TS-1 são semelhantes (1,0 mmol s/BHT e 1,2 mmol c/BHT). Apenas a seletividade (ona/ol) varia (1,6 s/BHT e 0,6 c/BHT), devido ao BHT dificultar a oxidação do cicloexanol para cicloexanona fora dos canais da TS-1 (ver 4.3.9).

Dentre os testes realizados, as melhores condições encontradas para a catálise efetuada pela TS-1 foram: 100°C, razão acetona/cicloexano/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2 e o uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estabilizado da Merck. Portanto, os estudos da reciclagem da TS-1, o

acompanhamento cinético da oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona e o efeito do BHT na seletividade da reação foram efetuados usando estas condições.

#### 4.3.8 Reciclagem da TS-1

A reciclagem da TS-1 foi estudada a 100°C usando a razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2 e o catalisador B-1. Após cada reação a TS-1 foi tratada por calcinação. Os resultados da reciclagem são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Reciclagem da TS-1 (catalisador B-1, razão acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 100°C, 24 h, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck).

reciclagem (nº)	catalisador (g)	ona* (mmol)	ol* (mmol)	selet. (ona/ol)	NT obtido	NT# esperado
-	0,25	1,27	0,88	1,4	16	-
1	0,25	1,50	1,53	1,0	22	16
2	0,25	1,65	1,23	1,3	21	16
3	0,20	1,37	1,52	0,9	27	20
4	0,16	1,25	1,39	0,9	31	25
5	0,10	0,67	0,91	0,7	29	40
6	0,05	0,38	0,54	0,7	34	44

\* Valores com desconto do branco

#basado na massa de catalisador (Tabela 10)

Na primeira reciclagem ocorre um aumento no NT de 16 para 22. Este aumento de atividade pode ser relacionado a uma melhor difusão nos canais da TS-1, devido ao seu uso e recalcação. Até a quarta reciclagem os NT obtidos apresentam-se um pouco acima dos valores esperados, no entanto, para a quinta e sexta reciclagens os valores dos NT

correspondem a cerca de 80% do valor esperado. A diminuição e/ou perda de atividade da TS-1 pode ser relacionada, além do preenchimento dos canais pelos produtos formados, a outros dois fatores [72]: a) perda de cristalinidade da estrutura e b) remoção de titânio da estrutura. A fim de verificar quais a(s) causa(s) que levaram à diminuição na atividade, a amostra foi analisada após a segunda e sexta reciclagens.

Os resultados da análise da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  e da razão de absorbância entre as bandas em 960 e 800  $\text{cm}^{-1}$  são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Razão molar  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  e razão de absorbância entre as bandas em 960 e 800  $\text{cm}^{-1}$  em função da reciclagem.

Reciclagem	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	$A_{960}/A_{800}$
-	30	1,48
2	31	1,44
6	33	1,16

A razão molar inicial  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  de 30 aumentou para 33 após a sexta reciclagem, mostrando que ocorreu perda de titânio durante as reações, e o valor da razão de absorbância entre as bandas em 960 e 800  $\text{cm}^{-1}$  diminuiu de 1,48 para 1,16. Isto implica numa diminuição da banda em 960  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída às ligações Si-O-Ti) em relação à banda em 800  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a perda de titânio da estrutura. O espectro na região do UV-visível da amostra após a sexta reciclagem [B-1(6), Figura 12] apresenta um pequeno aumento no ombro na região de 270 nm, mostrando que parte do titânio removido da estrutura está se depositando como anatase, enquanto que a outra parte perde-se na mistura reacional. Em relação a dissolução da estrutura, os valores da razão de absorbância entre as bandas em 550 e 450  $\text{cm}^{-1}$  mantiveram-se constantes, e os difratogramas de raios-X não apresentam variações

perceptíveis. Portanto, os resultados mostram que, nas condições reacionais utilizadas, a diminuição na atividade da TS-1 está principalmente relacionada com a perda de titânio da estrutura.

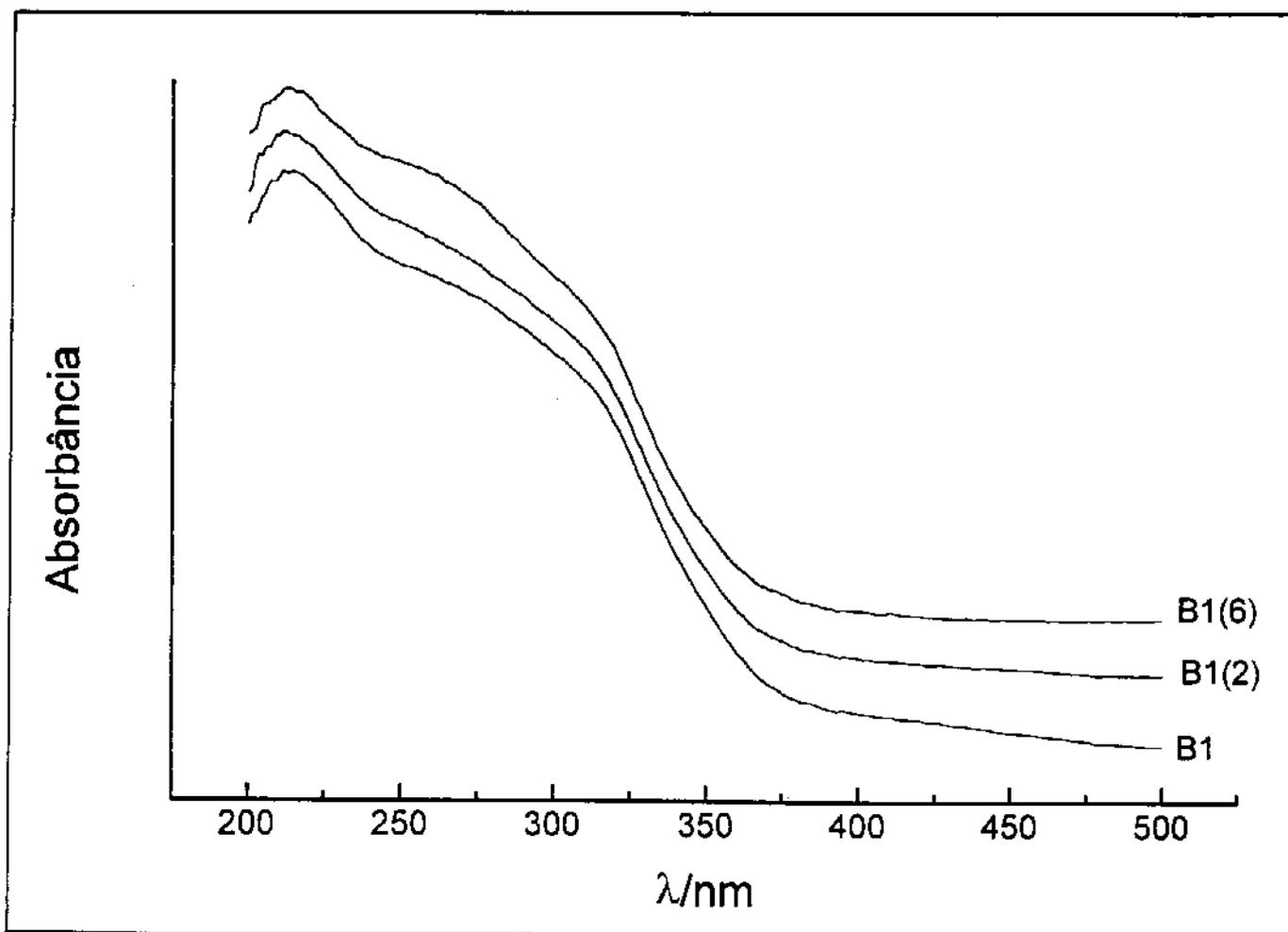


Figura 12: Espectros na região do UV-visível por reflectância difusa da amostra da reciclagem. Os números entre parênteses correspondem à etapa de reciclagem.

#### 4.3.9 Acompanhamento Cinético da Oxidação do Cicloexano, do Cicloexanol e da Cicloexanona.

O acompanhamento cinético da oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona foi efetuado a 100°C usando uma razão acetona/substrato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g do catalisador B-2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Merck e em algumas reações a adição de BHT. O BHT não entra no sistema de poros da TS-1[30] e reduz eficientemente a reação não-catalisada (4.2.7)

Os resultados obtidos na oxidação do cicloexano são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Oxidações do cicloexano em função do sistema e do tempo de reação [razão acetona/ano/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2 (18,5 mmol de cicloexano e 20,0 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 0,10 g do catalisador B-2, 100 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck, 0,25 g BHT]

sistema	t (h)	ano recup. (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	selet. (ona/ol)	NT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cons.(%)	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
branco	24	17,43	0,05	0,04	1,25	-	10	1
branco/BHT	24	18,21	0,05	0,04	1,25	-	10	1
TS-1*	4	n.d.	0,46	0,64	0,72	30	48	8
TS-1*	8	n.d.	0,73	0,93	0,78	45	64	12
TS-1*	16	n.d.	1,01	1,19	0,85	59	79	16
TS-1*	24	14,67	1,61	1,22	1,32	76	98	22
TS-1/BHT*	24	15,46	0,99	1,81	0,55	76	99	19

\* Valores com desconto do branco

Os testes em branco da oxidação do cicloexano a 100 °C mostram que, após 24 h, somente 10% do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é decomposto. Além da cicloexanona (0,05 mmol) e do cicloexanol (0,04 mmol) formados, obtém-se cerca de 0,5 mmol de cicloexilacetona (identificada por CG-EM, Figura 13, Apêndice), a qual é formada através da decomposição térmica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A formação de cicloexilacetona também foi observada por Jaouhari *et al.* [73,74] na decomposição térmica de peróxidos em soluções de cicloexano em acetona. A adição de BHT inibe totalmente a formação da cicloexilacetona.

Na oxidação do cicloexano catalisada pela TS-1, após 4 h cerca de 50% do  $H_2O_2$  é consumido e 39% dos produtos de oxidação (ona e ol) são formados. O consumo de  $H_2O_2$  e a formação dos produtos de oxidação aumentam quase linearmente entre 4 e 24 h, quando 98% do  $H_2O_2$  é consumido. O número de *turnover* após 24 h é 76, enquanto que a eficiência em relação ao  $H_2O_2$  é de somente 22%. O balanço de massa da reação é cerca de 98%, considerando-se a cicloexilacetona já observada no branco, mostrando que quantidades pequenas de produtos laterais ou de sobre-oxidação foram formadas. A seletividade (ona/ol) que é de 0,72 após 4 h, aumenta para 1,32 após 24 h, indicando que o cicloexanol formado está sendo sobre-oxidado para cicloexanona. No entanto, quando a oxidação do cicloexano é realizada na presença de BHT, a cicloexanona e o cicloexanol são obtidos com o mesmo número de *turnover* de 76, mas com uma seletividade (ona/ol) de 0,55. A fim de entender melhor estes resultados, estudamos a oxidação do cicloexanol e da cicloexanona nas mesmas condições (Tabelas 18 e 19).

O teste em branco da oxidação do cicloexanol mostra que, após 24 h, 2,29 mmol de cicloexanol são oxidados pela reação não-catalisada, formando 1,70 mmol de cicloexanona. Esta reação pode ser eficientemente suprimida pela adição de BHT, pois neste caso são oxidados somente 0,40 mmol de cicloexanol, formando 0,19 mmol de cicloexanona. Na oxidação do cicloexanol catalisada pela TS-1, 45% da cicloexanona é formada após 4 h e então ocorre um aumento quase linear, atingindo um máximo de 6,57 mmol, após 24 h, quando 99% do  $H_2O_2$  é consumido. O número de *turnover*, baseado na quantidade de cicloexanol consumido, é de 219, mostrando que a oxidação do cicloexanol é mais rápida que a do cicloexano. A eficiência em relação ao  $H_2O_2$  alcança 41% para a reação catalisada pela TS-1, e 52% para a reação global (branco + TS-1).

Tabela 18: Oxidações do cicloexanol em função do sistema e do tempo de reação [razão acetona/ol/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2 (18,5 mmol de cicloexanol e 20,0 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 0,10 g do catalisador B-2, 100 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck, 0,25 g BHT]

sistema	t (h)	ol recup. (mmol)	ol cons. (mmol)	ona formada. (mmol)	NT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cons.(%)	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
branco	4	18,12	0,38	0,26	-	2	2
branco	24	16,21	2,29	1,70	-	12	11
branco/BHT	24	18,10	0,40	0,19	-	10	2
TS-1*	4	14,54	3,58	2,98	97	36	18
TS-1*	8	12,08	5,64	4,33	152	58	28
TS-1*	16	10,08	6,90	5,52	186	70	35
TS-1*	24	8,11	8,10	6,57	219	99	41
TS-1/BHT*	24	13,40	4,70	4,70	127	98	24

\* Valores com desconto do branco

A oxidação do cicloexanol produz, além da cicloexanona (81% de seletividade), os seguintes compostos (identificados por CG-EM, Figura 14 Apêndice): 2-hidroxícicloexanona (2%), 4-hidroxícicloexanona (3%), 1,2-cicloexanodiona (1%),  $\epsilon$ -caprolactona (1%) e ácido adípico (6%), perfazendo um total de 94% do cicloexanol consumido. Se a oxidação catalítica do cicloexanol é realizada na presença de BHT, somente 4,70 mmol de cicloexanol são consumidos, formando cicloexanona com 100% de seletividade. Isto mostra que a TS-1 provavelmente tem dois tipos de centros ativos para a oxidação do cicloexanol: um que é bastante seletivo e está dentro dos poros, e outro na superfície externa, o qual é pouco seletivo e sua atividade pode ser inibida na presença de BHT.

Os resultados da oxidação da cicloexanona são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19: Oxidações da ciclohexanona em função do sistema e do tempo de reação [razão acetona/ona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2 (18,5 mmol de ciclohexanona e 20,0 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 0,10 g do catalisador B-2, 100 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck, 0,25 g BHT]

sistema	t (h)	ona recup. (mmol)	ona cons. (mmol)	NT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cons. (%)	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
branco	4	18,04	0,46	-	2	2
branco	24	15,74	2,76	-	15	14
branco/BHT	24	15,92	2,58	-	15	13
TS-1*	4	17,47	0,57	15	42	3
TS-1*	8	16,66	0,89	24	65	5
TS-1*	16	15,35	1,25	34	82	6
TS-1*	24	13,79	1,95	53	100	10
TS-1/BHT*	24	13,79	2,13	58	98	11

\* Valores com desconto do branco

A ciclohexanona é também facilmente oxidada através da reação não-catalisada. Nos testes em branco, 2,76 mmol de ciclohexanona são consumidos após 24 h na ausência, e 2,58 mmol na presença de BHT, demonstrando que o BHT tem pouca influência na oxidação não-catalisada da ciclohexanona. Na oxidação catalisada pela TS-1, 4,71 mmol de ciclohexanona são consumidos após 24 h, dos quais 2,76 mmol devido à reação não-catalisada, e somente 1,95 mmol da reação catalisada pela TS-1. Como esta oxidação não é influenciada pelo BHT, não podemos decidir se os centros ativos estão na superfície externa ou dentro dos poros. Os produtos formados na oxidação da ciclohexanona (identificados por CG-EM, Figura 15, Apêndice) foram: ácido adípico (38%), ácido glutárico (4%), ácido succínico (2%), ácido capróico (3%), ε-caprolactona (9%), 2-hidroxíciclohexanona (5%) e 4-hidroxíciclohexanona (3%), formando um total de 64% da ciclohexanona consumida. Para a reação não-catalisada e catalisada pela TS-1, a composição e a porcentagem dos produtos

identificados são bastante similares. Estes resultados sugerem que os produtos formados pela catálise da TS-1 provêm dos centros ativos na superfície externa, que são pouco seletivos (como observado na oxidação do cicloexanol). Assim, o(s) produto(s) formados nos centros ativos dentro dos canais, difundem muito lentamente ou permanecem nos canais. Isto talvez explique a baixa atividade e/ou a desativação da TS-1.

A partir destes dados concluímos que o cicloexano é oxidado pela TS-1 para uma mistura de cicloexanol e cicloexanona. O cicloexanol é rapidamente sobre-oxidado, principalmente para cicloexanona e para outros produtos, enquanto que a cicloexanona é lentamente sobre-oxidada, principalmente a ácidos dicarboxílicos. A fim de confirmar estas observações, realizamos a oxidação do cicloexano na presença de cicloexanol e cicloexanona, como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20: Comportamento da oxidação do cicloexano na presença de cicloexanol e cicloexanona [razão acetona/cicloexano/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2 (18,5 mmol de cicloexano e 20,0 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 0,10 g do catalisador B-2, 100 °C, 24 h).

ol adicionado (mmol)	ona adicionada (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
3,38	-	3,55	2,66	129	32
-	3,57	5,19	1,23	77	22

Na presença de cicloexanol a quantidade total de produtos oxidados corresponde à quantidade de produtos obtidos na oxidação do cicloexano (Tabela 17) mais a quantidade de cicloexanol adicionada. Isto significa que a oxidação do cicloexano não é influenciada pela oxidação do cicloexanol. Por outro lado, a quantidade de cicloexanol observada na mistura reacional é menor que a quantidade inicial adicionada, mostrando que o cicloexanol sofre sobre-oxidação. A oxidação do cicloexano na presença de cicloexanona forma a mesma

quantidade de cicloexanol e cicloexanona (Tabela 17), somada à cicloexanona adicionada inicialmente, mostrando que a sobre-oxidação da cicloexanona é bem mais lenta.

#### 4.3.10 Comparação com outros sistemas catalíticos

As velocidades iniciais da oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona foram estimados a partir do gráfico mostrado na Figura 16, utilizando os dados das Tabelas 17-19.

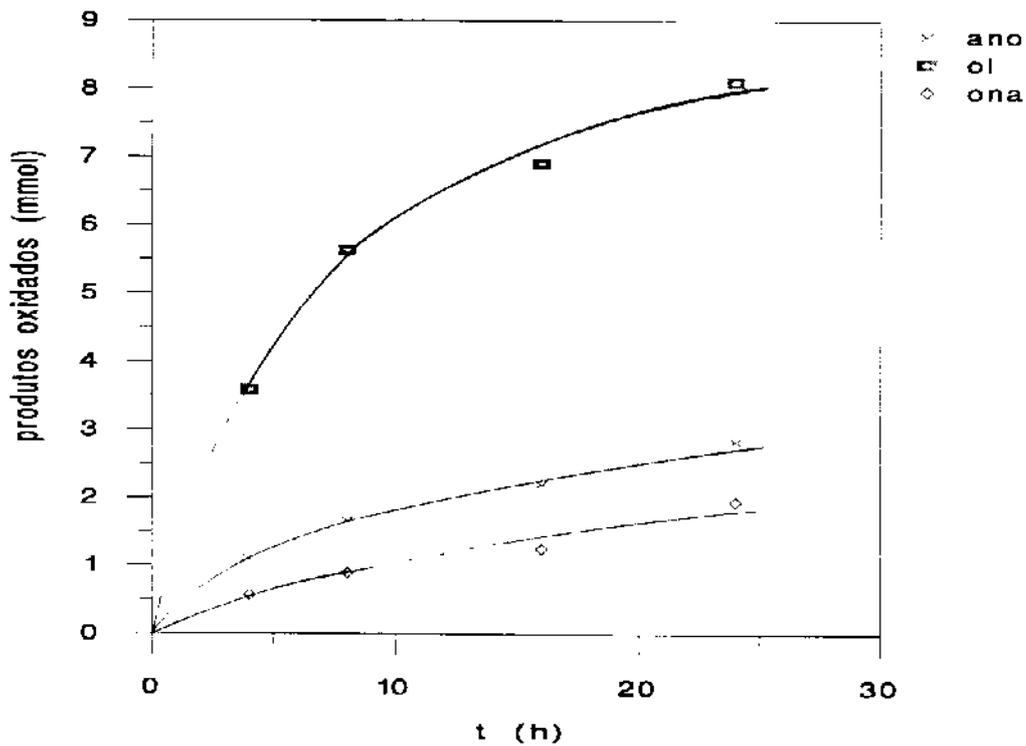


Figura 16: Produtos oxidados (mmol) em função do tempo de reação para a oxidação do cicloexano, do cicloexanol e da cicloexanona (corrigidos pelo branco).

As velocidades iniciais são mostradas na Tabela 21, juntamente com as velocidades iniciais para a oxidação do cicloexano pelo processo radicalar [75] e pelos sistemas da família Gif [76-78].

Tabela 21: Velocidades iniciais e frequências de *turnover* para os diferentes sistemas de oxidação.

Sistema/ substrato	T (°C)	catalisador	seletividade (ona/ol)	conc. catal. (mmol L <sup>-1</sup> )	veloc. inicial (mmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	FT (h <sup>-1</sup> )
TS-1/ano	100	TS-1	1,32	1,9	16	8,4
TS-1/ol	100	TS-1	-	1,9	52	27,4
TS-1/ona	100	TS-1	-	1,9	8	4,2
proc. rad./ano <sup>a</sup>	130	estearato cobalto(II)	0,86	5,6	480	85,7
Gif <sup>dV</sup> /ano <sup>b</sup>	20	[Fe(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	8,6	0,24	29	120,8
GoAgg <sup>II</sup> /ano <sup>c</sup>	20	FeCl <sub>3</sub>	15,6	28,0	15	0,5
GoAgg <sup>III</sup> /ano <sup>d</sup>	20	FeCl <sub>3</sub> /ac. picolínico	6,6	28,0	303	10,8

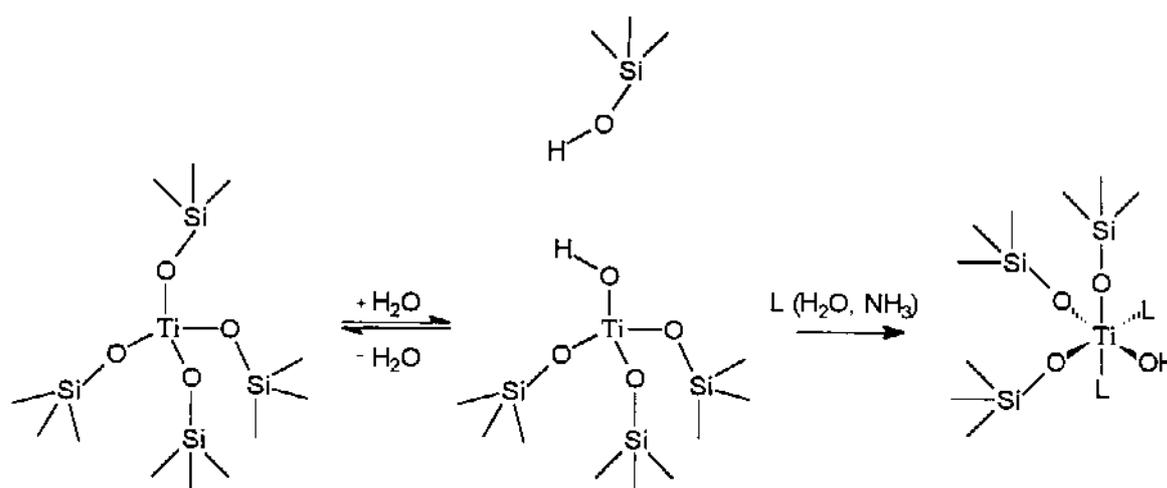
<sup>a-d</sup> dados obtidos a partir da referências 75-78, respectivamente.

As velocidades iniciais confirmam que o cicloexanol é mais rapidamente oxidado que o cicloexano e que a sobre-oxidação da cicloexanona é mais lenta. A fim de comparar a velocidade inicial da oxidação do cicloexano pela TS-1 com outros sistemas, as velocidades iniciais foram divididas pela concentração do catalisador, fornecendo assim, a frequência de *turnover* (FT) das reações. Estas frequências de *turnover* mostram que o sistema Gif<sup>dV</sup> ([Fe(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Zn) é muito rápido a 20°C, devido ao oxidante HO<sub>2</sub>· muito reativo. O sistema GoAgg<sup>II</sup> (FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é lento, mas pode ser acelerado pela adição de ácido picolínico (sistema GoAgg<sup>III</sup>), dando uma frequência de *turnover* de 11 h<sup>-1</sup>. As oxidações catalisadas pela TS-1 e pelo processo radicalar apresentam velocidade razoáveis a temperaturas mais altas. Assumindo uma energia de ativação de aproximadamente

$100 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1d], a velocidade inicial da oxidação do cicloexano pelo processo radicalar será cerca de dez vezes menor a  $100^\circ\text{C}$  que a  $130^\circ\text{C}$ , resultando numa frequência de *turnover* similar à observada para a oxidação catalisada pela TS-1. Estas frequências de *turnover* similares à mesma temperatura, talvez indiquem que a velocidade da etapa determinante do processo radicalar e da reação catalisada pela TS-1 sejam as mesmas. Deve-se, entretanto, considerar os prováveis problemas de difusão dos reagentes e produtos na TS-1, e o fato de que os oxidantes não são os mesmos. Para a oxidação do cicloexano na presença do BHT (Tabela 17), nós estimamos uma seletividade (ona/ol) inicial de 0,37. Isto foi feito considerando-se uma média de 0,90 mmol de cicloexanol presente na mistura reacional e os dados da oxidação do cicloexanol (Tabela 17, TS-1/BHT) onde, partindo-se de 18,5 mmol de cicloexanol, 4,70 mmol são oxidados para cicloexanona após 24 h. Para a quantidade de 0,90 mmol de cicloexanol, cerca de 0,23 mmol são oxidados para cicloexanona. O valor de 0,23 mmol foi somado à quantidade de cicloexanol obtida (1,81 mmol) e subtraído da quantidade de cicloexanona (0,99 mmol). O valor de 0,37 está na faixa observada para a oxidação industrial do cicloexano pelo mecanismo de radicais livres, a qual é inicialmente 0,35 e aumenta durante a reação [75]. Assim, a seletividade inicial (ona/ol) da reação catalisada pela TS-1 é similar à do processo radicalar e muito menor que a observada para as oxidações pelos sistemas Gif, nos quais a oxidação ocorre por um mecanismo não-radicalar [15,16]. Desde que a oxidação pelo processo radicalar é iniciada pela clivagem homolítica da ligação C-H [1c], acreditamos, em concordância com as observações feitas por outros autores [26,28,30], que esta é também a etapa determinante da velocidade da oxidação catalisada pela TS-1.

### 4.3.11 Mecanismo da reação

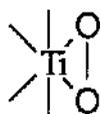
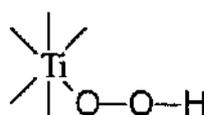
Estudos recentes de absorção de raios-X na banda K do titânio (XANES e EXAFS) confirmaram a geometria tetraédrica dos sítios de titânio na TS-1 em amostras desidratadas [51,57]. Na presença de água as pontes Si-O-Ti formadas entre as espécies  $[\text{TiO}_x]$  e os tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  da estrutura são parcialmente hidrolisadas. Na presença de ligantes, como amônia, ocorre um aumento na esfera de coordenação do titânio [51,57,61,79].



A habilidade em expandir a esfera de coordenação sob influência de espécies coordenantes, sem ser desligado da estrutura, é provavelmente a base das propriedades catalíticas peculiares do titânio na TS-1 [61]. Isto é possível devido ao caráter hidrofóbico da TS-1, que ajuda a manter a quantidade de água ao redor dos centros de titânio em valores muito baixos. Em contraste, espécies de titânio dispersas sobre sílica amorfa são hidrolisadas pela umidade do ambiente [80].

O centro de titânio está envolvido na interação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quando a TS-1 é exposta ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a banda no espectro de infravermelho em  $960\text{ cm}^{-1}$  desaparece, e reaparece quando a TS-1 é aquecida a  $60^\circ\text{C}$  por 1 h, temperatura na qual a decomposição de complexos peroxo é muito provável [58]. A interação do titânio com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é também

demonstrada no espectro UV-visível. Na presença do  $\text{H}_2\text{O}_2$  uma banda a cerca de 385 nm é formada, e sua frequência está na faixa esperada para grupos peroxo ou hidroperoxo. Estruturas do tipo **H** e **I** são compatíveis com estas informações [39].

**H****I**

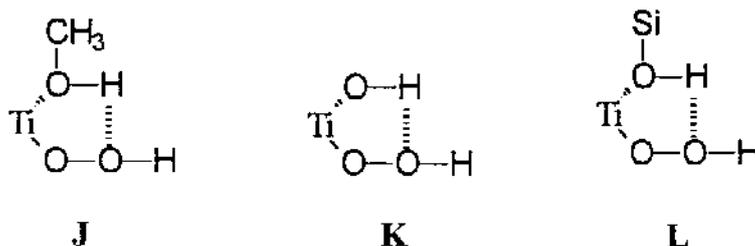
Estudos feitos por Clerici [30] na oxidação de alcanos apresentaram os seguintes resultados: ordem de reatividade  $\text{C-H}_{\text{terciário}} > \text{C-H}_{\text{secundário}} \gg \text{C-H}_{\text{primário}}$ , a oxidação preferencial de n-hexano e cicloexano em relação ao benzeno e um efeito isotópico cinético  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  de 4,1 na hidroxilação do cicloexano, que é uma forte indicação de que a ligação C-H está sendo quebrada no estado de transição da etapa determinante da velocidade [81]. Davis *et al.* [26] mostraram que na oxidação de *cis*-1,3-dimetilciclopentano, obtém-se como produtos uma mistura de isômeros *cis*- e *trans*-1,3-dimetilciclopentanol. Os mesmos produtos são obtidos quando *trans*-1,3-dimetilciclopentano é usado como substrato. Estes resultados são fortes indicações que a oxidação de alcanos pela TS-1 ocorre através de um mecanismo homolítico, originando intermediários radiculares. Portanto, foi considerado que a reação do íon titânio intrarede com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  leva à formação de uma espécie eletrofílica, a qual abstrai homoliticamente um átomo de hidrogênio da ligação C-H do alcano [26,28,30].

A formação de espécies peroxo-titânio **H** foi proposta por Notari [22] e Huybrechts *et al.* [28] e considerada pouco provável por Clerici [30], que baseou-se nos seguintes fatos:

- os complexos peroxo-titânio conhecidos são estáveis e nenhum deles atua como agente de transferência de oxigênio,
- o complexo peroxo-titânio tetrafenilporfirina [(TPP)Ti(O<sub>2</sub>)] não epoxida alquenos, mas torna-se um catalisador ativo quando transformado em um complexo *cis*-hidrox(alquilperoxo)-titânio [(TPP)Ti(OH)(OOR)],

c) apesar de compostos hidropéroxido-titânio **I** nunca terem sido isolados, tem sido mostrado que nas epoxidações com hidropéroxidos de alquila ou arila, catalisadas por metais de transição do grupo IV-VI, incluindo titânio, as espécies M-OOR são os oxidantes ativos.

Baseado no exposto, Clerici [30] propôs as seguintes estruturas:



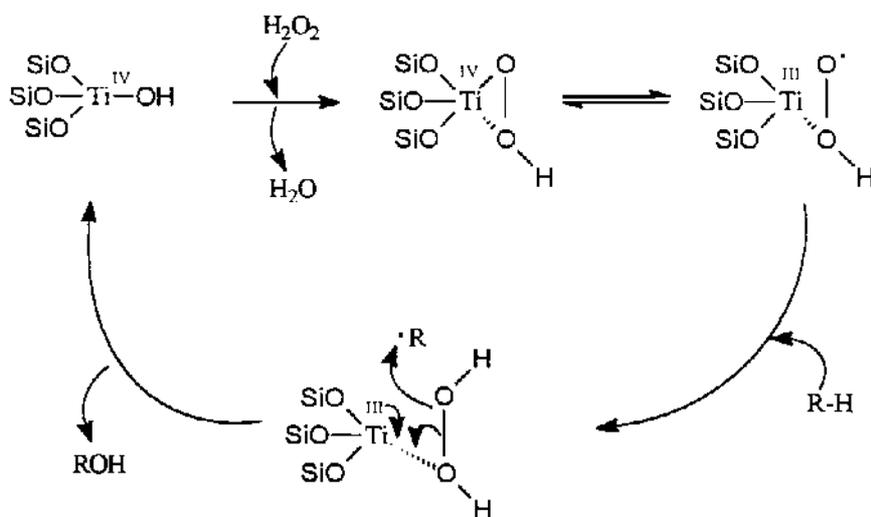
nas quais um anel de 5 membros é formado com uma molécula de solvente (no caso metanol) em **J**, um grupo Ti-OH em **K** ou um grupo Si-OH da estrutura em **L**, aumentando assim a estabilidade das espécies TiOOH. Estas espécies são ácidos fracos, podendo dissociar-se formando um próton e um ânion.



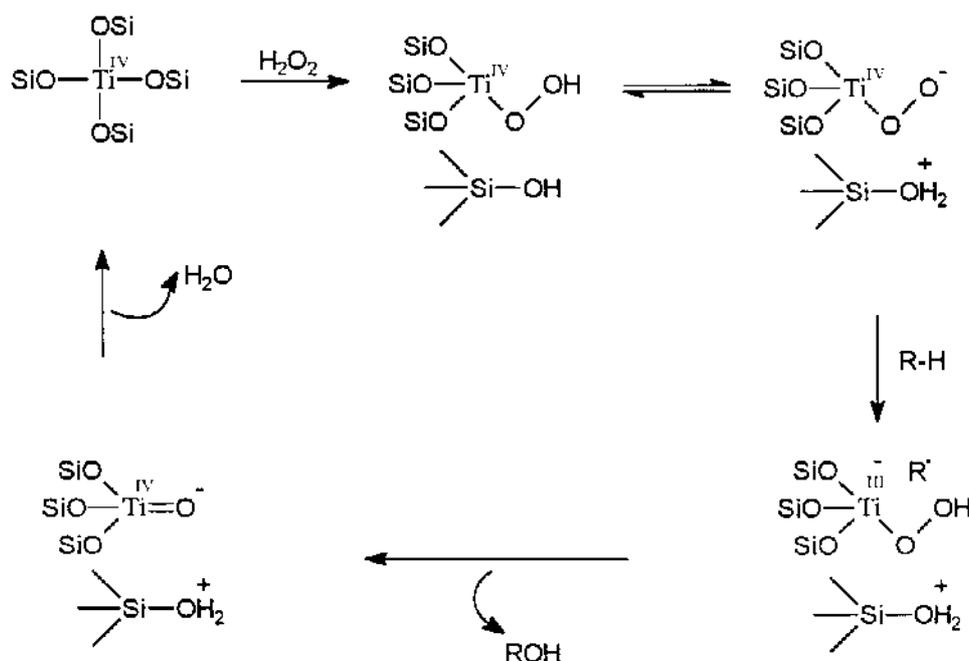
O ânion formado **M** é estabilizado pela ligação com o hidrogênio, formando um anel de cinco membros. Estas proposições baseiam-se no fato de que, na presença de compostos básicos, a reatividade do sistema TS-1/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminui. Assim, compostos básicos deslocam o equilíbrio para a direita, diminuindo a concentração das espécies eletrofílicas ativas **J**. A TS-1 atua como um ácido de Brønsted (estrutura **M**), catalisando a hidrólise de epóxidos somente na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54].

Na epoxidação de olefinas pela TS-1, que ocorre com retenção de configuração, Clerici *et al* [25] consideraram que as espécies do tipo J-L estão diretamente envolvidas na etapa de transferência de oxigênio, que procede através de um mecanismo heterolítico similar ao dos perácidos. Já para os alcanos, as espécies J-L são somente precursores de um intermediário não conhecido, o qual abstrai homoliticamente um átomo de hidrogênio do alcano [25,30].

Uma proposta de mecanismo para a oxidação de alcanos é baseada nas oxidações efetuadas por complexos peróxido-vanádio(V) [8b,82,83]. Na espécie hidroperoxotitânio(IV), a ligação do peróxido ocorre através do átomo de oxigênio terminal, mas o outro átomo de oxigênio pode também estar envolvido na coordenação com o titânio, levando a um complexo com a espécie HO<sub>2</sub><sup>·</sup> ligada *side-on*. Este complexo tem um caráter parcialmente radicalar, permitindo a abstração de um átomo de hidrogênio do alcano formando um radical alquila, seguido pela recombinação do grupo OH ao radical alquila [8b].



Outra proposta de mecanismo, apresentada por Davis *et al* [26], pretende explicar a diminuição da atividade da TS-1 na presença de compostos básicos. A TS-1 tratada com NaOH apresenta, no espectro de infravermelho, a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  deslocada e convertida em um ombro a  $985\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que a troca com sódio ocorre em um grupo silanol (esta suposição foi baseada na atribuição feita por Cambior *et al.* [60] à banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  a grupos silanóis, SiOH, de defeitos na estrutura). Portanto, o autor supõe que a presença de um grupo silanol na vizinhança do titânio seja condição necessária para a oxidação.



O mecanismo proposto procede através da abstração homolítica de um átomo de hidrogênio do alcano por um grupo peróxido coordenado, o qual pode ter algum caráter superóxido. Esta etapa gera um radical alquila, acompanhado pela redução do metal a titânio(III). Centros de titânio(III) foram obtidos na TS-1 pela redução com CO, em condições bastante brandas [84]. A subsequente clivagem da ligação O-O para formar a

ligação C-O seria facilitada pela formação de uma ligação  $\text{Ti}=\text{O}^-$  relativamente estável, que interage com o grupo silanol protonado através da perda de água, reformando a estrutura inicial [26].

No entanto, os dados experimentais disponíveis até o momento não são suficientes para estabelecer a natureza da espécie ativa que está envolvida na etapa de abstração do hidrogênio.

## 5. CONCLUSÕES

A oxidação do cicloexano com  $H_2O_2$  catalisada pela titanossilicalita-1 não mostrou-se viável para aplicações práticas. A molécula do cicloexano possui um diâmetro cinético de 6Å [85], um pouco superior ao diâmetro dos poros da TS-1, o que dificulta sua difusão [86]. Assim, temperaturas de pelo menos 100°C são necessárias para que a reação ocorra a velocidades razoáveis; no entanto, a eficiência em relação ao  $H_2O_2$  é baixa (22%). Quando a temperatura é aumentada para 150°C, a reação termina em 1 h (tempo comparável ao do processo radicalar), porém, a decomposição térmica do  $H_2O_2$  é intensificada ocasionando a formação de produtos indesejáveis. Apesar disso, a 150°C, quantidades significativas de cicloexanol e cicloexanona (0,22 M) podem ser obtidas na ausência da TS-1 (reação não-catalisada), mas a eficiência em relação ao  $H_2O_2$  também é baixa (15%).

Por outro lado, mostramos neste trabalho que: a TS-1 apresenta dois centros ativos, um que é bastante seletivo e está dentro dos poros, e outro na superfície externa, que é pouco seletivo e sua atividade pode ser inibida na presença de BHT; e que a oxidação catalisada pela TS-1 apresenta algumas vantagens quando comparada ao processo radicalar, tais como:

- i) os principais produtos formados são o cicloexanol e a cicloexanona, até mesmo para conversões de 15%,
- ii) o cicloexanol é oxidado com uma velocidade maior que a do cicloexano, enquanto que a cicloexanona é oxidada mais lentamente. Assim, a sobre-oxidação da cicloexanona formada parece ser de mais fácil controle com a TS-1, ao contrário do que é observado para o processo radicalar,
- iii) a TS-1 pode ser reciclada quatro vezes, após calcinação, sem perda de atividade.

Os resultados obtidos sugerem que, usando peneiras moleculares redox com diâmetro de poros maiores que 6Å, o cicloexano poderá ser oxidado com velocidades razoáveis a temperaturas menores que 100°C e com maior eficiência em relação ao  $H_2O_2$ .

**6. BIBLIOGRAFIA**

- [1] Sheldon, R.A. e Kochi, J.K., *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981, **a)** Cap. 11, p. 340; **b)** Cap. 3, p. 35; **c)** Cap. 8, p. 216 e **d)** Cap. 2, p.17.
- [2] Arntz, D., *Catal. Today* **18** (1993) 173
- [3] Cusumano, J.A., *CHEMTECH* (1992) 482
- [4] Crabtree, R.H., *Chem. Rev.* **85** (1985) 245
- [5] Ingold, K.U., *Aldrichimica Acta* **22** (1989) 69
- [6] Musser, M.T. em *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Publishers, 5<sup>a</sup> edição, Vol A8, Weinheim, p.217
- [7] Beckwith, A.L.J. e Hay, B.P., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2674
- [8] Strukul, G. em *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Strukul, G. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, **a)** Cap. 1, p.1; **b)** Cap. 6, p. 177 e **c)** Cap. 4, p. 97
- [9] Davis, M.E., *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 111
- [10] Somorjai, G.A., *Catal. Today* **18** (1993) 113
- [11] Tabushi, I., *Coord. Chem. Rev.* **86** (1989) 1
- [12] Mc Murry, T.J. e Groves, J.T. em *Cytochrome P-450 Structure, Mechanism and Biochemistry*, Ortiz de Montellano, P.R. (ed), Plenum Press, New York, 1986, Cap.1, p. 1
- [13] Vicent, J.B., Olivier-Lilley, G.L. e Averill, B.A., *Chem. Rev.*, **90** (1990) 1447
- [14] Liu, K.E., Johnson, C.C., Newcomb, M. e Lippard, S.J., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 939
- [15] Meunier, B., *Chem. Rev.* **92** (1992) 1411
- [16] Barton, D.H.R. e Doller, D., *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 504
- [17] Schuchardt, U., Carvalho, W.A. e Spinacé, E.V., *Synlett* **10** (1993) 713

- [18] Fish, R.H., Konings, M.S., Oberhausen, K.J., Fong, R.H., Yu, W.M., Christou, G., Vincent, J.B., Coggin, D.K. e Buchanan, R.M., *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3002
- [19] Tung, H.C., Kang, C. e Sawyer, D.T., *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3445
- [20] Sheldon, R.A. e Dakka, J., *Catal. Today* **19** (1994) 215
- [21] Perego, G., Bellussi, G., Corno, C., Tamarasso, M., Buonomo, F. e Esposito, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 129
- [22] Notari, B., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1988) 413
- [23] Cavani, F. e Trifirò, F., *Appl. Catal. A* **88** (1992) 115
- [24] Romano, U., Esposito, A., Maspero, F., Neri, C e Clerici, M.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **55** (1990) 33
- [25] Clerici, M.G. e Ingallina, P., *J. Catal.* **140** (1993) 71
- [26] Khouw, C.B., Dartt, C.B., Labinger, J.A. e Davis, M.E., *J. Catal.* **149** (1994) 195
- [27] Maspero, F. e Romano, U., *J. Catal.* **146** (1994) 476
- [28] Huybrechts, D.R.C., De Bruycker, L. e Jacobs, P.A., *Nature* **345** (1990) 240
- [29] Tatsumi, T., Nakamura, M., Negishi, S. e Tominaga, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 476
- [30] Clerici, M.G., *Appl. Catal.* **68** (1991) 249
- [31] Huybrechts, D.R.C., Buskens, Ph. L. e Jacobs, P.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **72** (1992) 21
- [32] Kraushaar-Czarnetzki, B. e van Hooff, J.H.C., *Catal. Lett.* **2** (1989) 43
- [33] Thangaraj, A., Kumar, R., Ratnasamy, P., *J. Catal.* **131** (1991) 294
- [34] Thangaraj, A., Kumar, R., Ratnasamy, *Appl. Catal.* **57** (1990) L1
- [35] Tatsumi, T., Yuasa, K. e Tominaga, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1446
- [36] Allian, M., Germain, A., Cseri, T. e Figueras, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **78** (1993) 455
- [37] Thangaraj, A., Sivasanker, S. e Ratnasamy, P., *J. Catal.* **131** (1991) 394

- [38] Tvaruzková, Z, Habersberger, K, Zilkova, N. e Jiru, P., *Appl. Catal. A* **79** (1991) 105
- [39] Notari, B., *Catal. Today* **18** (1993) 163
- [40] Perrin, D.D. e Armarego, W.L.F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>a</sup> edição, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [41] Thangaraj, A. e Sivasanker, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 123
- [42] Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S.P. e Ratnasamy, P., *J. Catal.* **130** (1991) 1
- [43] Mirajkar, S.P., Thangaraj, A. e Shiralkar, V.P., *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3073
- [44] Clerici, M.G., Bellussi, G. e Romano, U., *J. Catal.* **129** (1991) 159
- [45] van der Pol, A.J.H.P. e van Hooff J.H.C., *Appl. Catal. A* **92** (1992) 93
- [46] Baccan, N., de Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2<sup>a</sup> edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Cap. VIII, p. 201
- [47] Thangaraj, A., Eapen, M.J., Sivasanker, S. e Ratnasamy, P., *Zeolites* **12** (1992) 943
- [48] Millini, R., Previde Massara, E., Perego, G. e Bellussi, G., *J. Catal.* **137** (1992) 497
- [49] de Castro-Martins, S., Tuel, A. e Ben Taârit, Y., *Zeolites* **14** (1994) 130
- [50] Tuel, A. e Ben Taârit, Y., *Appl. Catal. A* **110** (1994) 137
- [51] Zecchina, A., Bordiga, S., Collucia, S., Lamberti, C., Marchese, L., Borchnerini, F., Buffa, G., Genoni, F., Leofanti, G., Petrini, G. e Vlaic, G., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4125
- [52] von Ballmoos, R. e Higgins, J.B., *Zeolites* **10** (1990) 4455
- [53] Coudurier, G., Naccache, C. e Viedrine, J.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 1413
- [54] Bellussi, G., Carati, A., Clerici, M.G., Maddinelli, G. e Millini R., *J. Catal.* **133** (1992) 220
- [55] Khouw, C.B. e Davis, M.E., *J. Catal.* **151** (1995) 77

- [56] Dartt, C.B., Khouw, C.B., Li, H-Y e Davis, M.E., *Microporous Mater.* **2** (1994) 425
- [57] Bellussi, G. e Rigutto, M.S., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85** (1994) 177
- [58] Huybrechts, D.R.C., Vaesen, I., Li, H.-X. e Jacobs, P.A., *Catal. Lett.* **8** (1991) 237
- [59] Boccuti, M.R., Rao, K.M., Zecchina, A., Leofanti, G. e Petrini, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **48** (1989) 133
- [60] Cambior, M.A., Corma, A. e Pérez-Pariente, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 557
- [61] Scarano, D., Zecchina, A., Bordiga, S., Geobaldo, F., Spoto, G., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. e Tozzola, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) 4123
- [62] Huybrechts, D.R.C., Buskens, P.L. e Jacobs, P.A., *J. Mol. Catal.* **71** (1992) 129
- [63] Khouw, C.B., Dartt, C.B., Labinger, J.A. e Davis, M.E., *J. Catal.* **149** (1994) 195
- [64] Zecchina, A., Spoto, G., Bordiga, S., Ferrero, A., Petrini, G., Leofanti, G. e Padovan, M., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Jacobs, P.A. *et al.* (eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p.251
- [65] Tuel, A. e Ben Taârit, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1578
- [66] Kosslick, H., Tuan, V.A., Fricke, R., Peuker, Ch, Pilz, W. e Storek, W., *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 5678
- [67] Sato, S., *J. Mol. Catal.* **66** (1991) 343
- [68] Boxhoorn, G., van Santen, R.A., van Erp, W.A., Hays, G.R., Huis, R. e Clague, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 264
- [69] van der Pol, A.J.H.P., Verduyn, A.J. e van Hooff, J.H.C., *Appl. Catal. A*, **92** (1992) 113
- [70] Hiatt, R. e Irwin, K.C., *J. Org. Chem.* **33** (1968) 1436
- [71] Kochi, J.K., *Free Radicals*, John Wiley & Sons, New York, 1973, Vol. 1, Cap. 2, p. 72

- [72] Menon, P.G., *Chem. Rev.* **94** (1994) 1021
- [73] Jaouhari, R., Maillard, B., Filliatre, C. e Villenave, J.J., *Synthesis* (1982) 760
- [74] Jaouhari, R., Filliatre, C., Maillard, B. e Villenave, J.J., *Tetrahedron* (1982) 3137
- [75] Berezin, I.V., Denisov, E.T. e Emanuel, N.M., *The Oxidation of Cyclohexane*, Pergamon Press, Oxford, 1966, Cap. VII, p. 163
- [76] Schuchardt, U e Mano, V., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **55** (1990) 185
- [77] Schuchardt, U., Krähebühl, C.E.Z. e Carvalho, W.A., *New J. Chem.* **15** (1991) 955
- [78] Schuchardt, U., Krähebühl, C.E.Z. e Carvalho, W.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **82** (1994) 647
- [79] Bonnerviot, L., Do Trong On, Lopez, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 685
- [80] Deo, G., Turek, A.M., Wachs, I.E., Huybrechts, D.R.C. e Jacobs, P.A., *Zeolites* **13** (1993) 365
- [81] Carey, F.A. e Sundberg, R.J., *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 2<sup>a</sup> edição, Plenum Press, New York, 1984, Cap. 4, p. 190
- [82] Minoun, H., *Isr. J. Chem.* **23** (1983) 451
- [83] Jorgensen, K.A., *Chem. Rev.* **89** (1989) 431
- [84] Tuel, A., Diab, J., Gelin, P., Dufaux, M., Dutel, J.F. e Ben Taârit, Y., *J. Mol. Catal.* **63** (1990) 95
- [85] Giannetto, G., *Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, EdIT, Caracas, 1990, p. 130
- [86] Camblor, M.A., Corma, A., Martínez, A. e Pérez-Pariente, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 589.

7. APÊNDICE

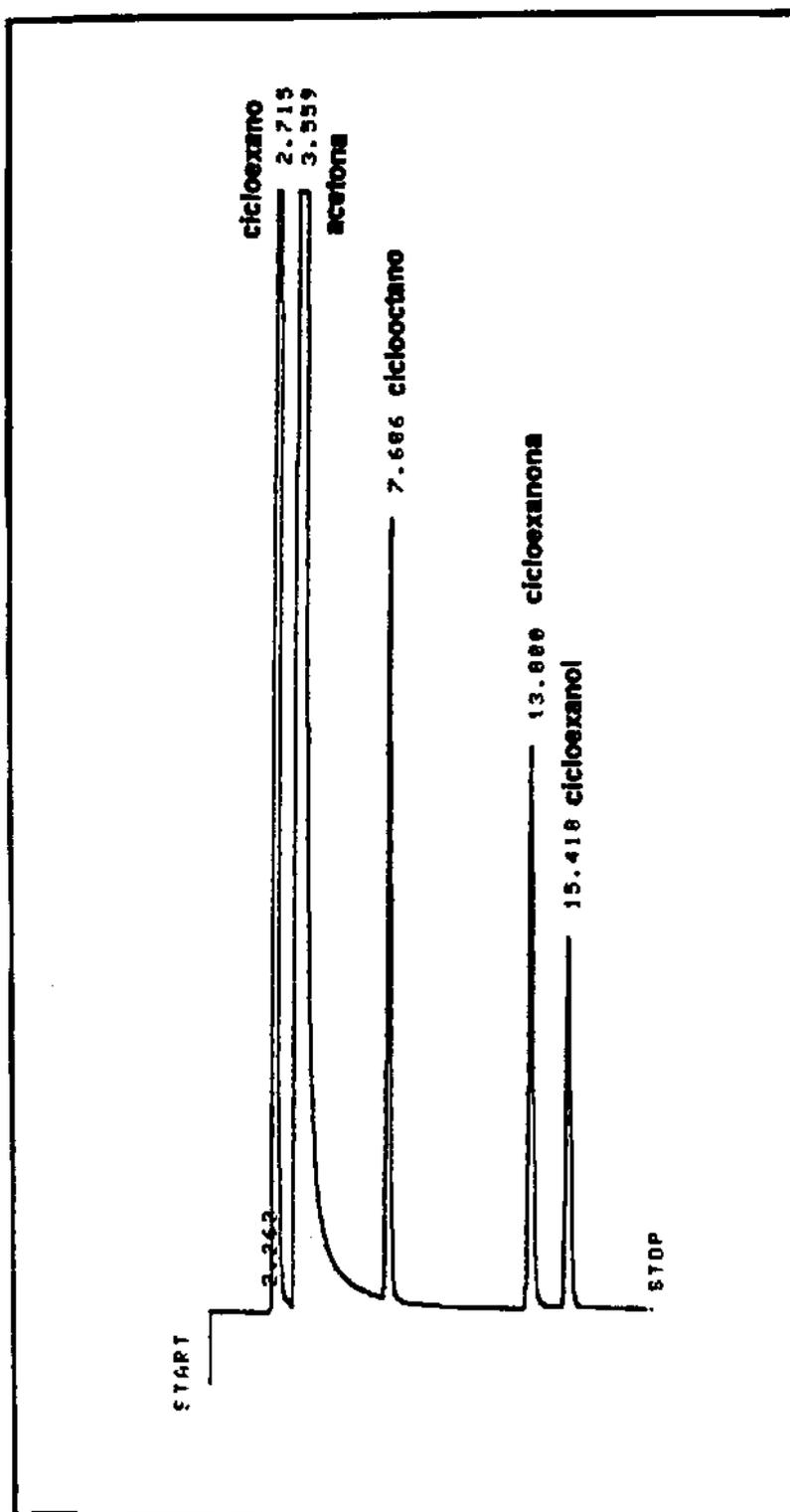
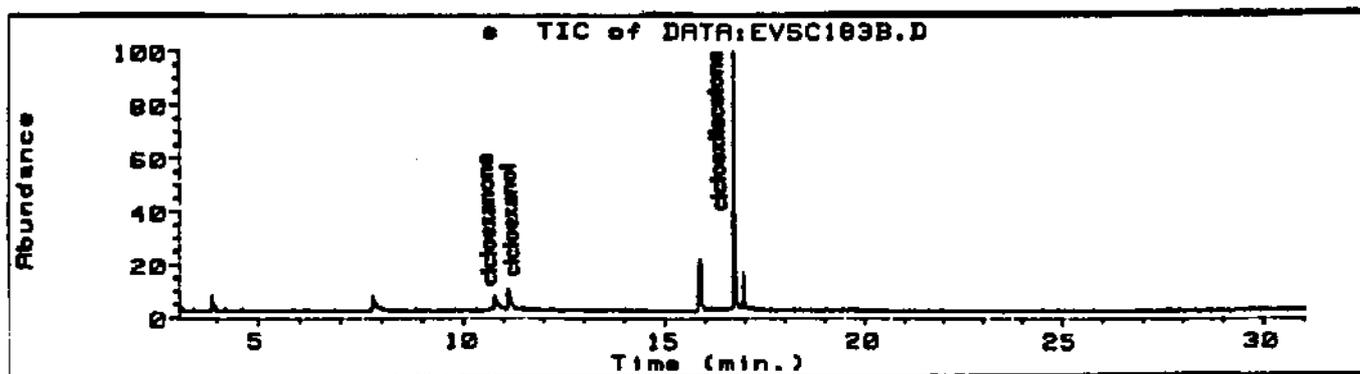
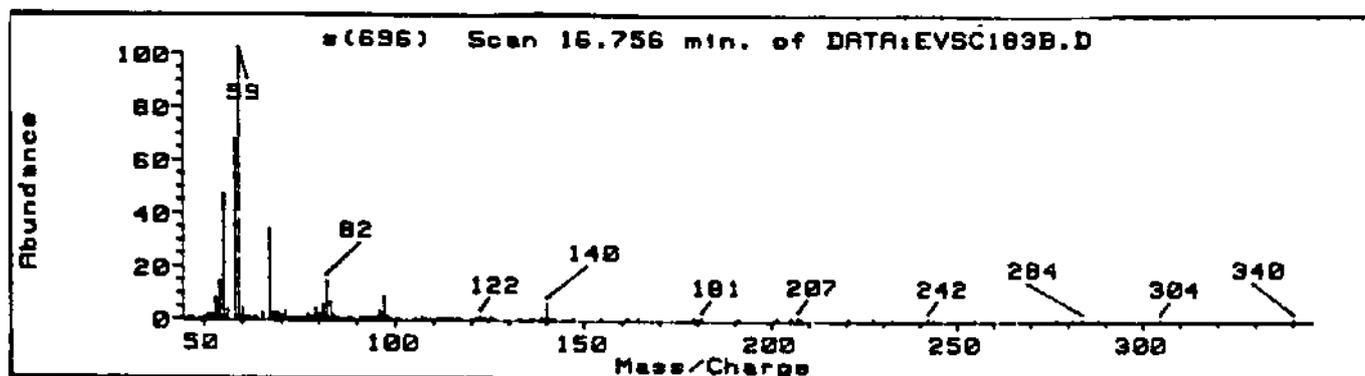


Figura 3: Cromatograma típico das reações de oxidação

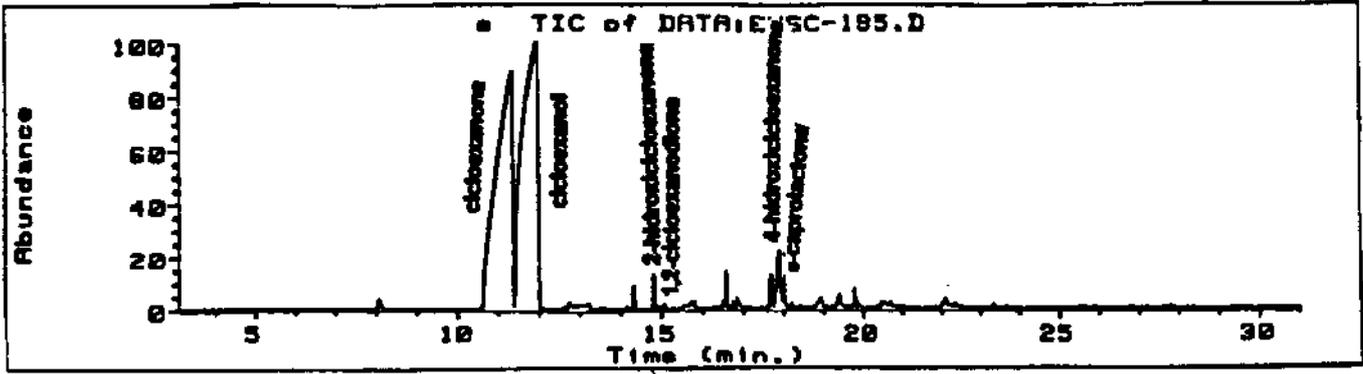


a)

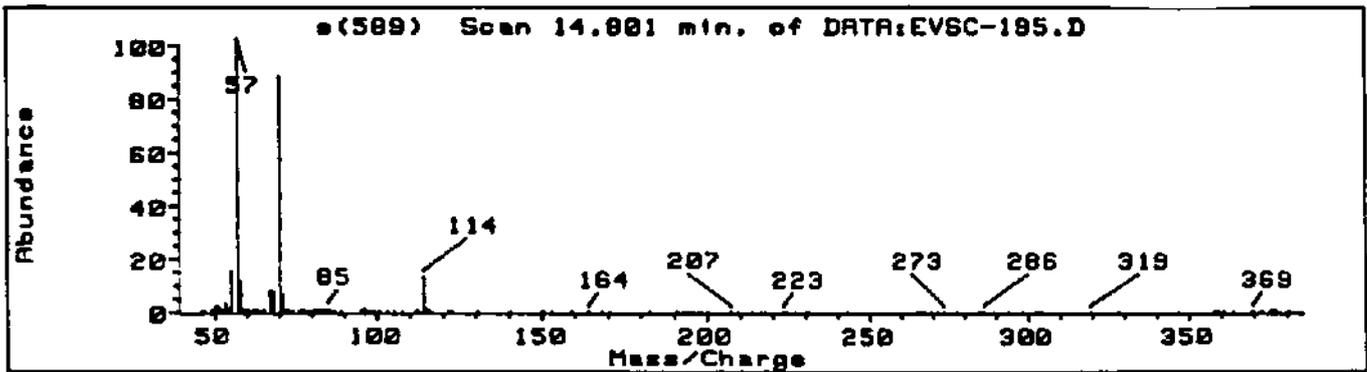


b)

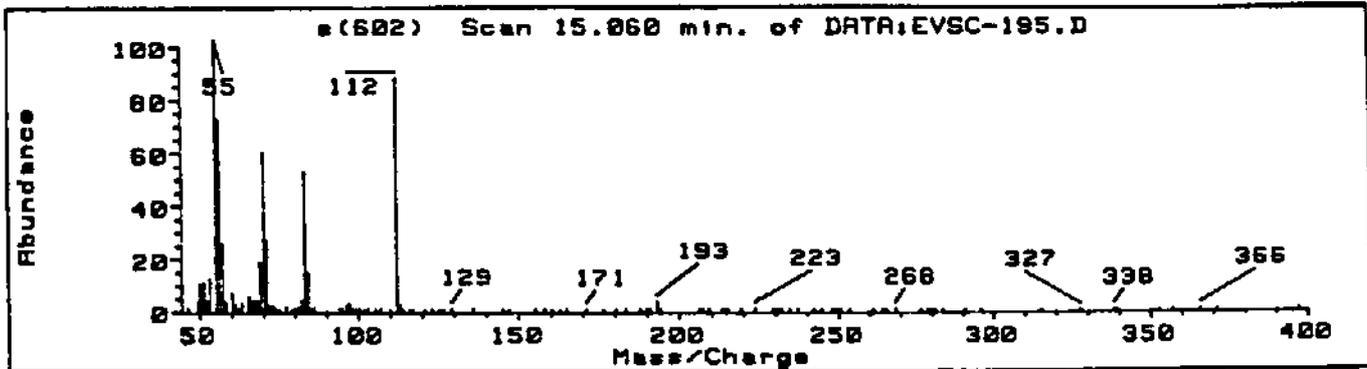
Figura 13: Cromatograma obtido por CG-EM da oxidação do cicloexano (teste em branco) a) e espectro de massas do pico ( $t_R = 16.756$  min) referente a cicloexilacetona formada b).



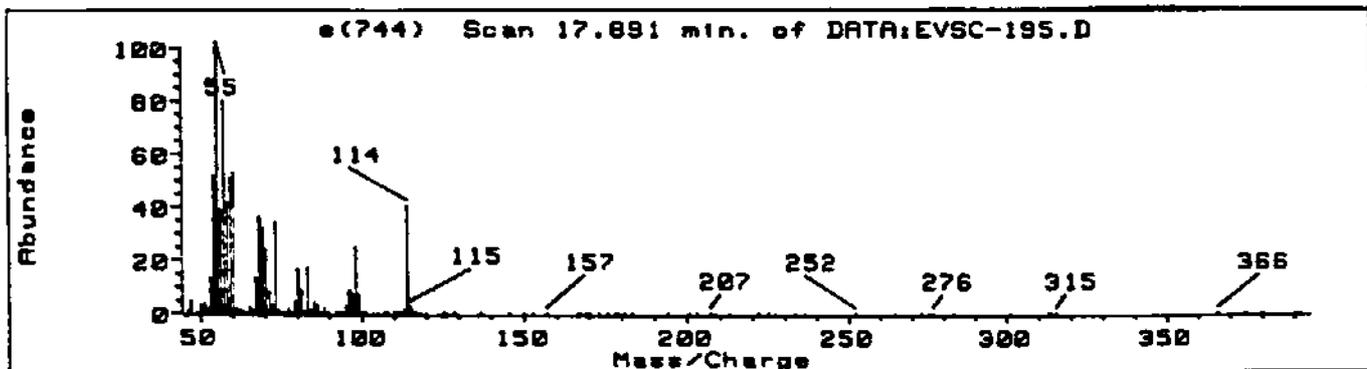
a)



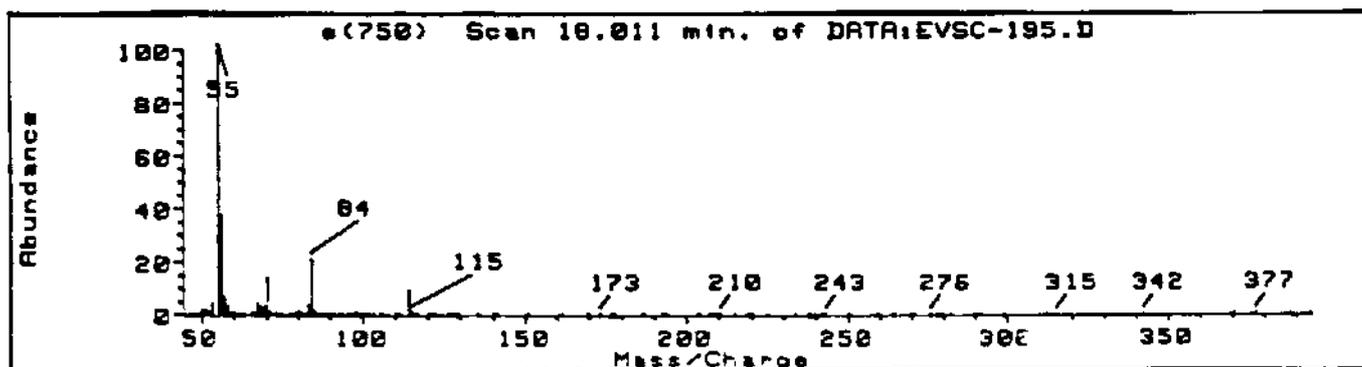
b)



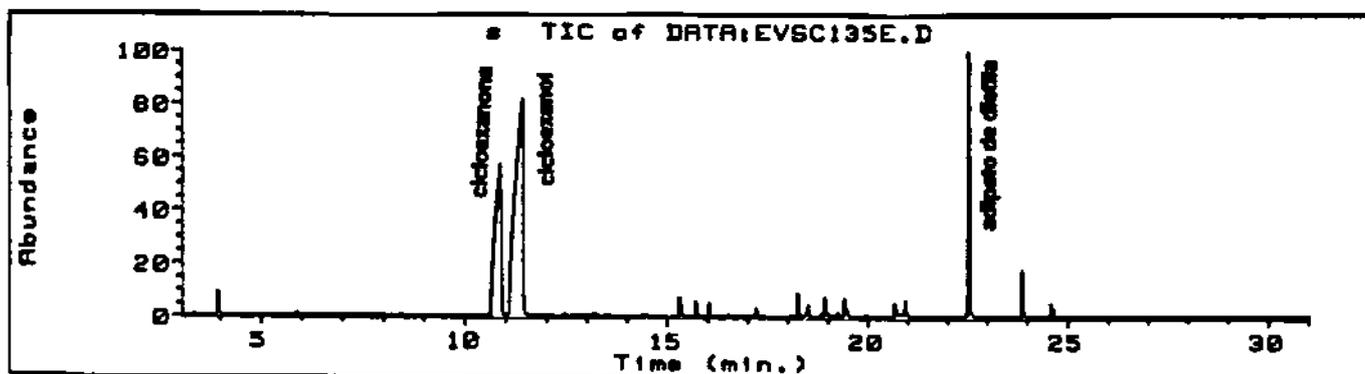
c)



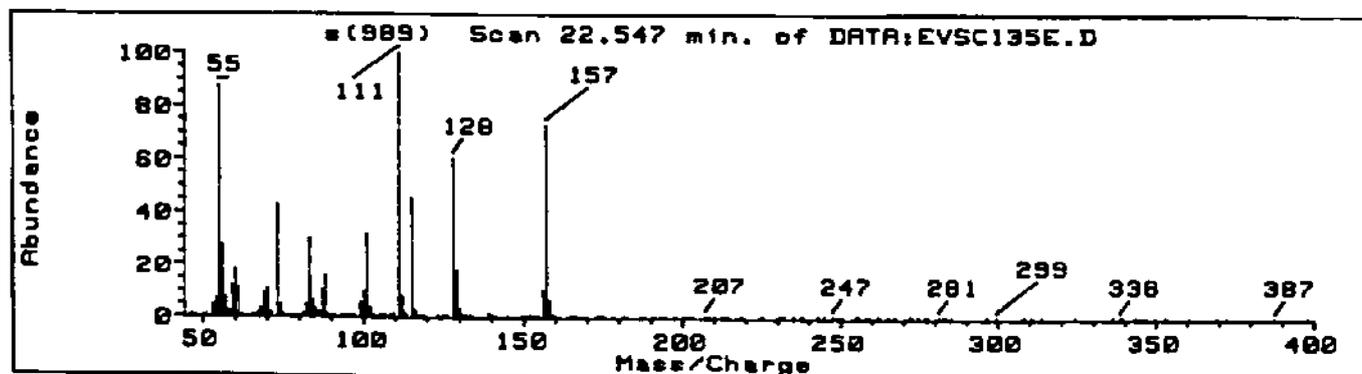
d)



e)

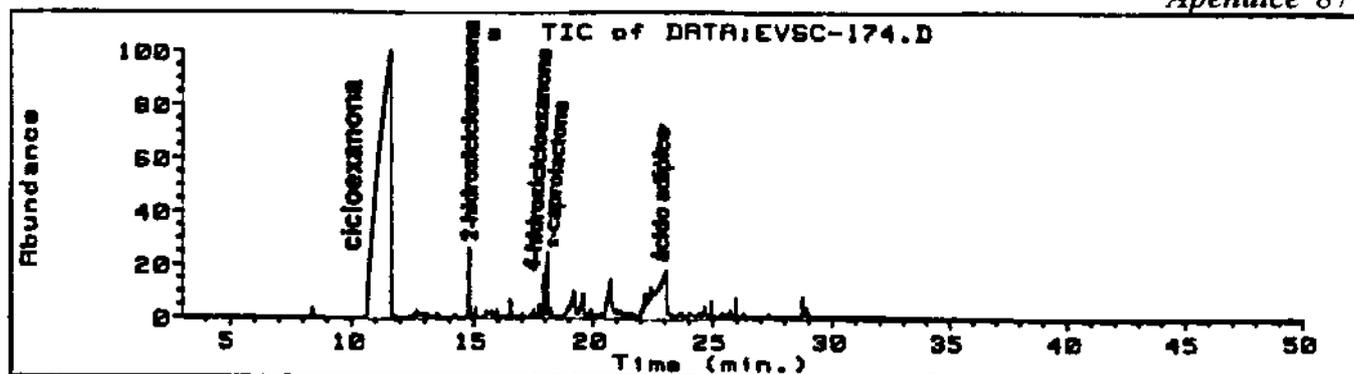


f)

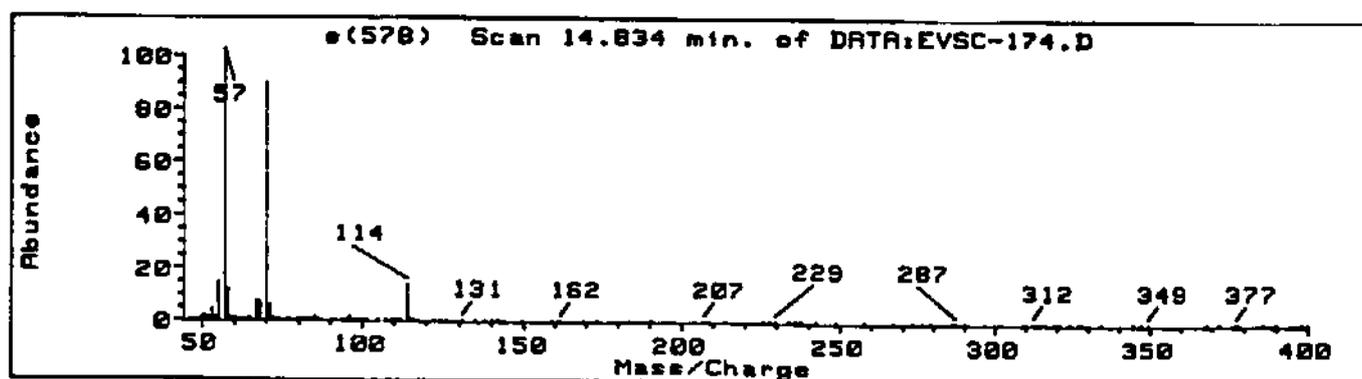


g)

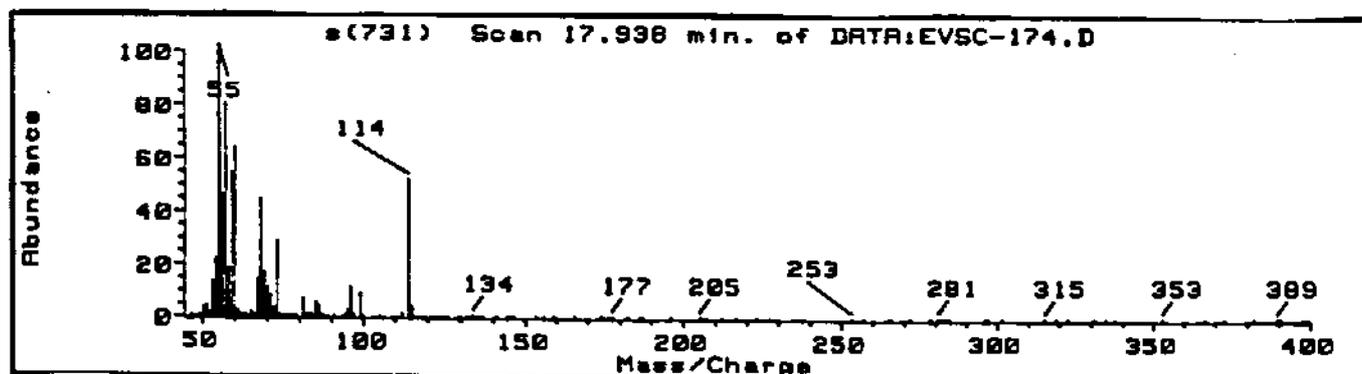
Figura 14: Cromatograma obtido por CG-EM da mistura reacional da oxidação do ciclohexanol a) e espectros de massas referentes aos picos do cromatograma a):  $t_R = 14,801$  min, 2-hidroxíciclohexanona b);  $t_R = 15,060$  min, 1,2-ciclohexanodiona c)  $t_R = 17,891$  min, 4-hidroxíciclohexanona d);  $t_R = 18,011$  min,  $\epsilon$ -caprolactona e); cromatograma da mistura reacional esterificada da oxidação do ciclohexanol f); e espectro de massas referente ao pico do cromatograma f):  $t_R = 22,547$  min, adipato de dietila g)



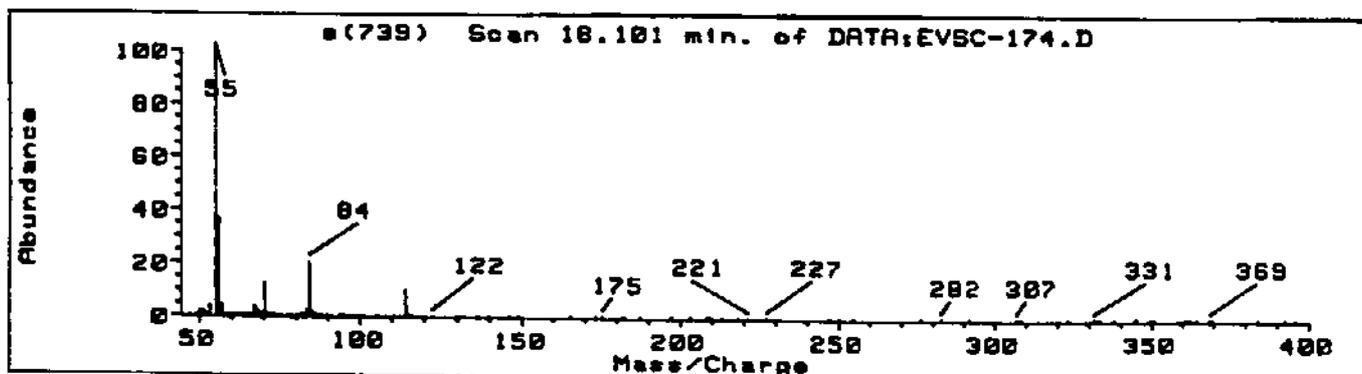
a)



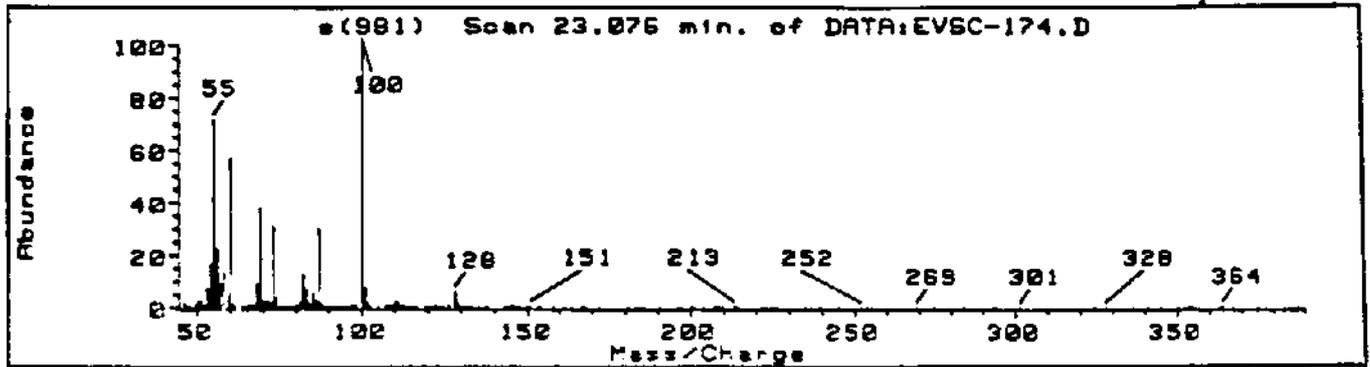
b)



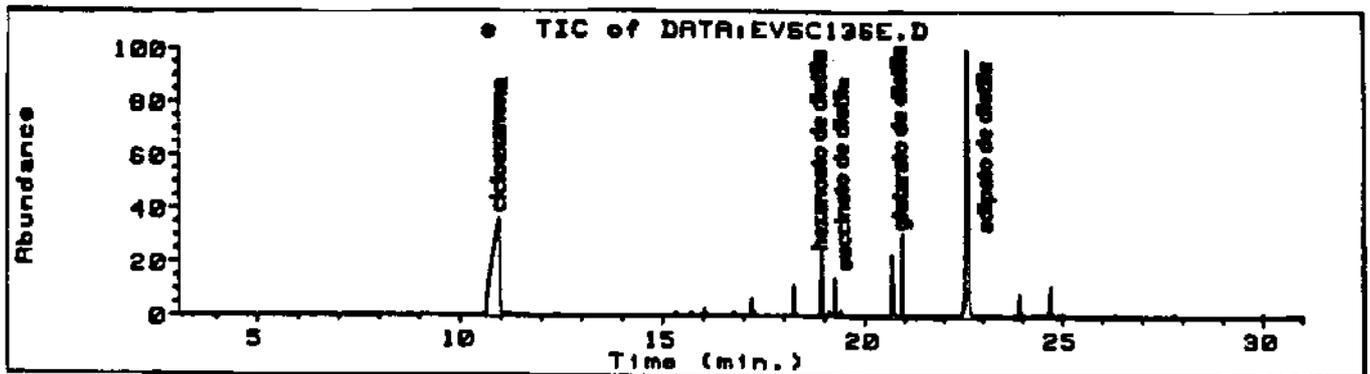
c)



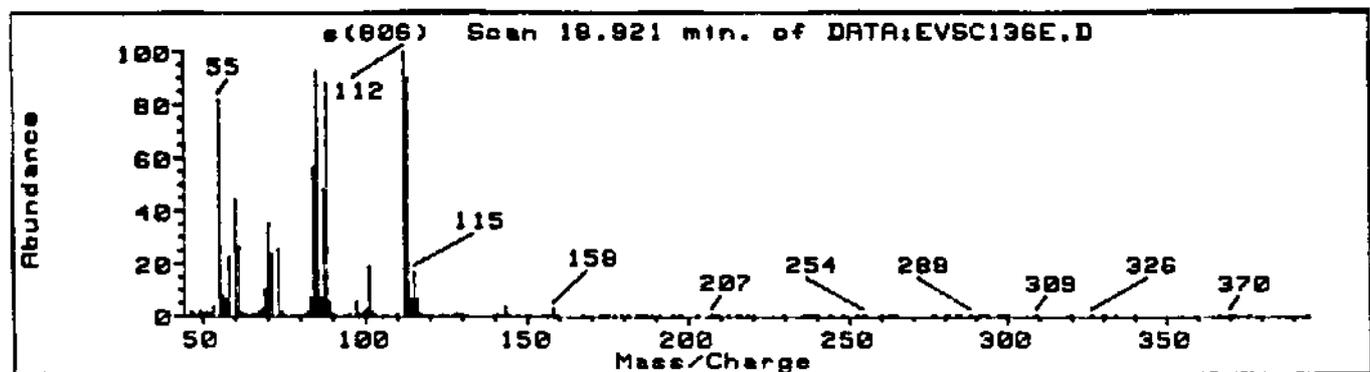
d)



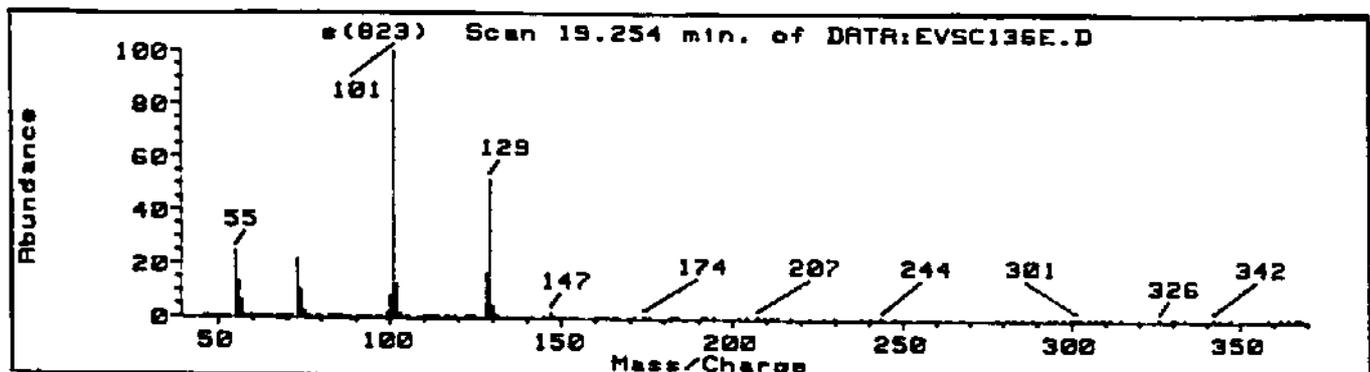
e)



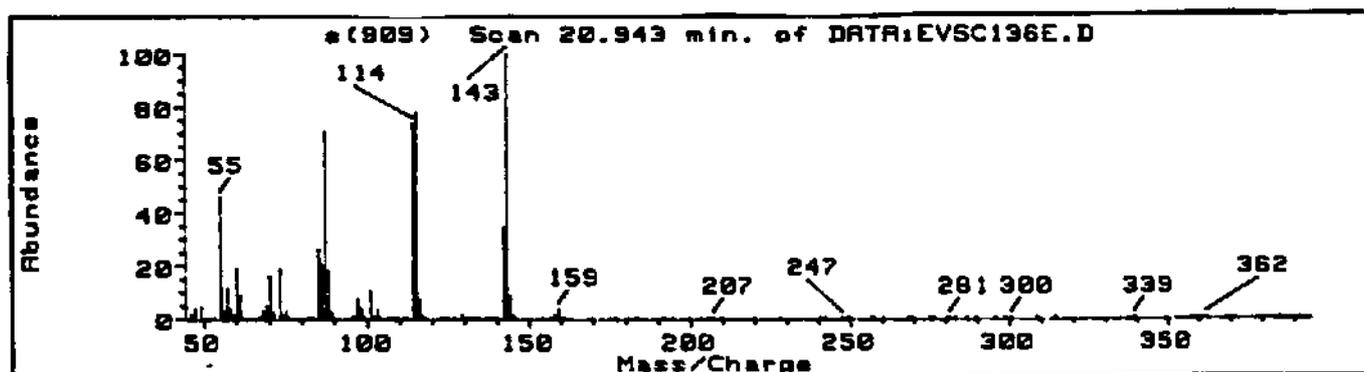
f)



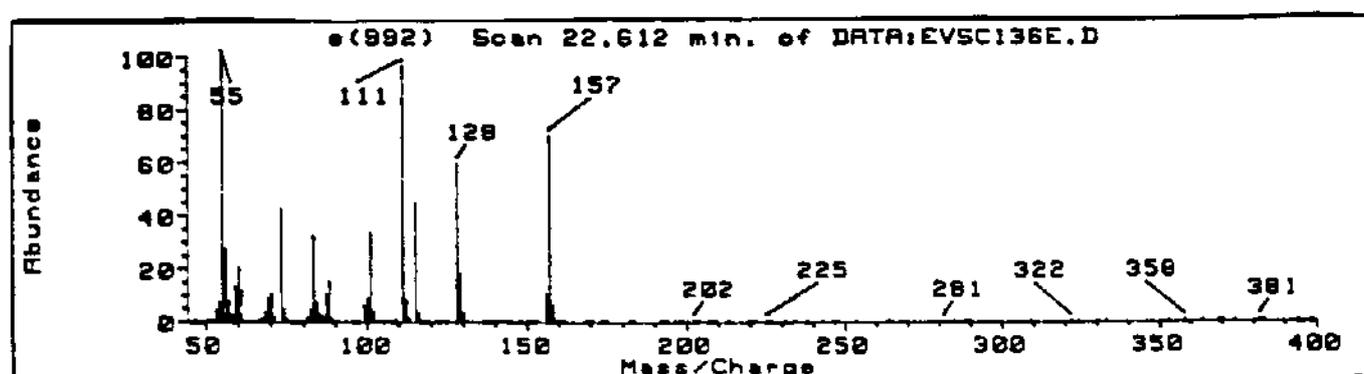
g)



h)



i)



j)

Figura 15: Cromatograma obtido por CG-EM da mistura reacional da oxidação da ciclohexanona **a**) e espectros de massas referentes aos picos do cromatograma **a**):  $t_R = 14,834$  min, 2-hidroxíciclohexanona **b**);  $t_R = 17,938$  min, 4-hidroxíciclohexanona **c**);  $t_R = 18,101$  min,  $\epsilon$ -caprolactona **d**);  $t_R = 23,076$  min, ácido adípico **e**); cromatograma da mistura reacional esterificada da oxidação da ciclohexanona **f**); e espectros de massas referente aos picos do cromatograma **f**):  $t_R = 18,921$  min, hexanoato de dietila **g**);  $t_R = 19,254$  min, succinato de dietila **h**);  $t_R = 20,943$  min, glutarato de dietila **i**);  $t_R = 22,612$  min, adipato de dietila **j**).

## PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS

Parte do nosso trabalho foi apresentado na 10<sup>th</sup> *International Zeolite Conference*, Poster 159, em 1994 em Garmisch-Partenkirchen, Alemanha, e na 17<sup>a</sup> *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, QI-28, em maio 1994 em Caxambu. O trabalho completo foi publicado no seriado *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 84, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer e W. Hölderich (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1994, p.1877-1882.

Outra parte foi apresentada no 3<sup>o</sup> *Encontro Regional de Catálise do Estado de São Paulo*, Anais, p. 83, em março de 1995 em Campinas, e será apresentada no *Fifth European Workshop Meeting on Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis* em novembro de 1995 em Berlin, Alemanha. O trabalho completo foi aceito para publicação no *Journal of Catalysis*.