

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Tese de Doutorado

***SÍNTESE DE ALUMINAS SOL-GEL:
CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS,
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E QUÍMICAS DA
ALUMINA COM A REATIVIDADE NA
EPOXIDAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS***

Roberto Rinaldi Sobrinho

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Campinas, 18 de Dezembro de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R47s Rinaldi Sobrinho, Roberto.
Síntese de aluminas sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas / Roberto Rinaldi Sobrinho. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Alumina. 2. Epoxidação. 3. Peróxido de hidrogênio.
4. Sol-gel. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Synthesis of sol-gel aluminas: correlation of the textural, structural, morphological and chemical properties of aluminas with reactivity in the catalytic epoxidation of olefins

Palavras-chaves em inglês: Alumina, Epoxidation, Hydrogen peroxide, Sol-gel

Área de concentração: Química Inorgânica

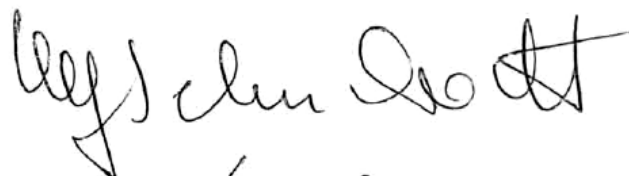
Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Ulf Friedrich Schuchardt (orientador), Fred Yukio Fujiwara, Yoshitaka Gushikem, Elena Vitalievna Goussevskaia, Kátia Jorge Ciuffi

Data de defesa: 18/12/2006

BANCA EXAMINADORA

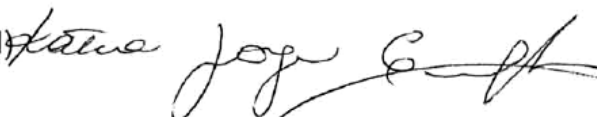
Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt (Orientador)



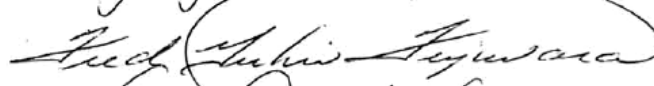
Profa. Dra. Elena Vitalievna Goussevskaja (DQ-UFMG)



Profa. Dra. Katia Jorge Ciuffi (UNIFRAN)



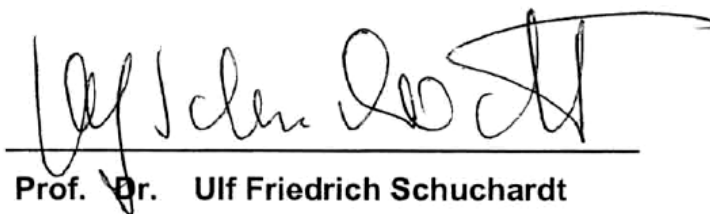
Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara (IQ-UNICAMP)



Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **ROBERTO RINALDI SOBRINHO**, aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de dezembro de 2006.



Prof. Dr. **Ulf Friedrich Schuchardt**
(Presidente da Banca)

*Dedico esta tese
a todos que me ajudaram
a chegar até aqui.
Nada se faz sozinho!*

*Setenta anos é o tempo da nossa vida,
oitenta anos, se ela for vigorosa. E a maior
parte deles é fadiga inútil, pois passam
depressa, e nós voamos.
Quem conhece a força da tua ira, e quem
sentiu o peso do teu furor?
Ensina-nos a contar os nossos anos, para
que tenhamos coração sensato!
Volta-te Yahweh! Até quando? Tem
compaixão dos teus servos!
Sacia-nos com o teu amor pela manhã, e
nossa vida será jubilo e alegria.
Alegra-nos, pelos dias que nos castigaste,
pelos anos em que sofremos desgraças.
Que os teus servos vejam a tua obra, e os
filhos deles o teu esplendor.
Que a bondade do Senhor venha sobre
nós e confirme a obra de nossas mãos*

(Salmo 90, 10-17)

Agradecimentos

A Deus pelo seu infinito amor e bondade.

Ao meu orientador e companheiro Ulf, pela amizade, carinho e confiança, que possibilitaram o meu crescimento pessoal, emocional e profissional.

À minha família, em especial a minha vó Lourdes, pelo encorajamento e exemplos de retidão, honestidade e sabedoria.

À Profa. Dra. Regina Buffon, pela sua amizade, momentos de descontração, importantes conselhos e coordenação das minhas atividades didáticas.

À Profa. Dra. Isabel Jardim, pela amizade e conselhos valiosos.

À Profa. Dra. Carol Collins, pela amizade e inúmeros auxílios na redação dos meus artigos na língua inglesa.

Ao Prof. Dr. Fred Fujiwara, pela amizade, boa vontade e por tudo que me ensinou de ressonância magnética nuclear.

À Profa. Dra. Wanda de Oliveira (IQ-USP), pela amizade, pelas agradáveis conversas e ajuda na obtenção de espectros Raman.

Ao Prof. Dr. Herbert Schumann (TU-Berlin) e ao Prof. Dr. Wolfgang Hölderich (RWTH-Aachen), pela amizade, pelas contribuições neste trabalho e pelas oportunidades de estágios em seus grupos de pesquisa.

Aos colegas do imortal Laboratório Phoenix, pela amizade verdadeira. Em especial, ao Leandro e à Louise pela colaboração neste trabalho.

Aos funcionários e técnicos do Instituto de Química da UNICAMP.

À FAPESP, pelo financiamento inicial do meu projeto de Doutorado Direto e à UNICAMP pela subsequente Bolsa de Instrutor Graduado que me permitiu desenvolver as atividades acadêmicas e didáticas.

Aos alunos de graduação que me acompanharam durante o exercício da docência.

Curriculum Vitae

Formação

1999 – 2002. Bacharel em Química. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

1995 – 1997. Técnico em Química. Escola Técnica Estadual "Conselheiro Antônio Prado", ETECAP, Brasil.

Experiência Acadêmica

Estágios

12/2005 – 02/2006. Caracterização de catalisadores de alumina. RWTH-Aachen, Institut für Technische Chemie und Heterogene Katalyse. Supervisor: Prof. Dr. Wolfgang Hölderich.

12/2003 – 02/2004. Epoxidação Catalítica de Olefinas com Peróxido de Hidrogênio Aquoso usando Óxidos de Alumínio e Hexaaquoalumínio(III). TU-Berlin, Fachgruppe Anorganische und Analytische Chemie. Supervisor: Prof. Dr. Herbert Schumann.

02/2002 – 01/2003. Hidrogenação Catalítica de Ésteres Graxos para a Obtenção de Surfactante com Certificação Orgânica. (Fundo Verde Amarelo, FINEP). IQ/UNICAMP. Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt.

Iniciação Científica

08/2001 – 02/2002. Espalhamento de Luz Sincrotron a Baixos Ângulos (SAXS) em Micelas Reversas no Processo de Transporte de Aminoácidos Através de Membranas Líquidas Hidrofóbicas (FAPESP 01/06754). IQ/UNICAMP. Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe.

04/2000 - 03/2001. Desenvolvimento de Fases Estacionárias C-18 para HPLC e Aplicação na Análise Multirresíduo de Herbicidas. (FAPESP 00/00717-2). IQ/UNICAMP. Orientador: Profa. Dra. Isabel Cristina Sales Fontes Jardim.

Trabalhos Publicados

1. R. Rinaldi; F. Y. Fujiwara; U. Schuchardt; *Chemical and physical changes related to the deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide*. Journal of Catalysis, v. 245, p. 454 - 463, 2007.
2. R. Rinaldi; F. Y. Fujiwara; W. Holderich; U. Schuchardt; *Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: new findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide*. Journal of Catalysis, v. 244, p. 92-101, 2006.
3. R. Rinaldi; F. Y. Fujiwara.; U. Schuchardt; *Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere*. Applied Catalysis A, General, v. 315, p. 44 - 51, 2006.
4. R. Rinaldi; C. Garcia; L. L. Marciniuk; A. V. Rossi; U. Schuchardt; *Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral*. Química Nova, aceito.
5. J. M. S. Silva; F. Vinhado; D. Mandelli; U. Schuchardt, R. Rinaldi; *The chemical reactivity of some terpenes investigated by alumina catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide and by DFT calculations*. Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical, v. 252, p. 186-193, 2006.
6. R. Rinaldi; U. Schuchardt; *On the paradox of transition metal-free alumina catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide*. Journal of Catalysis, v. 236, n. 2, p. 335-345, 2005.
7. R. Rinaldi; U. Schuchardt; *Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂*. Journal of Catalysis, v. 227, n. 1, p. 109-116, 2004.
8. R. Rinaldi; J. Sepulveda; U. Schuchardt; *Cyclohexene and cyclooctene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide using transition metal-free sol-gel alumina as catalyst*. Advanced Synthesis & Catalysis, v. 346, n. 2-3, p. 281-285, 2004.
9. R. Rinaldi; F. Y. Fujiwara; U. Schuchardt; *Hexaaquoaluminum(III) as an environmental friendly activator of hydrogen peroxide for the catalytic*

epoxidation of cis-cyclooctene. Catalysis Communications, v. 5, n. 6, p. 333-337, 2004.

10. R. G. Cesquini; J. M. S. Silva; C. B. Woitiski; D. Mandelli; R. Rinaldi; U. Schuchardt; *Alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide: recycling experiments and activity of sol-gel alumina*. Advanced Synthesis & Catalysis, v. 344, n. 8, p. 911-914, 2002.

Capítulos de Livros Publicados

1. R. Rinaldi; U. Schuchardt; *Methyloxodiperoxyrhenium*. In: L. A. Paquette; P. Wipf; D. Crich; P. L. Fuchs. (Eds.). e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley Interscience, 2005, versão eletrônica, doi:10.1002/047084289X.rn00610.
2. R. Rinaldi; U. Schuchardt; *Aquamethyloxodiperoxyrhenium*. In: L. A. Paquette; P. Wipf; D. Crich; P. L. Fuchs. (Eds.). e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley Interscience, 2005, versão eletrônica, doi:10.1002/047084289X.rn00613.

Pedido de Patente

1. R. Rinaldi Sobrinho, U. F. Schuchardt, *Mixed oxide hydrogenation catalysts*, PI depositado sob nº WO2005014167-A1; BR200305444-A; US2006199981-A1.

Outras Informações

No período de 2000 a 2006, publiquei 9 trabalhos completos em anais de congressos na área de catálise e 24 resumos em anais de congressos de diversas áreas da Química. Entre 2003 e 2006, ministrei 7 cursos de graduação no IQ/UNICAMP para alunos de diversas áreas de Ciências Exatas, Biológicas e da Terra, dentro dos objetivos do Programa Piloto de Instrutores Graduados da UNICAMP.

Síntese de Aluminas Sol-Gel: Correlação das Propriedades Texturais, Estruturais, Morfológicas e Químicas da Alumina com a Reatividade na Epoxidação Catalítica de Olefinas

Autor: Roberto Rinaldi Sobrinho

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal: 6154 – 13084-862 – Campinas – SP

A epoxidação é uma reação pivô na síntese orgânica fina e industrial. A meta nessa área de pesquisa é a substituição de processos oxidativos estequiométricos ou catalíticos não-amigáveis ao ambiente por reações catalíticas de transferência de oxigênio em que tanto o catalisador quanto o oxidante não sejam tóxicos e, ao mesmo tempo, sejam economicamente viáveis. O sistema catalítico alumina/H₂O₂ aquoso a 70% apresenta as vantagens intrínsecas de catalisadores heterogêneos e, também, baixo custo e toxicidade, alta atividade/seletividade para obtenção de epóxidos. O objetivo deste trabalho foi entender os processos envolvidos no funcionamento desse sistema catalítico, bem como, em sua desativação. A estratégia utilizada foi sintetizar via sol-gel aluminas ultra-puras com propriedades estruturais, texturais e químicas de superfície bem definidas e caracterizadas por DRX, MEV, TGA, MAS RMN de ²⁷Al, TPD-NH₃, análise elementar e análises de adsorção, dessorção de nitrogênio a 77 K e MAS RMN de ¹H e ¹³C nos estudos de desativação. A correlação dessas propriedades com a atividade catalítica das aluminas na epoxidação do *cis*-cicloocteno permitiram a atribuição dos sítios ativos para epoxidação (sítio Al-OH do tipo Ia) e decomposição de H₂O₂ (sítios Al-OH do tipo IIa, IIb e III). O papel da hidrofilicidade da superfície da alumina nas reações catalíticas também foi esclarecido, mostrando que a aproximação da olefina à superfície da alumina é uma etapa limitante do ponto de vista cinético. As modificações físico-químicas das aluminas em testes de reciclagem do catalisador mostraram que a água no meio reacional possui funções relacionadas tanto com a estabilização quanto com a desativação do catalisador.

Synthesis of Sol-Gel Aluminas: Correlation of the Textural, Structural, Morphological and Chemical Properties of Aluminas with Reactivity in the Catalytic Epoxidation of Olefins

Autor: Roberto Rinaldi Sobrinho

Supervisor: Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

P.O. Box: 6154 – 13084-862 – Campinas – SP

Epoxidation is a pivotal transformation for organic synthesis of fine and bulk chemicals. The aim of this research is the replacement of stoichiometric oxidative processes or non-environmental friendly catalytic processes by economically sustainable catalytic reactions of oxygen transfer using non-toxic catalysts and oxidants. The alumina/aqueous 70 wt. % H_2O_2 catalytic system shows the intrinsic advantages of heterogeneous catalysts as well as low cost, low toxicity, high activity and high selectivity for epoxide synthesis. The scope of this work was to understand the chemical processes involved in this catalytic system and in its deactivation. The research strategy was to synthesize ultra-pure aluminas by the sol-gel method with well-defined structural, textural and chemical properties and characterize them by XRD, SEM, TGA, ^{27}Al MAS NMR, TDP- NH_3 , elemental analysis, nitrogen adsorption-desorption at 77 K and also use ^1H and ^{13}C MAS NMR in the deactivation studies. The correlation between these physico-chemical properties with the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene allowed the assignment of the active sites for epoxidation (type Ia Al-OH sites) and for H_2O_2 decomposition (type IIa, IIb and III Al-OH sites). The role of surface hydrophilicity was also explained, showing that the approach of the hydrophobic olefin to the hydrophilic alumina surface is the kinetically limiting step. The chemical and physical changes related to the deactivation of alumina in recycling experiments showed that water has a dual role: it prolongs the catalyst lifetime, however, it also causes deleterious changes to the structure of the catalyst.

Índice

Lista de Abreviaturas.....	XXIII
Lista de Tabelas	XXV
Lista de Figuras	XXVII
1 Introdução	1
1.2 A Química Estrutural das Aluminas.....	2
1.2.1 Propriedades Estruturais dos Precursores de Aluminas de Transição .	4
1.2.1.1 Bayerita.....	5
1.2.1.2 Gibbsita.....	6
1.2.1.3 Diásporo	7
1.2.1.4 Boemita.....	9
1.3 Propriedades Estruturais das Aluminas de Transição.....	12
1.4 Propriedades Químicas de Superfície das Aluminas de Transição	14
1.4.1 Modelos para as Hidroxilas Superficiais das Aluminas de Transição .	16
1.4.1.1 O Modelo de Peri.....	16
1.4.1.2 O Modelo de Tsyganenko.....	17
1.4.1.3 O Modelo de Knözinger e Ratnasamy	18
1.4.1.4 O Modelo de Busca	18
1.4.1.5 Modelos teóricos da superfície de γ -Al ₂ O ₃	19
1.4.2 A Interface do Sistema γ -Al ₂ O ₃ /água	20
1.5 Produção Industrial dos Precursores de Aluminas de Transição	21
1.5.1 Produção da Gibbsita: Processo Bayer	21
1.5.2 Produção da Bayerita	22
1.5.3 Produção da Boemita	22
1.5.3.1 Produção hidrotérmica de Boemita.....	22
1.5.3.2 Produção de Pseudo-boemita através do Processo Ziegler	22
1.5.3.3 Produção de Pseudo-boemita através Precipitação	23
1.6 O Processo Sol-Gel na Obtenção de Aluminas	24
1.6.1 A Química Sol-Gel [48].....	27
1.7 A Alumina aplicada a Oxidações Catalíticas.....	31
1.8 Um Pouco Sobre Epóxidos e Epoxidação	32

1.8.1	Importância Industrial dos Epóxidos	32
1.8.2	Processos para Obtenção de Epóxidos	33
1.9	A Química do Peróxido de Hidrogênio	35
2	Objetivos	39
3	Experimental	41
3.1	Síntese das Aluminas Utilizadas no Estudo do Efeito da Temperatura de Calcinação	41
3.2	Síntese das Aluminas Utilizadas no Estudo do Efeito da Razão Molar $H_2O:Al$	41
3.3	Caracterização das Aluminas Sintetizadas	42
3.3.1	Difração de Raios-X	42
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
3.3.3	Análise das Propriedades Texturais	43
3.3.4	Análise Térmica	43
3.3.5	Análise Elementar	43
3.3.6	Dessorção de Amônia à Temperatura Programada	43
3.3.7	Espectroscopia de Infravermelho	44
3.3.8	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido	44
3.4	Testes Catalíticos das Aluminas Calcinadas	45
3.5	Testes de Reciclagem	45
3.6	Determinação de H_2O_2	46
4	Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina na sua Atividade Catalítica na Epoxidação do <i>cis</i> -Cicloocteno	49
4.1	Transformações Estruturais, Texturais e Morfológicas do Xerogel	49
4.2	Propriedades Catalíticas das Aluminas A-200 a A-1000	55
4.3	Fatores que Governam a Atividade da Alumina	57
4.3.1	Propriedades Estruturais e Texturais	57
4.3.2	A Hidrofilicidade da Superfície	58
4.3.3	A Acidez da Superfície da Alumina	62
4.4	A Eficiência do Oxidante para as Aluminas A-200 a A-1000	65
4.5	Conclusões	67

5	Efeito da Razão Molar $H_2O:Al$ na Atividade Catalítica da Alumina na Epoxidação do <i>cis</i> -Cicloocteno	69
5.1	Propriedades Estruturais, Morfológicas e Texturais dos Xerogéis	69
5.1.1	Propriedades Estruturais	69
5.1.2	Propriedades Morfológicas	74
5.1.3	Propriedades Texturais.....	75
5.2	Propriedades Estruturais, Morfológicas e Texturais das Aluminas Calcinadas a 450 °C	78
5.2.1	Propriedades Estruturais	78
5.2.2	Propriedades Morfológicas	78
5.2.3	Propriedades Texturais.....	80
5.3	Propriedades Catalíticas das Aluminas A-450-1 a A-450-24	83
5.4	Detalhamento dos Fatores que Governam a Atividade Catalítica.....	85
5.4.1	A Acidez das Aluminas e Ativação do H_2O_2	85
5.4.1.1	Mecanismos Propostos	85
5.4.1.2	Função dos Diferentes Sítios Al-OH na Superfície da $\gamma-Al_2O_3$..	89
5.4.2	Aspectos Moleculares da Ativação do H_2O_2 pelo íon Al(III).....	101
5.4.3	A Hidrofilicidade das Aluminas A-450-1 a A-450-24	108
5.4.4	O Efeito das Propriedades Texturais na Atividade Catalítica	108
5.5	Conclusões	112
6	Aspectos Físico-Químicos da Desativação das Aluminas.....	113
6.1	Reciclabilidade da Alumina na Epoxidação Catalítica.....	113
6.2	Modificação das Propriedades Estruturais.....	114
6.3	Modificação das Propriedades Morfológicas.....	121
6.4	Modificação das Propriedades Texturais	122
6.5	Modificação das Propriedades Químicas	124
6.6	Conclusões	133
7	Conclusões Gerais	135
8	Referências Bibliográficas.....	137

Lista de Abreviaturas

A_{BET} – área superficial determinada através do método de BET

AcOEt – acetato de etila

CG – cromatografia a gás

CRAMPS – espectroscopia de pulsos múltiplos e rotação combinada

DCT – detector de condutividade térmica

DRX – difração de raios-X

MAS RMN – ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico

MEV – microscopia eletrônica de varredura

(óxi)-hidróxidos de alumínio – termo referente à AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$

TGA – análise termogravimétrica

TPD – dessorção à temperatura programada

W – moléculas de água por nm^2 da superfície da alumina

W_{hid} – moléculas de água por nm^2 da superfície da alumina hidratada

$W_{\text{hid}}:W$ – hidrofiliicidade ou capacidade de adsorção de água da alumina

$\square$ – vacância catiônica

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produção mundial de alumina em 2005 [3].	2
Tabela 2. Algumas propriedades de precursores de aluminas de transição [1,2,10].	4
Tabela 3. Algumas propriedades estruturais das aluminas de transição [1,2,10].	14
Tabela 4. Posição espectral e atribuição das hidroxilas superficiais das aluminas de transição de acordo com os vários modelos empíricos da literatura [35].	15
Tabela 5. Efeito de algumas variáveis da síntese sol-gel [48].	25
Tabela 6. Oxidantes típicos utilizados em síntese orgânica [79].	36
Tabela 7. Características estruturais e texturais das aluminas calcinadas [66].	50
Tabela 8. Tamanho médio das partículas primárias das aluminas A-200 a A-1000.	53
Tabela 9. Número de moléculas de água por nm ² estimado para as aluminas calcinadas A-200 a A-1000, W , e para as aluminas calcinadas e reidratadas em uma câmara úmida, W_{hid} .	59
Tabela 10. Consumo de H ₂ O ₂ por epóxido formado em vários tempos de reação.	65
Tabela 11. Tamanho aparente de cristalito estimado pela equação de Scherrer para a reflexão do plano (020) da Pseudo-boemita.	71
Tabela 12. Deslocamento químico e largura a meia altura do pico relativo aos sítios AlO ₆ nos espectros de MAS RMN de ²⁷ Al.	72
Tabela 13. Propriedades texturais do Xerogel-1 a Xerogel-24.	75
Tabela 14. Propriedades texturais e estruturais das aluminas calcinadas a 450 °C e sua comparação com os precursores (óxi)-hidróxidos de alumínio.	81
Tabela 15. Densidade de sítios ácidos sobre a superfície da γ -Al ₂ O ₃ calculados a partir de [40].	90
Tabela 16. Frequência e o número total de <i>turnover</i> estimados para as aluminas calcinadas a 450 °C.	100
Tabela 17. Parâmetros geométricos experimentais [107] e calculados do H ₂ O ₂ .	101
Tabela 18. Comparação dos parâmetros geométricos calculados da molécula de H ₂ O ₂ e dos íons [Al(OOH)(H ₂ O) ₃] ²⁺ e [Al(OOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ .	103

Tabela 19. Número de moléculas de água por nm ² estimado para as aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24, <i>W</i> , e para as aluminas calcinadas e reidratadas em uma câmara úmida, <i>W</i> _{hid}	108
Tabela 20. Resultados catalíticos das reciclagens da alumina para a epoxidação do cicloocteno com H ₂ O ₂ 70 %.	114
Tabela 21. Parâmetros estimados através da deconvolução dos espectros de RMN ²⁷ Al das aluminas Ciclo 0 a Ciclo 5 para os AlO _x	117
Tabela 22. Propriedades texturais da alumina Ciclo 0 e das aluminas Ciclo 1, 3 e 5.	122
Tabela 23. Teor de carbono e pH das suspensões aquosas das aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5,	128

Lista de Figuras

Fig. 1. Seqüência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico [16].	3
Fig. 2. Estrutura da Bayerita otimizada através de método de DFT [13]. Os termos “inter” e “infra” denotam ligações de hidrogênio inter- e intracamadas.	5
Fig. 3. Estrutura da Gibbsita otimizada através de método de DFT [13]. Os termos “inter” e “infra” denotam ligações de hidrogênio inter- e intracamadas.	7
Fig. 4. Estrutura do Diásporo otimizada através de método de DFT [13].	8
Fig. 5. Estrutura da Boemita otimizada através de método de DFT [13].	9
Fig. 6. Espectro de RMN de ^1H (187 e 360 MHz) utilizando a técnica CRAMPS de uma Pseudo-boemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,05\text{H}_2\text{O}$). Adaptado da ref. [24].	10
Fig. 7. Estrutura refinada para Pseudo-boemita. A seta sob o átomo de oxigênio na Face (001) indica o grupo Al-OH. Adaptado da ref. [27].	11
Fig. 8. Estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida por refinamento de Rietveld e cálculos de DFT [6].	13
Fig. 9. Espectros na região do infravermelho para pastilhas auto-suportadas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As linhas pontilhadas e cheias indicam os espectros das amostras degaseificados a 500 e 600 °C, respectivamente [34].	15
Fig. 10. Diferentes hidroxilas isoladas sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ propostas no modelo de Peri (os símbolos “+” denotam os íons Al(III) em uma camada diretamente abaixo dos grupos hidroxilas e óxidos) [36].	16
Fig. 11. Configurações possíveis dos grupos hidroxilas na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ segundo o Modelo de Tsyganenko: (I) terminal, (II) ponte e (III) tripé [38].	17
Fig. 12. Sítios de Brønsted propostos pelo modelo de Knözinger e Ratnasamy. Os valores entre parênteses referem-se à carga parcial no oxigênio do grupo hidroxila [40].	18
Fig. 13. Modelo de Busca para as hidroxilas na superfície das aluminas de transição. As vacâncias estão representadas pelos símbolos □ [34,41].	19
Fig. 14. Etapas do Processo Ziegler de Produção de Álcoois Lineares e Pseudo-boemita.	23
Fig. 15. Possibilidades de formação de pontes hidróxi pelo processo de olação..	27

Fig. 16. Possibilidades de formação de pontes oxo pelo processo de oxolação. A primeira equação e as equações contidas na chave descrevem, respectivamente, um processo envolvendo um íon metálico coordenativamente insaturado e saturado.	28
Fig. 17. Possibilidades estereoquímicas para a condensação do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ por um mecanismo de olação.	29
Fig. 18. Mecanismo de hidrólise de alcóxidos metálicos.	30
Fig. 19. Derivados obtidos através de reações com epóxidos.	32
Fig. 20. Estrutura de uma molécula de H_2O_2 em fase gasosa.	35
Fig. 21. Mecanismo proposto para o reagente de Fenton. Os algarismos romanos representam o estado de oxidação do íon metálico.	37
Fig. 22. Interações de orbitais moleculares da olefina e da espécie peroxo em um mecanismo polar ou heterolítico [64].	38
Fig. 23. Curva termogravimétrica do xerogel como preparado.	49
Fig. 24. (à esquerda) Difrátogramas de raios X do xerogel e das aluminas A-200 a A-1000; (à direita) Espectros no infravermelho das aluminas A-200 a A-1000.	51
Fig. 25. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K das aluminas A-200 a A-1000.	52
Fig. 26. Micrografias eletrônicas de varredura das aluminas A-200 a A-1000 (a barra branca representa 200 nm) e distribuição de diâmetro de partículas ($n = 256$ partículas).	54
Fig. 27. Perfil do rendimento (A) e da produtividade de óxido de cicloocteno (B) a diferentes tempos de reação, para as aluminas A-200 a A-1000. No perfil da produtividade de epóxido não foi considerado os valores para A-600 no ajuste do modelo de crescimento exponencial dos pontos. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di- <i>n</i> -butiléter (padrão interno), 56 mmol de H_2O_2 (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; solvente: EtOAc, 80°C.	56
Fig. 28. Correlação da produtividade de óxido de cicloocteno para as aluminas A-200 a A-1000 a 24 h com as áreas superficiais dos catalisadores. A curva de tendência em tracejado não considera o valor para A-600 no ajuste do modelo de decaimento exponencial dos pontos.	57

Fig. 29. Correlação da produtividade de epóxido a 24 h com W_{hid}	60
Fig. 30. Efeito da adição de água à mistura reacional inicial no rendimento de epóxido durante a reação. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di- <i>n</i> -butiléter, 56 mmol de H_2O_2 (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; 80°C; solvente: AcOEt, quantidade de água adicionada: 10 e 20 mmol.	61
Fig. 31. As curvas de TPD-NH ₃ para as aluminas A-400 a A-1000 são apresentadas à esquerda; as correlações entre a quantidade de sítios ácidos por g e por m ² são apresentadas à direita.....	63
Fig. 32. Correlações entre a produtividade de epóxido e a quantidade de sítios ácidos para as aluminas A-400 a A-1000.....	64
Fig. 33. Efeito da adição de água no consumo de oxidante por epóxido formado.	66
Fig. 34. Difrátogramas de raios-X dos xerogéis sintetizados utilizando razões de $H_2O:Al$ de 1 a 24. Os asteriscos indicam as reflexões da estrutura de Bayerita. ..	70
Fig. 35. Espectros de MAS RMN de ^{27}Al para os xerogéis sintetizados com razões molares de $H_2O:Al$ de 1 a 24. Os asteriscos indicam as ressonâncias de sítios AlO_4	71
Fig. 36. Espectros na região do infravermelho para os xerogéis sintetizados utilizando razões de $H_2O:Al$ de 1 a 24. A seta indica a absorção característica para a deformação da ligação O-H da Boemita.....	73
Fig. 37. Micrografias eletrônicas de varredura dos xerogéis sintetizados utilizando razões de $H_2O:Al$ de 1 a 24. As barras brancas das fotos 1, 2, 3, 6, 12 e 24 representam 100 nm e, das fotos 4, 5 e 8 representam 200 nm.	74
Fig. 38. Empacotamento das partículas primárias e morfogênese do sistema poroso.	76
Fig. 39. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K para os xerogéis sintetizados utilizando razões molares $H_2O:Al$ de 1 a 24.	77
Fig. 40. Difrátogramas de raios-X das aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24. Os asteriscos indicam as reflexões da estrutura de Boemita.	79
Fig. 41. Micrografias eletrônicas de varredura das aluminas A-450-1 a A-450-24. A barra branca da micrografia 1 representa 100 nm, da micrografia 2 representa 500 nm e das micrografias subsequentes representa 200 nm.....	80

Fig. 42. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K das aluminas calcinadas a 450 °C, A-450-1 a A-450-24.	82
Fig. 43. (acima) Perfil do rendimento de óxido de cicloocteno a diferente tempos de reação e (abaixo) perfil do consumo médio de H ₂ O ₂ durante a reação para as aluminas A-450-1 a A-450-24. As barras de desvio indicam a variância observada para as alíquotas a 1, 3, 6, 12 e 24 h. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di- <i>n</i> -butiléter, 56 mmol de H ₂ O ₂ (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; 80 °C.	83
Fig. 44. Produtividade de epóxido para as aluminas A-450-1 a A-450-24.	84
Fig. 45. Reatividade dos grupos Al-OOH da superfície da alumina na presença e na ausência de substrato [60].	86
Fig. 46. Ciclo catalítico da epoxidação utilizando o sistema alumina/H ₂ O ₂ [61]. ...	86
Fig. 47. Ciclo catalítico da epoxidação (à esquerda) e da decomposição do H ₂ O ₂ (à direita) [63].	87
Fig. 48. Papel dos sítios fracos (à esquerda) e dos sítios fortes de Brønsted (à direita) [66].	88
Fig. 49. Espectros de RMN de ²⁷ Al com rotação no ângulo mágico para as aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24.	91
Fig. 50. População relativa dos sítios AlO ₄ , AlO ₅ e AlO ₆ para as aluminas calcinadas A450-1 a A-450-24, estimados através da deconvolução dos espectros de MAS RMN de ²⁷ Al.	92
Fig. 51. Curvas de TPD-NH ₃ das aluminas A-450-1 a A-450-24. Os asteriscos indicam um “ombro” ao redor de 400 °C referente aos sítios ácidos fortes.	93
Fig. 52. Quantidades de amônia dessorvida dos sítios ácidos fracos a moderados e fortes a muito fortes das aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24.	94
Fig. 53. Produtividade de epóxido versus quantidade estimada de sítios Al-OH do tipo Ia e Ib.	96
Fig. 54. Espectros na região do infravermelho para uma amostra de alumina calcinada a 400 °C (H ₂ O:Al = 8) [105].	98
Fig. 55. Comparação entre as curvas de TPD-NH ₃ das aluminas A-450-8 e A-500-8.	99

Fig. 56. Papel dos sítios da γ -Al ₂ O ₃ no sistema catalítico H ₂ O ₂ /Alumina.....	100
Fig. 57. (acima) Parâmetros geométricos do H ₂ O ₂ e dos íons [Al(OOH)(H ₂ O) ₃] ²⁺ e [Al(OOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺ ; (abaixo) Superfícies de carga parciais, em escala.	102
Fig. 58. Energia dos orbitais de fronteira das moléculas de H ₂ O ₂ , do cicloocteno e dos íons [Al(OOH)(H ₂ O) ₃] ²⁺ e [Al(OOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	105
Fig. 59. Espectros de Raman de uma solução aquosa de H ₂ O ₂ 70 % (m/m), da alumina A-700, refluxada por 1h em uma solução de H ₂ O ₂ em acetato de etila (5,6 mol L ⁻¹) e seca antes de coletar o espectro, e da Boemita (Sasol SB). Condições experimentais: espectro coletado em um Renishaw Ramanscope, utilizando a linha de excitação $\lambda = 632,8$ nm (laser de He-Ne).	107
Fig. 60. Correlação da produtividade de epóxido a 24 h com a área superficial das aluminas A-450-1 a A-450-24.....	109
Fig. 61. Correlação da produtividade de epóxido a 24 h com a quantidade de sítios la estimada por m ² das aluminas A-450-1 a A-450-24.....	110
Fig. 62. Correlação da produtividade de epóxido com o diâmetro médio de poros das aluminas A-450-1 a A-450-24 e com o das A-400 a A-1000 (a alumina A-600 foi excluída devido a sua desativação após 8 h de reação).	110
Fig. 63. Difratogramas de Raios-X para a alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas usadas (Ciclo 1, 3 e 5). As linhas tracejadas nos difratogramas das aluminas Ciclo 0 e 5 indicam os halos amorfos.....	115
Fig. 64. Espectros de RMN ²⁷ Al com rotação no ângulo mágico para a alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas usadas (Ciclo 1, 3 e 5). As setas mostram o aparecimento de uma ressonância larga centrada em – 6 ppm, (AlO ₆)-I. No espectro da alumina Ciclo 0 são apresentadas as linhas de deconvolução propostas. No espectro da alumina Ciclo 5 é destacada a ressonância (AlO ₆)-I.	116
Fig. 65. População relativa dos sítios AlO _x na estrutura das aluminas Ciclo 0 a Ciclo 5.	118
Fig. 66. Espectros de Raman de amostras autênticas de Boemita (Sasol SB), Bayerita (Sasol BT-200) e das aluminas Ciclo 0 e 5. Condições experimentais: espectro coletado em um Renishaw Ramanscope, utilizando a linha de excitação $\lambda = 632,8$ nm (laser de He-Ne).	119

Fig. 67. Dependência do rendimento de epóxido com a quantidade de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente no catalisador expressa pela quantidade relativa de sítios estruturais $(\text{AlO}_6)\text{-III}$	120
Fig. 68. Micrografias eletrônicas de varredura da alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas usadas (Ciclo 1, 3 e 5). A barra branca possui 500 nm, o aumento foi de 30.000 $\times$	121
Fig. 69. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para as aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.	123
Fig. 70. Distribuição BJH de diâmetros de poros versus área de poros para as aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.	123
Fig. 71. Espectros no infravermelho para a alumina Ciclo 0, 1, 3 e 5.	125
Fig. 72. Espectros de RMN de ^1H com rotação no ângulo mágico para a alumina Ciclo 0, 1, 3 e 5.	126
Fig. 73. Espectro de RMN com polarização cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ da alumina Ciclo 5.	127
Fig. 74. Espectros de UV-Vis da fase aquosa centrifugada das suspensões de catalisadores Ciclo 0, 1, 3 e 5.	130
Fig. 75. Espectros de massas ESI no modo positivo da fase aquosa centrifugada e filtrada em membrana de 0,45 μm da suspensão da alumina Ciclo 3.	131
Fig. 76. Curvas termogravimétricas das aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.	132
Fig. 77. Curvas derivativas de TGA para as aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.	133

1 Introdução

1.1 Aspectos Históricos da Produção de Alumina

A produção em larga escala de alumina está associada à descoberta do processo até hoje utilizado para a produção de alumínio. Em 1886, o americano C. M. Hall e o francês P. Heroult descobriram independentemente um processo economicamente viável de redução eletrolítica de alumina dissolvida em criolita fundida (Na_3AlF_6) para alumínio [1]. Para suprir a demanda de alumina, o austríaco K. J. Bayer desenvolveu um processo de extração da alumina da bauxita, principal minério de alumínio, que consiste na dissolução do hidróxido de alumínio seletivamente através de sua digestão alcalina sob pressão em autoclave, remoção das matérias insolúveis e posterior cristalização da alumina na forma de gibbsita, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. O processo Bayer foi um marco na indústria de alumina, pois possibilitou a obtenção em larga escala de hidróxidos e óxidos de alumínio de alta pureza, em grande volume de produção, a um baixo custo [1].

No século XX, a pesquisa e o desenvolvimento de produtos químicos derivados de alumina fizeram surgir um numeroso conjunto de novos processos, equipamentos, plantas e produtos e aplicações comerciais. Dentro da lista dos produtos mais importantes estão as aluminas ativadas, as aluminas calcinadas, as aluminas com baixo teor de soda, as aluminas ativadas do tipo gel, as aluminas tabulares, as aluminas de altíssima pureza, uma gama de hidróxidos de alumínio e vários tipos de espinélios [1].

Atualmente, as aluminas são os produtos químicos inorgânicos de maior volume de produção no mundo [2]. Anualmente, são destinadas aproximadamente 4,5 milhões de toneladas métricas de alumina (cerca de 10 % da produção mundial) às aplicações tecnológicas [3], em que catálise é um campo muito importante. Em catálise, são utilizadas extensamente como suporte, permitindo a dispersão de vários tipos de fases ativas, como sulfetos de metal de transição em catalisadores de hidrotratamento [4] e metais ou ligas metálicas utilizadas como catalisadores de reforma [5,6]. As aluminas

também são conhecidas como catalisadores de várias reações, como o processo Claus [2], a desidratação de etanol [7] e a síntese de produtos de química fina [8,9].

Juntamente com a Austrália, o Brasil possui um das maiores produções do mundo de alumina para fins metalúrgicos. Entretanto, a industrialização de produtos químicos de alumina com alto valor agregado, como catalisadores ou suportes catalíticos, é bastante pequena quando comparada aos países Asiáticos, aos Estados Unidos e à União Européia (Tabela 1) [3].

Tabela 1. Produção mundial de alumina em 2005 [3].

Destino da Produção	Produção de Alumina em 2005 ($\times 10^3$ toneladas métricas)							Total
	África	América do Norte	América Latina	Ásia	Europa Occidental	Europa Oriental	Oceania	
Metalúrgico	736	5945	12965	4533	4931	4833	17684	51627
Químico	0	983	223	862	1629	597	236	4530

1.2 A Química Estrutural das Aluminas

O termo alumina não se refere propriamente a um único composto, mas a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio, de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < n \leq 3$. Embora a água apareça na fórmula geral desses compostos, nenhum deles a tem realmente em sua estrutura. Aplicações catalíticas exigem a ativação da alumina, que é feita pela desidratação de hidróxidos ou óxi-hidróxidos de alumínio em uma faixa de temperatura entre 200 a 1200 °C [2,8], produzindo uma variedade de materiais denominada aluminas de transição (Fig. 1). A temperaturas superiores a 1200 °C é formado o Coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que é a fase termodinamicamente mais estável.

As seqüências de transformações apresentadas na Fig. 1 não são reversíveis. Além disso, como as aluminas de transição contêm uma quantidade variável de hidroxilas superficiais e são estequiometricamente não definidas, estes materiais não podem ser considerados polimorfos verdadeiros da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim, o diagrama esquemático da Fig. 1 não deve ser confundido com um diagrama de fases. Na

literatura, há uma preferência em classificar as aluminas de transição como termodinamicamente instáveis, entretanto, estes materiais são estados reprodutíveis de ordenamento estrutural dentro de uma determinada faixa de temperatura para um dado precursor [1,2,10,33].

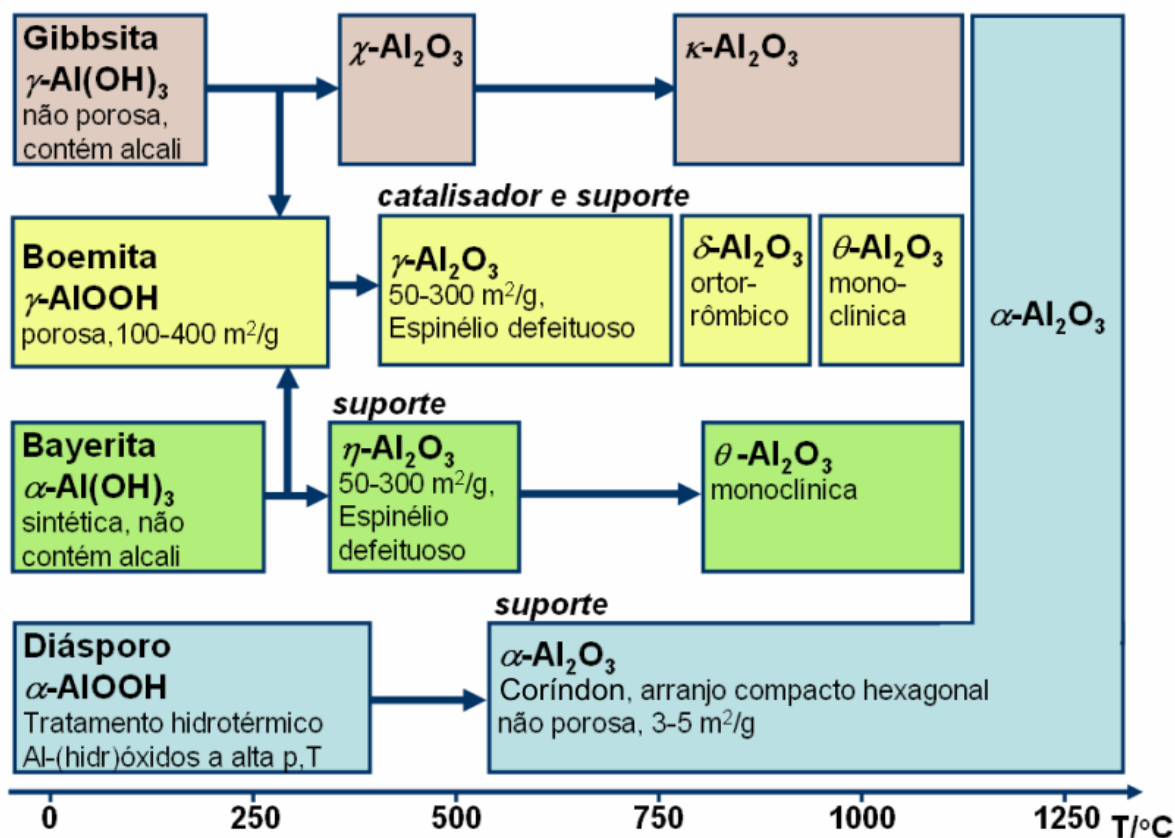


Fig. 1. Seqüência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico [16].

O processo de formação dessas fases de transição tem sido estudado há um longo período, porém muitas questões relativas à estrutura e à estequiometria ainda não estão respondidas [11]. As aluminas de transição podem ser agrupadas em dois grupos distintos de acordo com os seus padrões de difração de raios-X [2,10]: **Grupo- γ** , que inclui as formas ρ -, χ -, η - e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e obtidas entre 250 e 600 °C. As principais características dessas aluminas são a baixa cristalinidade e a extensiva estrutura porosa que confere a esses materiais elevadas áreas superficiais; **Grupo- δ** , que são obtidas entre 800 e 1000 °C e incluem as formas κ -, θ - e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essas aluminas possuem uma estrutura mais bem ordenada, resultando em um padrão de difração de raios-X com picos mais estreitos [94].

Suportes e catalisadores baseados em alumina de transição podem ser sintetizados através da desidratação térmica de Bayerita ou Gibbsita, respectivamente, α -Al(OH)₃ e γ -Al(OH)₃, ou Boemita, γ -AlOOH [10]. As estruturas desses precursores são formadas de íons Al(III) hexacoordenados por oxigênio ou íons hidroxilas. Esses octaedros de coordenação podem apresentar um arranjo hexagonal (indicado pelo prefixo α -) ou um arranjo cúbico (indicado pelo prefixo γ -). A Gibbsita pode ser obtida através do processo Bayer, logo sempre contém traços de álcalis que estabilizam sua estrutura [10]. Aluminas isentas de álcalis são obtidas pelo método sol-gel ou pelo processo Ziegler [10]. Uma outra rota de preparação é através da precipitação de soluções de sais de alumínio com amônia. Em pH fortemente básico (pH ~ 12) forma-se a Bayerita, enquanto que em pH neutro é obtida a Boemita [10].

1.2.1 Propriedades Estruturais dos Precursores de Aluminas de Transição

A estequiometria, fase cristalina e cristalinidade dos precursores (óxi)-hidróxidos de alumínio devem ser consideradas de modo a obter as propriedades desejadas das aluminas de transição para as diversas aplicações em catálise [8]. A Tabela 2 apresenta uma breve descrição de algumas propriedades dos (óxi)-hidróxidos de alumínio.

Tabela 2. Algumas propriedades de precursores de aluminas de transição [1,2,10].

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Comprimento dos Eixos Unitários (nm)			Ângulo	Densidade (g cm ⁻³)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Bayerita α -Al(OH) ₃	Monoclínico	C_{2h}^5	0,5062	0,8671	0,4713	90° 27'	2,53
Gibbsita γ -Al(OH) ₃	Monoclínico	C_{2h}^5	0,8684	0,5078	0,9136	94° 34'	2,42
Diásporo α -AlOOH	Ortorrômico	D_{2h}^{16}	0,4396	0,9425	0,2844	-	3,44
Boemita γ -AlOOH	Ortorrômico	D_{2h}^{17}	0,4396	0,1223	0,3692	-	3,01

1.2.1.1 Bayerita

A estrutura da Bayerita é composta por camadas de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$ unidos por ligações de hidrogênio. Esses octaedros estão empilhados em uma sequência $AB-AB$, criando aproximadamente um empacotamento hexagonal compacto. Sua estrutura pode ser considerada uma distorção da estrutura do tipo brucita (Fig. 2). Entretanto, somente dois dos três sítios catiônicos intersticiais estão ocupados por íons $\text{Al}(\text{III})$. Uma distorção muito leve dos octaedros diminui a simetria para monoclínica [12,13].

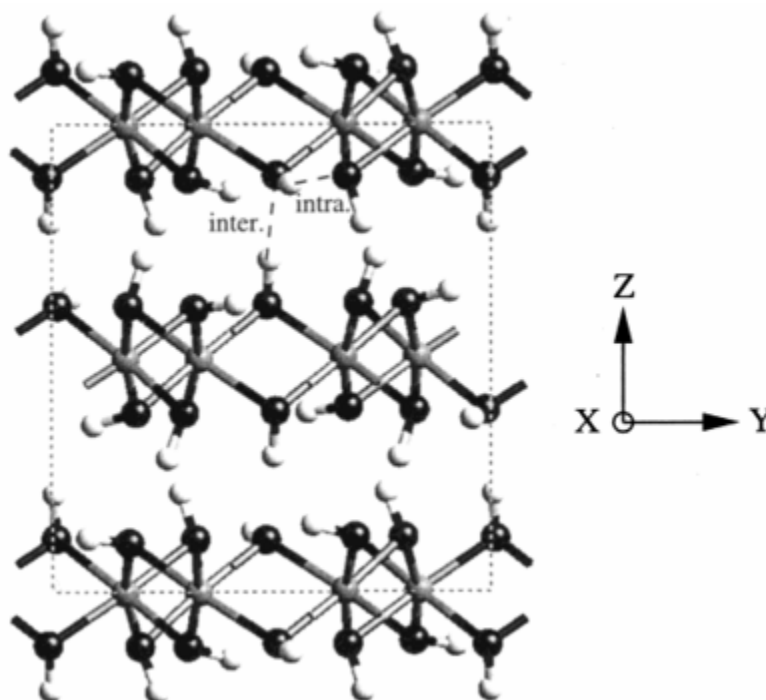


Fig. 2. Estrutura da Bayerita otimizada através de método de DFT [13]. Os termos “inter” e “infra” denotam ligações de hidrogênio inter- e intracamadas.

Os cristalitos de Bayerita geralmente se assemelham a somatóides com formas pouco definidas, raramente maiores que alguns poucos micrômetros. Até hoje monocristais não foram observados [1]. A Bayerita é produzida comercialmente como precursor para catalisadores, suportes ou adsorventes que requerem um óxido de alumínio com baixo teor de sódio.

A sequência de transformação da Bayerita e da Gibbsita em aluminas de transição via tratamento térmico é afetada pelo tamanho de partícula e pela pressão parcial da água. A transformação predominante para as fases $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$

acontece em partículas pequenas, nas faixas de temperaturas indicadas na Fig. 1. Entretanto, em partículas grandes de Bayerita e Gibbsita ($< 1\mu\text{m}$), a água da desidroxilação não consegue difundir rapidamente pelos poros, resultando em uma condição hidrotérmica local, o que possibilita a formação de Boemita. Por outro lado, se a desidroxilação é feita sob vácuo ou sob fluxo de ar, uma forma amorfa de alumina ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) é obtida [10].

Lippens e de Boer [14] perceberam que a obtenção de somente $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ através da decomposição térmica da Bayerita não é possível. Uma quantidade de Boemita sempre é formada durante a calcinação da Bayerita, mesmo quando os cristalitos da Bayerita são bastante pequenos [15]. Recentemente, foi possível verificar através de cálculos de DFT que a Boemita é mais estável termodinamicamente que a Bayerita e a $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de decomposição da Bayerita (ca. 270°C), explicando a competição entre a formação desta alumina de transição e aquele óxi-hidróxido de alumínio. Ainda sob o ponto de vista termodinâmico, interessantemente a Bayerita se transformar em Boemita ao invés de Diásporo, que é a fase energeticamente mais favorável a 270°C [13]. Na realidade, nesse processo, a barreira cinética é a determinante, uma vez que a estrutura do Diásporo é bastante diferente tanto da estrutura da Boemita quanto da Bayerita ou da Gibbsita. Desta modo, a semelhança estrutural da Bayerita com a Boemita explica a limitação cinética da transformação da Bayerita para Diásporo [13].

1.2.1.2 Gibbsita

Enquanto que a Bayerita é raramente encontrada na natureza, a Gibbsita é encontrada em enormes quantidades em bauxitas, solos tropicais e argilas. Como na estrutura da Bayerita, a Gibbsita é formada por camadas de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$ unidas por ligações de hidrogênio. Entretanto, as camadas de hidroxilas adjacentes são localizadas opostas uma às outras (Fig. 3). O empacotamento cúbico na direção das camadas é $AB\text{-}BA\text{-}AB\text{-}BA$. A Gibbsita é monoclinica; entretanto, uma forma triclinica de Gibbsita, a qual apresenta um deslocamento das duplas camadas de hidroxilas relativo uma à outra nas duas direções, também é conhecida [1].

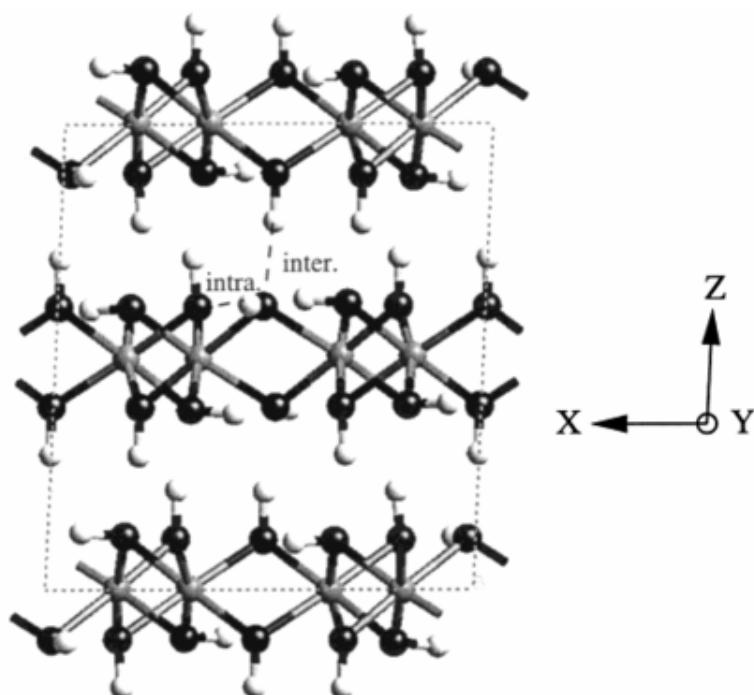


Fig. 3. Estrutura da Gibbsita otimizada através de método de DFT [13]. Os termos “inter” e “infra” denotam ligações de hidrogênio inter- e intracamadas.

A Gibbsita é obtida através do Processo Bayer; sua produção é da ordem de 30 milhões de toneladas por ano. Como consequência do Processo Bayer, a Gibbsita sempre contém alguns décimos percentuais de álcalis, que podem ser indesejáveis para certas aplicações catalíticas [10,16].

1.2.1.3 Diásporo

O Diásporo é o principal constituinte de bauxitas Mesozóicas ou mais antigas encontradas na região Mediterrânea. Entretanto, também ocorre em argilas com alto teor de alumina. Esse polimorfo pode ser obtido sinteticamente em condições de tratamento hidrotérmico a altas pressões e temperaturas, exigindo um alto custo energético. Por esta razão, não existe produção comercial de Diásporo.

A estrutura do Diásporo é conectada tridimensionalmente (Fig. 4). Os elementos básicos da estrutura são cadeias duplas de unidades AlOOH , que são arranjadas em um empacotamento aproximadamente hexagonal compacto, formando uma estrutura ortorrômbica.

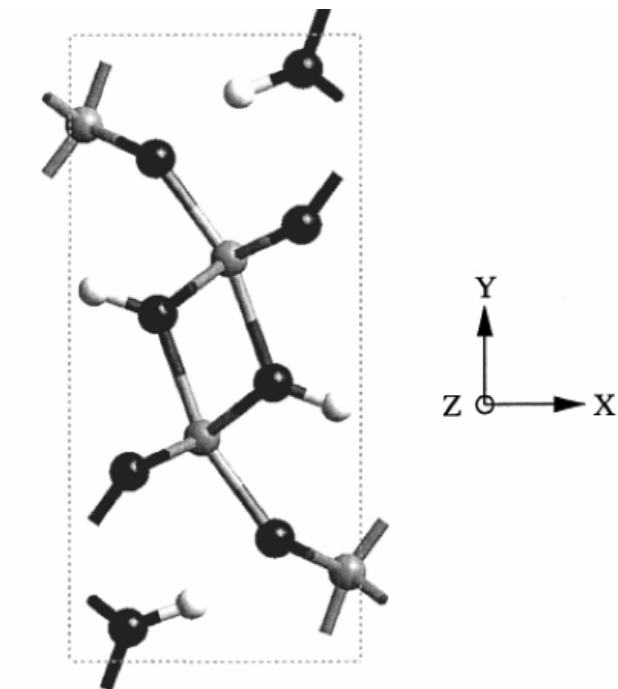


Fig. 4. Estrutura do Diásporo otimizada através de método de DFT [13].

A transformação direta de Diásporo $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre a ca. 500 °C (Fig. 1), porque há apenas um pequeno requerimento energético de rearranjo da estrutura, devido às similaridades dos retículos do Diásporo e do Coríndon [1]. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida nesse processo possui uma alta área superficial (ca. 130 m² g⁻¹), enquanto que este material obtido via aluminas de transição, em temperaturas superiores a 1200 °C, possui áreas não superiores a 5 m² g⁻¹. Essa alta área superficial da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtida via decomposição térmica do Diásporo, é interessante para catálise heterogênea, porque a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é utilizada largamente como suporte para espécies cataliticamente ativas, porém o alto custo da obtenção do Diásporo não torna esta rota viável. Recentemente, explicações teóricas e experimentais foram propostas na literatura para esse fato [17-21]. A alta energia superficial da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é contrabalanceada pela energia originada da camada de água quimiossorvida, existente em temperaturas mais baixas de calcinação, como naquelas necessárias para decomposição térmica do Diásporo em Coríndon [17,18,21].

1.2.1.4 Boemita

A estrutura da boemita é constituída de camadas duplas em que os átomos de oxigênio estão arranjados em um empacotamento cúbico (Fig. 5) [10]. As hidroxilas de uma das duplas camadas estão localizadas sobre a depressão entre as hidroxilas da camada adjacente, gerando a união das duplas camadas via ligação de hidrogênio com os planos vizinhos [10]. O hábito cristalino da Boemita é bastante dependente das condições de preparação [22].

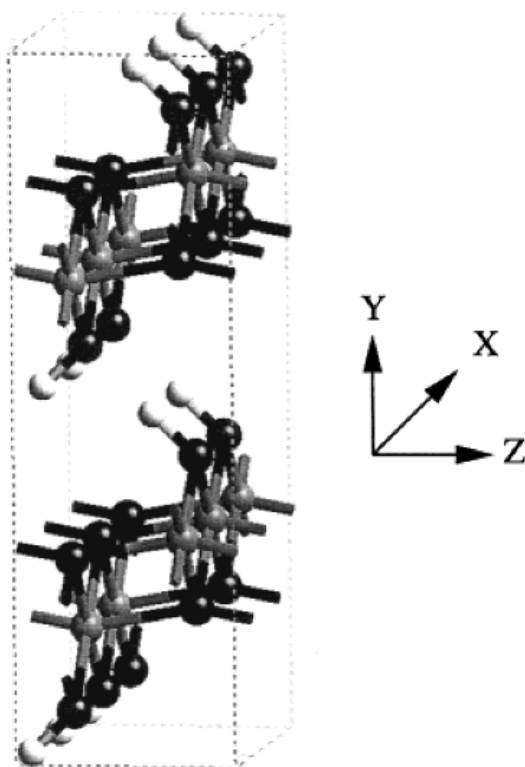


Fig. 5. Estrutura da Boemita otimizada através de método de DFT [13].

Os óxi-hidróxidos de alumínio obtidos via sol-gel geralmente possuem um padrão de difração de raios-X com picos consideravelmente alargados, porém com posições semelhantes aos da Boemita, de forma que são geralmente denominados na literatura com o termo específico de Pseudo-boemita. Um estudo detalhado da estrutura da Pseudo-boemita por difração de raios-X é difícil, porque há uma grande variação de tamanho de cristalitos (2,5 – 10 nm) e, também, a presença de moléculas de água em sua estrutura causa uma grande variação nas distâncias das duplas camadas formadas

pelas unidades de AlOOH . A Pseudo-boemita possui uma quantidade de água ao redor de 30 %, enquanto que a quantidade de água estequiométrica de uma Boemita é de apenas 15 % [10]. Existe uma longa discussão na literatura se essas moléculas de água se encontram na estrutura [23,24] da Pseudo-boemita ou em seu espaço interlamelar [10,25] ou ainda se essas moléculas de água estariam simplesmente ligadas às extremidades das cadeias dos “cristalitos ultra-pequenos” da estrutura da Pseudo-boemita [26]. Estudos de RMN de ^1H utilizando a técnica CRAMPS mostraram que há dois diferentes tipos de grupos Al-OH na estrutura da Pseudo-boemita (Fig. 6) [24], o que contrasta com o observado na estrutura da Boemita (Fig. 5), em que somente os grupos Al_2OH são observados.

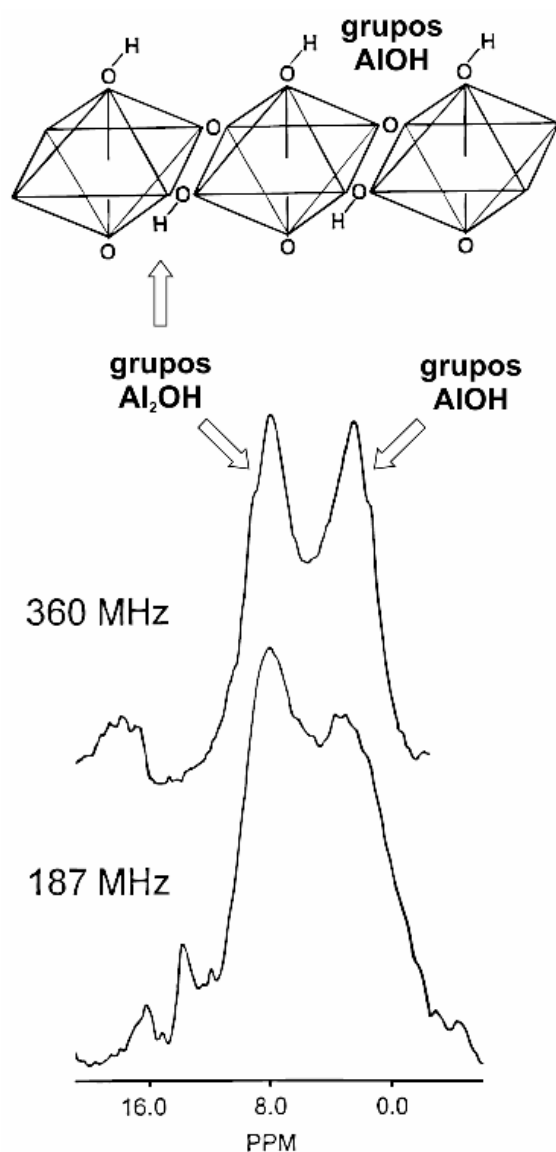


Fig. 6. Espectro de RMN de ^1H (187 e 360 MHz) utilizando a técnica CRAMPS de uma Pseudo-boemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,05\text{H}_2\text{O}$). Adaptado da ref. [24].

Mais recentemente, Pseudo-boemitas com razoável cristalinidade foram sintetizadas utilizando o método sol-gel e uma nova estrutura foi refinada excluindo-se a reflexão (020), cuja posição é muito sensível ao conteúdo de água “extra”-estequiométrica [27]. O resultado do refinamento da estrutura da Pseudo-boemita utilizando essa consideração foi um modelo no qual os grupos Al-OH estão presentes (Fig. 7), como detectados nos experimentos de RMN de ^1H (Fig. 6) [24]. Além disso, os parâmetros da cela unitária foram consistentes com os encontrados para uma estrutura do tipo Boemita. A diferença estrutural mais significativa desse modelo de estrutura para a Pseudo-boemita é a presença de um plano constituído totalmente de uma monocamada de “água quimissorvida”, que resulta na formação dos grupos Al-OH.

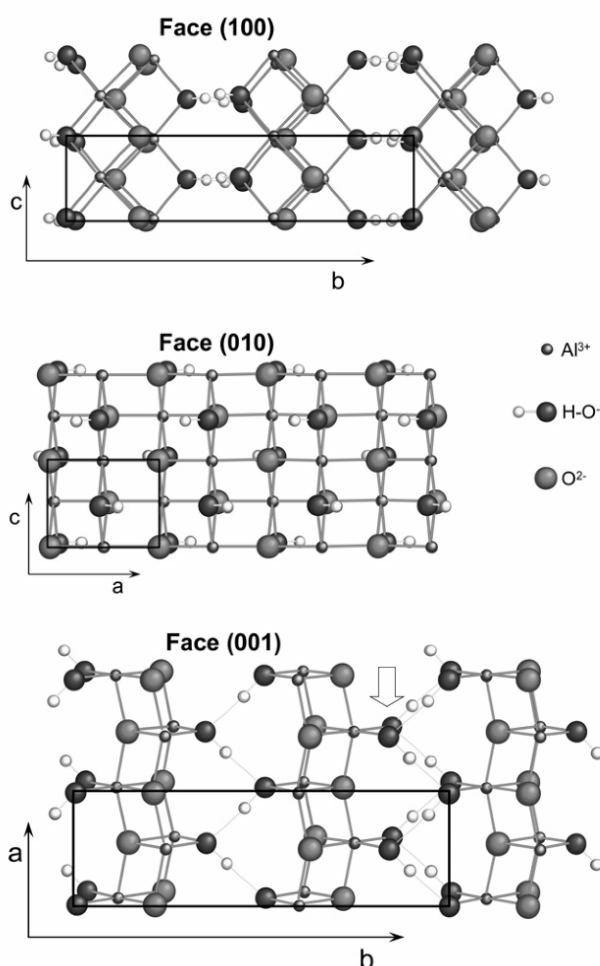


Fig. 7. Estrutura refinada para Pseudo-boemita. A seta sob o átomo de oxigênio na Face (001) indica o grupo Al-OH. Adaptado da ref. [27].

Tanto a Boemita quanto a Pseudo-boemita possuem um lugar de destaque como precursores industriais para aluminas ativadas utilizadas na fabricação de catalisadores, suportes e adsorventes. Durante o tratamento térmico, as transformações desses materiais nas subseqüentes aluminas de transição é um processo topotático até a fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, de modo questionável, até a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. Isto significa que a natureza das faces cristalográficas e da área superficial está relacionada com a natureza do precursor e a lei de pseudomorfogênese que governam as mudanças de estrutura desses óxidos [1,10]. Vários mecanismos para a transformação da Boemita [28,29] e Pseudo-boemita [24,27] em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são propostos na literatura, entretanto, a discussão destas propostas foge do objetivo central deste trabalho.

1.3 Propriedades Estruturais das Aluminas de Transição

As aluminas de transição possuem difratogramas semelhantes à estrutura do espinélio MgAl_2O_4 , em que os íons óxido estão empacotados na forma cúbica de face centrada, enquanto os íons Mg(II) ocupam as posições tetraédricas e os íons Al(III) as posições octaédricas. Em um espinélio normal $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+} (\text{AB}_2\text{O}_4)$, a cela unitária é composta de 32 ânions e 24 cátions ($8\text{A}^{2+}:16\text{B}^{3+}$), entretanto, só $21\frac{1}{3}$ íons Al(III) estão disponíveis para as posições de cátion na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que resulta em uma variedade de vacâncias catiônicas na estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16,32]. A sub-rede de oxigênio é razoavelmente bem ordenada, embora exista uma desordem significativa na sub-rede de alumínio tetraédrico [1]. Isto resulta em um padrão de difração de Raios-X possuindo tanto picos estreitos quanto largos. O termo espinélio “defeituoso” ou “distorcido tetragonalmente” é amplamente utilizado na literatura para descrever a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém um estudo recente [5] questiona esta denominação baseado em valores de entalpia de formação estimados através de cálculos teóricos de densidade funcional e refinamento de Rietveld, os quais mostraram que esse tipo de arranjo cristalino resulta em uma estrutura com energia ligeiramente superior a um modelo de não-espinélio (Fig. 8) [5]. Contudo, a grande restrição dos métodos computacionais utilizados na proposta de estruturas é devida ao compromisso que deve ser feito entre o tamanho do sistema a ser analisado e a confiabilidade da otimização da estrutura

desejada. Dessa forma, a consideração que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não possua uma estrutura do tipo espinélio pode não ser perfeita, uma vez que o tamanho típico de nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é cerca de 5 a 10 nm e sua cristalinidade é baixa. Logo um modelo periódico incluindo apenas algumas celas unitárias de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não pode reproduzir perfeitamente a complexidade desse material [5,11].

Outra ampla discussão na literatura é a existência ou não da fase de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que normalmente é proposta ser uma fase intermediária entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 1) [30-33]. Na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as vacâncias catiônicas ocorrem aleatoriamente em sítios tetraédricos e octaédricos [33]. Por outro lado, a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ é proposta possuir uma estrutura mais bem organizada, em que as vacâncias ocorrem predominantemente nas posições octaédricas; a organização da sub-rede de óxido é a mesma para γ e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]. Algumas propriedades estruturais das aluminas de transição são apresentadas na Tabela 3.

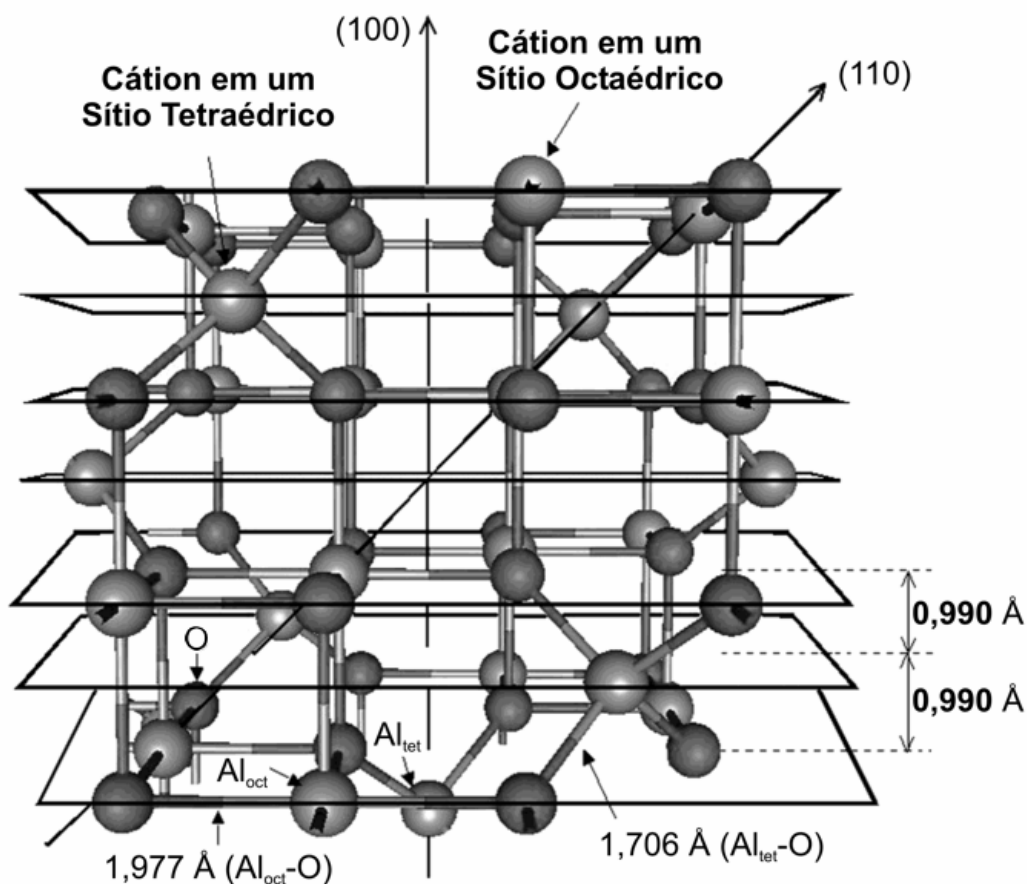


Fig. 8. Estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida por refinamento de Rietveld e cálculos de DFT [6].

Tabela 3. Algumas propriedades estruturais das aluminas de transição [1,2,10].

Forma	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Unidades por Cella Unitária	Comprimento dos Eixos Unitários (nm)			Densidade (g cm ⁻³)
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
γ -Al ₂ O ₃	Tetragonal	-	-	0,562	0,780	-	3,2
η -Al ₂ O ₃	Cúbico	<i>O_h</i> ⁷	10	0,790	-	-	2,5-3,6
δ -Al ₂ O ₃	Ortorrômbico	-	12	0,425	1,275	1,021	3,2
	Tetragonal	-	-	0,790	-	2,34	
χ -Al ₂ O ₃	Cúbico	-	10	0,795	-	-	3,0
	Hexagonal	-	-	0,556	-	1,344	-
	Hexagonal	-	-	0,557	-	8,64	-
κ -Al ₂ O ₃	Hexagonal	-	28	9,71	-	0,1786	3,1-3,3
	Hexagonal	-	-	9,70	-	0,1786	-
	Hexagonal	-	-	1,678	-	0,1786	-
θ -Al ₂ O ₃ [*]	Monoclínico	<i>C_{2h}</i> ³	4	1,124	0,572	1,174	3,6

*ângulo: 103° 20'

1.4 Propriedades Químicas de Superfície das Aluminas de Transição

Entre as várias aluminas de transição, a γ -Al₂O₃ é o material mais importante para catálise [2,9,10]. Essa alumina de transição é sem dúvida a mais estudada, porém, apesar de todos os esforços, vários aspectos de sua química estrutural e superficial ainda não foram totalmente esclarecidos, devido à baixa cristalinidade, às variações na estequiometria e à presença de vários defeitos na estrutura [33].

As aluminas de transição e até mesmo a α -Al₂O₃ possuem uma variedade de hidroxilas na superfície, mesmo após tratamento térmico a temperaturas elevadas e sob vácuo, que podem ser detectadas através de espectroscopia no infravermelho (Fig. 9). A superfície desenvolve acidez de Lewis após desidroxilação aleatória, levando à formação de sítios $-\text{O}-\text{Al}^{3+}-\text{O}-$. Os sítios de Lewis em conjunto com os sítios de Brønsted, Al-OH, são os centros ácidos reativos das aluminas. Vários modelos existentes na literatura atribuem informações sobre a conectividade das hidroxilas sobre a superfície das aluminas de transição às bandas observadas na região de estiramento da ligação OH. Os espectros vibracionais para as hidroxilas superficiais da alumina são

complexos, entretanto, bastante típicos. Em geral, não se faz uma diferenciação da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com as outras aluminas de transição na literatura [33]. A Tabela 4 traz as frequências típicas de estiramento da ligação O-H e a atribuição segundo os diversos modelos empíricos da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35].

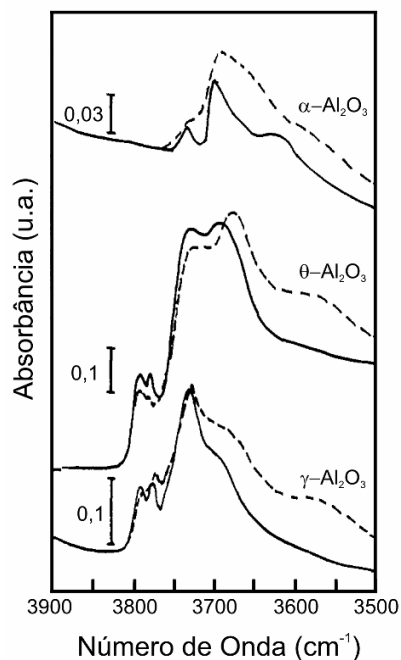


Fig. 9. Espectros na região do infravermelho para pastilhas auto-suportadas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As linhas pontilhadas e cheias indicam os espectros das amostras degaseificados a 500 e 600 °C, respectivamente [34].

Tabela 4. Posição espectral e atribuição das hidroxilas superficiais das aluminas de transição de acordo com os vários modelos empíricos da literatura [35].

Banda OH	Número de onda médio (cm^{-1})	Modelos			
		Peri	Tsyganenko	Knözinger e Ratnasamy	Busca
1	3800	A	I	Ib	$\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ (A)
2	3775	D	I	Ia	$\square\text{-O-Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ (B)
3	3745	B	II	IIb	$\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ (C)
4	3730	E	II	IIa	$\square\text{-O-Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ (C)
5	3710	C	III	III	-OH em ponte (D)
6	3690	C	III	III	-OH em ponte (D)
7	3590	Ligação de hidrogênio	-	Ligação de hidrogênio	-OH em tripé (E)

1.4.1 Modelos para as Hidroxilas Superficiais das Aluminas de Transição

1.4.1.1 O Modelo de Peri

O modelo de Peri [36] foi a primeira proposta feita na tentativa de explicar a presença de grupos hidroxilas distintos sobre a superfície da alumina, detectados através de espectroscopia no infravermelho mesmo após tratamento térmico entre 800 e 1000 °C [37]. Nessas condições, cinco bandas de absorção na região de 3690 - 3800 cm^{-1} aparecem no espectro de infravermelho da alumina (Fig. 9).

A grande aproximação do modelo de Peri é considerar que apenas o plano (100) está exposto na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual está inicialmente 100 % hidroxilada. Cada hidroxila está diretamente ligada ao íon Al(III) , em uma configuração terminal. Partindo da superfície totalmente hidroxilada, uma simulação por computador da remoção das hidroxilas através da condensação dos grupos Al-OH superficiais, com a exposição dos íons óxido e Al(III) e liberação de H_2O , foi feita até obter grupos Al-OH aleatoriamente isolados. A condição de hidroxilas residuais isoladas é conseguida a partir de 9,6 % de cobertura da superfície por hidroxilas. Nessa situação, cinco tipos de grupos Al-OH podem ser identificados, de acordo com o número de íons óxidos vizinhos do Al(III) onde está ligada a hidroxila, como ilustrado na Fig. 10 e indicados pelas letras de “A” a “E”.

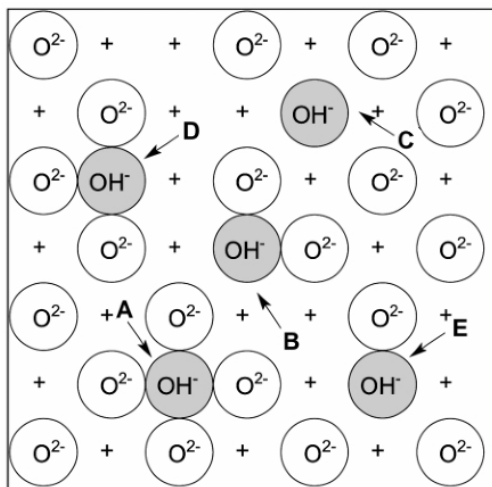


Fig. 10. Diferentes hidroxilas isoladas sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ propostas no modelo de Peri (os símbolos “+” denotam os íons Al(III) em uma camada diretamente abaixo dos grupos hidroxilas e óxidos) [36].

Embora essa simulação computacional forneça um modelo com explicações para as observações experimentais como espectros no infravermelho, acidez da superfície, caráter de re-hidratação e reação de troca de íons hidroxila na superfície das aluminas, o modelo não dá uma descrição completa da complexidade estrutural das aluminas. As maiores limitações da proposta de Peri para a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são: (i) assumir que os cristalitos são terminados somente pela face (100); (ii) negligenciar a natureza de espinélio defeituoso das aluminas de transição e (iii) considerar que todas as hidroxilas estão ligadas de forma equivalente, isto é, de maneira terminal, aos íons Al(III) hexacoordenados.

1.4.1.2 O Modelo de Tsyganenko

De acordo com o modelo de Tsyganenko [38,39], o número de óxidos vizinhos tem um efeito muito pequeno sobre a frequência de estiramento da ligação O-H dos sítios Al-OH na superfície da alumina. Ao invés disso, o número de íons Al(III) da rede em que estão ligados os grupos hidroxilas é o fator determinante para as diferentes frequências observadas no espectro de infravermelho e para a reatividade (Fig. 11). De acordo com esse modelo, três configurações de hidroxilas sobre a superfície são possíveis devido à existência de íons Al(III) tetra- e hexacoordenados.

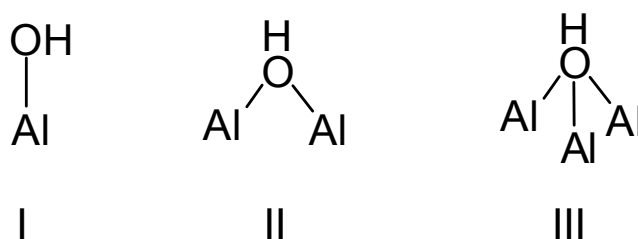


Fig. 11. Configurações possíveis dos grupos hidroxilas na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ segundo o Modelo de Tsyganenko: (I) terminal, (II) ponte e (III) tripé [38].

1.4.1.3 O Modelo de Knözinger e Ratnasamy

O modelo empírico proposto por Knözinger e Ratnasamy [40] é o mais amplamente difundido para a racionalização da acidez dos diversos sítios de Brønsted existentes na superfície da alumina. Esse modelo considera que a γ - Al_2O_3 possui uma estrutura de espinélio, em que as hidroxilas recobrem uma superfície constituída da perfeita terminação da estrutura mássica da γ - Al_2O_3 , nos planos (111), (110) e (100), de modo a garantir a eletroneutralidade da estrutura. Cinco configurações são possíveis para as hidroxilas sobre esses planos, como apresentado na Fig. 12. De acordo com a carga parcial sobre o oxigênio da hidroxila é possível ordenar os sítios Al-OH pela acidez desde muito fracos (Ib e Ia) até sítios muito fortes (III).

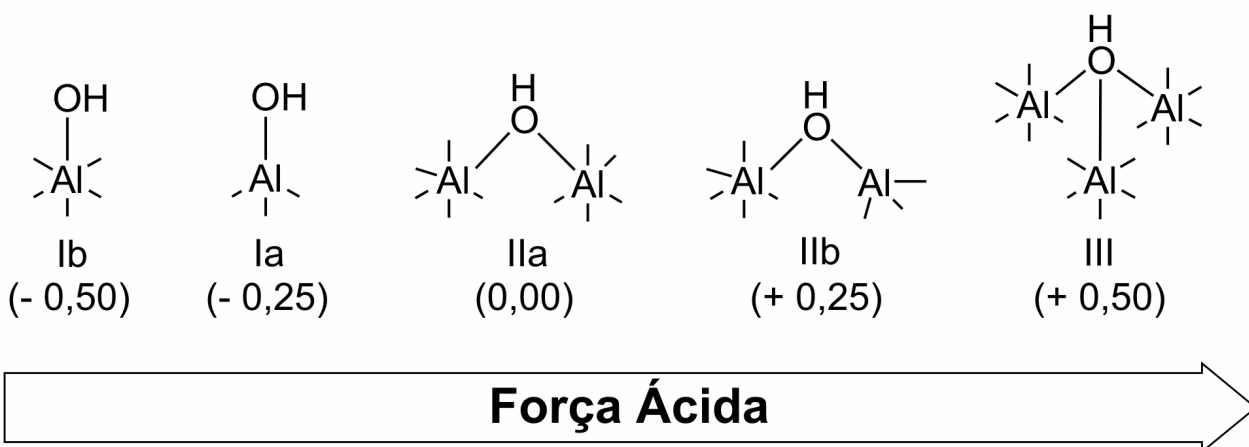


Fig. 12. Sítios de Brønsted propostos pelo modelo de Knözinger e Ratnasamy. Os valores entre parênteses referem-se à carga parcial no oxigênio do grupo hidroxila [40].

1.4.1.4 O Modelo de Busca

Este modelo é mais amplo que o de Knözinger e Ratnasamy por incluir outros espinélios além das aluminas de transição [34,41]. Em relação a esses últimos materiais, o modelo considera o papel das vacâncias catiônicas impostas pela estequiometria da estrutura de espinélio defeituoso da γ - Al_2O_3 , podendo ser considerado como uma modificação/extensão do modelo de Knözinger e Ratnasamy, uma vez que também considera como fator determinante das frequências de

estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas modos de coordenação nos sítios de Al(III) tetra- e hexacoordenados (Fig. 12).

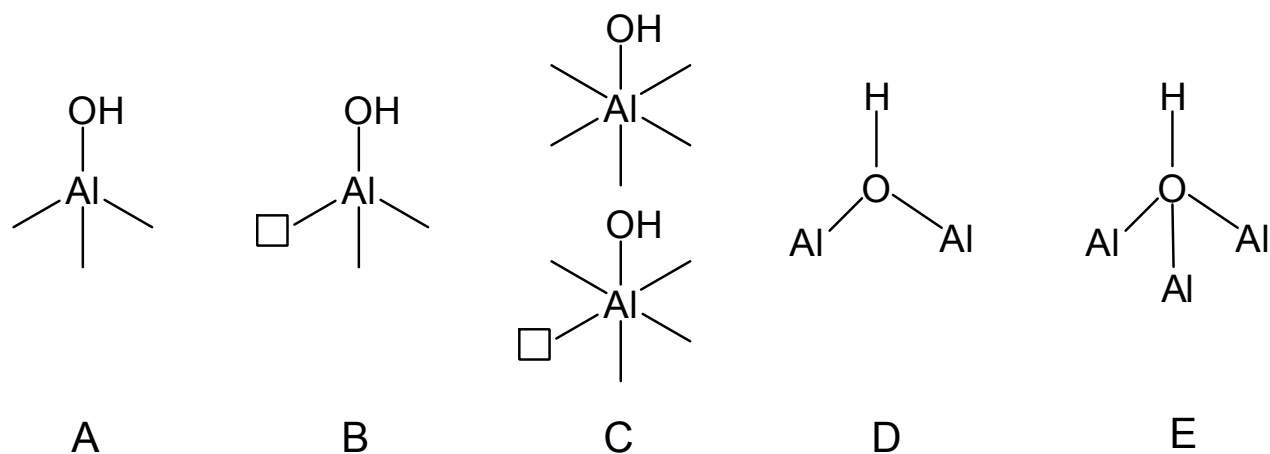


Fig. 13. Modelo de Busca para as hidroxilas na superfície das aluminas de transição. As vacâncias estão representadas pelos símbolos $\square$ [34,41].

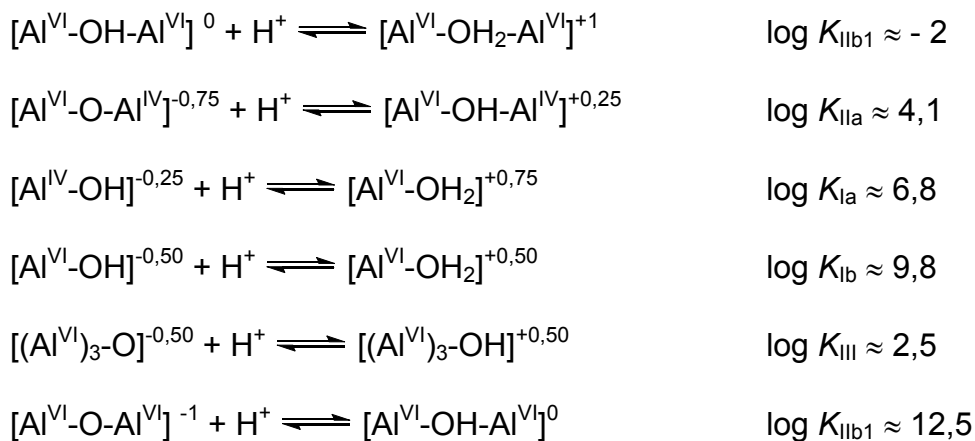
1.4.1.5 Modelos teóricos da superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os modelos apresentados até aqui para as hidroxilas superficiais das aluminas de transição são propostas empíricas. Entretanto, nos últimos anos alguns trabalhos utilizando métodos computacionais (DFT e *ab initio*) foram publicados e sugerem que o modelo de Knözinger e Ratnazamy deve ser revisado [6,42]. A princípio, esses trabalhos conseguem mostrar melhor a função dos defeitos da estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reatividade da superfície. Entretanto, devido a limitações computacionais, ainda não puderam ser computados modelos consistentemente grandes e com superfícies altamente hidroxiladas. Os modelos teóricos são válidos para estruturas pequenas e otimizadas à temperatura de 0 K. Essas tentativas de entender a superfície da alumina, embora sejam louváveis, ainda não atingiram sua maturidade para a compreensão mais ampla da química da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma vez que o efeito da temperatura na distribuição dos defeitos e distribuição dos sítios de Al(III) nos diversos campos de coordenação tanto na estrutura quanto na superfície são de relevante interesse para a atividade catalítica das aluminas [40,43].

1.4.2 A Interface do Sistema $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{água}$

Os modelos para a superfície da alumina apresentados até aqui se referem a uma interface sólido-gás, que é um sistema muito mais simples que o encontrado em uma suspensão aquosa que envolve uma interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{água}$. Em suspensão, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comporta-se como um polieletrólito, o qual possui cargas positivas a pH inferiores a 7–8 e cargas negativas a pH superiores a esta faixa [35], oferecendo meios de quimissorção para muitos precursores catalíticos iônicos [16,33].

A superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é bastante heterogênea, uma vez que apresenta uma variedade de sítios de Brønsted. Um resultado importante derivado dessa heterogeneidade é a resolução de quatro categorias de sítios superficiais em sistema envolvendo a fase aquosa. Esses sítios contribuem para adsorção de prótons da solução e aparecimento de cargas na superfície na faixa de pH de 3 a 11. Uma estimativa da afinidade por prótons desses sítios em fase aquosa é dada a seguir [33]:



Os algarismos romanos em sobrescrito representam o número de coordenação do íon Al(III). Tanto a primeira reação quanto a última não são possíveis de ocorrer numa faixa de pH de 3 a 11, em que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é estável, isto é, não se dissolve consideravelmente. É importante destacar que na presença de água os sítios ácidos de Lewis, $-\text{O-Al}^{3+}\text{-O}-$, estão envenenados, ou seja, a água ocupa as vacâncias aniônicas gerando sítios de Brønsted Al-OH.

1.5 Produção Industrial dos Precursores de Aluminas de Transição

1.5.1 Produção da Gibbsita: Processo Bayer

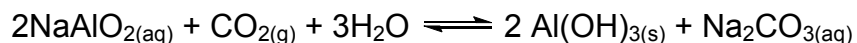
O Processo Bayer é utilizado quase que exclusivamente para extração de alumina da bauxita. Esse processo é considerado economicamente viável para bauxitas contendo de 30 a 60 % de Al_2O_3 (como hidróxido de alumínio) e menos que 7 % de SiO_2 (como argilas, p. ex. caulim). As condições específicas de extração dependem do tipo do mineral presente na bauxita a ser processada. Nas bauxitas ricas em Gibbsita, a extração é feita a 150 °C e soluções com concentrações de 200 g L⁻¹ (5 mol L⁻¹) de NaOH, enquanto que o processo economicamente viável de extração de Boemita utiliza temperaturas superiores a 200 °C. A digestão de Bauxitas ricas em Diásporo utiliza condições mais severas: 300 °C e soluções de NaOH com concentração de 300 g L⁻¹ (7,5 mol L⁻¹). Durante a digestão da bauxita forma-se uma solução de NaAlO_2 , em que as impurezas sólidas (óxido de ferro, titânio e sílica) podem ser removidas facilmente por decantação. O licor resultante é cristalizado através da adição de sementes de Gibbsita. Para aplicações que exigem uma alumina com baixo teor de Fe_2O_3 , um processo de cristalização em duas etapas é aplicado, diminuindo do teor de Fe_2O_3 de 0,015 % para 0,003 % [10].

O produto obtido no Processo Bayer é a Gibbsita cristalina com tamanho de partículas variando entre 5 e 180 µm e com pureza de 99,5 %. A maior impureza é a soda (Na_2O). O teor de sódio pode ser diminuído em 0,1 % com lavagens sucessivas da Gibbsita ou ainda realizando-se a precipitação da Gibbsita a temperaturas entre 80 e 95 °C, o que resulta em um teor residual de sódio ao redor de 0,05 % [10].

O descarte do resíduo do processo Bayer (0,5 – 2,5 toneladas de resíduo por tonelada de alumina) é um problema ambiental de grande relevância. Mesmo após várias estágios de lavagem, os resíduos apresentam-se extremamente alcalinos. Atualmente, esses resíduos ficam armazenados em “lagos” artificiais. Esforços consideráveis estão sendo feitos na tentativa de encontrar usos industriais para esses resíduos nas indústrias de aço e ferro, cimento e construção [44]. Aplicações agrícolas desses resíduos em solos ácidos com deficiência de ferro e fósforo estão sendo investigadas [45].

1.5.2 Produção da Bayerita

A Bayerita é produzida comercialmente pela neutralização com CO₂ de uma solução de NaAlO₂, obtida do Processo Bayer, sob condições controladas de temperatura, agitação e fluxo de gás [10]. A equação química envolvida no processo é:



O produto obtido nesse processo contém 90 % de Bayerita cristalina com pequenas quantidades de Gibbsita, Pseudo-boemita e hidróxidos amorfos de alumínio. Esse produto apresenta um teor de sódio e ferro bastante reduzido em relação à Gibbsita e pode ser utilizado na síntese de catalisadores [16].

1.5.3 Produção da Boemita

1.5.3.1 Produção hidrotérmica de Boemita

Este produto é obtido pela conversão hidrotérmica da Gibbsita utilizando autoclaves e pressão de água endógena. Esse processo reduz drasticamente a quantidade de álcalis residuais, porém outras impurezas (como Fe₂O₃) presentes no material de partida são retidas [10]. Produtos com vários tamanhos de partícula podem ser obtidos. O tamanho dos cristalitos é controlado pela temperatura e pressão do tratamento hidrotérmico [46] e também é afetado pela presença de altos teores de álcali no material de partida; altos teores de álcali produzem cristalitos menores. A Boemita obtida nesse processo é aplicada em formulações de cerâmicas e abrasivos [10].

1.5.3.2 Produção de Pseudo-boemita através do Processo Ziegler

O Processo Ziegler (Fig. 14) é utilizado para produção de álcoois lineares; como sub-produto obtém-se a Pseudo-boemita. O etileno pode adicionar-se ao trietilalumínio para formar uma mistura de trialkilalumínios de alta massa molar. Esses produtos podem ser oxidados com ar para os correspondentes alcóxidos, que são hidrolisados e rendem uma mistura de álcoois primários e óxi-hidróxido de alumínio de elevada

pureza. Esse sub-produto é processado para a remoção dos álcoois residuais e é comercializado com o nome de Catapal (Condea) ou mais recentemente como Pural (Sasol) [2]. Essa Pseudo-boemita apresenta elevada área superficial ($250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e baixos teores de sílica ($> 0,008 \%$), Fe_2O_3 ($> 0,005 \%$) e Na_2O ($> 0,005 \%$), sendo largamente aplicada na síntese de aluminas de transição para fins catalíticos (catalisador e suporte) [2].

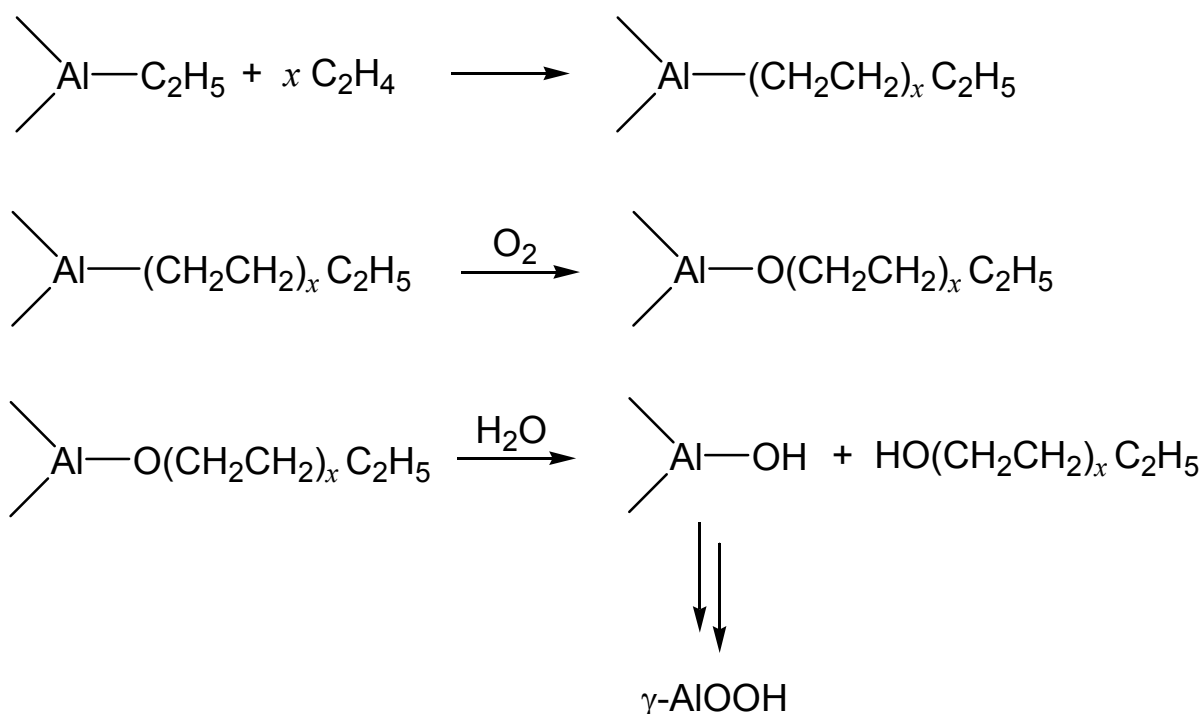


Fig. 14. Etapas do Processo Ziegler de Produção de Álcoois Lineares e Pseudo-boemita.

1.5.3.3 Produção de Pseudo-boemita através Precipitação

Precipitados gelatinosos de óxi-hidróxidos de alumínio são muito utilizados na preparação de adsorventes e aluminas catalíticas [2,10,47]. A produção comercial desses precipitados gelatinosos é feita por duas rotas [10]:

1. Um gel é obtido pela neutralização de sais de alumínio (nitrato, sulfato, cloreto, etc.) com hidróxido de amônio ou sódio. O produto resultante é

geralmente envelhecido para facilitar a remoção dos ânions. Entretanto, o produto gelatinoso é difícil de ser lavado e filtrado e, normalmente, contém uma quantidade alta de ânions.

2. Uma solução de aluminato de sódio é neutralizada com ácidos, NaHCO_3 ou CO_2 para render um precipitado gelatinoso. Como as operações de filtração e lavagem são pouco eficientes, o produto contém um alto teor de sódio.

As características finais dos produtos podem ser controladas através das variáveis: temperatura, pH, velocidade de agitação, velocidade de adição do agente precipitante, presença de aditivos (p. ex. álcoois), tempo de envelhecimento, lavagem e secagem do precipitado [47].

1.6 O Processo Sol-Gel na Obtenção de Aluminas

O processo sol-gel pode ser descrito como a criação progressiva de uma rede de óxido pela hidrólise de um alcóxido metálico ou sal inorgânico e posterior policondensação dos precursores moleculares em um meio líquido ou como um processo para formar materiais via um sol, geleificação do sol e, finalmente, remoção do solvente [48,49]. A possibilidade de obtenção de sólidos com propriedades físico-químicas sob medida é extremamente interessante para catálise heterogênea, no desenvolvimento de novos catalisadores e na compreensão dos aspectos envolvidos na catálise promovida por esses materiais [49]. Na produção industrial de (óxi)-hidróxidos de alumínio, o processo sol-gel apresenta um papel de destaque na síntese de materiais ultrapuros, como aqueles sintetizados como sub-produto do Processo Ziegler.

A versatilidade do método sol-gel deve-se ao grande número de variáveis que regem os processos de hidrólise e condensação dos precursores. As variáveis importantes nesse tipo de síntese são: (i) tipo do(s) precursor(es); (ii) a razão água/metál; (iii) tipo de catalisador de geleificação; (iv) tipo de solvente; (v) temperatura; (vi) tempo de envelhecimento; (vii) concentração relativa e absoluta dos componentes na mistura dos precursores [48]. A Tabela 5 apresenta o efeito de algumas variáveis

que controlam a reprodutibilidade das características finais do material obtido pelo processo sol-gel.

Tabela 5. Efeito de algumas variáveis da síntese sol-gel [48].

Etapa	Variável	Efeito
Formação do Sol	Tipo de precursor	A estabilidade hidrolítica dos alcóxidos é influenciada por efeitos estéricos dos grupos alcóxidos e pelo efeito indutivo de grupos substituintes ligados ao metal.
	Razão molar H ₂ O: M (R _w)	A quantidade de água presente no meio influencia fortemente as características do material. Para a reação de hidrólise, a água é um reagente, portanto, seu excesso desloca o equilíbrio para os produtos. Entretanto, para as reações de condensação, a água é um produto, desta forma, seu excesso desloca o equilíbrio para os reagentes, dificultando a reação. Em geral, quanto maior R _w , mais aberta é a estrutura obtida no final do processo [49].
	Tipo do catalisador e pH	A hidrólise e condensação de alcóxidos podem ser catalisadas por ácidos e bases. No entanto, a dependência da velocidade de hidrólise e a de condensação com o pH não são as mesmas. Em geral, pós finos são obtidos em pH ácido (devido à maior velocidade de hidrólise dos precursores moleculares) e aglomerados maiores, em pH básico (devido à maior velocidade de condensação dos precursores moleculares) .
	Tipo do solvente	O solvente é importante para homogeneizar a mistura, especialmente no início da reação. A polaridade, momento de dipolo, viscosidade, caráter prótico e não-prótico influenciam a velocidade das reações e, assim, a estrutura final do material sol-gel.
	Temperatura	A temperatura influencia diretamente as velocidades de hidrólise e condensação.
	Concentração relativa e absoluta dos componentes.	Influencia a velocidade de hidrólise e condensação, variando fortemente a quantidade e tamanho das partículas presentes no sol, modificando a velocidade e a forma de aglomeração destas partículas para a formação da rede do gel.

Tabela 5. continuação.

Etapa	Variável	Efeito
Geleificação	pH	As cargas presentes na superfície estão intrinsecamente relacionadas com o pH do meio. O excesso de cargas superficiais gera repulsões estáticas entre as partículas, estabilizando os sóis e dificultando a sua aglomeração em géis.
	Presença de surfactantes	A adsorção de uma monocamada de surfactante na superfície das partículas do gel gera uma barreira estérica, a qual pode estabilizar uma dispersão de partículas mesmo na ausência de uma barreira elétrica (repulsão).
Envelhecimento	Tempo	A área superficial diminui com o aumento do tempo de envelhecimento. A diminuição da área superficial deve-se à minimização da energia livre superficial do sistema ($dG = \gamma dA$, onde γ é a tensão interfacial, dG e dA são as variações infinitesimais da energia livre e da área superficial do sistema, respectivamente).
	Temperatura	Durante o envelhecimento, partículas menores são solubilizadas e há o crescimento das partículas maiores através de reações de condensação com as espécies dissolvidas. O aumento da temperatura pode favorecer este processo, gerando partículas maiores. Em geral, em temperatura mais elevadas há a tendência de formação de um número menor de fases cristalinas [50].
Secagem	Solvente	A secagem do gel provoca a sua contração. Esse processo deve ser controlado, evitando o colapso do sistema de poros. Este colapso é provocado por forças capilares ocasionadas pelo preenchimento dos poros pelo solvente. Quanto maior a tensão interfacial do solvente maior é a pressão capilar, portanto, maior as forças que atuam no colapso do sistema poroso.
Calcinação	Taxa de aquecimento	Uma taxa de aquecimento elevada pode resultar em uma má distribuição da temperatura no sólido e, também, no forçar a saída rápida dos voláteis, colaborando para o colapso do sistema de poros e da estrutura cristalina.
	Temperatura	Influencia na cristalização do material e na distribuição das fases cristalinas do material.

1.6.1 A Química Sol-Gel [48]

A síntese de materiais pelo método sol-gel pode ser feita utilizando precursores inorgânicos (sais de íons metálicos) ou metal-orgânicos (alcóxidos); uma modificação da reatividade desses precursores pode ser feita em certo grau através da adição de moléculas orgânicas quelantes, que atuam como moderadores da velocidade de reações de hidrólise e condensação.

Considerando precursores inorgânicos na síntese de (óxi)-hidróxidos de alumínio, o cátion hexaaquoalumínio(III), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ocupa uma papel central. Sua existência dá-se em pH inferior a 3. À medida que o pH do meio aumenta, os ligantes aquo são desprotonados, formando íons $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)+}$. Espécies mononucleares são estáveis somente em soluções altamente diluídas; em concentrações mais altas, espécies polinucleares são formadas através de reações de condensação. Dois processos de condensação podem ser observados, dependendo do tipo do ligante em ponte entre os centros metálicos:

1. **Olação** é o processo de condensação em que pontes hidróxi são formadas. Para espécies precursoras coordenativamente saturadas, a olação ocorre via substituição nucleofílica, em que o ligante hidróxido é um nucleófilo e uma molécula de água, o grupo de saída. Vários tipos de pontes hidróxi podem ser formadas via olação (Fig. 15).

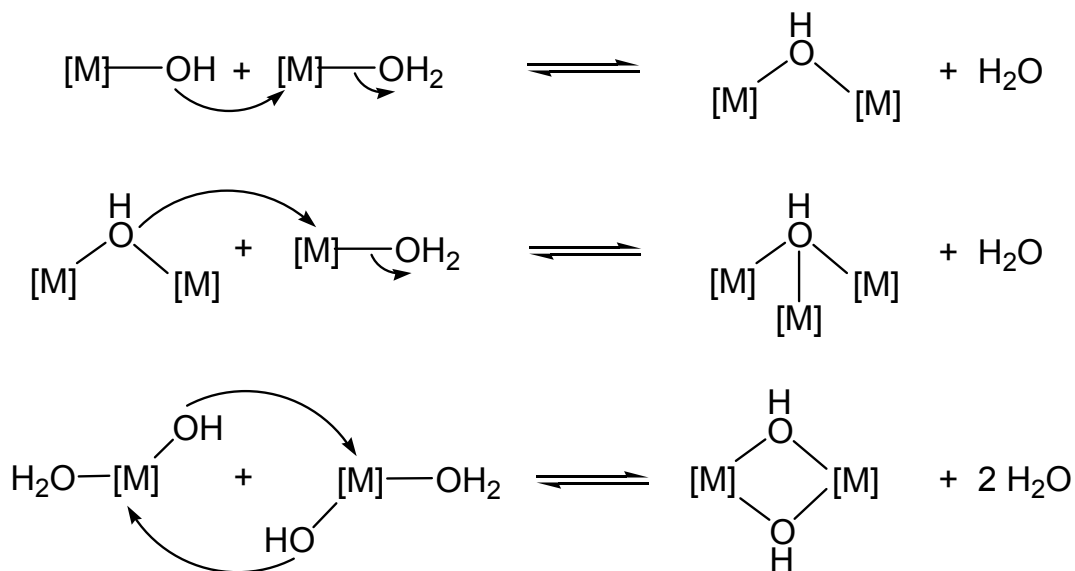


Fig. 15. Possibilidades de formação de pontes hidróxi pelo processo de olação.

Uma vez que a água é o grupo de saída, a cinética da oxidação é relacionada com a labilidade dos ligantes aquo. Em geral, as velocidades da oxidação são altas para íons metálicos grandes e com carga pequena, entretanto, no caso de íons de metais de transição, a energia de estabilização do campo ligante também possui um papel importante na cinética das reações.

2. **Oxidação** é o processo de condensação em que uma ponte oxo é formada. Se o íon metálico for coordenativamente insaturado, a reação ocorre através de uma adição nucleofílica rápida (Fig. 16). Para íons com a esfera de coordenação saturada, o processo de oxidação ocorre em duas etapas, envolvendo uma adição e uma posterior eliminação de água (Fig. 16). Sob condições básicas a primeira etapa é catalisada, porque o grupo M-OH é desprotonado e forma-se M-O⁻, que é um nucleófilo mais poderoso. Em presença de ácidos, a segunda etapa é catalisada através da protonação do grupo terminal M-OH, formando M-OH₂⁺, e posterior saída da água.

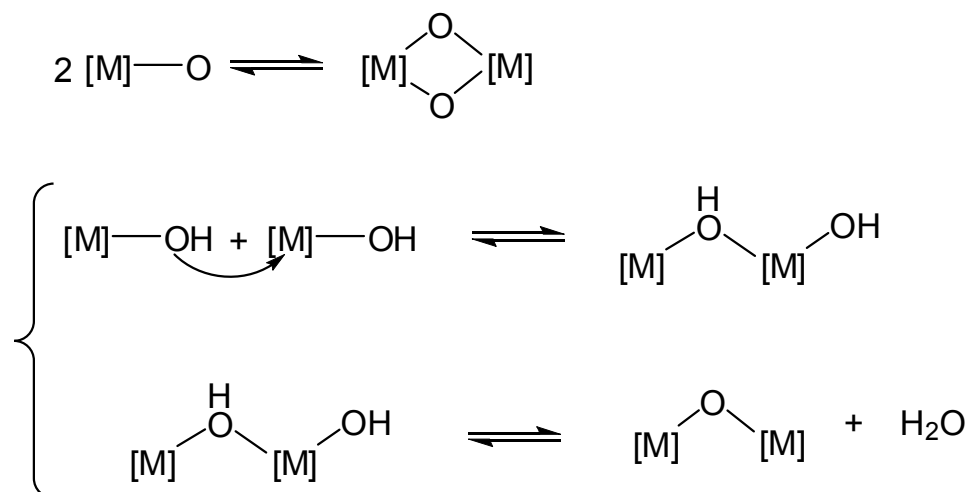


Fig. 16. Possibilidades de formação de pontes oxo pelo processo de oxidação. A primeira equação e as equações contidas na chave descrevem, respectivamente, um processo envolvendo um íon metálico coordenativamente insaturado e saturado.

Considerando as possibilidades para conectar os poliedros de Al(III) via condensação, não somente o compartilhamento de vértices mas, também, de arestas e faces podem ser meios eficientes para ligar um poliedro ao outro no processo de formação da rede de óxi-hidróxido de alumínio. Dessa maneira, a estereoquímica de condensação para o íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ via olação pode assumir todas as possibilidades apresentadas na Fig. 17. Uma vez que é formado o dímero $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu^2\text{-OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, há duas possibilidades estereoquímicas para posterior hidrólise e condensação: ou no ligante aquo meridional ou no ligante aquo da posição axial (indicados por “*” e “+”, respectivamente), este último é o mais ácido. A condensação de um outro monômero $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ por olação ao $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu^2\text{-OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, via reação com água na posição meridional, resulta em uma estrutura como uma “fita” de octaedros com arestas compartilhadas, enquanto que a condensação envolvendo a água da posição axial resulta em uma estrutura mais compacta.

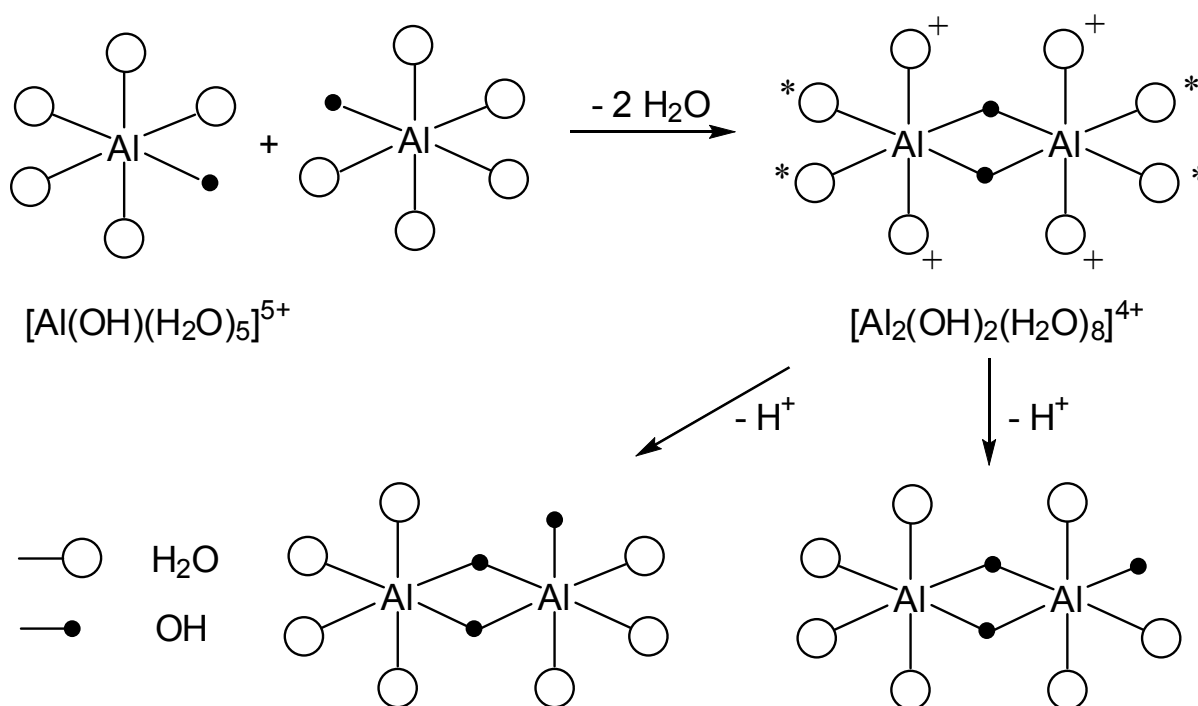


Fig. 17. Possibilidades estereoquímicas para a condensação do íon $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ por um mecanismo de olação.

A estabilidade termodinâmica desses oligômeros/polímeros inorgânicos foi racionalizada por Linus Pauling: “a presença de arestas e, especialmente, de faces compartilhadas em uma estrutura de coordenação diminui a sua estabilidade; este efeito é maior para cátions em alto estado de oxidação e com baixo número de coordenação”. A lógica dessa afirmação é suportada por argumentos de repulsão eletrostática entre os cátions [51].

A hidrólise dos alcóxidos metálicos ocorre por um mecanismo de adição/eliminação (Fig. 18). Os mecanismos das reações de condensação são muito similares aos dos precursores inorgânicos. Tanto a oxolação e a olação são possíveis, porém uma molécula de álcool é o grupo de saída ao invés de água. A reação de oxolação com eliminação de álcool é também denominada alcoxolação.

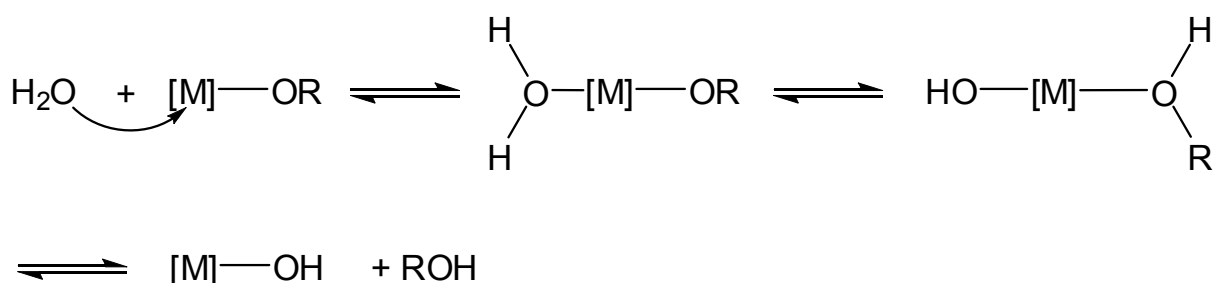


Fig. 18. Mecanismo de hidrólise de alcóxidos metálicos.

A susceptibilidade cinética do alcóxido de alumínio à hidrólise é dependente do seu grau de oligomerização (em geral, oligômeros altamente associados são menos reativos à hidrólise e também pouco solúveis). Por exemplo, o tri(isopropóxido) de alumínio é muito menos reativo que o tri(sec-butóxido) de alumínio, uma vez que o primeiro apresenta-se como dímero e o segundo como um monômero.

A reatividade dos alcóxidos metálicos pode também ser moderada através de modificação química. O princípio geral desse método é substituir um ou mais ligantes alcóxidos por grupos que são mais dificilmente hidrolisáveis e adicionalmente bloqueiam alguns sítios de coordenação no metal. Os ligantes mais comuns são os carboxilatos e β -dicetonatos, entretanto, em princípio qualquer outro ligante bidentado pode ser usado.

1.7 A Alumina aplicada a Oxidações Catalíticas

A aplicação de aluminas em oxidações catalíticas é um assunto de recente interesse na literatura, abrangendo as áreas de catálise ambiental, química bio-inorgânica e síntese orgânica. Vários trabalhos na área de catálise ambiental estão explorando aluminas como catalisador de ozonização de matéria orgânica em tratamento de água [35,52-55]. No sistema alumina/O₃, a atividade catalítica é baseada principalmente na decomposição do ozônio e geração de radicais HO· [35]. Entretanto, outros mecanismos de ozonização são propostos na literatura a partir de evidências experimentais, indicando a formação de grupos Al-OOH ou Al-OO· como espécies ativas na superfície [52,53]. Na área de química bio-inorgânica, a interação de peróxidos com Al(III) está sendo recentemente investigada e atribuída como uma das causas do Mal de Alzheimer [56, 57].

A primeira citação do uso de aluminas relacionado com peróxidos data de 1946 [58], quanto se utilizou este sólido para a remoção de peróxidos residuais em solventes orgânicos. Inicialmente, foi proposto que a remoção do peróxido do solvente orgânico dava-se através de um processo de adsorção. Em 1977, contudo, Lefler e Miller [59] mostraram que a superfície de diferentes tipos de aluminas reage com peróxidos orgânicos, levando à formação de diferentes grupos Al-OOH superficiais. Pouco tempo depois, em 1979, Rebek e McCready [60] descobriram que a alumina tratada com diferentes peróxidos orgânicos ou inorgânicos era capaz de epoxidar olefinas nucleofílicas. Estudos iniciados em nosso grupo de pesquisas mostraram que a alumina é um eficiente catalisador para epoxidação de uma variedade de terpenos e outras olefinas lineares, cíclicas e substituídas utilizando H₂O₂ [61]. As vantagens dessa metodologia para a epoxidação de olefinas são: (i) a alumina é um catalisador heterogêneo barato e não poluente; (ii) a separação do catalisador do meio reacional é fácil; (iii) a alumina não é corrosiva às instalações industriais; (iv) pode ser reciclada sem perda significativa da atividade catalítica; (v) a modificação de sua superfície e do sistema poroso não é uma tarefa difícil; (vi) a reação é “ecologicamente amigável”, uma vez que a utilização do H₂O₂ resulta na formação de água como subproduto principal [62]. Foi proposto que a ativação do H₂O₂ pela superfície da alumina ocorre através da

reação dos sítios ácidos fracos (Al-OH), formando sítios Al-OOH, os quais seriam os responsáveis pela transferência de oxigênio à olefina [63]. Um mecanismo com espécies radicalares não foi proposto, porque não foram observados produtos de química Fenton para os vários substratos empregados [61, 63, 64]. A utilização do método sol-gel na síntese de aluminas ultra-puras iniciou uma “nova fase” na compreensão das propriedades físico-químicas relacionadas com a epoxidação catalítica [63, 65, 66] e no desenvolvimento de materiais mais ativos e seletivos do que as aluminas cromatográficas comerciais [61, 64].

1.8 Um Pouco Sobre Epóxidos e Epoxidação

1.8.1 Importância Industrial dos Epóxidos

Em geral, os epóxidos são utilizados na produção de fármacos, surfactantes, agentes anti-estáticos, anti-corrosivos e aditivos para detergentes lava-roupas, óleos lubrificantes, têxteis e cosméticos [70]. A reatividade dos epóxidos é originada da polaridade e da tensão do anel oxirano, possibilitando aos epóxidos serem utilizados em numerosas reações [67,70]. A Fig. 19 apresenta os vários derivados de interesse industrial que podem ser produzidos através de reações com epóxidos de olefinas.

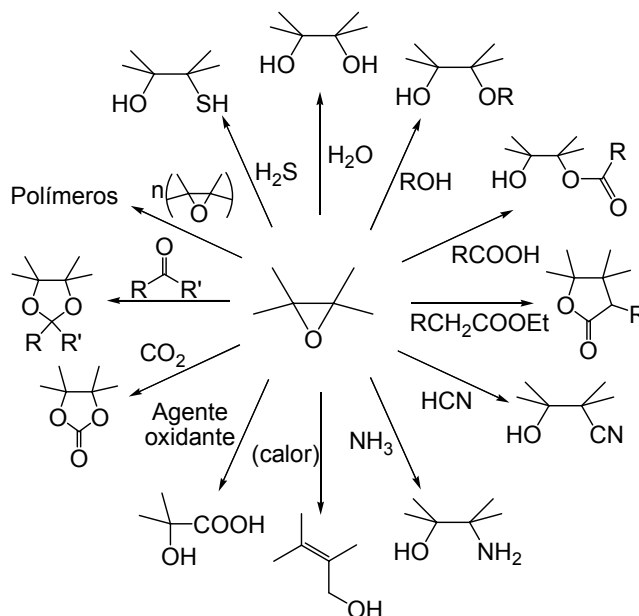


Fig. 19. Derivados obtidos através de reações com epóxidos.

Vários artigos de revisão mostram uma grande variedade de novas metodologias e avanços na área de epoxidação catalítica [62,68,69]. O principal interesse das pesquisas em epoxidação catalítica é a criação de processos industriais menos agressivos ao meio ambiente, através do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com grande atividade catalítica, alta seletividade, baixo custo e toxicidade, que utilizem como oxidante peróxido de hidrogênio ou oxigênio molecular.

1.8.2 Processos para Obtenção de Epóxidos

O método mais utilizado pela indústria química para epoxidar α -olefinas, óleos vegetais, ésteres e ácidos insaturados é a reação estequiométrica do substrato com perácidos orgânicos [70]. Essa tecnologia, em termos da economia de átomos [71], não pode ser considerada eficiente e limpa, uma vez que possui como maior inconveniente a produção de quantidades estequiométricas de ácidos carboxílicos como subprodutos, havendo a necessidade de sua reciclagem.

A epoxidação do etileno é feita utilizando um catalisador heterogêneo de prata suportado em alumina e ar como oxidante. Esse processo é o mais eficiente do ponto de vista econômico e ambiental, contudo, esta metodologia somente é aplicável a esta olefina [72].

Catalisadores homogêneos baseados em molibdênio(VI) (processo ARCO) e heterogêneos baseados em titânio(IV)/sílica (processo Shell) podem ser aplicados para epoxidar seletivamente uma grande variedade de olefinas [62]. Contudo, um grande inconveniente desses catalisadores é a alta sensibilidade à água, devido aos altos estados de oxidação dos metais de transição utilizados, não podendo ser utilizados em conjunto com peróxido de hidrogênio como oxidante. Nesses processos utilizam-se alquil-hidroperóxidos, fator que pode restringir a continuidade do emprego destes processos dependendo do subproduto formado. Por exemplo, o processo ARCO poderá perder a importância devido à necessidade de utilizar o hidroperóxido de *t*-butila (TBHP) como oxidante. Há décadas, o *t*-butanol formado como subproduto possuía um grande mercado na produção de metil-*t*-butiléter (MTBE) utilizado como aditivo na gasolina automotiva. Entretanto, recentemente os Estados Unidos estão banindo a

aditivação com MTBE, diminuindo a sua demanda de consumo [73]. Por outro lado, o processo Shell utiliza como oxidante o hidroperóxido de etilbenzeno (EBHP) produzindo como subproduto α -hidróxi-etilbenzeno. A desidratação desse subproduto fornece estireno, insumo de grande valor comercial para a indústria de polímeros.

Visando superar as desvantagens apresentadas pelos processos e catalisadores tradicionais de epoxidação, nos anos de 1980, a ENICHEM desenvolveu uma titaniossilicalita – TS-1 – a qual mostrou-se eficiente para uma variedade de oxidações, incluindo a epoxidação de várias olefinas com peróxido de hidrogênio 30%. A atividade única da TS-1 deriva do fato que essa silicalita é hidrofóbica, ao contrário dos catalisadores de titânio(IV) suportados em sílica. Conseqüentemente, substratos hidrofóbicos são preferencialmente adsorvidos na TS-1, não havendo uma forte inibição da atividade catalítica pela presença de água no meio reacional, a qual é formada como subproduto. Entretanto, sua aplicação é restrita à epoxidação de olefinas pequenas capazes de acessar os seus microporos de $5,3 \times 5,5 \text{ \AA}$ [62].

Recentemente, trabalhos foram publicados utilizando hidrotalcitas como catalisadores para epoxidação de olefinas [74,75] e cetonas α,β -insaturadas [76,77] com H_2O_2 como oxidante. Porém, essas reações somente acontecem com o uso de um carreador de ^-OOH (amidas, sais de amônio quartenário ou dodecilssufato de sódio). As conversões são boas, mas a utilização de um carreador torna o processo não “limpo”, pois a separação dos produtos é complicada (formam-se emulsões). Em alguns casos, há utilização de solventes clorados, os quais são nocivos ao ambiente.

Novos catalisadores homogêneos baseados em rênio, tungstênio e manganês estão sendo utilizados em combinação com peróxido de hidrogênio como oxidante, apresentando como grande vantagem a formação de água como subproduto. Contudo, a aplicação industrial desses catalisadores é dificultada pelos seus altos custos e pela dificuldade de separá-los do meio reacional [62,68,69]. Entretanto, os catalisadores homogêneos de Jacobsen para epoxidação assimétrica, que utilizam uma base de Schiff contendo Mn(III), e o de Sharpless, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4/\text{dietiltartarato}$, são utilizados extensivamente pela indústria para obtenção de blocos construtores quirais de fármacos e de outros produtos de química fina. O catalisador de Jacobsen pode ser utilizado para uma variedades de olefinas, enquanto o de Sharpless só é aplicável para

álcoois alílicos. Ambos catalisadores utilizam oxidantes não amigáveis ao ambiente, como hipoclorito de sódio e hidroperóxido de *t*-butila [68].

1.9 A Química do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um líquido incolor, com pontos de fusão e ebulição de $-0,43$ e $150,2$ °C, respectivamente, e mais denso que a água ($d = 1,44$ g cm^{-3}). O líquido puro tem uma constante dielétrica de 73,2 a 20 °C e uma solução aquosa a 65 % uma constante dielétrica de 120, indicando que ambos são solventes potencialmente ionizantes. Entretanto, devido à forte natureza oxidante do H_2O_2 e sua fácil decomposição ($2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $\Delta H = -99$ kJ mol^{-1}), mesmo na presença de traços de metais pesados, sua utilidade como solvente é muito limitada. A estrutura da molécula é mostrada na Fig. 20. A pequena barreira energética de rotação interna ao redor da ligação O-O gera um ângulo de diedro de 120° para a molécula em fase gasosa [78].

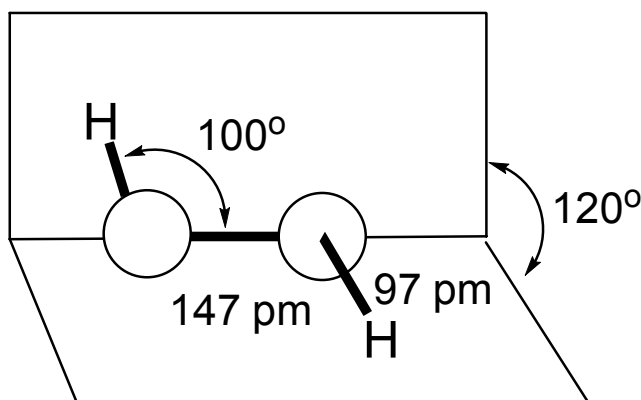
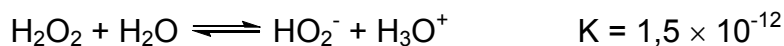
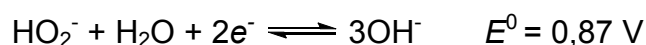
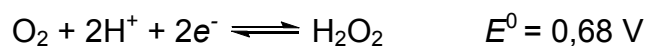
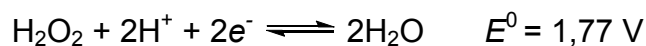


Fig. 20. Estrutura de uma molécula de H_2O_2 em fase gasosa.

Considerando a química ácido-base do H_2O_2 , tem-se que soluções diluídas são cerca de 100 vezes mais ácidas do que a água, de acordo com a equação [78]:



O H_2O_2 é um agente oxidante tanto em meio ácido quanto em meio básico. Em soluções ácidas a decomposição do H_2O_2 é mais lenta que em soluções alcalinas. A química redox em solução aquosa é resumida pelos seguintes potenciais [78]:



Comparado com outros oxidantes, o emprego direto do H_2O_2 apresenta algumas vantagens como: (i) alto teor de oxigênio ativo (Tabela 6); (ii) o sub-produto das reações é água e (iii) a maioria dos outros oxidantes disponíveis comercialmente é sintetizada a partir do H_2O_2 .

Tabela 6. Oxidantes típicos utilizados em síntese orgânica [79].

Oxidante	% Oxigênio Ativo	Sub-produto
H_2O_2	47,0	H_2O
O_3	33,3	O_2
HNO_3	25,4	NO_x
NaClO	21,6	NaCl
$t\text{-BuOOH}$	17,8	$t\text{-BuOH}$
NaBrO	13,4	NaBr
KHSO_5	10,5	KHSO_4
NaIO_4	7,2	NaIO_3
PhIO	7,3	PhI

As reações de peróxidos mediadas por íons metálicos podem ser divididas em dois grupos que envolvem mecanismos fundamentalmente diferentes: (a) processos radicalares ou homolíticos e (b) processos polares ou heterolíticos.

Os processos radicalares seguem geralmente o mecanismo proposto para o reagente de Fenton, $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$, em que a decomposição do H_2O_2 ocorre via uma reação radicalar em cadeia envolvendo $\text{HO}\cdot$ como intermediário transiente. A Fig. 21

apresenta as etapas propostas para a química radicalar do H_2O_2 promovida por sais de Fe(II) .

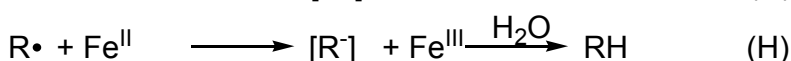
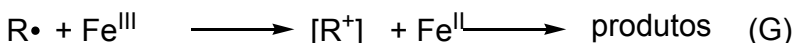
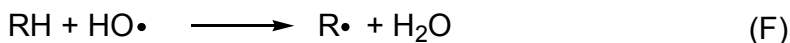
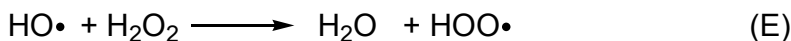
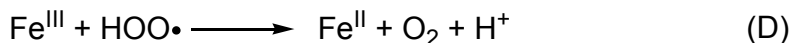
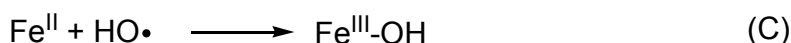
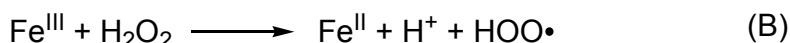
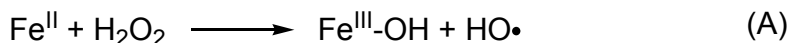
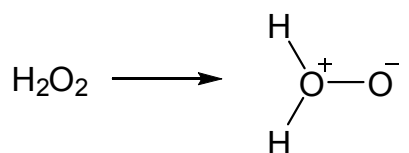


Fig. 21. Mecanismo proposto para o reagente de Fenton. Os algarismos romanos representam o estado de oxidação do íon metálico.

Uma vez que a reação “D” é energeticamente mais favorável do que a reação “B”, a decomposição catalítica do H_2O_2 ocorre via a seqüência de reações “A”, “D” e “E”. Na presença de um substrato orgânico, os radicais $\text{HO}\cdot$ produzem radicais orgânicos como na equação “F”, que podem dimerizar-se, serem oxidados pelo Fe(III) ou reduzidos pelo Fe(II) . A reação “F” compete com as reações “C” e “E”, que levam à não-produtiva decomposição do H_2O_2 . Assim, os rendimentos de substratos oxidados são geralmente baixos, o que limita a aplicação sintética do reagente de Fenton [80].

É discutido que as reações clássicas de Fe(II) e Fe(III) com H_2O_2 , apresentadas na Fig. 21, também envolvem espécies transientes de Fe(IV) ou Fe(V) , que podem ser oxidantes interessantes para oxidação catalítica [81].

No caso dos processos polares com H_2O_2 , a ativação do H_2O_2 ocorre através da formação de espécies M-OOH ou $\text{M(O}_2\text{)}$, que torna a ligação O-O um eletrófilo mais poderoso [62]. Moiseev [82] propõe a formação de intermediário íldeo de dioxigênio, denominado óxi-água, com mostrado a seguir:



Embora vários cálculos teóricos [83,84,85] proponham esse intermediário, não há prova experimental de sua existência. A decomposição de alquil-peróxidos leva à formação de álcoois e não de éteres, como seria esperado se esse íldeo existisse.

Duas interações de orbitais moleculares podem ocorrer no estado de transição em um processo heterolítico, considerando o grupo peroxo na epoxidação de olefinas como mostrado na Fig. 22. Na primeira interação de orbitais moleculares (Fig. 22A) a espécie peroxo é um eletrófilo, interagindo preferencialmente com uma olefina nucleofílica. A segunda interação mostra a espécie peroxo atuando como um nucleófilo (Fig. 22B) e ocorre predominantemente com olefinas deficientes em densidade eletrônica, como cetonas α,β -insaturadas. Entretanto, essas duas interações são casos extremos, na realidade uma interação sinérgica é estabelecida que diminui a energia do estado de transição, favorecendo cineticamente a reação. Uma interessante e recente discussão do mecanismo da reação de epoxidação, utilizando catalisadores homogêneos de metais de transição, do ponto de vista da Teoria de Orbitais Moleculares é apresentada na ref. [86].

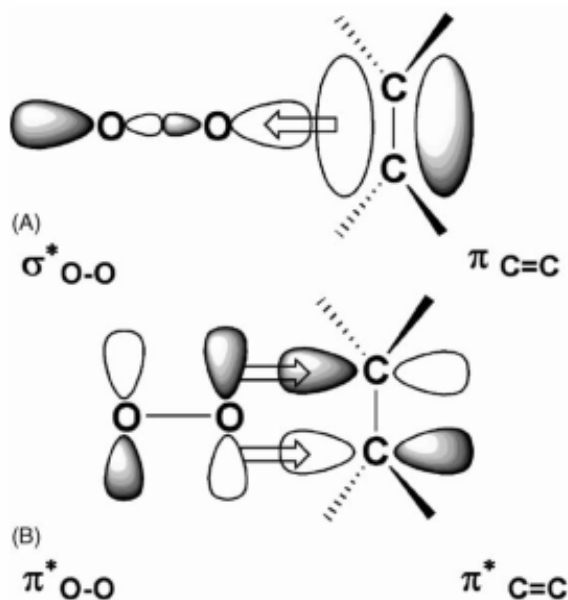


Fig. 22. Interações de orbitais moleculares da olefina e da espécie peroxo em um mecanismo polar ou heterolítico [64].

2 Objetivos

A finalidade deste trabalho é compreender como as características texturais, morfológicas, estruturais e químicas das aluminas sol-gel estão relacionadas com a atividade catalítica e seletividade na epoxidação, utilizando como olefina de prova o *cis*-cicloocteno e como oxidante a solução aquosa de H_2O_2 70% (m/m). As estratégias utilizadas para obter aluminas com diversas propriedades físico-químicas são: (i) variar a temperatura de calcinação do xerogel e (ii) variar as razões molares $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ na síntese sol-gel.

A partir do conhecimento adquirido durante a realização desses estudos, procura-se entender quais são as transformações físico-químicas que ocorrem na alumina em experimentos de reciclagem do catalisador e correlacioná-las com a desativação da alumina na epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno.

3 Experimental

3.1 *Síntese das Aluminas Utilizadas no Estudo do Efeito da Temperatura de Calcinação*

Em um balão de 500 mL acoplado a um agitador mecânico, foram adicionados 72,00 g de água ultra-pura (Milli-Q) a 240,00 g de solução 50 % (m/m) de tri(sec-butilato) de alumínio (99,8%, Merck) em sec-butanol (p.a., Merck). A massa formada foi agitada vigorosamente por cerca de 5 min, a qual se tornou um fluido viscoso. Esse gel foi transferido para uma fôrma de vidro (17 × 28 cm) e seco em estufa a 120 °C durante 24 h. O xerogel foi calcinado sob atmosfera estática de ar a 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 1000 °C, gerando os materiais denominados A-200, A-300, A-400, A-500, A-600, A-700, A-800 e A-1000, respectivamente. O aquecimento foi feito a 1 °C min⁻¹ até se alcançar cada patamar intermediário de temperatura. As temperaturas dos patamares intermediários foram mantidas por 3 h; o patamar final de temperatura teve duração de 24 h. As aluminas calcinadas foram estocadas em frascos hermeticamente fechados em um dessecador com sílica-gel e peneira molecular 0,3 nm.

3.2 *Síntese das Aluminas Utilizadas no Estudo do Efeito da Razão Molar H₂O:Al*

Em um balão de fundo redondo contendo 50,00 g de solução 50 % (m/m) de tri(sec-butilato) de alumínio (101,5 mmol, 99,8%, Merck) em sec-butanol (p.a., Merck) foi adicionada uma quantidade de água suficiente para obter géis com a razão molar H₂O:Al de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12 e 24. A massa inicial formada foi agitada vigorosamente por cerca de 5 min, a qual se tornou um fluido viscoso. Em seguida, o gel foi envelhecido por 24 h sob agitação magnética suave. O balão de fundo redondo foi fechado durante este período. Em seguida, o gel foi seco ao ar e à temperatura ambiente. O xerogel foi calcinado sob atmosfera estática de ar, com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e patamares a 100, 200, 300 e 450°C. A temperatura de cada patamar intermediário foi mantida por 3 h; o patamar a 450°C teve duração de

24 h. Os materiais calcinados, identificados como A-450-x, onde x indica a razão H₂O:Al utilizada na síntese do gel, foram estocados em frascos hermeticamente fechados em um dessecador com sílica-gel e peneira molecular 0,3 nm.

3.3 Caracterização das Aluminas Sintetizadas

3.3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das aluminas foram obtidos à temperatura ambiente utilizando os difratômetros Shimadzu modelos XRD 6000 e 7000, radiação da linha CuK_α ($\lambda=1,54060$ Å), na escala de varredura (em 2 θ) de 5 - 100°, com tamanho de passo de 0,02° e tempo de aquisição para cada ponto de 3 s. As fases cristalinas das aluminas calcinadas foram identificadas utilizando o programa PCPDFWIN v. 2.0. As fichas cristalográficas utilizadas na identificação das fases foram: Boemita [21-1307]; Bayerita [20-0011]; γ -Al₂O₃ [47-1308]; δ -Al₂O₃ [04-0877] e θ -Al₂O₃ [35-0121]. Para o xerogel, o tamanho do cristalito foi estimado utilizando os parâmetros relativos à reflexão (020) da Boemita na equação de Scherrer (eq. 1).

$$t = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos \theta} \quad (1)$$

Onde t é o tamanho aparente do cristalito, λ o comprimento de onda do raio-X, B_M e B_S a largura em radianos dos picos à meia altura da amostra e do padrão interno (coríndon com tamanho de cristalito de 1 μ m), respectivamente e θ o ângulo de Bragg.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de elétrons secundários foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360 LV, operando a 20 kV. As amostras foram colocadas em suportes e recobertas com um filme de carbono e em seguida com um filme de paládio-ouro (20 e 80 %) no instrumento Bal-Tec MD 020 (20 s e 30 μ A).

3.3.3 Análise das Propriedades Texturais

A área superficial (A_{BET}), o volume e diâmetro médio de poros foram determinados através do método de BET, utilizando a isoterma de adsorção de nitrogênio obtida a 77 K em um equipamento Micrometrics ASAP 2010. Quando apresentada, a distribuição de poros foi estimada através do método de BJH, supondo que 100 % dos poros estivessem fechados em uma das extremidades.

3.3.4 Análise Térmica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um TGA modelo Hi Res 2950, TA Instruments, utilizando taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera oxidante.

3.3.5 Análise Elementar

A análise elementar das aluminas calcinadas foi executada utilizando um equipamento Perkin-Elmer series II CHN S/O modelo 2400. As amostras das aluminas calcinadas foram misturadas a uma mistura oxidante ($\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{NaF}$, 1:7) e a análise elementar foi feita queimando a amostra a $925\text{ }^{\circ}\text{C}$. As análises foram feitas em triplicata.

3.3.6 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

As análises de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3) foram realizadas em um TPDRO Thermo Finnigan modelo 1100. A análise foi iniciada com o pré-tratamento *in-situ* de 200,0 mg de cada amostra a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h sob fluxo de nitrogênio (20 mL/min). Em seguida, foi realizada a adsorção de amônia (3 %, v/v, 20 mL/min) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h. O excesso de amônia fisissorvida foi removido através de um fluxo de nitrogênio (20 mL/min) por 3 h a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra foi resfriada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e permaneceu sob fluxo de hélio (25 mL/min) até que a resposta do detector de condutividade térmica (DCT) permanecesse constante. A partir deste momento, a amostra foi aquecida a $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, sob fluxo de hélio (25 mL/min), até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O fluxo de gás, antes de ser analisado pelo DCT, passou através de um filtro contendo uma mistura de CaO/NaOH (Natron), com o objetivo de eliminar traços de água residual e/ou

dióxido de carbono liberados a altas temperaturas. O DCT foi previamente calibrado com amônia para estimar a quantidade de amônia desorvida das amostras.

3.3.7 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho Bomen (MB series, Hartmann and Braun) com resolução de 4 cm^{-1} , coletando 64 varreduras na região de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr contendo 1 % (m/m) de amostra.

3.3.8 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

As análises de ressonância magnética para os núcleos de ^{27}Al , ^1H e ^{13}C foram realizadas em um espectrômetro Inova 500, equipado com uma sonda de 4 mm de alta velocidade (Doty Scientific, Inc), com rotação no ângulo mágico a 13 kHz. Para os espectros de RMN de ^{27}Al , os deslocamentos químicos foram referenciados com uma solução 1 mol L^{-1} de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. As condições dos experimentos foram: frequência de operação de 130,26 MHz; tempo de aquisição de 5 ms; duração do pulso $2,4\text{ }\mu\text{s}$ ($\pi/2$); tempo de relaxação de 0,1 s; largura espectral de 32,2 kHz. Foram adquiridos 2400 transientes. O processamento dos FIDs foi feito utilizando uma função exponencial com largura de linha de 1 Hz. As deconvoluções dos espectros de RMN de ^{27}Al foram feitas utilizando o programa Microcal Origin 7.5 ou o VNMR 6.2 da Varian Inc. Para os espectros de RMN de ^1H foi utilizada a frequência de 499,89 MHz. Os deslocamentos químicos de ^1H foram referenciados utilizando água. As condições dos experimentos foram: tempo de aquisição de 50 ms; duração do pulso $3\text{ }\mu\text{s}$ ($\pi/2$); tempo de relaxação de 5,0 s; largura espectral de 200,0 kHz. Foram adquiridos 16 transientes. O processamento dos FIDs foi feito utilizando uma função exponencial com largura de linha de 0,1 Hz. O espectro de RMN de ^{13}C com polarização cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ da alumina reutilizada cinco vezes foi adquirido com o espectrômetro operando a 115,74 MHz. Os deslocamentos químicos foram referenciados utilizando um padrão de adamantano. A condição de Hartmann-Hahn foi otimizada utilizando o padrão de adamantano. As condições dos experimentos foram: tempo de aquisição de 50 ms;

duração do pulso 4,1 μs ($\pi/2$); tempo de relaxação de 3,0 s; tempo de contato de 2,5 ms e largura espectral de 50,0 kHz. Foram adquiridos 7200 transientes. O FID foi processado utilizando uma função exponencial com largura de linha de 12 Hz.

3.4 Testes Catalíticos das Aluminas Calcinadas

Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 20,00 mL da solução reacional (cicloocteno: 20 mmol, 95 %, Acros; di-*n*-butiléter: 10 mmol, 99 % +, Acros, padrão interno; em AcOEt, p.a., QM). Em seguida, foram adicionados 2,00 mL de solução aquosa a 70 % (m/m) de H_2O_2 (56 mmol, Peróxidos do Brasil). A massa da mistura reacional foi determinada para posterior cálculo da quantidade de H_2O_2 consumida (vide infra). A mistura foi aquecida a 80 °C sob refluxo e agitação magnética. Após 0,5 h, uma alíquota da mistura reacional ($t = 0$ h) foi retirada e reservada para a determinação de H_2O_2 e análise de cromatografia a gás (CG). A seguir, a reação foi iniciada pela adição de 200,0 mg de alumina à mistura. Em tempos determinados foram retiradas alíquotas da mistura reacional, para a determinação de H_2O_2 consumido e análise dos produtos formados por CG. As alíquotas foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard HP 5890 Series II equipado com uma coluna capilar Alltech AT-WAX (25 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μm espessura do filme) e detector de ionização em chama (FID). Para a quantificação dos produtos foi utilizada uma curva de calibração obtida com soluções padrão de óxido de cicloocteno (Fluka). Todas as alíquotas coletadas foram tratadas com alguns miligramas de dióxido de manganês (p.a., Riedel), para a decomposição dos peróxidos, e então com sulfato de sódio anidro (p.a., Vetec) para a remoção da água residual.

3.5 Testes de Reciclagem

Para os testes de reciclagens as reações catalíticas foram feitas em série seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.4. A cada ciclo de uso do catalisador, a alumina foi separada através de filtração e lavada com três porções de AcOEt (50 mL) à temperatura ambiente. Em seguida, as aluminas utilizadas em cada

série de reações foram misturadas e secas em estufa a 130 °C por 24h. Foram retirados cerca de 300 mg de catalisador usado nos ciclo 1, 3 e 5 para posteriores caracterizações.

3.6 Determinação de H_2O_2

Em um erlenmeyer, foram adicionados 20 g de gelo seco a 50 mL de uma solução aquosa de ácido acético a 20 % (m/m), para deaeração da solução. Após 2 min, foram adicionados 2,0 g de iodeto de potássio (p.a., Synth) e, em seguida, 3 gotas de solução de molibdato de amônio 1 % (m/m). A essa solução adicionou-se uma alíquota de cerca de 200 mg da mistura reacional coletada nos tempos de reação indicados. O iodo formado foi titulado com uma solução de tiossulfato de sódio 0,1000 mol L⁻¹. A titulação foi feita na presença de gelo seco, porque o oxigênio atmosférico é um interferente. Próximo ao ponto de viragem da titulação foi adicionado 1 mL de solução aquosa de amido a 1 % (m/m). A viragem ocorreu quando a solução mudou da cor azul para incolor ou para levemente amarelada. A quantidade de H_2O_2 , em mmol, da alíquota $t = 0$ h foi determinada em relação à massa inicial da mistura reacional, e para as alíquotas coletadas subsequenteemente foi determinada em relação à massa inicial da mistura reacional acrescida da massa de catalisador ($m_{reacção}$), através da eq. 2.

$$n_{H_2O_2} = \frac{M_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{2} \cdot \frac{m_{reacção}}{m_{alíquota}} \cdot 10^3 \quad (2)$$

Onde, $M_{S_2O_3^{2-}}$ é a concentração da solução de tiossulfato de sódio (mol L⁻¹), $V_{S_2O_3^{2-}}$ é o volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação (L), $m_{reacção}$ é a massa da mistura de reação (g), and $m_{alíquota}$ é a massa da alíquota da reação (g).

Resultados & Discussão

Capítulo 4

Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina na sua Atividade Catalítica na Epoxidação do *cis*-Cicloocteno

Capítulo 5

Efeito da Razão Molar H₂O:Al na Atividade Catalítica da Alumina na Epoxidação do *cis*-Cicloocteno

Capítulo 6

Aspectos Físico-Químicos da Desativação das Aluminas

4 Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina na sua Atividade Catalítica na Epoxidação do *cis*-Cicloocteno

4.1 Transformações Estruturais, Texturais e Morfológicas do Xerogel

O xerogel possui um padrão de difração típico de Pseudo-boemita, γ -AlOOH [66]. O tamanho aparente do cristalito foi estimado em 5,0 nm pela equação de Scherrer, indicando que este material é nanocristalino. A curva termogravimétrica do xerogel obtido pelo método sol-gel (Fig. 23) indica quatro regiões de perda de massa: (i) 25 a 110 °C – atribuída à dessorção de água e solvente residual fisicamente ligados à superfície; (ii) 110 a 300 °C – relacionada à dessorção de água quimicamente ligada à superfície da Pseudo-boemita e à queima de material orgânico residual; (iii) 300 a 500 °C – referente à perda de água da estrutura, ocorrida devido à transição de fase de Pseudo-boemita para γ -Al₂O₃; (iv) acima de 500 °C – corresponde à desidratação da γ -Al₂O₃ e à perda de água envolvida nas posteriores transições de fase ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -Al₂O₃) [43,87].

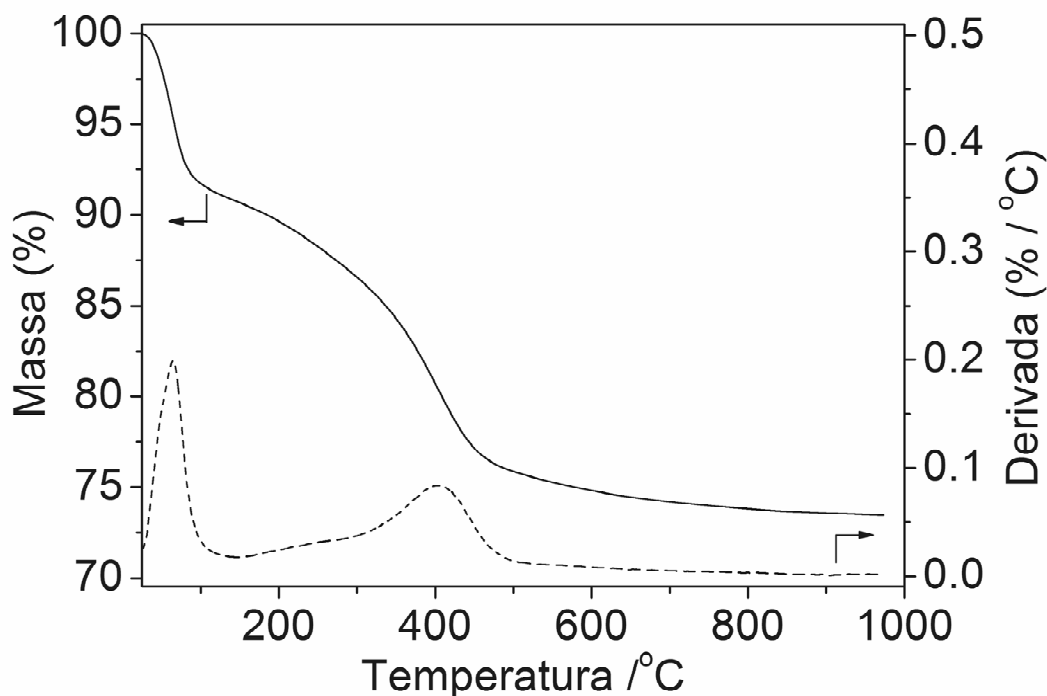


Fig. 23. Curva termogravimétrica do xerogel como preparado.

A perda de massa envolvida entre 25 e 400 °C, corresponde a 25 % (m/m) da massa inicial do material, resultando em uma estequiometria do xerogel de $\text{AlOOH} \cdot 1,15 \text{ H}_2\text{O}$. Uma estrutura típica de Boemita apresenta uma perda de massa de apenas 15 % (m/m). Esse excesso de água encontrado no xerogel sintetizado não é atribuído apenas à água fisissorvida, mas à própria estrutura de Pseudo-boemita, que contém tanto grupos Al-OH quanto $\text{Al}_2\text{-OH}$ (Fig. 6 e Fig. 7) [24,27].

A atribuição das fases cristalinas para as aluminas obtidas pela calcinação do xerogel de 200 a 1000 °C foi realizada utilizando os difratogramas de raios-X e os espectros no infravermelho desses materiais (Fig. 24) [66]. Interessantemente, a espectroscopia no infravermelho mostrou-se uma ferramenta poderosa no discernimento das fases de aluminas de transição [98]. As propriedades estruturais e texturais dessas aluminas estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7. Características estruturais e texturais das aluminas calcinadas [66].

Alumina	T_{calc}	Fase Cristalina	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
A-200	200	Pseudo-boemita	380	1,93	20,2
A-300	300	Pseudo-boemita	363	1,90	20,8
A-400	400	Pseudo-boemita ^a + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	370	2,11	22,4
A-500	500	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	325	2,08	25,7
A-600	600	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	295	2,08	28,1
A-700	700	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	253	1,98	31,3
A-800	800	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^b	173	1,31	30,5
A-1000	1000	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	139	1,18	33,2

^a presente em traços, como evidenciado pela absorção em 1070 cm^{-1} no espectro de infravermelho (Fig. 24); ^b presença detectada pelo aparecimento de bandas de absorção na região de $500 - 900 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho (Fig. 24) .

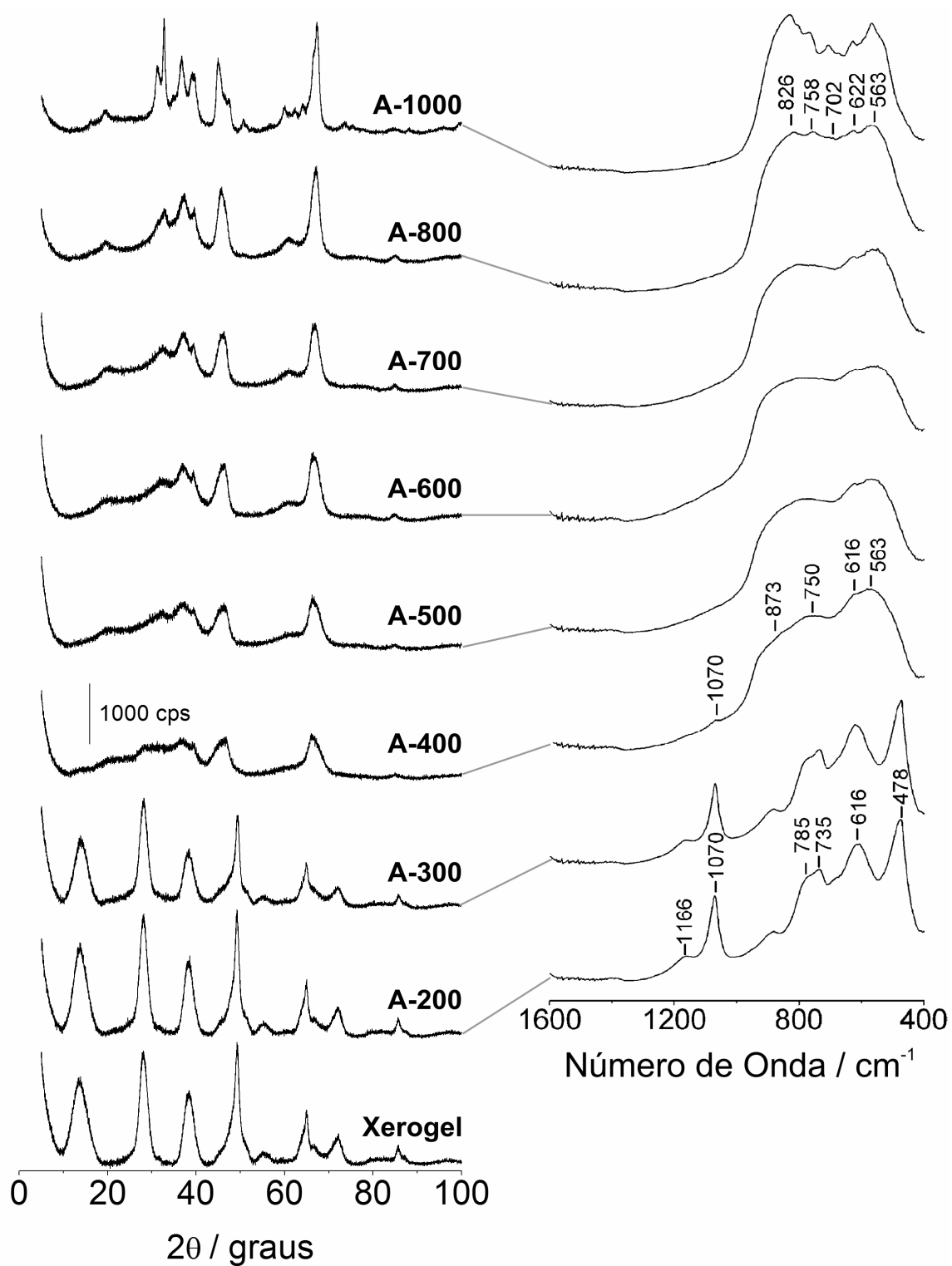


Fig. 24. (à esquerda) Difrátogramas de raios X do xerogel e das aluminas A-200 a A-1000; (à direita) Espectros no infravermelho das aluminas A-200 a A-1000.

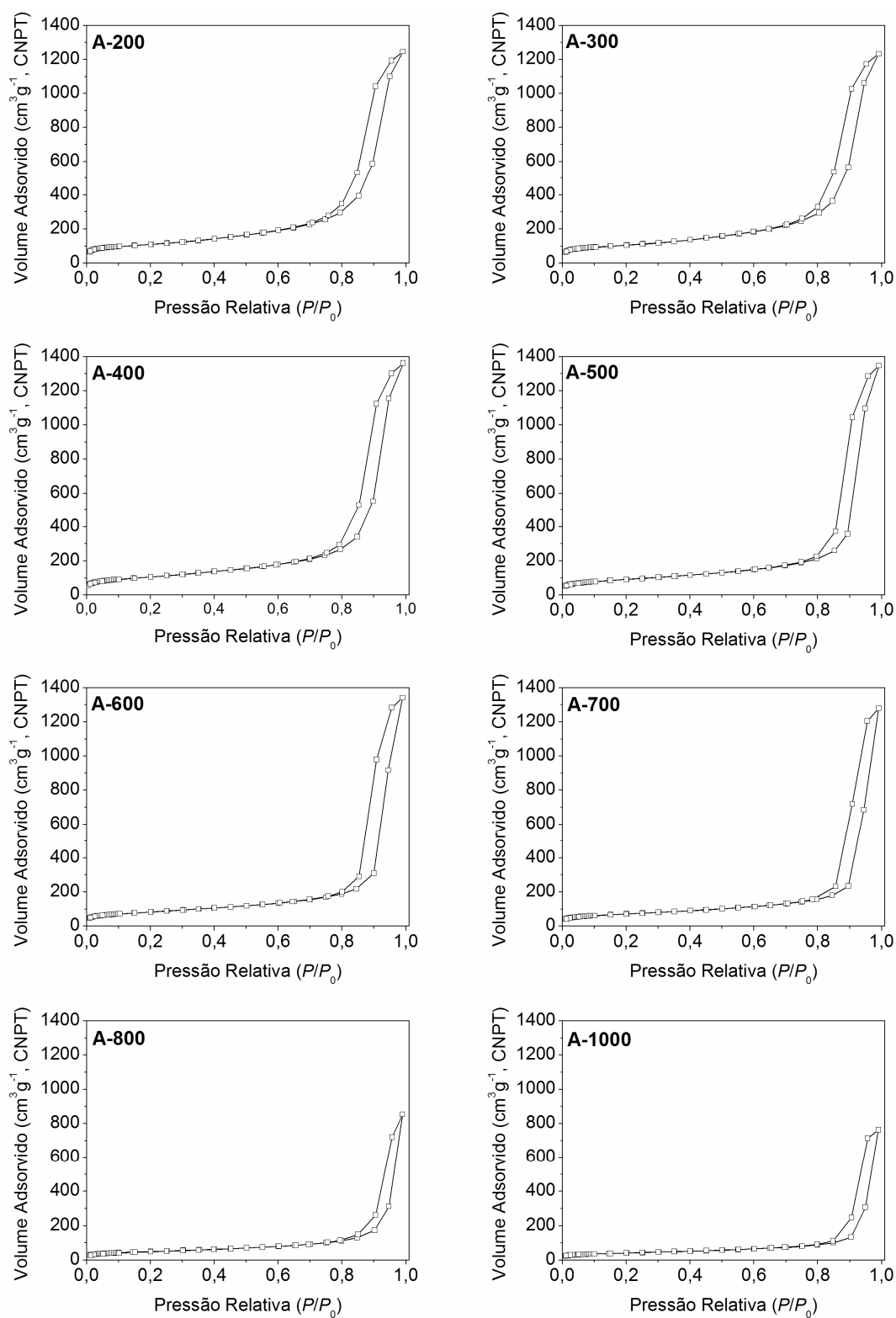


Fig. 25. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K das aluminas A-200 a A-1000.

As aluminas possuem uma área superficial elevada (Tabela 7), entretanto, a partir da temperatura de calcinação de 400 °C a A_{BET} diminui progressivamente. Para todas as aluminas calcinadas foram observadas isotermas de adsorção do tipo II e histerese do tipo H3, indicando que o sistema poroso destes materiais é composto por mesoporos não estruturais formados pelo empacotamento não rígido de partículas (Fig. 25) [66]. Esse tipo de histerese é encontrado para poros tipo fenda entre partículas na forma de placas que, por serem tão grandes, fazem com que a condensação capilar aconteça somente a $P/P_0 = 1$ [88].

A Fig. 26 apresenta as micrografias das aluminas A-200 a A-1000. Como as partículas primárias possuíam uma forma uniforme, isto é, se assemelhavam a esferas, a medição de 256 partículas nas micrografias permitiu estimar a distribuição de diâmetros dessas partículas (Fig. 26). Com o aumento da temperatura de calcinação do xerogel foi observado um aumento do tamanho médio e um alargamento da distribuição de diâmetro das partículas (Tabela 8). A evolução da estrutura provocada pelo tratamento térmico não causou uma mudança significativa na aparência externa das partículas primárias, indicando que as fases de transição são fragmentos na estrutura do cristal. Esse fenômeno é conhecido como pseudo-morfogênese [89].

Tabela 8. Tamanho médio das partículas primárias das aluminas A-200 a A-1000.

Alumina	Tamanho Médio das Partículas Primárias / nm
A-200	79 ± 24
A-300	71 ± 20
A-400	81 ± 25
A-500	86 ± 30
A-600	77 ± 24
A-700	100 ± 32
A-800	113 ± 44
A-1000	119 ± 49

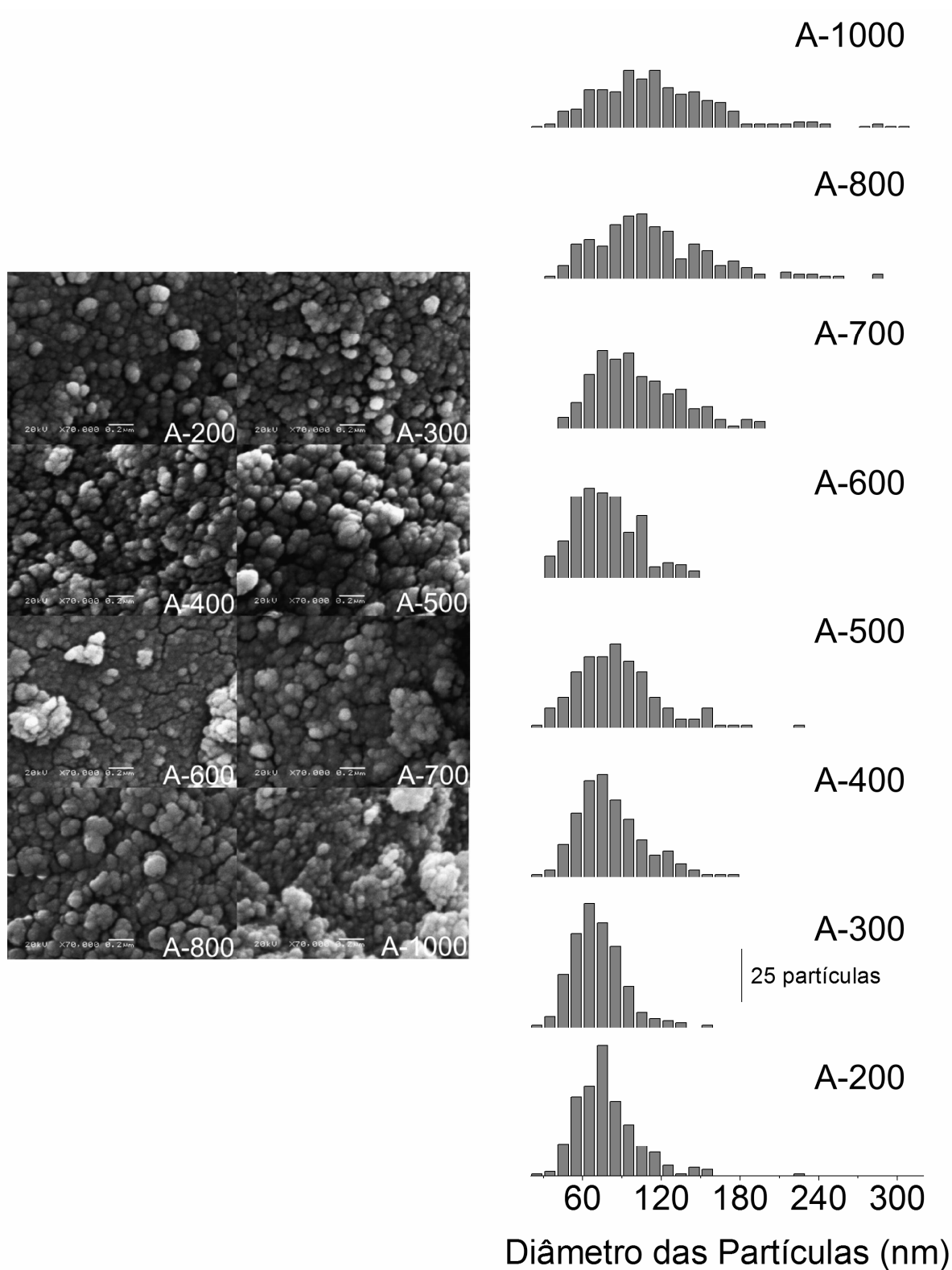


Fig. 26. Micrografias eletrônicas de varredura das aluminas A-200 a A-1000 (a barra branca representa 200 nm) e distribuição de diâmetro de partículas ($n = 256$ partículas).

4.2 Propriedades Catalíticas das Aluminas A-200 a A-1000

As aluminas calcinadas de 200 a 1000 °C apresentaram rendimentos distintos de óxido de cicloocteno, com máximos ao redor de 400 e 700 °C (Fig. 27A). A alumina A-400 foi a mais ativa, fornecendo um rendimento de óxido de cicloocteno de 85 % após 24 h (17 mmol). Como descrito em outros trabalhos [90,110], a alumina A-600 não possui uma grande estabilidade, o que resultou em um rendimento de epóxido de 57 % após 24 h. Essa tendência não é seguida para a alumina A-700, a qual apresenta um rendimento de 80 % após 24 h. As aluminas A-800 e A-1000 levaram a rendimentos moderados, 59 e 66 %, respectivamente, em 24 h de reação. A reação na ausência de alumina apresentou um rendimento de 13 % após 24 h de reação, mostrando que todas as aluminas calcinadas apresentam atividade catalítica para epoxidação com H₂O₂ aquoso a 70 % (m/m).

A produtividade de epóxido por m² (Fig. 27B) apresenta uma tendência de crescimento exponencial com o aumento da temperatura de calcinação das aluminas. Essa tendência é mais evidenciada para maiores tempos de reação. Interessantemente, sob essa perspectiva a alumina A-1000 é o catalisador mais ativo dessa série.

Comparando-se a produtividade de epóxido por m² com a área superficial das aluminas (Fig. 28), observa-se que a atividade catalítica para as aluminas de transição A-400 a A-1000 (excluindo a alumina A-600, que desativou após ca. 8 h de reação) diminui exponencialmente com o aumento da área superficial destes materiais. As aluminas A-200 e A-300, que possuem uma estrutura de Pseudo-boemita, estão nitidamente fora da tendência traçada para as aluminas de transição A-400 a A-1000; elas são bem menos ativas que as aluminas de transição.

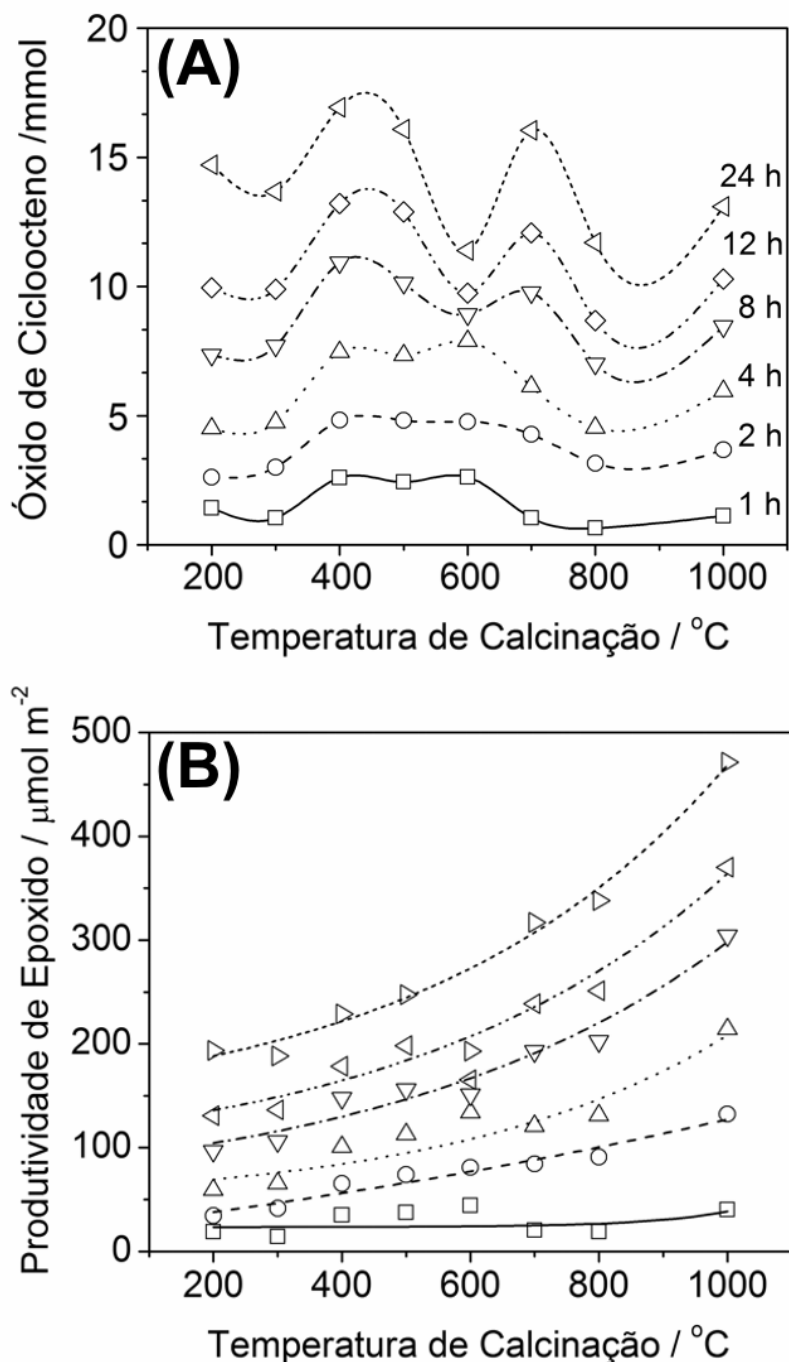


Fig. 27. Perfil do rendimento (A) e da produtividade de óxido de cicloocteno (B) a diferente tempos de reação, para as aluminas A-200 a A-1000. No perfil da produtividade de epóxido não foi considerado os valores para A-600 no ajuste do modelo de crescimento exponencial dos pontos. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di-*n*-butiléter (padrão interno), 56 mmol de H₂O₂ (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; solvente: EtOAc, 80°C.

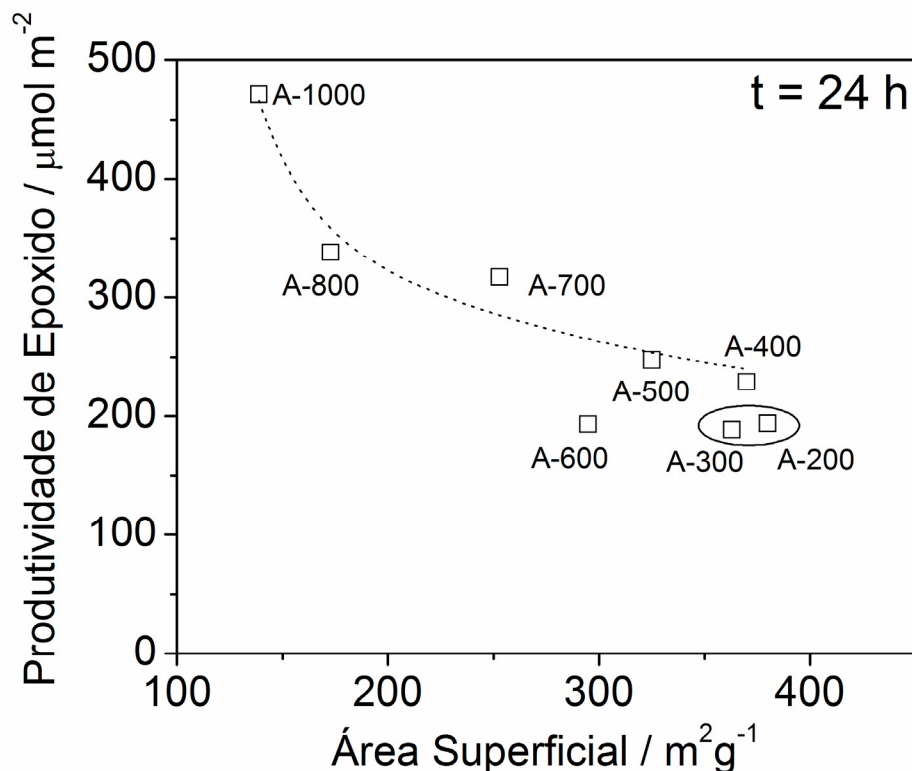


Fig. 28. Correlação da produtividade de óxido de cicloocteno para as aluminas A-200 a A-1000 a 24 h com as áreas superficiais dos catalisadores. A curva de tendência em tracejado não considera o valor para A-600 no ajuste do modelo de decaimento exponencial dos pontos.

4.3 Fatores que Governam a Atividade da Alumina

4.3.1 Propriedades Estruturais e Texturais

O desempenho catalítico das aluminas de transição A-400 a A-1000 não possui uma relação clara com as suas estruturas cristalinas. Embora, a alumina A-600 seja em grande parte γ -Al₂O₃, como as outras aluminas A-400 e A-500, sua estabilidade foi menor. As propriedades texturais, também, não se correlacionam diretamente com o rendimento de epóxido das aluminas, uma vez que em temperaturas de calcinação mais altas do que 400 °C, a área superficial diminui fortemente sem uma correspondente diminuição do rendimento e/ou produtividade de epóxido. Isso indica

que a atividade catalítica deve estar mais fortemente relacionada com interações com estruturas da superfície de curto alcance, como a hidrofilicidade e acidez.

4.3.2 A Hidrofilicidade da Superfície

Um fator importante que pode restringir a reatividade da superfície da alumina é sua hidrofilicidade [8,65]. É conhecido que catalisadores utilizados industrialmente pela Shell para a produção de óxido de propileno, Ti(IV)/SiO₂, não podem ser utilizados com H₂O₂ aquoso, porque há formação de uma densa camada de água sobre a superfície do catalisador, tornando a aproximação da olefina difícil e, também, envenenando os sítios ativos, Ti(IV) [62,91]. Por outro lado, a notável reatividade da peneira molecular TS-1 como catalisador para epoxidação de olefinas com H₂O₂ a 30 % (m/m) deve-se ao fato da hidrofobicidade de sua superfície permitir a aproximação da olefina ao sítio ativo, Ti(IV), mesmo na presença de água [62]. Essas indicações sugerem que a hidratação e a hidrofilicidade da superfície da alumina são fatores chave para o entendimento da atividade catalítica, uma vez que a superfície da alumina é facilmente reidratada quando exposta à água do ar atmosférico ou da mistura reacional.

Com o objetivo de estimar a hidratação e a hidrofilicidade da superfície da alumina, foram feitas as análises termogravimétricas das aluminas calcinadas para determinar a quantidade de água nas aluminas antes e após a exposição a uma atmosfera com umidade controlada (umidade relativa: 88 ± 3 % a 25 ± 3 °C) [66,112]. O valor de perda de massa das curvas de TGA é aproximadamente igual à quantidade de água perdida; desvios podem acontecer devido à presença de traços de material orgânico na matriz, entretanto, o teor de carbono encontrado para todas as aluminas calcinadas foi menor ou muito próximo ao erro do equipamento de análise elementar (0,5 %). A quantidade de água por área superficial das amostras foi calculada segundo a eq. 3.

$$W = \frac{\Delta m}{M_{H_2O}} \cdot \frac{1}{A_{BET} \cdot m_i} \cdot N_A \quad (3)$$

onde: W é o número de moléculas de água por nm² (H₂O/nm²); Δm é a perda de massa no intervalo de 25 a 970 °C (g); m_i é a massa inicial da amostra de alumina (g); M é

massa molar da água ($18,0153 \text{ g mol}^{-1}$); N_A a constante de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); A_{BET} é a área superficial determinada pelo método de BET ($\text{nm}^2 \text{ g}^{-1}$). A Tabela 2 apresenta os valores de W (para as aluminas calcinadas), W_{hid} (para as aluminas calcinadas e reidratadas durante 13 dias) e a razão $W_{\text{hid}}:W$ (capacidade de hidratação ou hidrofilicidade).

Os valores da Tabela 9 mostram que as aluminas de transição (A-400 a A-1000) apresentam uma hidratação superficial ao redor de 12 moléculas de H_2O por nm^2 . Esses valores de W são próximos ao encontrados na literatura [37,92] para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13 e $8,25 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$). Observa-se que a capacidade de adsorção de água ou hidrofilicidade da alumina, expressa como a razão $W_{\text{hid}}:W$, diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 9. Número de moléculas de água por nm^2 estimado para as aluminas calcinadas A-200 a A-1000, W , e para as aluminas calcinadas e reidratadas em uma câmara úmida, W_{hid} .

Alumina	W (Moléculas de H_2O por nm^2)	W_{hid}	$W_{\text{hid}}:W$
A-200	$20,2 \pm 0,2$	$38,9 \pm 1,4$	$1,93 \pm 0,04$
A-300	$19,1 \pm 0,2$	$39,6 \pm 1,5$	$2,08 \pm 0,08$
A-400	$11,6 \pm 0,5$	$44,3 \pm 2,9$	$3,58 \pm 0,29$
A-500	$12,6 \pm 0,2$	$40,6 \pm 2,3$	$3,23 \pm 0,05$
A-600	$12,5 \pm 0,5$	$36,2 \pm 0,4$	$2,89 \pm 0,12$
A-700	$12,5 \pm 0,1$	$31,7 \pm 1,1$	$2,53 \pm 0,09$
A-800	$12,7 \pm 0,4$	$21,3 \pm 0,4$	$1,68 \pm 0,06$
A-1000	$11,8 \pm 0,2$	$15,2 \pm 0,2$	$1,29 \pm 0,03$

A existência de uma correlação entre a produtividade de epóxido por m^2 a 24 h versus W_{hid} (Fig. 29), $|r^2| = 0,92$, [66] indica que a água adsorvida na alumina cria uma

barreira cinética à aproximação da olefina aos sítios cataliticamente ativos, o que resulta na diminuição da produtividade de epóxido por m^2 .

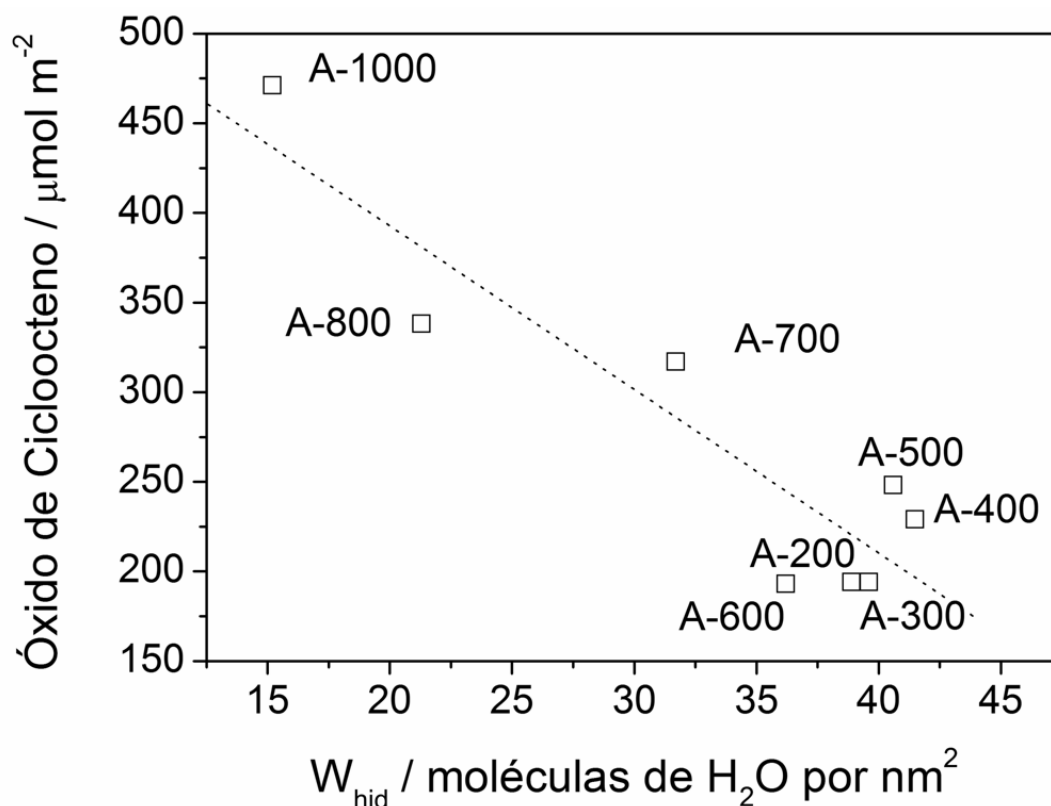


Fig. 29. Correlação da produtividade de epóxido a 24 h com W_{hid} .

A consequência direta da hidrofiliabilidade da superfície é evidenciada analisando-se o efeito da adição de água na mistura reacional no rendimento de epóxido durante a reação (Fig. 30). A alumina A-400 apresenta uma hidrofiliabilidade, $W_{\text{hid}}:W$, superior à da A-1000 (Tabela 8). Considerando as evidências apresentadas até aqui, seria esperado que a adição de água à mistura reacional inicial afetasse mais fortemente a reação contendo o catalisador A-400 do que o A-1000, uma vez que sua superfície apresenta uma maior capacidade de adsorção de água (A-400: $W_{\text{hid}}:W = 3,58$ e A-1000: 1,29), gerando uma camada de água sobre a superfície da alumina mais densa, como indicado pelo valor de W_{hid} (A-400: $44,3 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$ e A-1000: $15,2 \text{ H}_2\text{O nm}^{-2}$). Essa camada de água mais densa sobre a superfície da alumina A-400 é uma barreira cineticamente difícil para a difusão da olefina até o sítio ativo, Al-OOH.

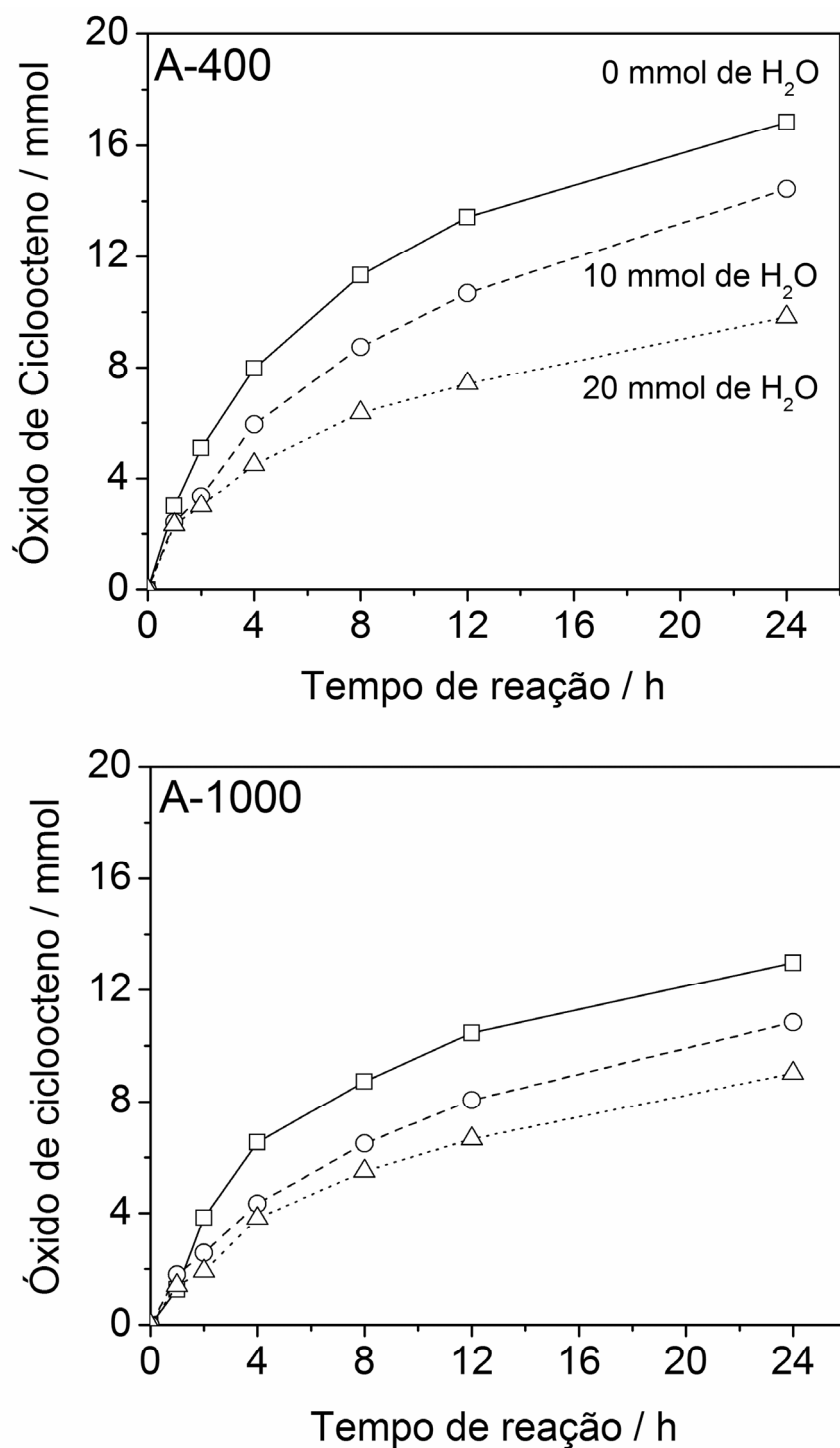


Fig. 30. Efeito da adição de água à mistura reacional inicial no rendimento de epóxido durante a reação. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di-*n*-butiléter, 56 mmol de H₂O₂ (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; 80°C; solvente: AcOEt, quantidade de água adicionada: 10 e 20 mmol.

De fato, a Fig. 30 mostra que o efeito da adição de água é mais pronunciado para a reação utilizando o catalisador A-400 do que o A-1000. A adição de 20 mmol de água à reação com o catalisador A-400 resulta em uma diminuição do rendimento de epóxido a 24 h em 42 % em relação ao rendimento a 24 h da reação sem adição inicial de água, enquanto que para alumina A-1000 esta redução é de apenas 30 %.

A hidrofiliabilidade da superfície das aluminas de transição A-400 a A-1000 explica a tendência observada na Fig. 28 para a produtividade de epóxido por m^2 . A menor hidrofiliabilidade da alumina A-1000 possibilita um acesso cineticamente menos difícil aos sítios ativos da reação, o que resulta na maior produtividade de epóxido por m^2 . Durante a reação a água formada é adsorvida na alumina, dificultando a difusão da olefina até os sítios ativos.

4.3.3 A Acidez da Superfície da Alumina

A acidez das aluminas é outra variável chave para a atividade catalítica na epoxidação [65]. A estimativa da quantidade de sítios ácidos pode ser feita através de diversas técnicas, entretanto, a dessorção de moléculas sonda básicas a temperatura programada (TPD) fornece tanto uma estimativa da quantidade de sítios bem como da sua força [93]. O acoplamento dessa técnica com a espectroscopia no infravermelho da superfície torna possível diferenciar entre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis [93]. Essa diferenciação entre a acidez de Brønsted e de Lewis, embora seja bastante importante para sistemas catalíticos que envolvem uma interface gás-sólido, não fornece informações “reais” sobre a superfície em sistemas catalíticos em fase líquida, uma vez que a água ou mesmo as moléculas de solvente podem interagir com os sítios de Lewis, envenenando-os.

Utilizando-se TPD- NH_3 , a acidez das aluminas A-400 a A-1000 foi estimada (Fig. 31). A acidez das aluminas A-200 e A-300 não foi determinada devido à limitação da transformação da estrutura de Pseudo-boemita para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em torno de 400 °C. Considerando que a hidrofiliabilidade ou a capacidade de adsorção de água da alumina, $W_{\text{hid}} \cdot W$, é uma propriedade intrínseca dos sítios superficiais desse material, é esperada

a existência de alguma correlação entre a hidrofilicidade e a acidez. O confronto destas propriedades é apresentado na Fig. 31.

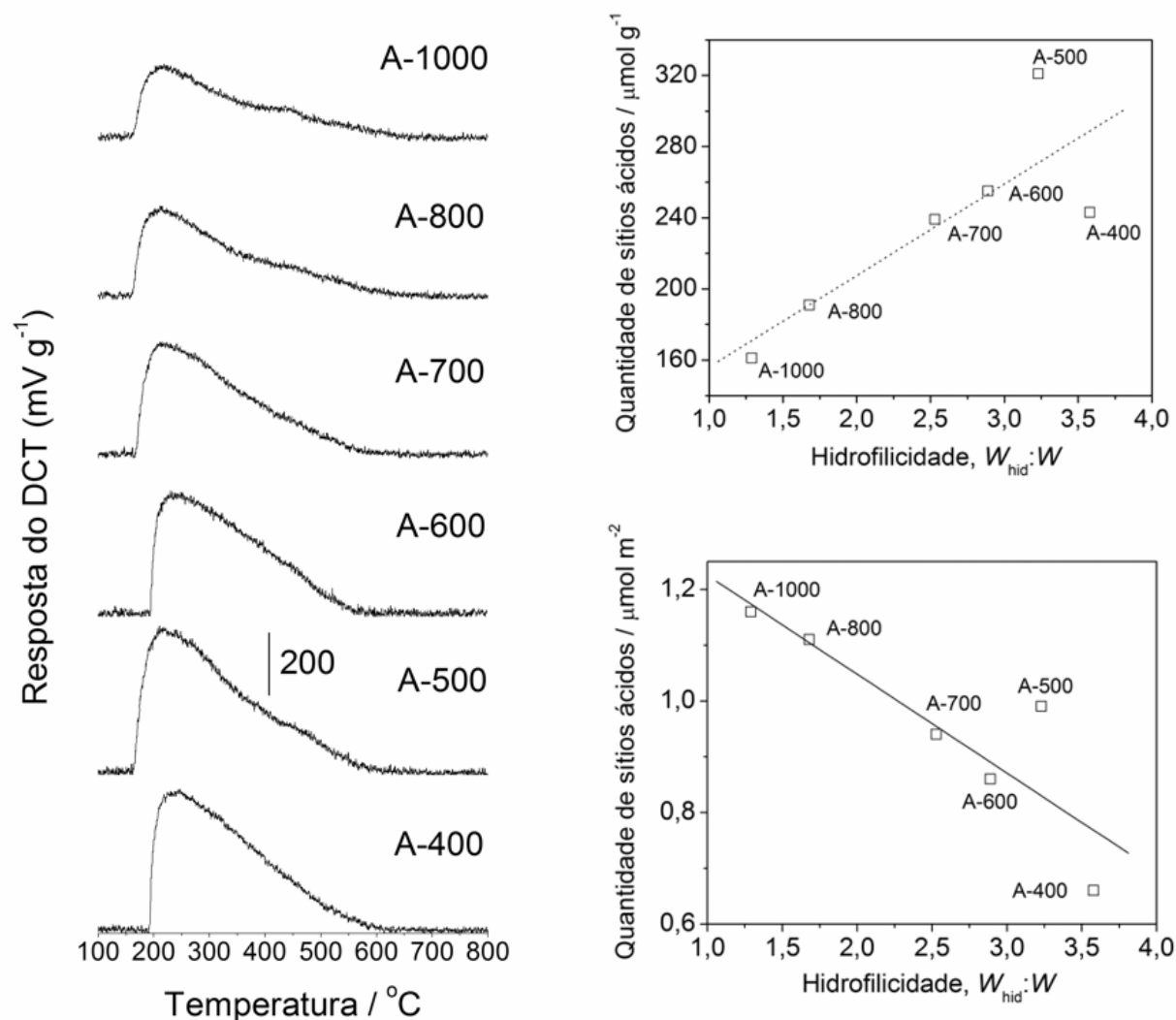


Fig. 31. As curvas de TPD-NH₃ para as aluminas A-400 a A-1000 são apresentadas à esquerda; as correlações entre a quantidade de sítios ácidos por g e por m² são apresentadas à direita.

Como esperado, a hidrofilicidade e a acidez das aluminas podem ser correlacionadas. A correlação dessas propriedades pode ser descrita por um modelo linear. É importante destacar que os pontos para as aluminas A-400 e A-500 não se ajustam perfeitamente ao modelo linear proposto, pois estas aluminas apresentam uma

estrutura muito defeituosa, característica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, alguns autores propõem que a água não esteja somente ligada à superfície, mas, que também, seja um componente essencial da estrutura mássica deste sólido, ocupando parcialmente as vacâncias da estrutura de espinélio defeituoso da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de modo a manter a estabilidade da estrutura [94,95]. Assim, é esperado que para A-600 a A-1000, haja uma maior semelhança de comportamento da correlação da hidrofiliicidade e da acidez, resultando em um melhor ajuste ao modelo linear, como observado na Fig. 31, uma vez que estas aluminas apresentam uma estrutura mais bem ordenada.

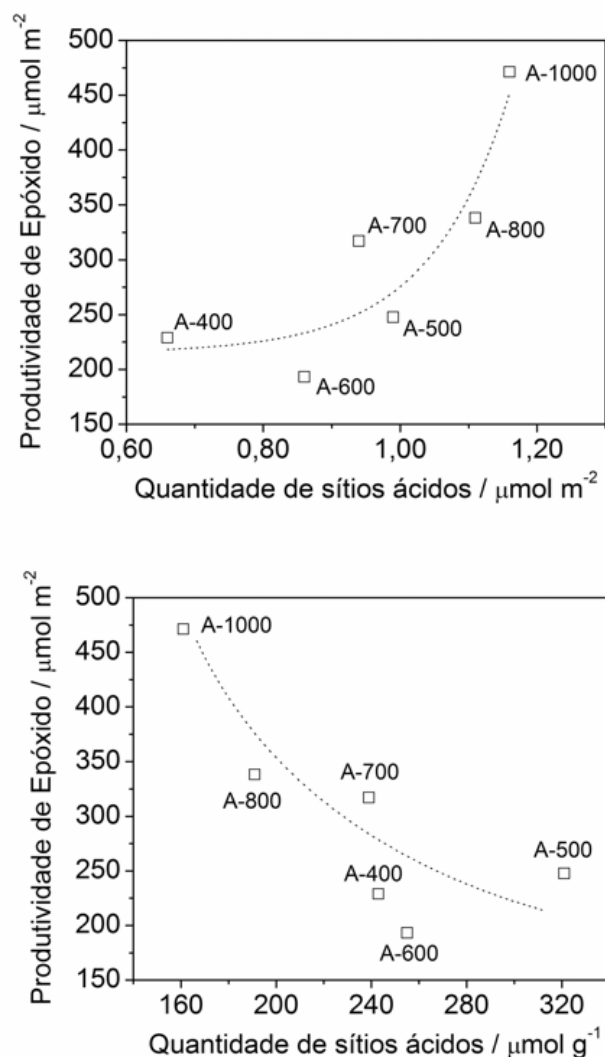


Fig. 32. Correlações entre a produtividade de epóxido e a quantidade de sítios ácidos para as aluminas A-400 a A-1000.

O confronto entre a produtividade de epóxido com a acidez por m² e por g (Fig. 32) fornece uma correlação exponencial. No caso da correlação envolvendo a acidez por m², observa-se a tendência crescente da atividade com a acidez. Por outro lado, na correlação com a acidez por g, a tendência da atividade é decrescente. Essas tendências são coerentes entre si, refletindo as diferentes áreas superficiais das aluminas A-400 a A-1000, uma vez que a epoxidação catalítica ocorre na superfície do catalisador. Essas tendências não são lineares porque a atividade catalítica depende também da acessibilidade aos sítios ativos, que está sujeita aos efeitos tanto da estrutura, textura, como também da hidrofiliabilidade [65,66,96].

4.4 A Eficiência do Oxidante para as Aluminas A-200 a A-1000

A Tabela 10 apresenta o resultado do monitoramento da quantidade de H₂O₂ consumida por epóxido formado durante a reação utilizando as aluminas A-200 a A-1000. Essa razão é freqüentemente denominada como eficiência do oxidante ou seletividade para o oxidante, e mostra quanto do oxigênio do oxidante é transferido para a olefina.

Tabela 10. Consumo de H₂O₂ por epóxido formado em vários tempos de reação.

Alumina	Consumo de H ₂ O ₂ (mol H ₂ O ₂ / mol de epóxido formado)					
	1 h	2 h	4 h	8 h	12 h	24 h
A-200	1,7	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7
A-300	2,5	1,8	2,2	2,2	2,2	2,1
A-400	2,6	2,7	2,5	2,4	2,4	2,4
A-500	2,2	2,5	2,5	2,6	2,6	2,5
A-600	2,2	2,3	2,2	2,4	2,4	2,4
A-700	3,9	1,9	2,0	1,7	1,8	1,9
A-800	2,9	2,4	2,5	2,5	2,3	2,4
A-1000	5,5	2,6	2,5	2,4	2,3	2,5

O consumo de H_2O_2 por epóxido formado apresenta uma tendência ligeiramente crescente com o aumento da temperatura de calcinação da alumina, considerando os tempos iniciais de reação (Tabela 10). Entretanto, a alumina A-700 apresentou também um alto rendimento para epóxido (80 %, 24 h) com o menor consumo de H_2O_2 (1,9 mol de H_2O_2 / mol de epóxido).

Considerando a variação do consumo de H_2O_2 durante a reação, observa-se que não há variação substancial após a primeira hora de reação, indicando que neste intervalo modificações químicas estão ocorrendo na superfície. Para as aluminas A-200 a A-600, o consumo de H_2O_2 é aproximadamente igual durante todo o tempo de reação. Por outro lado, para as aluminas A-700, A-800 e A-1000 o consumo de H_2O_2 é muito elevado no início da reação, porém este valor diminui fortemente após 2 h de reação. Esse consumo elevado de H_2O_2 por epóxido formado está relacionado ao fato que as aluminas calcinadas a temperaturas mais elevadas apresentam uma maior população de sítios ácidos fortes Al-OH, os quais são envenenados nas primeiras horas de reação pela presença de água. A Fig. 33 mostra o efeito da adição de 20 mmol de água no consumo de H_2O_2 durante a reação catalisada pela alumina A-1000.

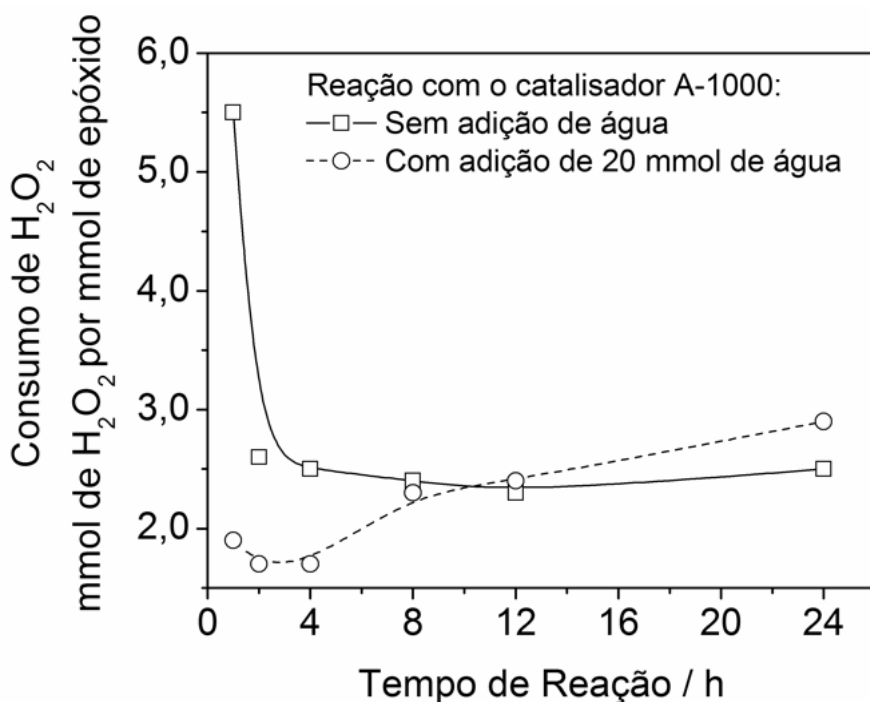


Fig. 33. Efeito da adição de água no consumo de oxidante por epóxido formado.

Como mostra a Fig. 33, a adição de água na mistura reacional aumenta a eficiência do oxidante, isto é, a relação H_2O_2 consumido por epóxido formado diminui. Esse resultado está de acordo com o obtido anteriormente por van Vliet *et al.* [61]. Após 4 h de reação, o consumo de H_2O_2 por epóxido formado começa a aumentar ligeiramente. Esse fato sugere, que mesmo para a alumina A-1000 (material menos hidrofílico), a formação de água durante a reação (devido à própria epoxidação, bem como à decomposição do oxidante) leva a uma maior dificuldade de acesso da olefina aos sítios ativos Al-OOH, devido às desfavoráveis interações hidrofílico-hidrofóbico da superfície e com a olefina. Como o oxidante é muito mais hidrofílico do que a olefina, sua decomposição continua, enquanto que a epoxidação tem sua velocidade reduzida. O resultado global é o aumento do consumo de H_2O_2 por epóxido formado.

O papel da força ácida de cada tipo de sítio Al-OH da superfície na reação será detalhadamente discutido no próximo capítulo.

4.5 Conclusões

A variação da temperatura de calcinação do xerogel forneceu uma gama de aluminas com distintas hidrofilicidades, acidez e propriedades texturais e estruturais. As propriedades relacionadas com a estrutura de longo alcance (propriedades estruturais e texturais) não mostraram uma relação clara com a atividade catalítica das aluminas calcinadas de 200 a 1000 °C. Por outro lado, as propriedades relacionadas a estruturas de curto alcance, como acidez e hidrofilicidade, desempenham um papel chave na atividade catalítica:

1. Quanto maior a quantidade de sítios ácidos da alumina, maior a produtividade por m^2 ou o rendimento de epóxido por g de catalisador (no caso das aluminas com alta área superficial).
2. Quanto maior a hidrofilicidade da alumina, menor a produtividade de epóxido.
3. Como a hidrofilicidade da superfície da alumina está diretamente relacionada com a quantidade total de sítios ácidos por m^2 , um compromisso entre a quantidade de sítios ácidos e a hidrofilicidade deve ser estabelecido para que sejam obtidas aluminas com alta atividade catalítica.

5 Efeito da Razão Molar $H_2O:Al$ na Atividade Catalítica da Alumina na Epoxidação do *cis*-Cicloocteno

Em trabalhos anteriores [63,64,90], o ácido oxálico foi utilizado com o objetivo de obter xerogéis de Pseudo-boemita nanocristalina, como um moderador da hidrólise dos alcóxidos de alumínio e da policondensação dos precursores moleculares formados, que criam a rede de (oxi-)hidróxido de alumínio [48,49]. Em todos os estudos apresentados neste texto, os xerogéis foram sintetizados sem a adição de ácido oxálico, uma vez que este poderia influenciar de modo inesperado as propriedades finais das aluminas calcinadas.

5.1 *Propriedades Estruturais, Morfológicas e Texturais dos Xerogéis*

5.1.1 Propriedades Estruturais

A Fig. 34 apresenta os difratogramas de raios-X dos xerogéis sintetizados variando-se a razão $H_2O:Al$ de 1 a 24. Os xerogéis sintetizados com uma razão molar $H_2O:Al \leq 3$ apresentam uma estrutura de Pseudo-boemita bastante defeituosa. Esses materiais também apresentam uma pequena quantidade de íons $Al(III)$ tetracoordenados, AlO_4 , que não são típicos para uma estrutura de Boemita ou Pseudo-boemita, $\gamma-AlOOH$, que são identificados por uma ressonância em 60 ppm nos espectros de RMN de ^{27}Al do Xerogel-1 a Xerogel-3 (Fig. 35). Para os xerogéis sintetizados com as razões $3 < H_2O:Al \leq 8$, os materiais apresentam uma estrutura típica de Pseudo-boemita com tamanhos de cristalitos variando de 3,9 a 5,8 nm (Tabela 11). Esses materiais apresentam sítios de $Al(III)$ hexacoordenado em suas estruturas, indicado pela ressonância de ^{27}Al em torno de 9 ppm. A partir de uma razão $H_2O:Al > 8$, o xerogel passa a conter também a fase de Bayerita, $\alpha-Al(OH)_3$.

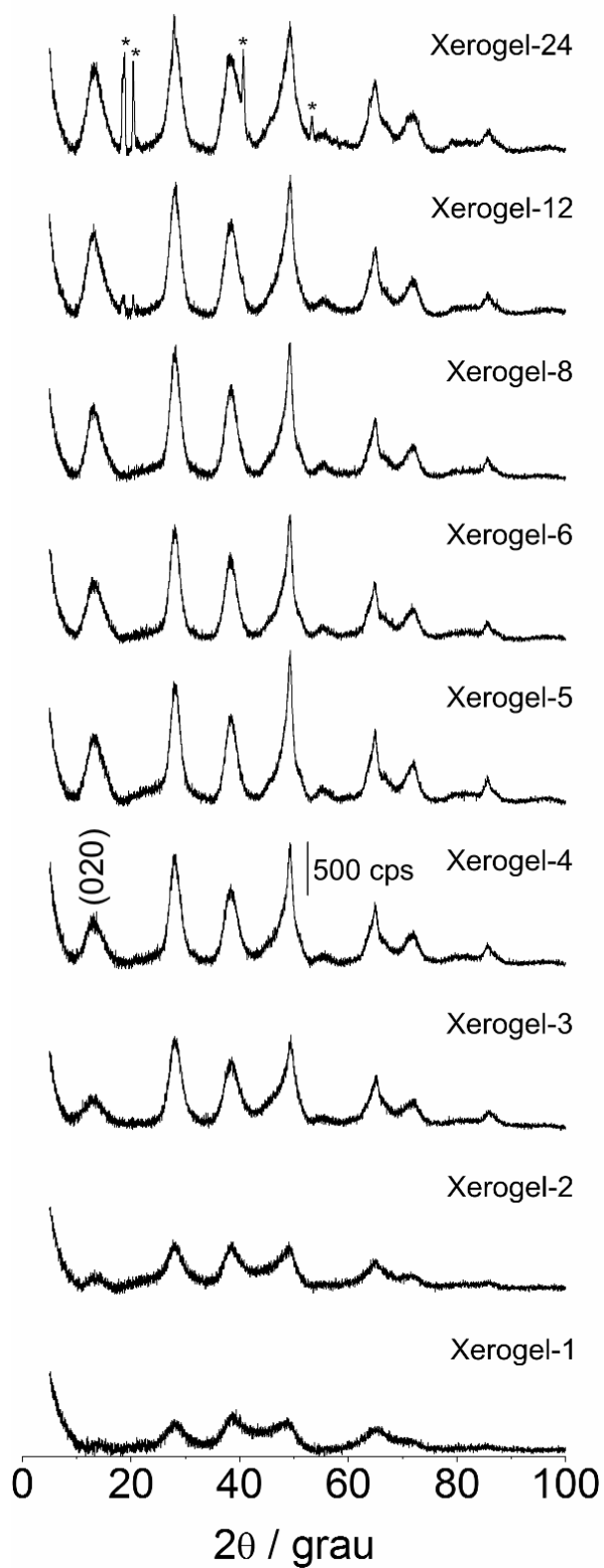


Fig. 34. Difratomogramas de raios-X dos xerogéis sintetizados utilizando razões de $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ de 1 a 24. Os asteriscos indicam as reflexões da estrutura de Bayerita.

Tabela 11. Tamanho aparente de cristalito estimado pela equação de Scherrer para a reflexão do plano (020) da Pseudo-boemita.

Material	Razão molar H ₂ O:Al	Tamanho Aparente de Cristalito / nm
Xerogel-1	1	-
Xerogel-2	2	-
Xerogel-3	3	3,9
Xerogel-4	4	5,2
Xerogel-5	5	5,1
Xerogel-6	6	5,2
Xerogel-8	8	5,8
Xerogel-12	12	5,7
Xerogel-24	24	5,6

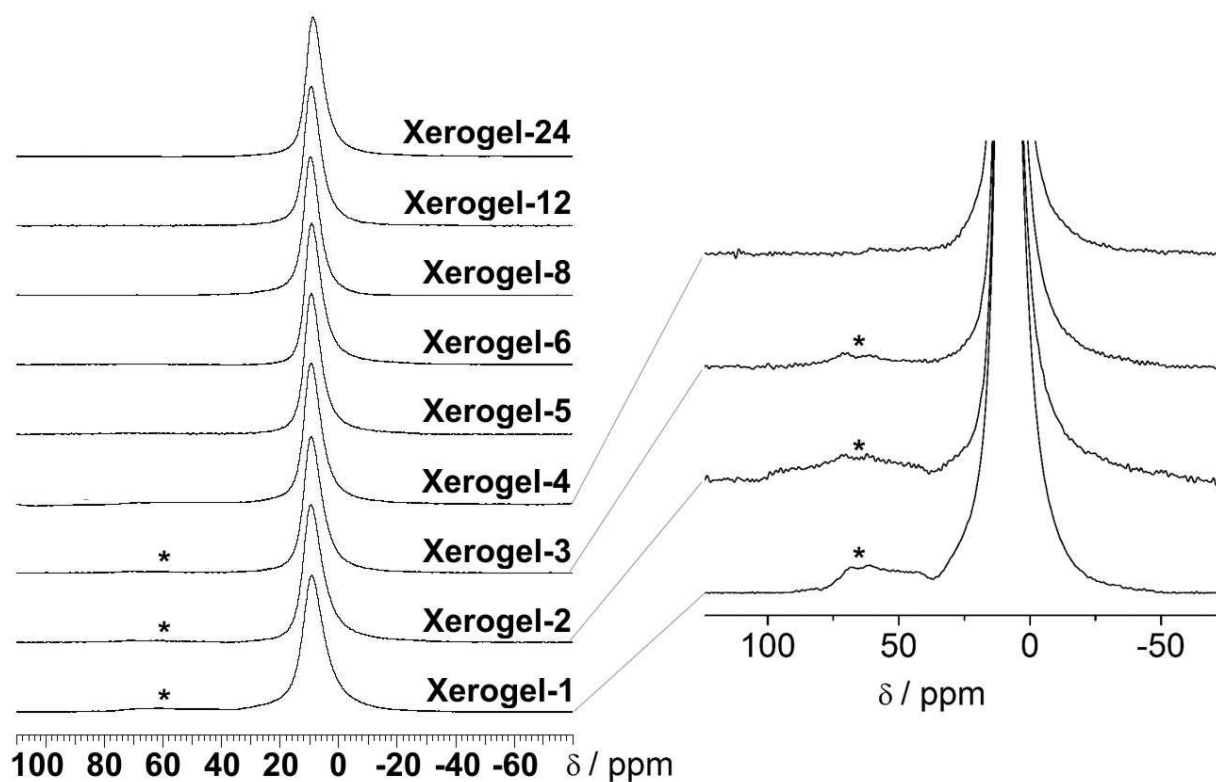


Fig. 35. Espectros de MAS RMN de ^{27}Al para os xerogéis sintetizados com razões molares de $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ de 1 a 24. Os asteriscos indicam as ressonâncias de sítios AlO_4 .

O núcleo de ^{27}Al possui momento de spin de $5/2$, o que lhe confere, além do momento de dipolo magnético, um momento quadrupolar elétrico, permitindo ao núcleo de ^{27}Al interagir com qualquer gradiente de campo elétrico ao seu redor [97]. A anisotropia ou um ambiente de coordenação pouco simétrico ao redor de um íon de Al(III) tem associados a si um alto gradiente de campo elétrico, resultando em linhas de ressonância largas [97]. A Tabela 12 apresenta a largura à meia altura do sinal em ca. 9 ppm para os materiais Xerogel-1 a Xerogel-24. Esses valores mostram que a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ tem uma forte influência na simetria da esfera de coordenação do íon Al(III) e na estrutura do material. À medida que se aumenta a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$, obtém-se xerogéis com uma estrutura mais cristalina, o que gera uma esfera de coordenação ao redor dos íons Al(III) menos distorcida, resultando em sinais mais estreitos. Entretanto, a partir do Xerogel-8 o sinal em 9 ppm volta a alargar-se como resultado do início da formação da fase Bayerita, que deve de certa maneira estar distorcendo a estrutura de Boemita, gerando uma anisotropia ao redor dos íons Al(III) .

Tabela 12. Deslocamento químico e largura a meia altura do pico relativo aos sítios AlO_6 nos espectros de MAS RMN de ^{27}Al .

Material	Deslocamento químico / ppm	Largura do pico à meia altura / Hz
Xerogel-1	9,70	1054
Xerogel-2	9,38	1028
Xerogel-3	9,24	969
Xerogel-4	9,29	896
Xerogel-5	9,54	869
Xerogel-6	9,39	843
Xerogel-8	9,49	856
Xerogel-12	9,35	870
Xerogel-24	9,27	933

Os espectros no infravermelho dos xerogéis mostram algumas transformações ocorridas na estrutura dos materiais com a variação da razão $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ (Fig. 36). De fato, em razões $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ sub-estequiométricas, não se obtém uma cristalização perfeita da estrutura de Pseudo-boemita, como indicado pela existência de bandas largas e não

definidas na região de impressão digital (400 a 1200 cm^{-1}). Esse fato é outro indicativo da presença de sítios AlO_4 na estrutura do Xerogel-1 e do Xerogel-2 [98]. Nesses sólidos, a baixa intensidade da absorção em 1070 cm^{-1} , que é atribuída à deformação das ligações O-H das hidroxilas interlamelares, indica que a estrutura lamelar da Pseudo-boemita ainda não foi formada [98,99]. Com razões $\text{H}_2\text{O}:\text{Al} > 8$, observa-se que outras absorções surgem na região de 3000 a 3600 cm^{-1} , bem como na região de 1020 a 1040 cm^{-1} . Essas absorções estão relacionadas aos modos vibracionais de estiramento e deformação dos grupos hidroxilas da Bayerita, respectivamente [100].

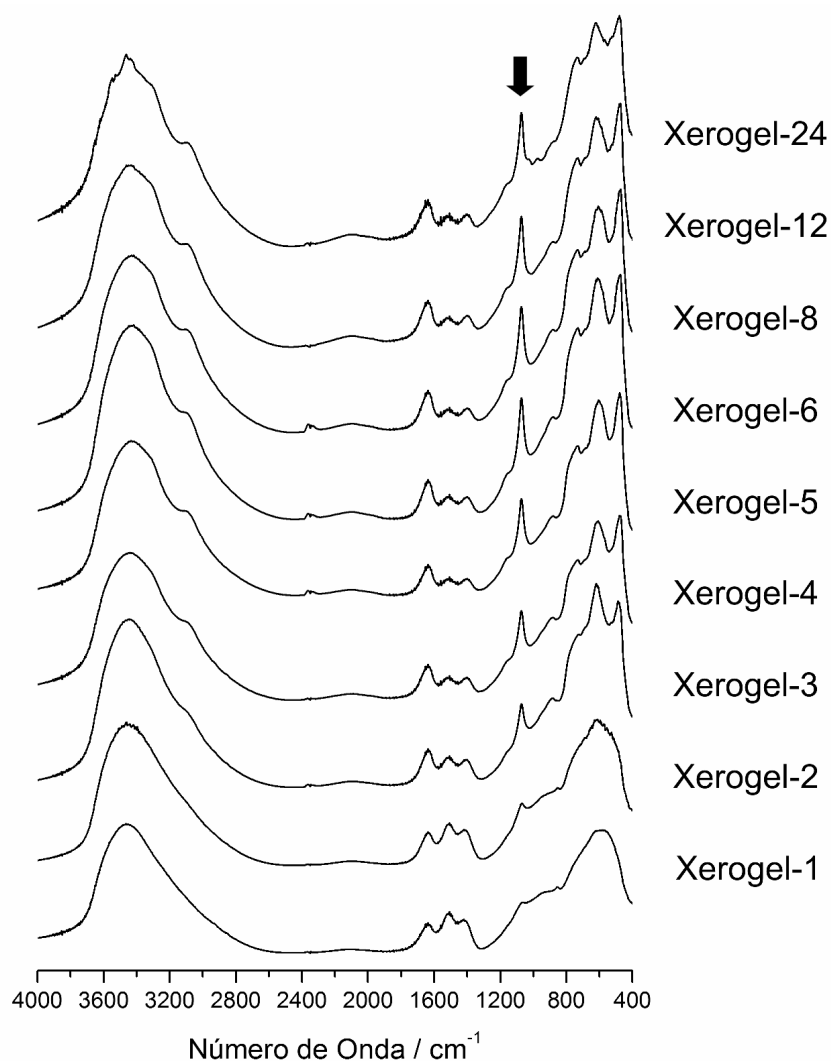


Fig. 36. Espectros na região do infravermelho para os xerogéis sintetizados utilizando razões de $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ de 1 a 24. A seta indica a absorção característica para a deformação da ligação O-H da Boemita.

5.1.2 Propriedades Morfológicas

A variação da razão molar $H_2O:Al$ na síntese sol-gel influencia fortemente a morfologia das partículas dos xerogéis. Embora todas as partículas se assemelhem a flocos, a micromorfologia da constituição destes flocos é bastante distinta, como pode ser notado nas micrografias eletrônicas de varredura (Fig. 37).

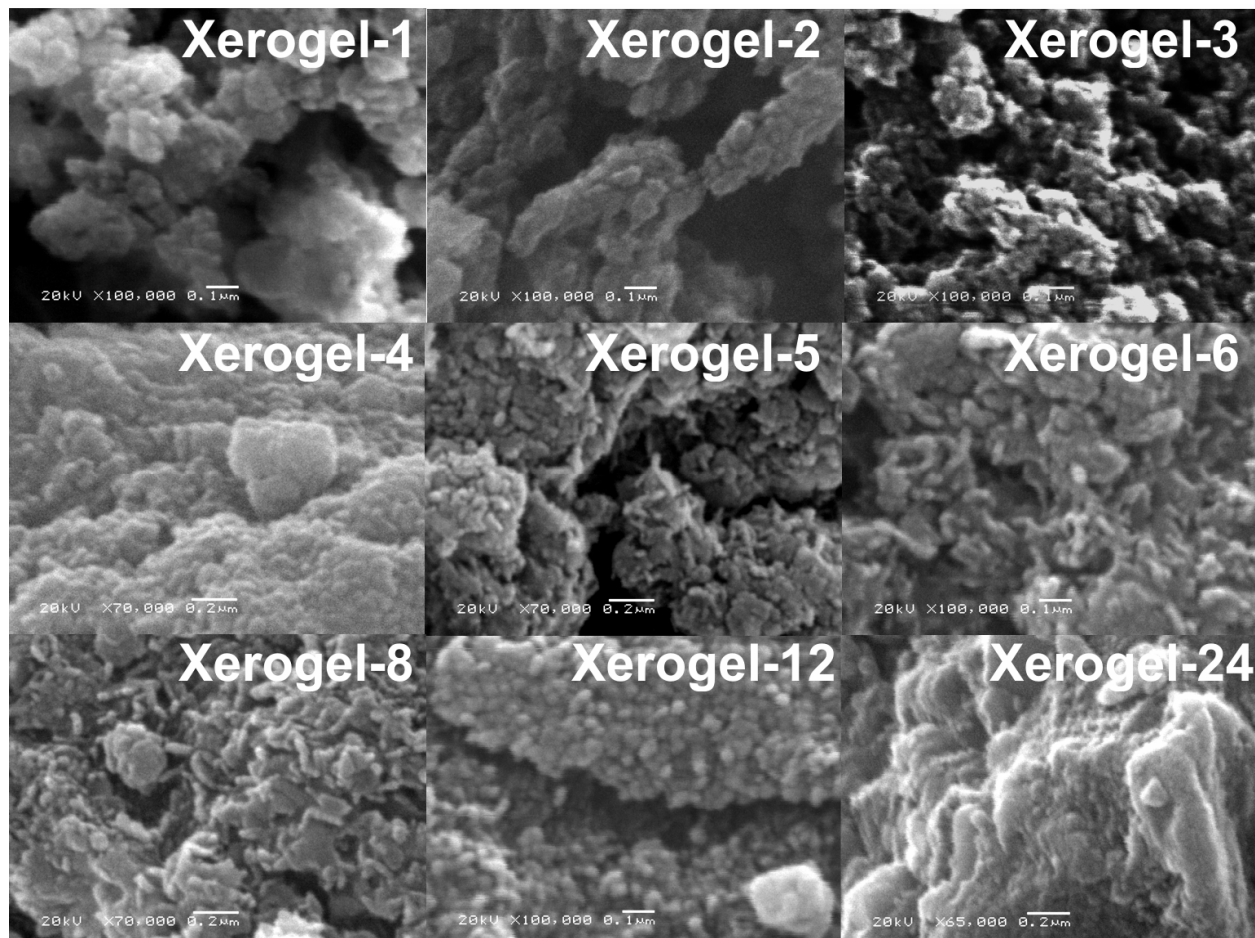


Fig. 37. Micrografias eletrônicas de varredura dos xerogéis sintetizados utilizando razões de $H_2O:Al$ de 1 a 24. As barras brancas das fotos 1, 2, 3, 6, 12 e 24 representam 100 nm e, das fotos 4, 5 e 8 representam 200 nm.

5.1.3 Propriedades Texturais

Na Tabela 13 estão apresentadas as propriedades texturais dos xerogéis sintetizados variando-se a razão molar $H_2O:Al$. De modo semelhante ao observado para as propriedades estruturais e morfológicas, a razão molar $H_2O:Al$ é uma variável que também influencia nas propriedades texturais.

Tabela 13. Propriedades texturais do Xerogel-1 a Xerogel-24.

Material	A_{BET} / m^2g^{-1}	Diâmetro médio dos poros / nm	Volume de Poro / $cm^3 g^{-1}$	Morfologia do Poro
Xerogel-1	202	10,6	0,537	Fenda
Xerogel-2	343	8,23	0,708	
Xerogel-3	394	7,29	0,720	
Xerogel-4	332	10,6	0,884	Cilíndrico
Xerogel-5	314	13,2	1,04	
Xerogel-6	324	11,4	0,941	
Xerogel-8	289	11,5	0,829	Cilíndrico + Tinteiro
Xerogel-12	252	6,77	0,433	
Xerogel-24	273	3,34	0,223	

O efeito da razão molar $H_2O:Al$ é racionalizado através dos equilíbrios de hidrólise e condensação que ocorrem no processo sol-gel [101]. Razões molares $H_2O:Al$ pequenas não favorecem uma hidrólise extensiva dos alcóxidos de alumínio; por outro lado, permitem uma condensação em maior extensão dos precursores moleculares formados na etapa de hidrólise, gerando partículas primárias maiores (isto é, as micropartículas que constituem os aglomerados mostrados na Fig. 37). O empacotamento dessas partículas primárias maiores cria uma estrutura de poros com morfologia cilíndrica (Fig. 38). Com o aumento da razão $H_2O:Al$, as reações de condensação são desfavorecidas, uma vez que o excesso de água no meio reacional

desloca os equilíbrios de condensação já que estas reações liberam água, resultando na formação de partículas primárias menores que, devido ao seu empacotamento mais compacto, geram poros com forma de tinteiro (Fig. 38).

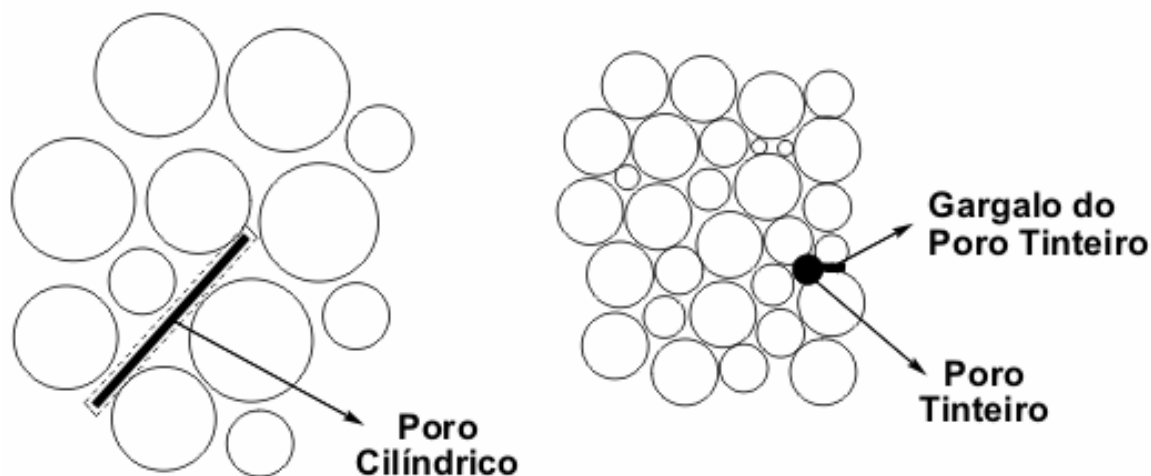


Fig. 38. Empacotamento das partículas primárias e morfogênese do sistema poroso.

As micrografias de varredura (Fig. 37) indicam que, de fato, os “flocos” ou partículas secundárias do xerogel são formados de partículas menores ou primárias. O tamanho das partículas primárias diminui com o aumento da razão molar $H_2O:Al$ na síntese do xerogel, corroborando o modelo proposto para a morfogênese do sistema poroso.

Em relação ao sistema poroso dos xerogéis, observa-se pelo tipo de isoterma e de histerese formada pelo ramo de adsorção e dessorção (Fig. 39), que os materiais sintetizados com razões molares $H_2O:Al \leq 3$ possuem mesoporos do tipo fenda (isoterma tipo II e histerese H3), formados por agregados não rígidos de partículas em forma de placas. Os materiais sintetizados com razões molares $3 < H_2O:Al \leq 8$ apresentaram mesoporos cilíndricos (isoterma tipo II e histerese H1), constituídos por aglomerados rígidos de partículas. A leve inclinação dos ramos de adsorção e dessorção de nitrogênio das isotermas desses materiais indica que os poros cilíndricos estão interligados, como esperado para poros formados pelo empacotamento de partículas (Fig. 38). Para razões molares $H_2O:Al > 8$, os poros possuem uma morfologia de tinteiro (isoterma tipo IV e histerese H2) [88].

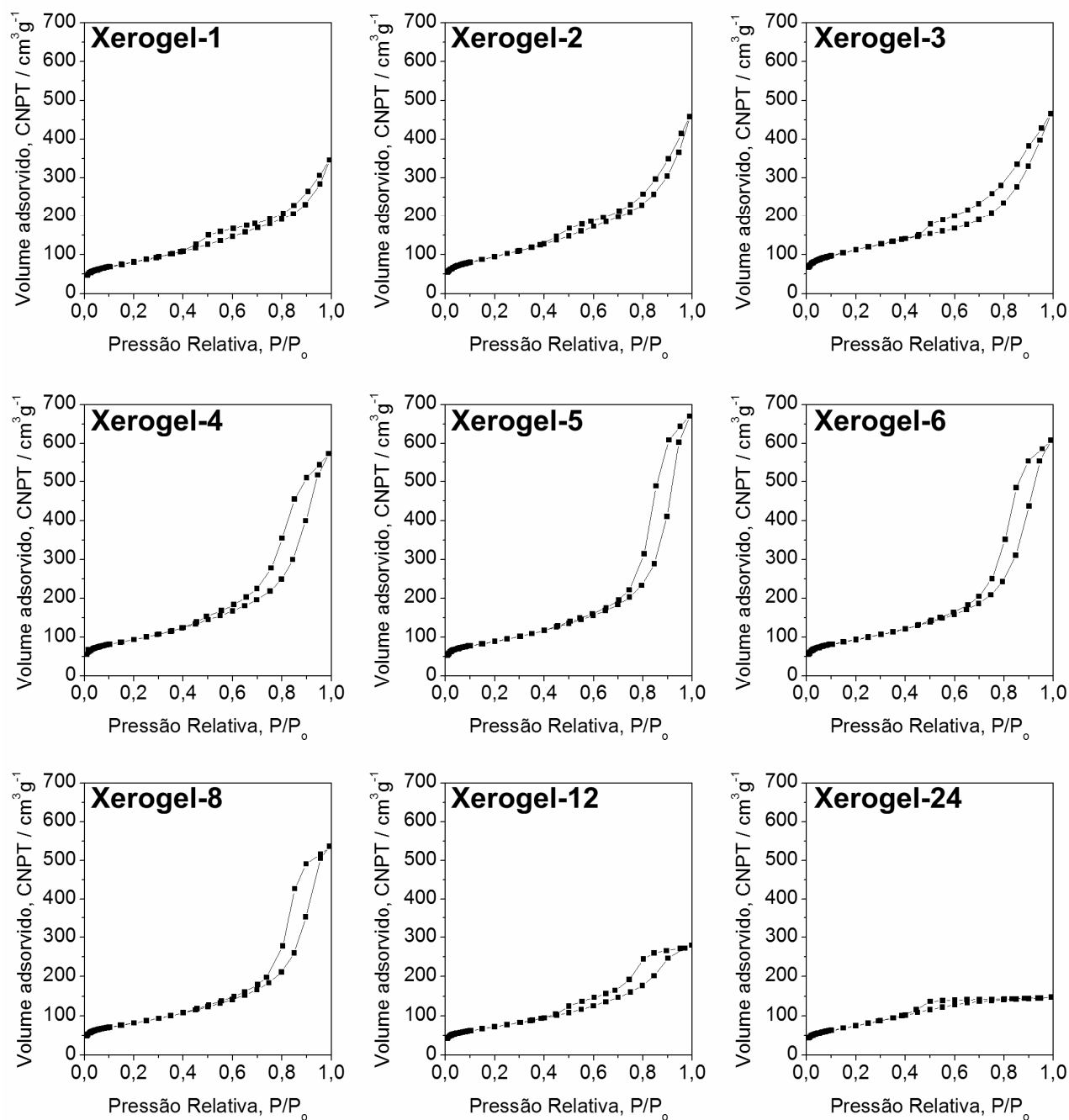


Fig. 39. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K para os xerogéis sintetizados utilizando razões molares $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ de 1 a 24.

5.2 Propriedades Estruturais, Morfológicas e Texturais das Aluminas Calcinadas a 450 °C

5.2.1 Propriedades Estruturais

Os xerogéis sintetizados utilizando razões $H_2O:Al$ de 1 a 24 foram calcinados a 450 °C, resultando nas aluminas doravante denominadas A-450-1 a A-450-24. Após a calcinação a estrutura dos xerogéis transformou-se de Pseudo-boemita para $\gamma-Al_2O_3$. Entretanto, para o Xerogel-24, a total decomposição das fases de (óxi)-hidróxido de alumínio para $\gamma-Al_2O_3$ não ocorreu mesmo a 450 °C (Fig. 40), devido ao sistema poroso do Xerogel-24 (poro tinteiro) possuir poros bastante estreitos, o que dificulta a difusão da água formada na decomposição das fases de (óxi)-hidróxido de alumínio para $\gamma-Al_2O_3$, criando condições hidrotérmicas nas quais a Boemita é mais estável do que a $\gamma-Al_2O_3$, mesmo a temperaturas elevadas [10,13].

5.2.2 Propriedades Morfológicas

A Fig. 41 apresenta as micrografias das aluminas A-450-1 a A-450-24. A decomposição térmica dos (óxi)-hidróxidos de alumínio não causou uma mudança significativa na aparência externa das partículas primárias, como observado para as aluminas A-200 a A-1000. Portanto, as transformações estruturais dos xerogéis para as aluminas A-450-x são caracterizadas também como um processo de pseudo-morfogênese.

Contudo, observa-se na Fig. 41 que há uma consolidação das partículas primárias, isto é, os agregados de partículas primárias parecem ser mais rígidos. Dessa maneira, espera-se que a porosidade desses materiais seja estrutural. Entretanto, é importante destacar que, devido à pseudo-morfogênese, as aluminas de transição preservam a história das propriedades texturais do xerogel, como área superficial, volume e diâmetro médio de poros e o sistema poroso [89].

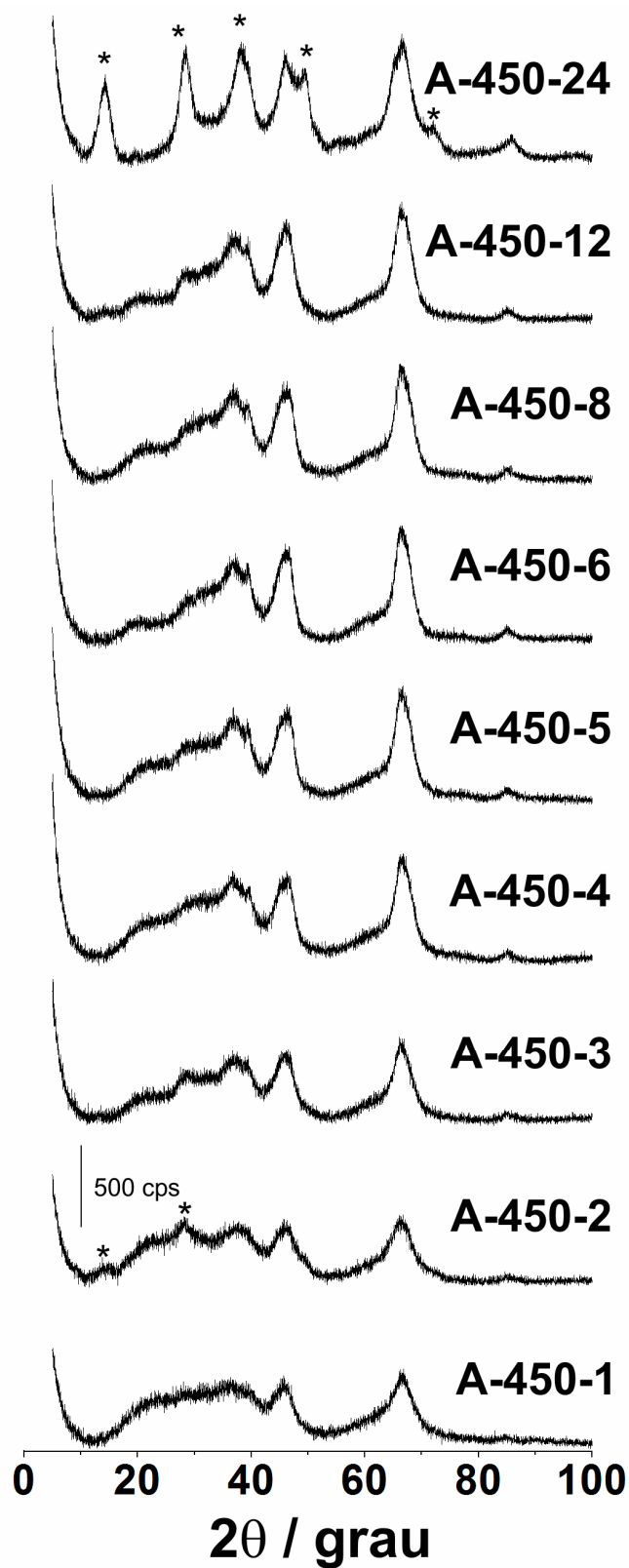


Fig. 40. Difratomogramas de raios-X das aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24. Os asteriscos indicam as reflexões da estrutura de Boemita.

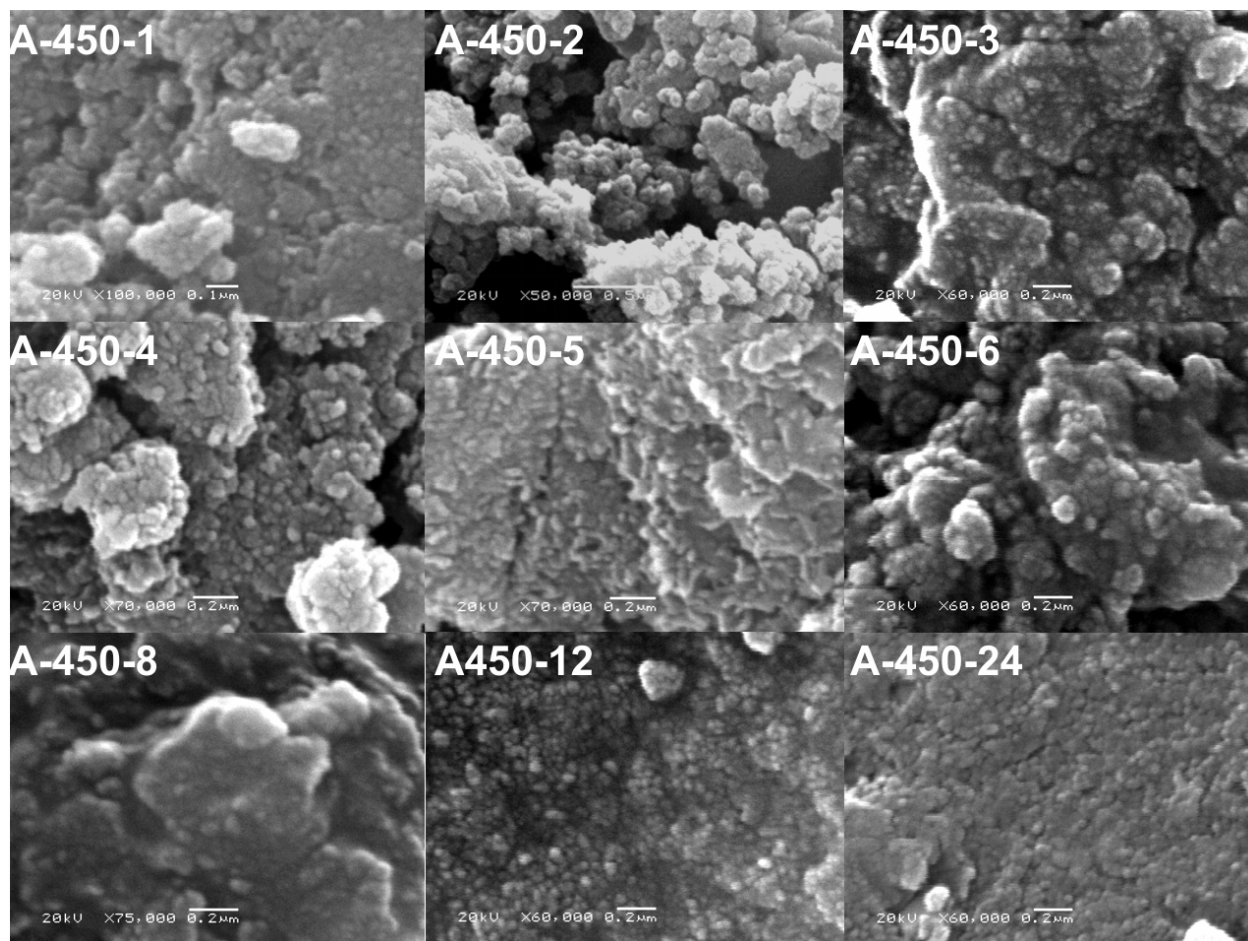


Fig. 41. Micrografias eletrônicas de varredura das aluminas A-450-1 a A-450-24. A barra branca da micrografia 1 representa 100 nm, da micrografia 2 representa 500 nm e das micrografias subseqüentes representa 200 nm.

5.2.3 Propriedades Texturais

Na Tabela 14 estão apresentadas as propriedades texturais das aluminas A-450-1 a A-450-24, bem como as propriedades dos xerogéis precursores. Devido à decomposição térmica dos (óxi)-hidróxidos de alumínio em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ser um processo de pseudo-morfogênese, as propriedades texturais das aluminas calcinadas a 450 °C assemelham-se em muito às dos xerogéis.

Tabela 14. Propriedades texturais e estruturais das aluminas calcinadas a 450 °C e sua comparação com os precursores (óxi)-hidróxidos de alumínio

Razão H ₂ O:Al	A _{BET} (m ² /g)		Diâmetro de Poros (nm)		Volume de Poros(cm ³ g ⁻¹)		Morfologia dos Poros para os Materiais A-450-x
	Xerogel-x	A-450-x	Xerogel-x	A-450-x	Xerogel-x	A-450-x	
1	202	197	10,6	10,7	0,54	0,53	Fendas (não estrutural)
2	343	210	8,2	12,2	0,71	0,65	
3	394	265	7,3	12,6	0,72	0,85	
4	332	332	10,6	10,6	0,88	0,88	Cilindros Interconectados
5	314	285	13,2	16,6	1,04	1,19	
6	324	288	11,4	16,4	0,94	1,19	
8	289	273	11,5	14,8	0,83	1,04	*
12	252	254	6,8	9,1	0,43	0,59	Tinteiro
24	273	279	3,3	4,6	0,22	0,32	

* A morfologia dos poros para a alumina A-450-8 é uma transição entre cilindros conectados e tinteiro.

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K das aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24 (Fig. 42) mostra que as morfologias dos poros destes materiais assemelham-se às de seus precursores (Xerogel-1 a Xerogel-24). As aluminas A-450-1 a A-450-3 possuem poros do tipo fenda (isoterma tipo II e histerese H3). As aluminas A-450-4 a A-450-6 apresentaram poros cilíndricos interconectados (isoterma tipo II e histerese H1). A morfologia de poro tinteiro começa a consolidar-se a partir da alumina A-450-8, sendo predominante para os materiais A-450-12 e A-450-24 (isoterma tipo IV e histerese H2).

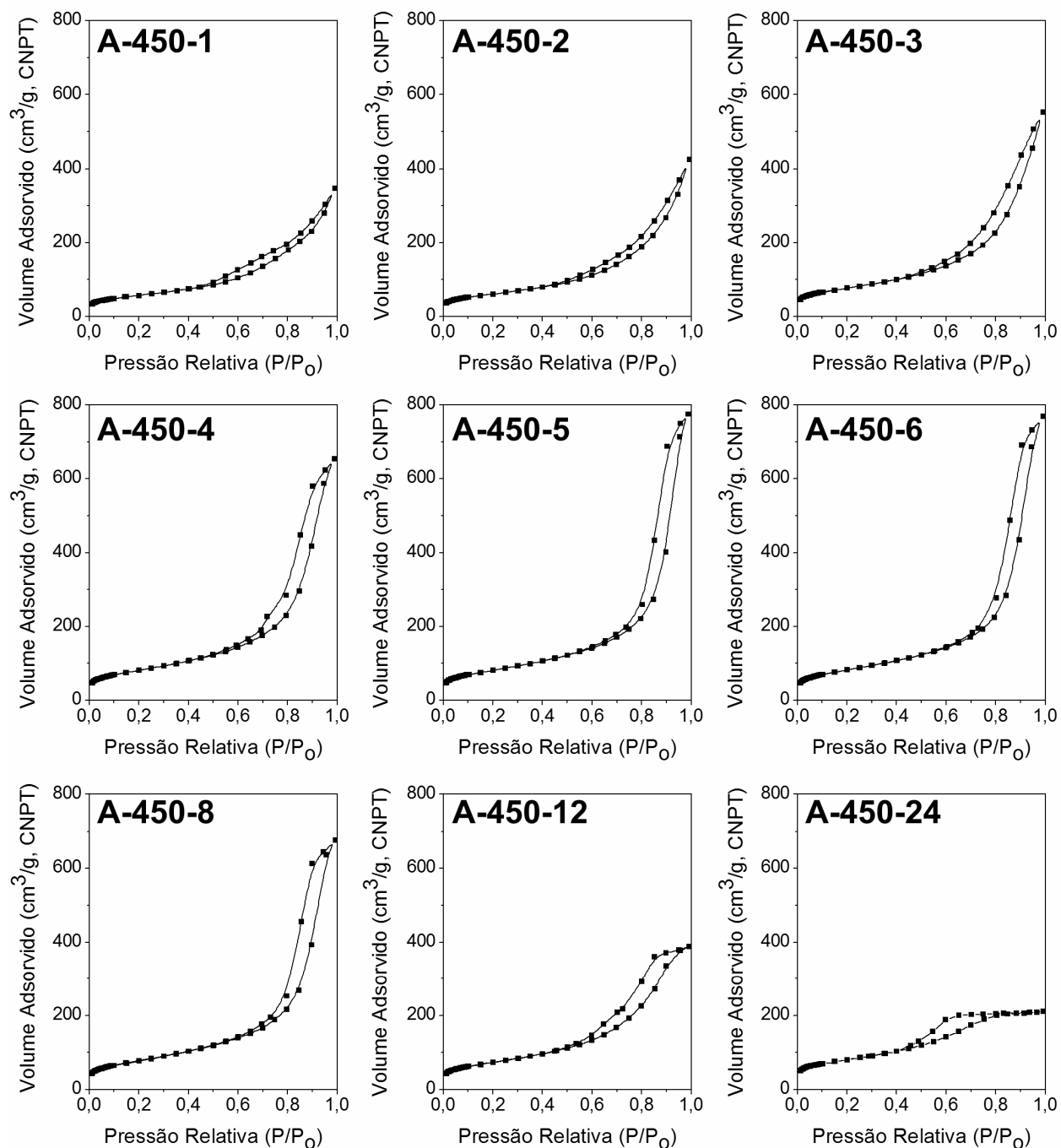


Fig. 42. Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K das aluminas calcinadas a 450 °C, A-450-1 a A-450-24.

5.3 Propriedades Catalíticas das Aluminas A-450-1 a A-450-24

O desempenho catalítico das aluminas A-450-1 a A-450-24 foi avaliado na epoxidação do *cis*-cicloocteno com H_2O_2 70 % (m/m). Os resultados de rendimento de óxido de cicloocteno e do consumo de H_2O_2 por epóxido formado estão apresentados na Fig. 43.

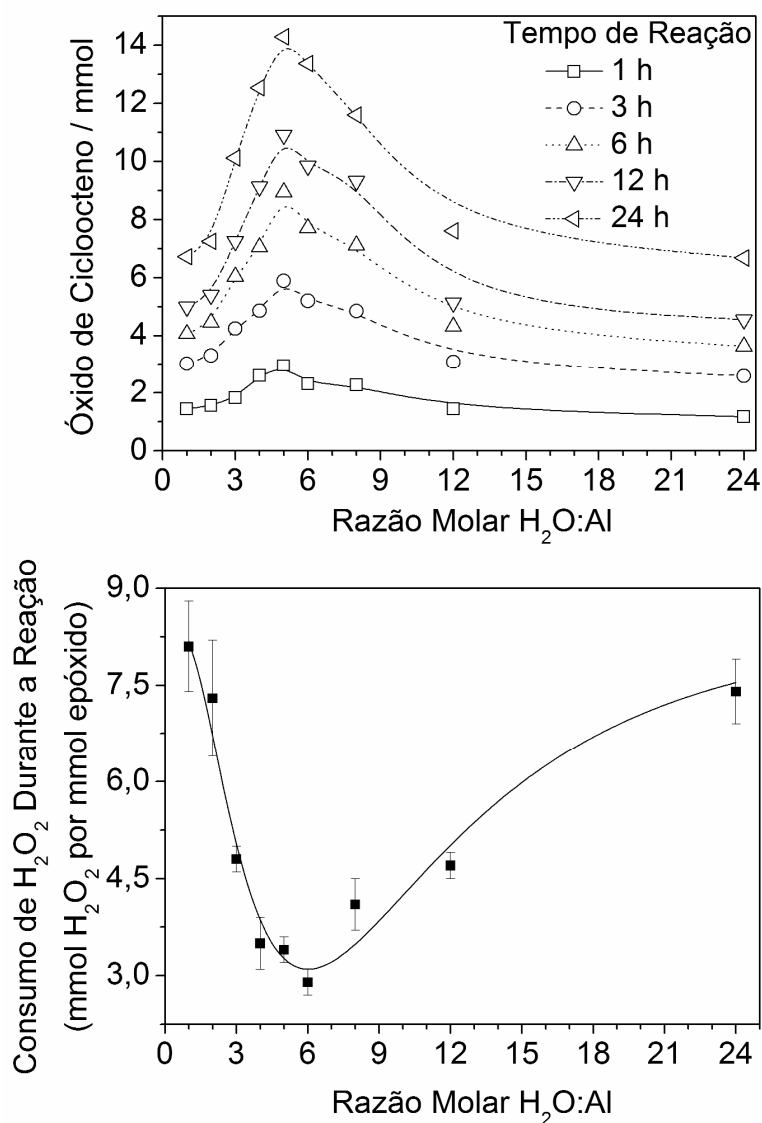


Fig. 43. (acima) Perfil do rendimento de óxido de cicloocteno a diferente tempos de reação e (abaixo) perfil do consumo médio de H_2O_2 durante a reação para as aluminas A-450-1 a A-450-24. As barras de desvio indicam a variância observada para as alíquotas a 1, 3, 6, 12 e 24 h. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di-*n*-butiléter, 56 mmol de H_2O_2 (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; 80 °C.

A razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ na síntese sol-gel possui um forte efeito nas propriedades catalíticas das aluminas. As aluminas A-450-5 e A-450-6 apresentaram os maiores rendimentos para epóxido (em torno de 70 % após 24 h). A seletividade para epóxido a 24 h foi superior a 95 % para todas as aluminas, com exceção da A-450-1 que apresentou 90 % de seletividade. Em relação ao consumo médio de H_2O_2 por epóxido formado durante a reação, as aluminas A-450-5 e A-450-6 também foram as mais eficientes, consumindo em média 3 mmol de H_2O_2 por mmol de epóxido formado durante a reação. A Fig. 43 mostra que aluminas com maior rendimento para epóxido apresentam um menor consumo médio de H_2O_2 por epóxido formado durante a reação. Na realidade, como na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ existe uma variedade de sítios ácidos (Fig. 12), este resultado sugere que certos sítios são responsáveis pela epoxidação e outros pela decomposição do H_2O_2 [66].

O perfil de produtividade de epóxido por m^2 (Fig. 44) para as aluminas A-450-1 a A-450-24 é similar ao observado para o rendimento (Fig. 43). Entretanto, há um aumento abrupto da produtividade de epóxido da alumina A-450-4 para A-450-5.

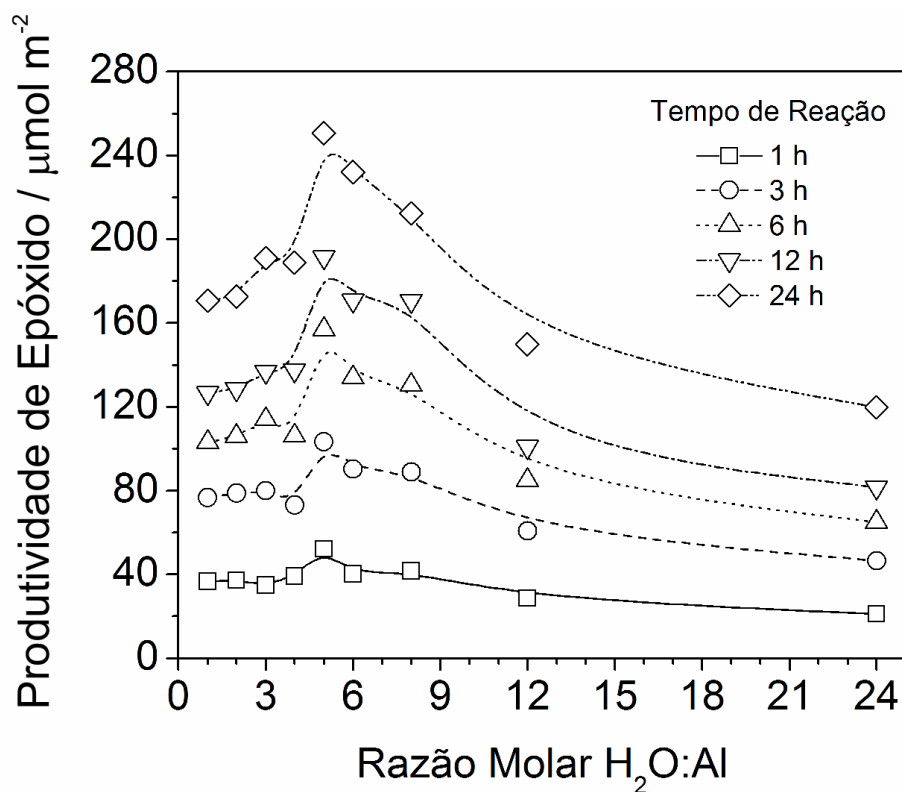


Fig. 44. Produtividade de epóxido para as aluminas A-450-1 a A-450-24.

5.4 Detalhamento dos Fatores que Governam a Atividade Catalítica

Como discutido no capítulo anterior, a hidrofiliabilidade e a acidez das aluminas exercem um papel fundamental no desempenho catalítico da alumina na epoxidação do cicloocteno com H_2O_2 70 % (m/m). Entretanto, várias questões a respeito da acidez e das propriedades texturais não puderam ser respondidas com aquele conjunto de dados:

1. Qual(is) é(são) o(s) sítio(s) Al-OH envolvido(s) na ativação do H_2O_2 para a epoxidação?
2. Qual(is) é(são) o(s) sítio(s) Al-OH envolvido(s) na decomposição do H_2O_2 ?
3. Qual o papel das propriedades texturais da alumina na atividade catalítica?

A seguir são apresentadas propostas aprofundadas para essas perguntas, com base no conjunto de dados obtidos para as aluminas A-450-1 a A-450-24.

5.4.1 A Acidez das Aluminas e Ativação do H_2O_2

5.4.1.1 Mecanismos Propostos

O primeiro trabalho envolvendo alumina e peróxidos para epoxidação de olefinas foi feito por Rebek e McCready [60]. Nesse trabalho o sistema alumina/peróxido não era utilizado de forma catalítica. Os autores, em uma primeira etapa, impregnavam a alumina com peróxidos orgânicos e, em seguida, utilizavam este “reagente” na epoxidação de olefinas. Os autores propuseram que a ativação da ligação O–O pela superfície da alumina ocorria através da reação dos sítios ácidos de Brønsted, Al-OH, com os peróxidos, formando hidroperóxidos superficiais, Al-OOH, que seriam responsáveis pela transferência de oxigênio à olefina [60], como também pela decomposição dos peróxidos, conforme apresentado na Fig. 45. Entretanto, Lefler e Miller [59] observaram que a adsorção de peróxidos orgânicos em aluminas leva à formação de duas espécies diferentes de hidroperóxidos superficiais, Al-OOH, que possuem cinéticas distintas de decomposição para O_2 .

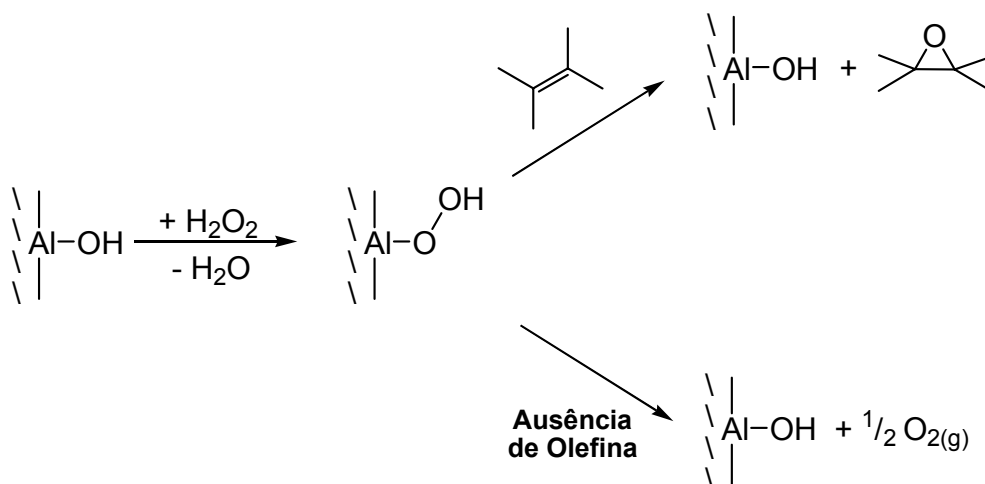


Fig. 45. Reatividade dos grupos Al-OOH da superfície da alumina na presença e na ausência de substrato [60].

Após a descoberta da atividade catalítica da alumina por Mandelli *et al.* [102] para epoxidação de duplas nucleofílicas (terpenos, olefinas não-funcionalizadas e funcionalizadas), foi proposto o ciclo catalítico da Fig. 46. Entretanto, somente uma suposição da participação dos sítios ácidos fracos, Al-OH, foi dada pelos autores. Paradoxalmente, o uso de aluminas cromatográficas ácidas, básicas ou neutras forneceu rendimentos similares na epoxidação do α -pineno com H_2O_2 anidro 24 % em AcOEt [61].

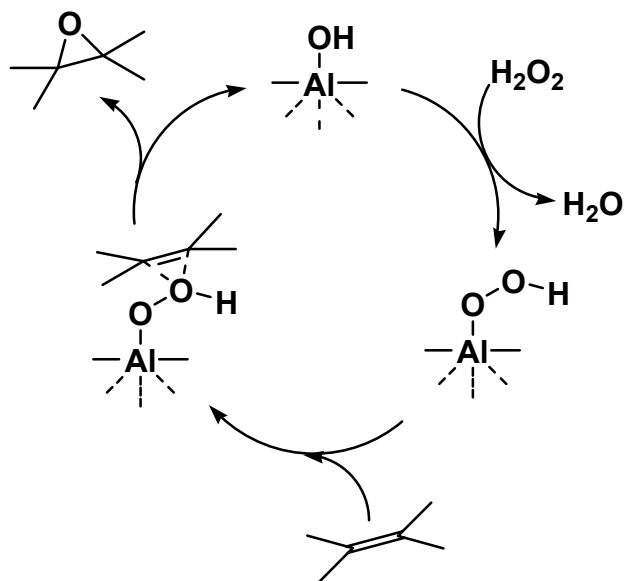


Fig. 46. Ciclo catalítico da epoxidação utilizando o sistema alumina/ H_2O_2 [61].

No início deste trabalho foi descoberto que a substituição da solução anidra de H_2O_2 a 24 % (m/m) pela solução aquosa de H_2O_2 a 70 % (m/m) melhorava a eficiência do oxidante [63]. Como proposto no capítulo anterior, a água atuaria na hidratação dos sítios ácidos de Lewis e no envenenamento dos sítios ácidos de Brønsted fortes, através do efeito de nivelamento, em que nenhum ácido mais forte que o H_3O^+ pode existir na presença de água. Na tentativa de racionalizar os processos de epoxidação e de decomposição do H_2O_2 foi proposto o mecanismo da Fig. 47 [63].

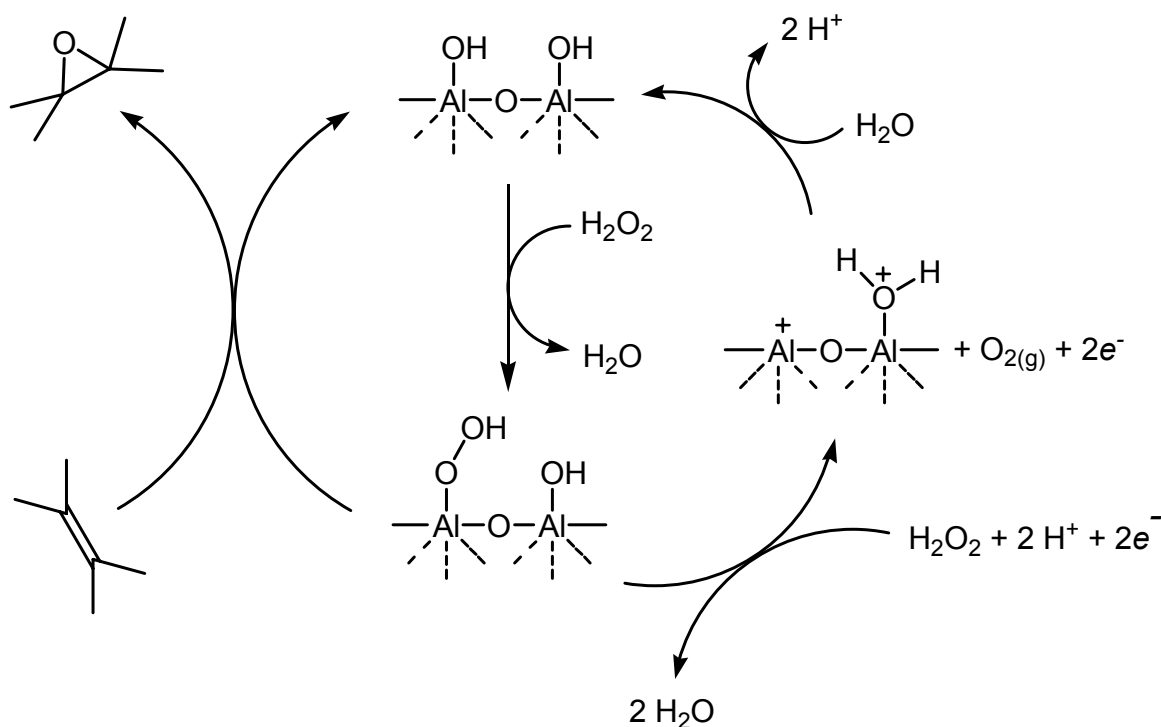


Fig. 47. Ciclo catalítico da epoxidação (à esquerda) e da decomposição do H_2O_2 (à direita) [63].

Considerando a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o modelo de Knözinger e Ratnasamy [40] propõe que as faces (111), (110) e (100) estejam recobertas de hidroxilas, as quais podem assumir cinco configurações distintas (Fig. 12). Dessas cinco configurações possíveis, as hidroxilas terminais (sítios Al—OH do tipo Ia e Ib) são as mais lábeis e, portanto, é esperado que estejam envolvidas na epoxidação catalítica, uma vez que o intercâmbio de ligantes —OH por —OOH na superfície da alumina seria menos difícil cineticamente. As hidroxilas ligadas em ponte (sítios do tipo IIa, IIb e III) são muito pouco lábeis, atuando preferencialmente como doadores de H^+ . Esses sítios, devido a

suas forças ácidas, podem catalisar a decomposição do H_2O_2 e, possivelmente, não estão envolvidos no mecanismo de ativação do H_2O_2 para epoxidação catalítica. Dessa maneira uma atualização do ciclo da Fig. 47 foi feita [66], propondo diferentes papéis na reação para os sítios ácidos de Brønsted da superfície da alumina durante a reação (Fig. 48).

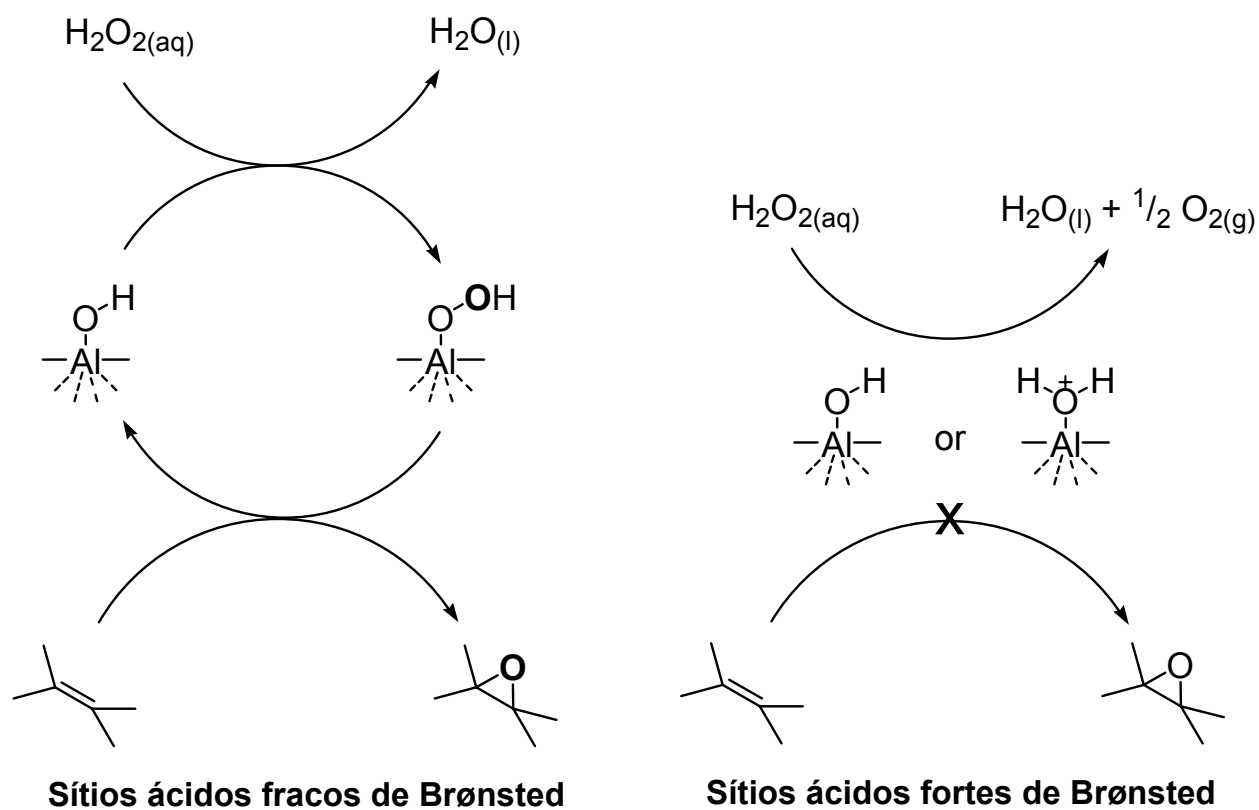
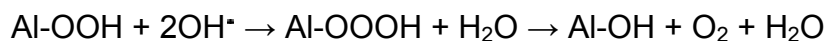


Fig. 48. Papel dos sítios fracos (à esquerda) e dos sítios fortes de Brønsted (à direita) [66].

Recentemente, outra proposta para decomposição do H_2O_2 foi feita por Uguina et al. [103], em que haveria o envolvimento do radical $\text{HO}^\bullet$, através da reação:



O radical hidroxila poderia estar envolvido na dehidrogenação do α - e γ -terpineno para *p*-cimeno. A formação desses radicais pode ocorrer devido a impurezas, como

Fe_2O_3 , na alumina. Em nossos estudos não observamos produtos de oxidação radicalar na epoxidação de terpenos e de outras olefinas [64,65,66] utilizando como catalisadores aluminas ultra-puras obtidas por síntese sol-gel. Além disso, a proposta de dois radicais hidroxilas reagirem com os grupos Al-OOH como rota para a decomposição do H_2O_2 , como proposto por Uguina *et al.* [103], parece ser pouco provável estatisticamente, uma vez que a alta energia dos radicais hidroxila, confere-lhes uma alta reatividade e, portanto, um pequeno tempo de existência, fazendo com que eles reajam primeiramente com os substratos orgânicos, que tem uma concentração muito maior no meio reacional. Dessa forma, nos ciclos catalíticos propostos em [60, 63, 66] não foi considerada a atuação de processos radicalares.

5.4.1.2 Função dos Diferentes Sítios Al-OH na Superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na tentativa de obter evidências que provassem que os sítios Al-OH fracos estão envolvidos na ativação do H_2O_2 (Fig. 48), foi utilizado o modelo de Knözinger e Ratnasamy [40] para estimar as quantidades de sítios Al-OH do tipo Ia e Ib. A quantidade desses sítios foi estimada associando a população dos sítios tetraédricos (AlO_4) e octaédricos (AlO_6) existentes na estrutura mássica da alumina (que pode ser obtida por MAS RMN de ^{27}Al) com a densidade de sítios Al-OH idealizada para a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Tabela 15 apresenta a densidade de sítios ácidos, Al-OH , calculados utilizando os valores da ref. 40 para a superfície idealizada da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

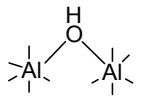
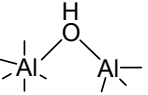
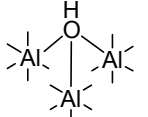
Pela Tabela 15 pode se concluir que as hidroxilas do tipo Ia estão ligadas a 66,9 % dos sítios AlO_4 expostos na superfície; por outro lado, as hidroxilas do tipo Ib estão ligadas a 13,6 % dos sítios AlO_6 expostos. À primeira vista, os sítios Ia parecem ser mais abundantes que do que os sítios Ib, entretanto, é importante destacar que para uma estrutura do tipo espinélio “normal”, 33,3 % dos cátions A^{2+} ocupam sítios tetracoordenados e 67,7 % dos cátions B^{3+} estão em sítios hexacoordenados [104]. Dessa forma, considerando a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como de um espinélio e que a superfície é uma perfeita terminação da estrutura mássica, há uma maior quantidade de sítios AlO_6 expostos na superfície.

Com já apresentado no Capítulo 1, a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é considerada um espinélio defeituoso, visto que em um espinélio normal $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}$ (AB_2O_4) a cela unitária é

composta de 32 ânions e de 24 cátions ($8A^{2+}:16B^{3+}$), entretanto, só $21\frac{1}{3}$ íons Al(III) estão disponíveis para as posições de cátion na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando em uma variedade de vacâncias catiônicas na estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ distribuída aleatoriamente entre sítios tetraédricos e octaédricos [16,32]. A técnica de RMN de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico é uma ferramenta extremamente útil para a determinação das populações relativas dos íons de Al(III) nos diversos ambientes de coordenação na estrutura cristalina de aluminas [43]. A Fig. 49 apresenta os espectros de MAS RMN de ^{27}Al para as aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24.

As populações relativas dos sítios AlO_4 ($\delta \cong 70$ ppm), AlO_5 ($\delta \cong 50$ ppm) e AlO_6 ($\delta \cong 10$ ppm) foram estimadas através da deconvolução dos espectros de RMN de ^{27}Al das aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24. As aluminas calcinadas a 450°C apresentaram ligeiras diferenças nas distribuições relativas das populações de Al(III) nos diversos ambientes de coordenação (Fig. 50). Interessantemente, os xerogéis sintetizados com a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ entre 4 a 6, após calcinação, forneceram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com uma maior população relativa de sítios AlO_4 e AlO_5 .

Tabela 15. Densidade de sítios ácidos sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calculados a partir de [40].

Sítio ácido de		Densidade de hidroxilas	Sítios AlO_x relacionados
Brønsted		/ 10^{15} cm^{-2}	/ 10^{15} cm^{-2}
Ia		2,18	2,18 (AlO_4)
Ib		0,83	0,83 (AlO_6)
IIa		1,55	3,10 (AlO_6)
IIb		1,08	1,08 (AlO_6) 1,08 (AlO_4)
III		0,36	1,08 (AlO_6)

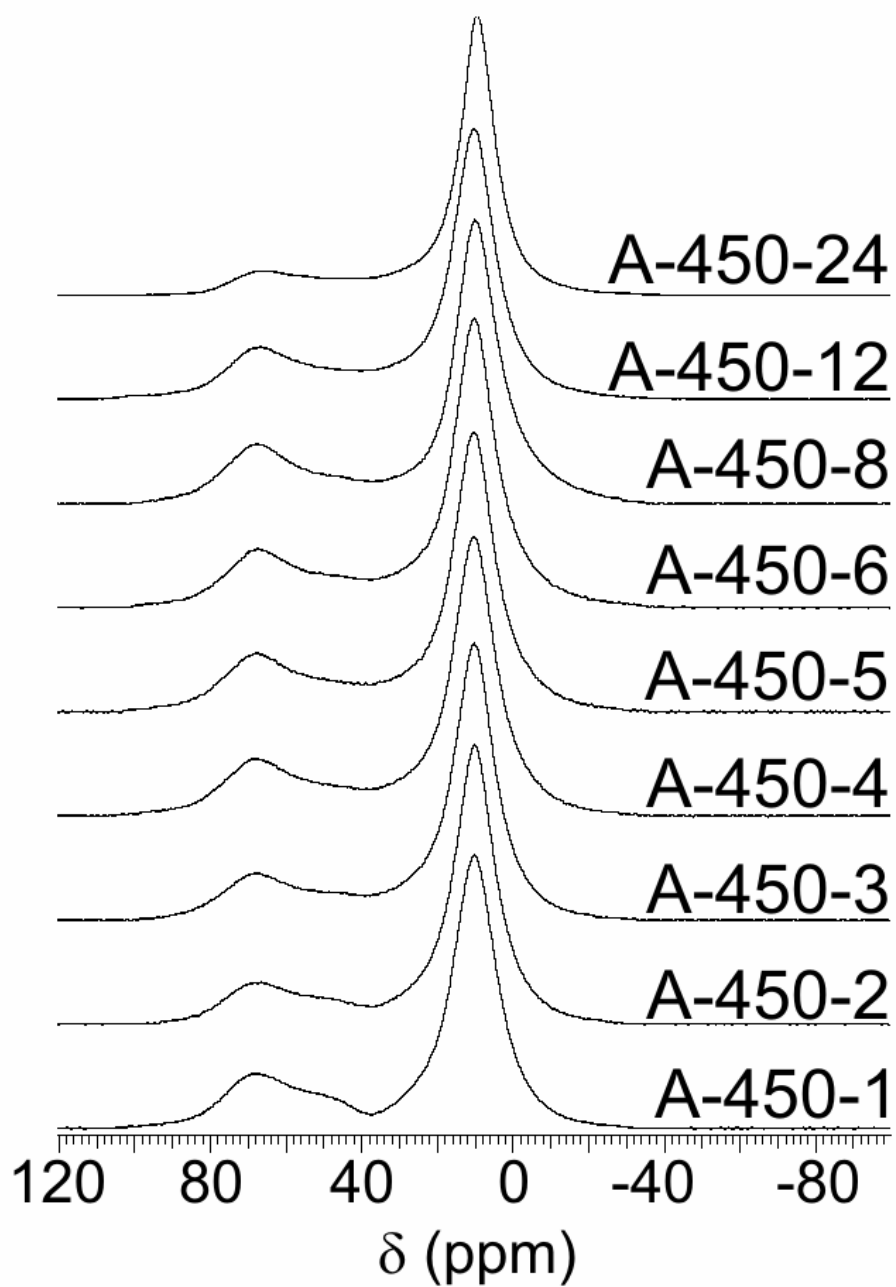


Fig. 49. Espectros de RMN de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico para as aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24.

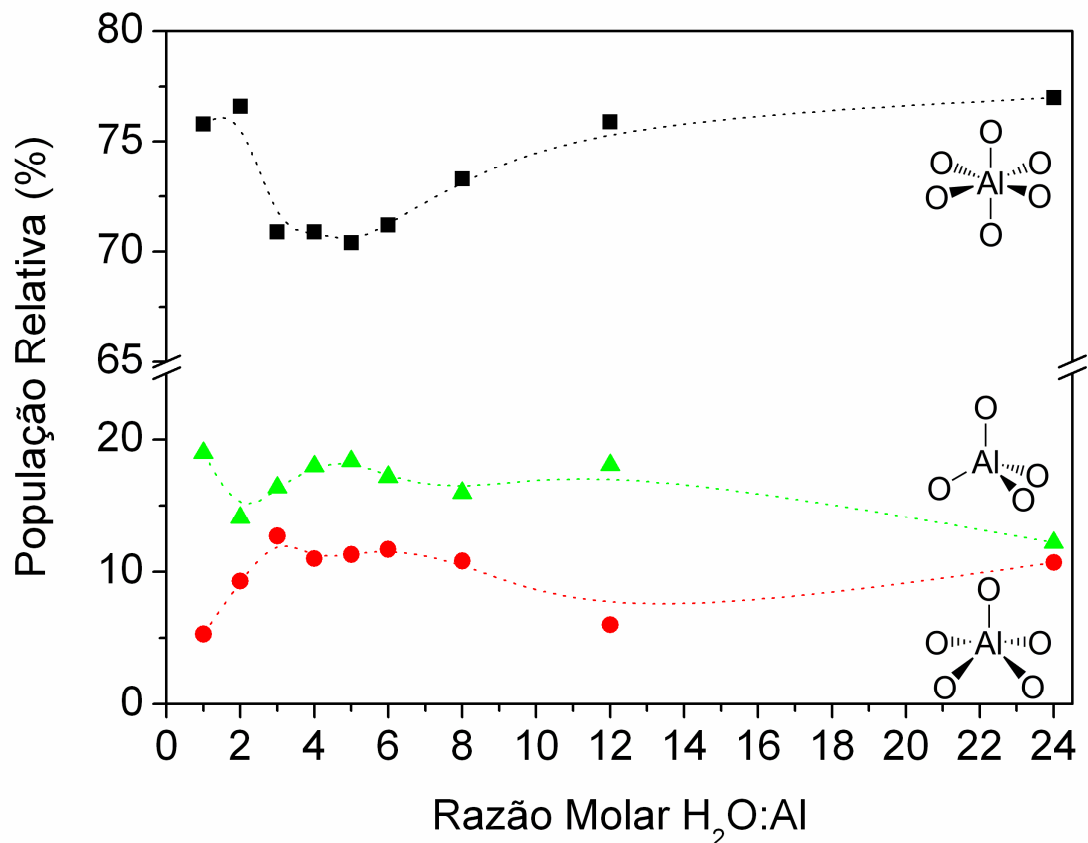


Fig. 50. População relativa dos sítios AlO_4 , AlO_5 e AlO_6 para as aluminas calcinadas A450-1 a A-450-24, estimados através da deconvolução dos espectros de MAS RMN de ^{27}Al .

A maior população relativa de AlO_4 nas aluminas A-450-4 a A-450-6 é coerente com a hipótese que as hidroxilas do tipo Ia sejam os sítios ativos principais para epoxidação catalítica, uma vez que estes materiais são os mais ativos. Porém, os resultados obtidos com a espectroscopia de RMN de ^{27}Al não são absolutos. Assim, a acidez das aluminas A-450-1 a A-450-24 foi determinada através de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3). A Fig. 51 apresenta as curvas de TPD- NH_3 para as aluminas A-450-1 a A-450-24. À primeira vista, observa-se que nas curvas de TPD- NH_3 das aluminas A-450-1, A-450-2, A-450-12 e A-450-24 há um “ombro” ao redor de 400 °C, indicando que para estas aluminas uma população de sítios ácidos fortes está presente em maior quantidade.

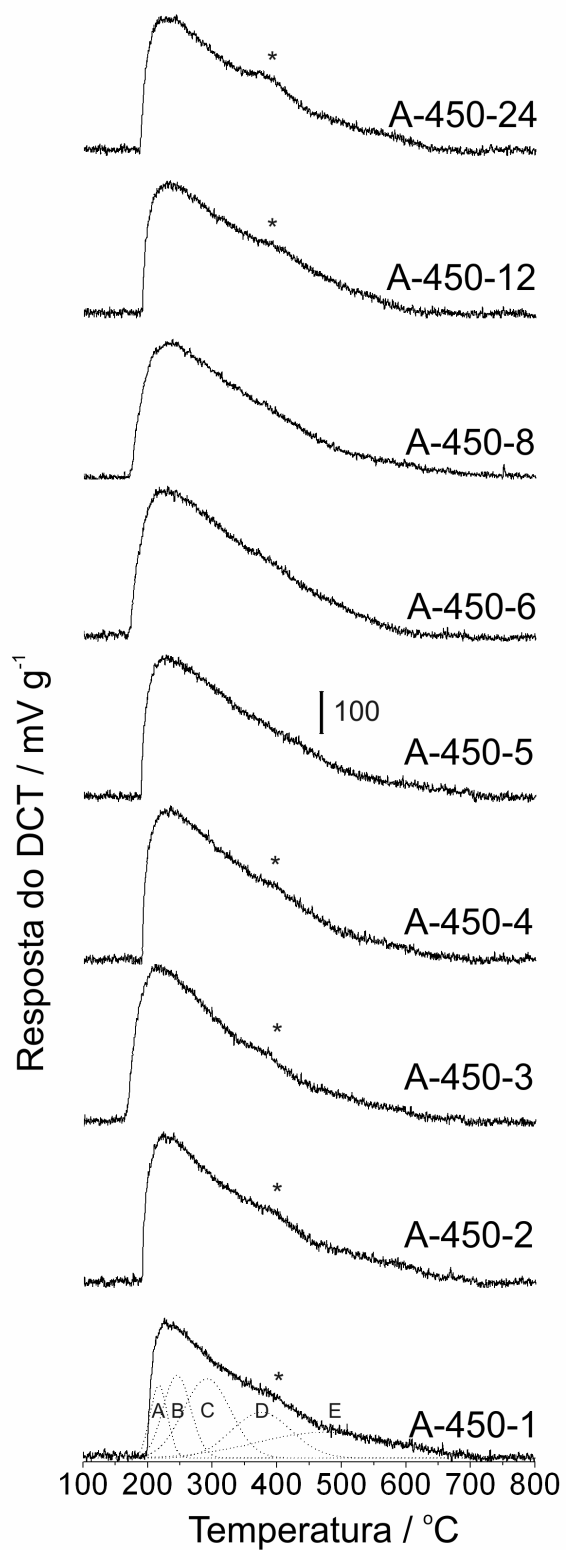


Fig. 51. Curvas de TPD-NH₃ das aluminas A-450-1 a A-450-24. Os asteriscos indicam um “ombro” ao redor de 400 °C referente aos sítios ácidos fortes.

Uma tentativa de distinção e quantificação dos sítios ácidos de várias classes de força foi feita através da deconvolução das curvas de TPD-NH₃, propondo que a curva original fosse composta por outras cinco curvas, de A a E (Fig. 51). Essas curvas não estão relacionadas com os tipos de sítios ácidos de Brønsted propostos pelo modelo de Knözinger e Ratnasamy. As curvas de A a E são apenas um artifício matemático utilizado na tentativa de criar uma classificação de força de acidez, de cunho meramente especulativo. As áreas englobadas pelas curvas A a C são propostas para a dessorção de amônia de sítios ácidos fracos a moderados (Brønsted e Lewis), e as curvas D e E para a dessorção de amônia de sítios ácidos forte a muito fortes (Brønsted e Lewis). A somatória das áreas integradas das curvas A a C possibilitou atribuir as quantidades de amônia dessorvida dos sítios fracos a moderados, e das curvas D e E, dos sítios fortes a muito fortes, como mostrado na Fig. 52.

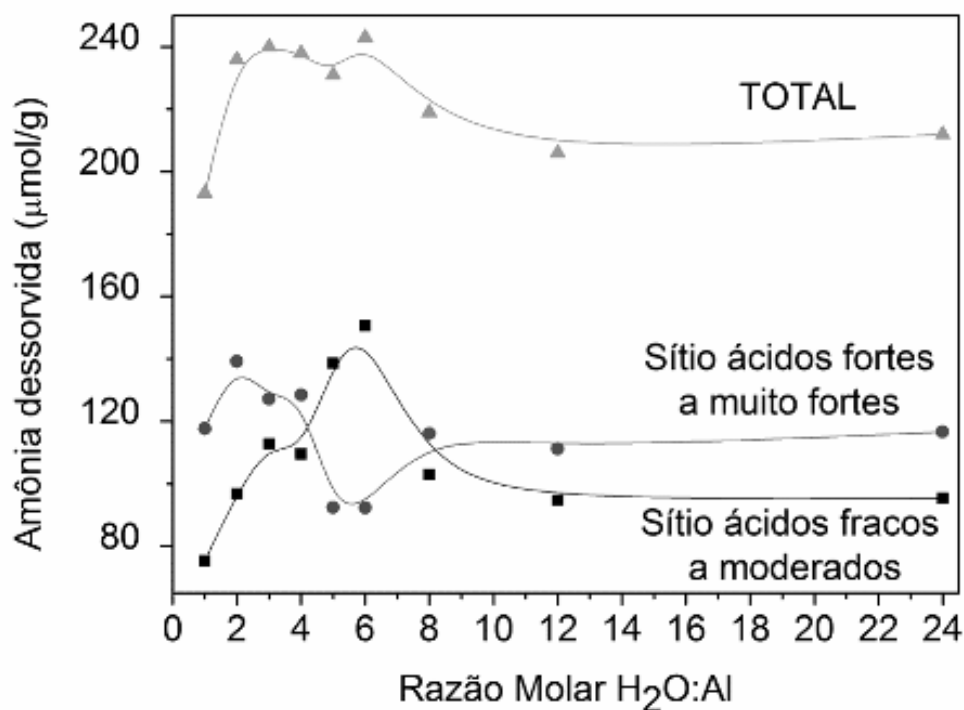


Fig. 52. Quantidades de amônia dessorvida dos sítios ácidos fracos a moderados e fortes a muito fortes das aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24.

A tendência da dessorção de amônia dos sítios ácidos fracos a moderados das aluminas A-450-1 a A-450-24 apresenta o mesmo perfil do rendimento para óxido de cicloocteno (Fig. 43), colaborando para a hipótese de que os sítios Ia e Ib possam ser os responsáveis pela epoxidação catalítica. Todavia, a tendência de dessorção de amônia de sítios ácidos fortes a muito fortes está relacionada ao maior consumo de H₂O₂ por epóxido formado durante a reação (Fig. 43), sugerindo que estes sítios atuem preferencialmente na decomposição do H₂O₂.

Considerando a quantidade total de amônia dessorvida, que representa a acidez total das aluminas, é possível estimar a quantidade de sítios Al-OH do tipo Ia e Ib através das eq. 4 e 5:

$$n_{Ia} = n_{total} \times X_{AlO_4} \times 0,669 \quad (4)$$

$$n_{Ib} = n_{total} \times X_{AlO_6} \times 0,136 \quad (5)$$

Onde: n_{Ia} e n_{Ib} são as quantidades estimadas de sítios Al-OH do tipo Ia e Ib expressas em $\mu\text{mol/g}$; n_{total} é a acidez total das aluminas, expressa como a quantidade de amônia dessorvida das aluminas, em $\mu\text{mol/g}$; X_{AlO_4} e X_{AlO_6} são as porcentagens de sítios AlO₄ e AlO₆ presentes na estrutura mássica das aluminas A-450-1 a A-450-24, determinadas através de RMN de ²⁷Al com rotação no ângulo mágico; os fatores 0,669 e 0,136 são as frações dos sítios AlO₄ e AlO₆ associados com os sítios Al-OH do tipo Ia e Ib, respectivamente.

Através das correlações entre a produtividade de óxido de cicloocteno por m² versus a quantidade estimada de sítios Ia e sítios Ib, para as aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24, é possível analisar qual a influência de cada sítio na epoxidação catalítica. Na Fig. 53 é observada uma tendência grosseiramente linear ($r^2=0,76$) entre a produtividade de epóxido e a quantidade estimada de sítios Ia, indicando que os sítios Al-OH do tipo Ia possuem um papel importante no ciclo catalítico. Entretanto, nenhuma correlação linear ($r^2=0,16$) pôde ser feita para os sítios Ib. É importante destacar que a correlação observada na Fig. 53 não foi melhor porque o ambiente de coordenação dos

sítios AlO_4 pode sofrer distorções na geometria de amostra para amostra, resultando em sítios do tipo Ia com forças ácidas ligeiramente diferentes e no desvio da tendência linear esperada [40].

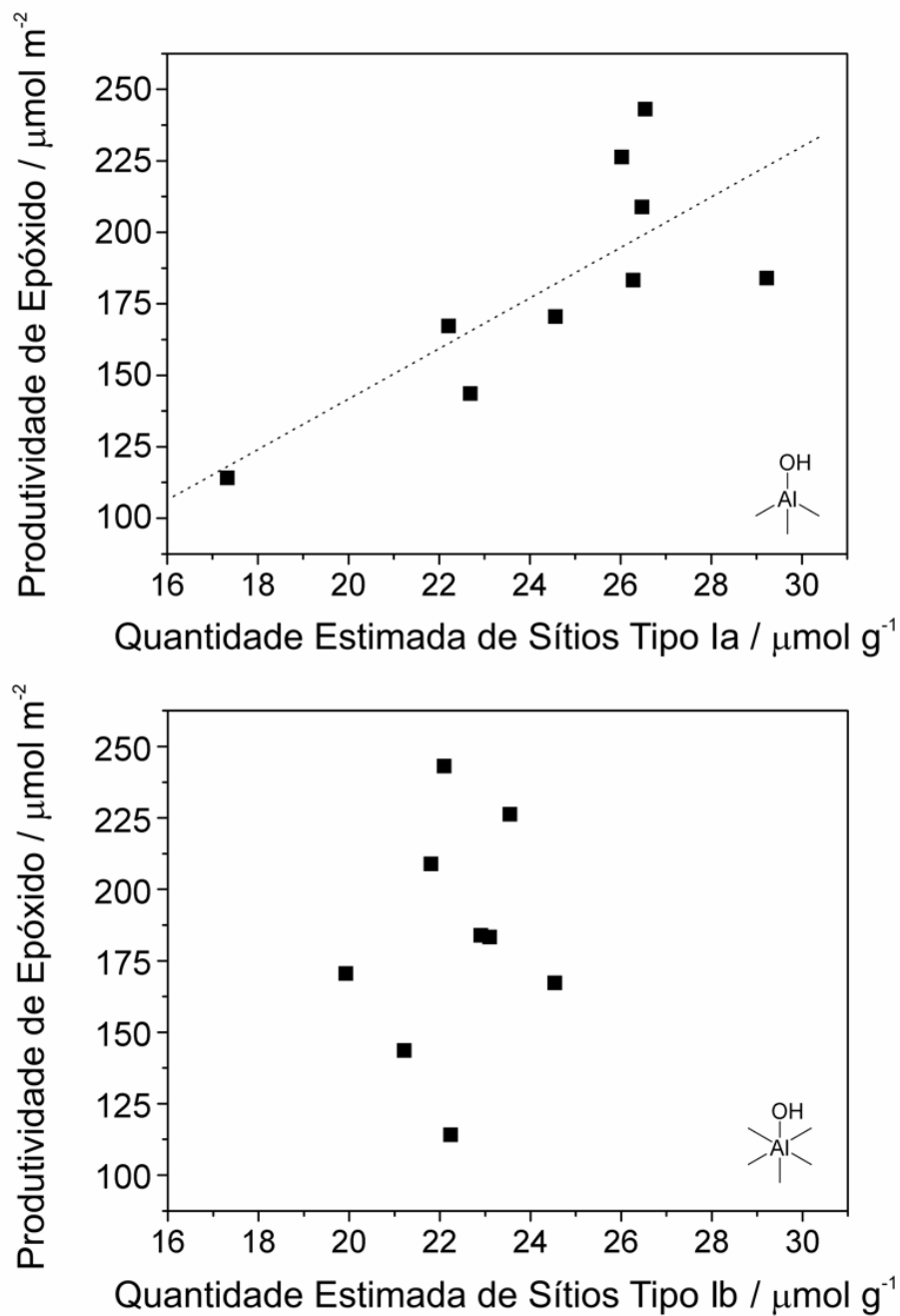


Fig. 53. Produtividade de epóxido versus quantidade estimada de sítios Al-OH do tipo Ia e Ib.

A proposta idealizada de que a estrutura da γ - Al_2O_3 seja composta apenas por sítios AlO_4 e AlO_6 é uma aproximação, visto que podem existir uma série de defeitos e distorções que levam à formação de outros ambientes de coordenação ao redor dos íons Al(III) [33,40]. As aluminas A-450-1 a A-450-24 apresentaram uma ressonância ao redor de 50 ppm, que indica a presença de sítios AlO_5 ou de sítios AlO_4 e AlO_6 com uma esfera de coordenação bastante distorcida. Considerando a existência de sítios AlO_5 , as hidroxilas ligadas a eles devem apresentar uma acidez e labilidade intermediária à esperada para as hidroxilas ligadas a AlO_4 e AlO_6 . Conseqüentemente, a participação das hidroxilas do tipo $(\text{O}_4\text{Al})\text{-OH}$ também parece ser uma hipótese razoável. Entretanto, é difícil atribuir um percentual de hidroxilas do tipo $(\text{O}_4\text{Al})\text{-OH}$, relacionada à quantidade total de sítios AlO_5 , uma vez que estes sítios referem-se a defeitos e distorções na estrutura da γ - Al_2O_3 , não sendo possível traçar correlações como a da Fig. 53.

Em um trabalho anterior foi observado que os sítios básicos não possuem um papel no ciclo catalítico da reação [65]. Essa constatação está de acordo com resultado observado na Fig. 53, uma vez que as hidroxilas do grupo Al-OH do tipo Ib são as mais lábeis. O uso de acetato de etila como solvente da reação é suficiente para destruir esses sítios, formando uma série de carboxilatos superficiais, conforme observado pela análise de infravermelho de uma alumina calcinada a 400 °C e refluxada por 4 h com acetato de etila (Fig. 54). A formação de carboxilatos superficiais resulta em um aumento do teor de carbono de 0,2 para 4,0 %, como também na diminuição do ponto isoelétrico deste material de 8,6 para 4,8. Entretanto, não foram constatadas mudanças na atividade catalítica e no consumo médio de H_2O_2 por epóxido formado para a A-400-8 refluxada em acetato de etila, corroborando a hipótese que os sítios Al-OH do tipo Ib não participam na catálise, porque foram envenenados pelo solvente [105].

A mudança do ponto isoelétrico de 8,6 para 4,8 da alumina A-400-8 mostra que, de fato, o acetato de etila não é um solvente inocente na reação. Isso explica os rendimentos semelhantes obtidos para a epoxidação do α -pineno utilizando o H_2O_2 anidro em AcOEt e destilação azeotrópica [61], quando foram utilizadas aluminas cromatográficas ácidas, básicas e neutras. O AcOEt reage com a alumina tornando o

material ácido. De fato, uma rota de produção industrial de aluminas cromatográficas ácidas baseia-se em refluxar aluminas em AcOEt [9].

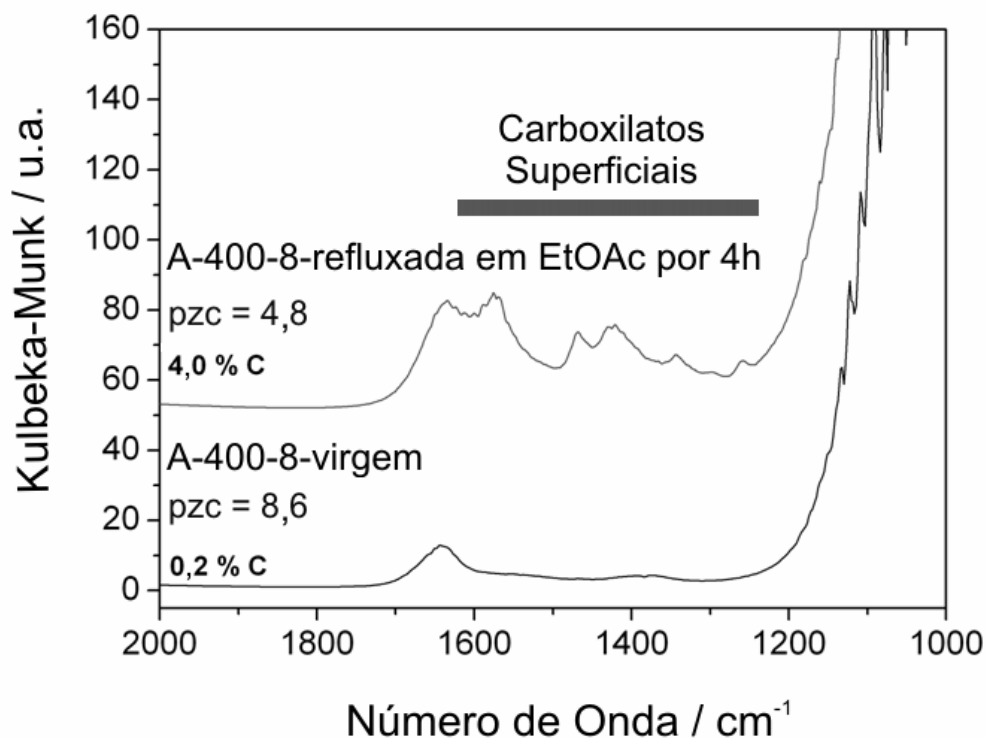


Fig. 54. Espectros na região do infravermelho para uma amostra de alumina calcinada a 400 °C ($H_2O:Al = 8$) [105].

No capítulo anterior, o xerogel foi sintetizado utilizando a razão molar $H_2O:Al = 8$ e secagem rápida do gel a 120 °C. O xerogel foi calcinado de 200 a 1000 °C, resultando nas aluminas A-200 a A-1000. Para essas aluminas foram observados rendimentos de até 85 % para óxido de cicloocteno, com consumos de H_2O_2 por epóxido formado inferiores a 2,5. No presente capítulo, os géis foram envelhecidos durante 24 h e secos à temperatura ambiente. As aluminas calcinadas a 450 °C, A-450-1 a A-450-24, não apresentaram rendimentos superiores a 70 % e os consumos de H_2O_2 por epóxido formado foram superiores a 3,0. Com o objetivo de verificar se o modelo proposto para o sítio ativo da epoxidação (sítios fracos a moderados, do tipo Ia) é válido, foi realizada

a comparação das curvas de TPD-NH₃ da alumina A-500-8 (capítulo anterior) com a alumina A-450-8, obtida nas condições descritas neste capítulo (Fig. 55).

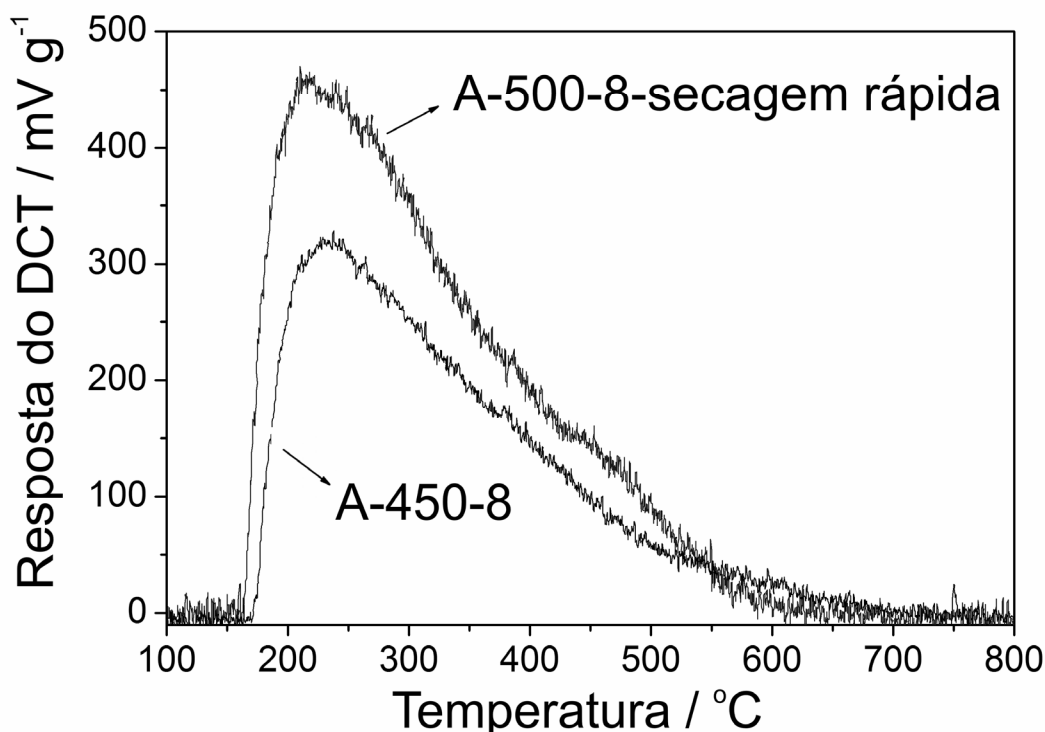


Fig. 55. Comparação entre as curvas de TPD-NH₃ das aluminas A-450-8 e A-500-8.

A alumina A-500-8 apresentou rendimento para epóxido de 16,1 mmol de óxido de cicloocteno em 24 h e consumo médio de H₂O₂ por epóxido formado de 2,5, enquanto que, para a alumina A-450-8, o rendimento foi de 11,7 mmol em 24 h e o consumo médio de H₂O₂ por epóxido formado foi de 4,5, utilizando as mesmas condições reacionais. Através da Fig. 55, observa-se claramente que a quantidade de sítios ácido fracos a moderados (dessorção de amônia até 300 °C) é muito mais intensa para alumina A-500-8 do que para a A-450-8. Esse fato indica claramente que os sítios fracos a moderados, do tipo Ia, são os responsáveis pela epoxidação catalítica, como proposto neste capítulo. Entretanto, sítios ácidos fortes a muito fortes são responsáveis pela decomposição catalítica do H₂O₂, causando a diminuição indesejada da seletividade para o oxidante. A Fig. 56 apresenta o papel proposto dos sítios ácidos de Brønsted no sistema catalítico H₂O₂/alumina.

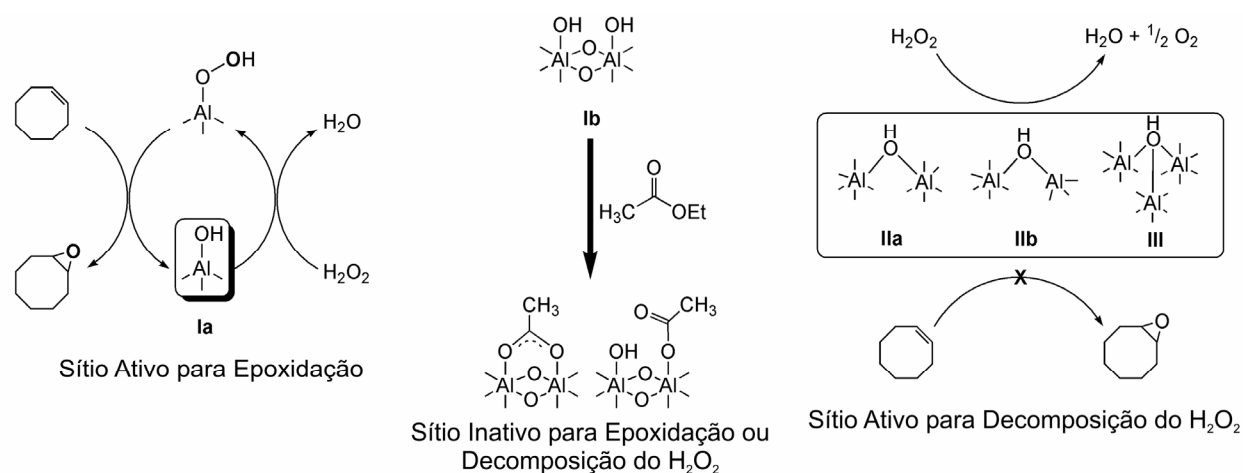


Fig. 56. Papel dos sítios da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sistema catalítico $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Alumina}$.

Sabendo qual tipo de sítio ácido é o responsável pela epoxidação, é possível estimar a frequência e o número total de *turnover* para as aluminas sintetizadas neste trabalho (Tabela 16). A alumina A-450-5 é a mais ativa, apresentando uma frequência de *turnover* de 560 h^{-1} . Esse valor é similar aos obtidos com catalisadores baseados em metais de transição, p. ex. $\text{Mo(VI)}/\text{SiO}_2$ [106].

Tabela 16. Frequência e o número total de *turnover* estimados para as aluminas calcinadas a 450°C .

Alumina	Quantidade de Sítios Ia ($\mu\text{mol/g}$)	Frequência de <i>turnover</i> / h^{-1}	Número total de <i>turnover</i>
A-450-1	24,6	290	1370
A-450-2	22,2	350	1630
A-450-3	26,3	350	1930
A-450-4	29,2	450	2150
A-450-5	26,6	560	2690
A-450-6	26,0	440	2570
A-450-8	26,5	430	2190
A-450-12	22,7	320	1680
A-450-24	17,3	340	1930

5.4.2 Aspectos Moleculares da Ativação do H₂O₂ pelo íon Al(III)

A ativação do H₂O₂ pela superfície da alumina é proposta ocorrer através da formação de grupos Al-OOH. Os íons Al(III) polarizam a ligação O–O, facilitando a transferência do oxigênio *distal* para a olefina, como proposto na literatura [61,63,65,66,96]. A natureza da ligação Al–O é predominantemente iônica, logo, a polarização da ligação O–O pelo cátion Al(III) ocorre principalmente através de uma interação eletrostática, que é proporcional ao potencial iônico, $\xi = z/r$, onde z é a carga do íon e r o raio iônico. Uma vez que o cátion Al(III) tetracoordenado apresenta um raio iônico (53 pm) menor do que o do Al(III) hexacoordenado (68 pm) [78], o Al(III) tetracoordenado pode polarizar mais fortemente a ligação O–O. Considerando aspectos eletrônicos, o íon Al(III) em um campo tetracoordenado também polariza mais eficientemente a ligação O–O devido a sua maior deficiência eletrônica [40]. Visando uma análise mais quantitativa do fenômeno da polarização da ligação O–O pelo íon Al(III) em campos tetra- e hexacoordenados, a geometria da molécula de H₂O₂ e dos íons [Al(OOH)(H₂O)₃]²⁺ e [Al(OOH)(H₂O)₅]²⁺ foi otimizada pelo programa Gaussian 03 B.03a utilizando a teoria de densidade funcional (DFT) com o método B3LYP e a base 6-31G(d). Os resultados da minimização de energia da geometria estão apresentados na Fig. 57.

Há uma boa concordância entre os valores geométricos experimentais [107] e calculados do H₂O₂ (Tabela 17), mostrando que o método B3LYP com a base 6-31G(d) fornece resultados confiáveis para modelagem molecular.

Tabela 17. Parâmetros geométricos experimentais [107] e calculados do H₂O₂.

Parâmetro	Experimental	Calculado	Diferença
$r_{\text{O-O}} / \text{pm}$	147,5	145,6	- 1,9 (1,3 %)
$r_{\text{O-H}} / \text{pm}$	95,0	97,4	+ 2,4 (2,5 %)
$\phi / ^\circ$	94,8	99,68	+ 4,9 (5,1 %)
$\theta_{\text{O-O-H}} / ^\circ$	119,8	118,60	- 1,2 (1,0 %)

Obviamente, os modelos [Al(OOH)(H₂O)₃]²⁺ e [Al(OOH)(H₂O)₅]²⁺ para o ânion hidroperóxido coordenado ao Al(III) em analogia aos sítios Al–OH do tipo Ia e Ib,

respectivamente, são visões bastante simplificadas da interação do H_2O_2 com a superfície da alumina, uma vez que os sítios Al-OH adjacentes da superfície da alumina podem realizar ligações de hidrogênio com o grupo Al-OOH. Entretanto, esses modelos são úteis para mostrar a diferença do poder polarizante do Al(III) em um campo tetracoordenado e em um hexacoordenado e fornecer alguns *insights* sobre a natureza do grupo Al-OOH. A Tabela 18 fornece uma comparação dos parâmetros geométricos calculados da molécula de H_2O_2 e dos íons $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

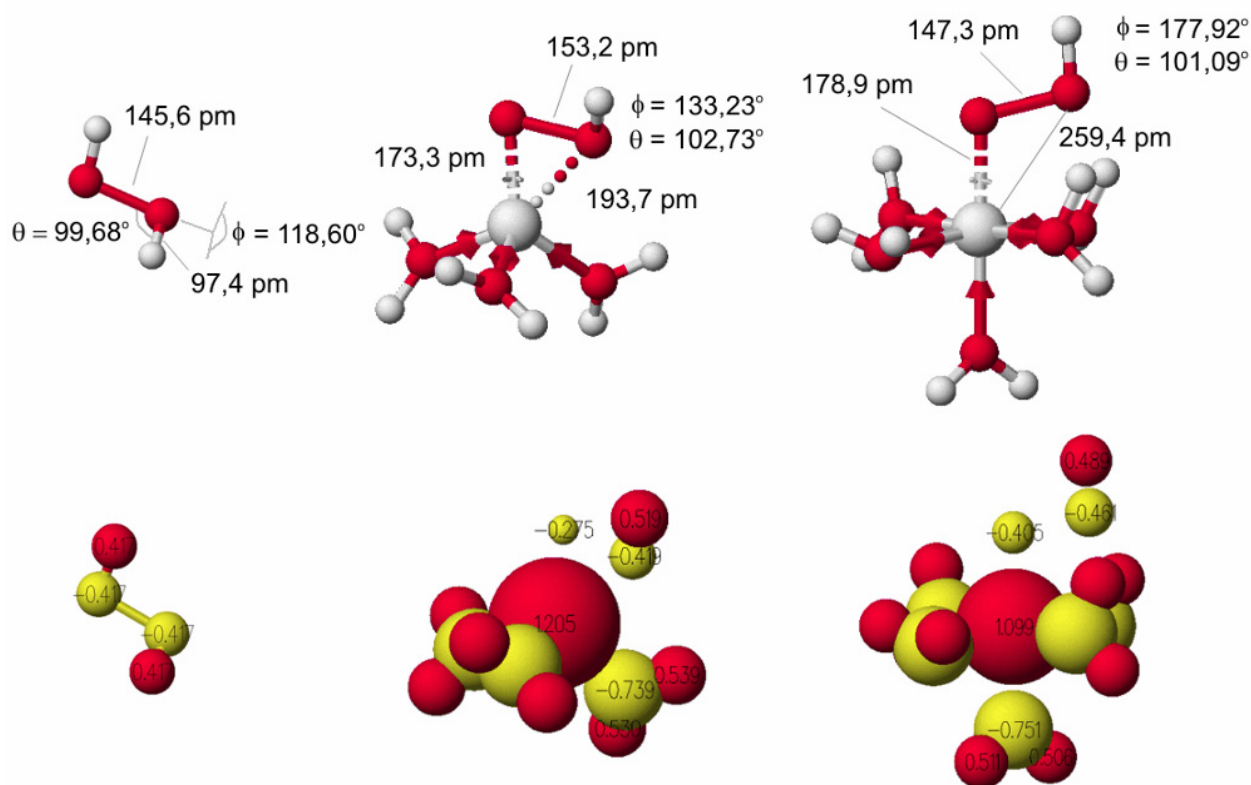


Fig. 57. (acima) Parâmetros geométricos do H_2O_2 e dos íons $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; (abaixo) Superfícies de carga parciais, em escala.

A ligação O-O no íon $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ é 7,6 pm (5,2 %) mais longa do que a calculada para o H_2O_2 , enquanto que no $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ esta diferença é de 1,7 pm (1,2 %). Considerando a distância entre o Al(III) e o oxigênio *proximal*, O(1), a interação mais forte Al-O é aquela encontrada no íon $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Esses resultados mostram que a coordenação do ânion hidroperóxido ao Al(III) em um campo

tetracoordenado enfraquece mais a ligação O–O, corroborando a proposta de que os sítios Al-OH do tipo Ia da superfície da alumina estão envolvidos na ativação do H₂O₂.

Outro aspecto interessante da geometria dos grupos Al-OOH, é que o ânion hidroperóxido está coordenado *side-on* ao Al(III) no [Al(OOH)(H₂O)₃]²⁺, como mostrado pela semelhança das distâncias $r_{\text{Al-O}(1)}$ e $r_{\text{Al}\cdots\text{O}(2)}$, 173,3 e 193,7 pm, respectivamente. No [Al(OOH)(H₂O)₅]²⁺, o ânion hidroperóxido está coordenado de modo angular, *end-on*, ao Al(III) já que a distância $r_{\text{Al}\cdots\text{O}(2)}$ de 259,4 pm é muito grande para ser considerada uma interação de ligação entre o Al(III) e o O(2).

A interação do oxigênio distal, O(2), com o Al(III) no [Al(OOH)(H₂O)₅]²⁺ é bastante fraca, entretanto, este oxigênio interage fortemente com os hidrogênios das moléculas de águas coordenadas na posição *cis*, como indicado pela pequena distância O(2)⋯H₂O – Al(III), 190 pm, e pelo aumento do ângulo de diedro (ϕ) de 118,60° (H₂O₂) para 177,92°. No H₂O_{2(s)} a ligação de hidrogênio O – H⋯O apresenta um comprimento muito maior, 280 pm [78].

Tabela 18. Comparação dos parâmetros geométricos calculados da molécula de H₂O₂ e dos íons [Al(OOH)(H₂O)₃]²⁺ e [Al(OOH)(H₂O)₅]²⁺.

Parâmetro	H ₂ O ₂	[Al(OOH)(H ₂ O) ₃] ²⁺	[Al(OOH)(H ₂ O) ₅] ²⁺
$r_{\text{O-O}}$ / pm	145,6	153,2	147,3
$r_{\text{O-H}}$ / pm	97,4	98,2	97,8
$r_{\text{Al-O}(1)}$ / pm	-	173,3	178,9
$r_{\text{Al}\cdots\text{O}(2)}$ / pm	-	193,7	259,4
ϕ / °	118,60	133,23	177,92
$\theta_{\text{O-O-H}}$ / °	99,68	102,73	101,09

As cargas parciais sobre o oxigênio *proximal* do ânion hidroperóxido para os íons [Al(OOH)(H₂O)₃]²⁺ e [Al(OOH)(H₂O)₅]²⁺ são -0,275 e -0,405, respectivamente. Esses valores são bastante semelhantes àqueles propostos para os oxigênios dos sítios

Al-OH do tipo Ia e Ib, respectivamente [40]. Como esperado, a ligação O–O no $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ é mais polarizada do que no $\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, como evidenciado pela maior diferença de carga parcial dos oxigênios *proximal* e *distal* (Fig. 57). Esses resultados sugerem que a transferência do oxigênio *proximal* seria favorecida, uma vez que o Al-OOH é um eletrófilo e que o oxigênio proximal apresenta carga parcial menos negativa. Entretanto, seria isso o que acontece no estado de transição?

A reatividade de substâncias pode ser descrita quantitativamente através da Teoria de Perturbação. A equação de Klopman-Salen, eq. 6, descreve a variação de energia (ΔE) quando os orbitais de um reagente se sobrepõem aos de outro [108]:

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{primeiro termo}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{segundo termo}} + \underbrace{\sum_r^{\text{ocup}} \sum_s^{\text{não-ocup}} - \sum_s^{\text{ocup}} \sum_r^{\text{não-ocup}} \frac{2 \left(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s}}_{\text{terceiro termo}} \quad (6)$$

onde: q_a e q_b são as populações de elétrons nos orbitais atômicos a e b; β e S são as integrais de ressonância e de sobreposição de orbitais; Q_k e Q_l é a carga total nos átomos k e l ; ϵ é a constante dielétrica; R_{kl} é a distância entre os átomos k e l ; c_{ra} é o coeficiente do orbital atômico a no orbital molecular r , onde r refere-se ao orbital molecular de uma molécula e s refere-se ao orbital molecular de uma outra molécula; E_r e E_s são as energias dos orbitais moleculares r e s .

Cada um dos termos da equação de Klopman-Salen está relacionado com um tipo de interação que ocorre entre uma molécula A e B:

1. O *primeiro termo* trata da repulsão de primeira ordem das camadas fechadas, isto é, este termo vem da interação dos orbitais preenchidos de uma molécula com a de outra. No global, seu efeito é antiligante.
2. O *segundo termo* é simplesmente a repulsão ou atração eletrostática. Esse termo contém a carga total, Q , de cada átomo e é importante na reação de moléculas polares ou íons.
3. O *terceiro termo* representa a interação de todos os orbitais preenchidos de uma molécula com todos os orbitais não-preenchidos da outra molécula com simetria adequada. Nesse termo, a energia do HOMO do nucleófilo e do LUMO do eletrófilo são as mais importantes uma vez que resulta no menor valor de $E_r - E_s$.

Enfim, quando duas moléculas, um nucleófilo e um eletrófilo, colidem, três forças maiores operam: (i) a repulsão entre os orbitais preenchidos das moléculas A e B; (ii) qualquer carga positiva é atraída por uma carga negativa em uma outra molécula (ou repelida por uma outra carga positiva); (iii) os orbitais ocupados (especialmente o HOMO) do nucleófilo interagem com os orbitais desocupados (especialmente o LUMO) do eletrófilo, causando uma atração entre as moléculas.

Segundo equação Klopman-Salen, quando a energia do HOMO do nucleófilo é semelhante à do LUMO do eletrófilo, a interação é governada pelo *terceiro termo*, no qual a energia dos Orbitais de Fronteira das moléculas A e B apresentam grande significado. Nesse caso, quanto maior o termo dos coeficientes dos orbitais atômicos que formam os orbitais moleculares de fronteira, maior a reatividade da interação entre as espécies A e B. Por outro lado, a interação entre um nucleófilo duro e um eletrófilo duro, possui um caráter iônico mais significativo, de forma que o *segundo termo* se torna o mais importante. Assim quanto maior as cargas sobre os centros de reação maior a reatividade. A Fig. 58 apresenta os orbitais de fronteira das moléculas de H_2O_2 , do cicloocteno e dos íons $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

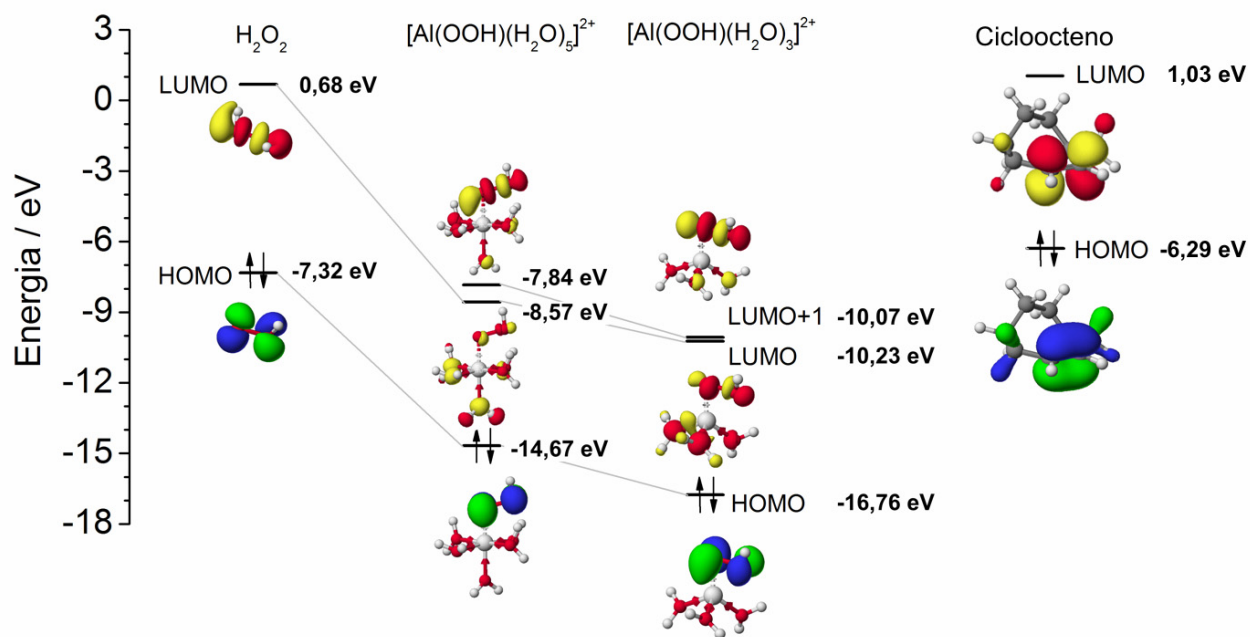


Fig. 58. Energia dos orbitais de fronteira das moléculas de H_2O_2 , do cicloocteno e dos íons $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Analisando os orbitais de fronteira das moléculas de H_2O_2 e dos íons $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, percebe-se que o melhor eletrófilo desta série é o íon $[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, devido a sua menor energia do LUMO. Esse resultado é esperado por causa da maior carga parcial do íon Al(III) em um campo tetracoordenado. Tanto a interação $\text{HOMO}(\text{cicloocteno}) \rightarrow \text{LUMO}\{[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}\}$ como a interação $\text{HOMO}\{[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}\} \rightarrow \text{LUMO}(\text{cicloocteno})$ podem acontecer no estado de transição, como apresentado na Fig. 22. Entretanto, como o $|\Delta E|$ é menor para a interação $\text{HOMO}(\text{cicloocteno}) \rightarrow \text{LUMO}\{[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}\}$, 3,94 eV contra 15,73 eV, a olefina atua como nucleófilo e o sítio Al-OOH , como eletrófilo. Dessa forma, o ataque nucleofílico da olefina ao sítio Al-OOH é responsável pela transferência de oxigênio para a olefina.

Considerando o hidroperóxido coordenado e a molécula de H_2O_2 livre, a reação é facilitada quando se tem a espécie Al-OOH , uma vez que a diferença de energia, $|\Delta E|$, entre o HOMO da olefina e o LUMO do eletrófilo é menor, 3,94 eV contra 6,97 eV. O lóbulo do LUMO dos íons é mais volumoso sobre o oxigênio distal, indicando um maior coeficiente do orbital atômico do oxigênio distal na combinação linear que gerou o orbital LUMO. Assim, é esperado que a interação mais favorável entre o $\text{HOMO}(\text{cicloocteno}) \rightarrow \text{LUMO}\{[\text{Al}(\text{OOH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}\}$ ocorra pelo oxigênio distal. É importante destacar que o orbital $\text{LUMO}+1$ dos íons também pode atuar com um acceptor de densidade eletrônica devido à simetria favorável.

Na tentativa de caracterizar espectroscopicamente a espécie Al-OOH , foi registrado o espectro Raman da amostra excitada com um laser de hélio-neônio (Fig. 59). A amostra foi preparada refluxando o catalisador com H_2O_2 aquoso 70 % (m/m) em acetato de etila na ausência de olefina e de padrão interno. Após várias tentativas, foi observada somente uma linha em 876 cm^{-1} , que é atribuída à $\nu_{\text{O-O}}$ em soluções de H_2O_2 [109]. A linha em 834 cm^{-1} , que poderia ser atribuída aos grupos Al-OOH superficiais, é na realidade devida à formação de Pseudo-boemita, como será discutido no próximo capítulo. A ausência de qualquer outra linha na região de $700 - 950 \text{ cm}^{-1}$, que indicaria a presença do sítio Al-OOH [109], não significa que esta espécie não exista na superfície da alumina. Isso apenas indica que os grupos Al-OOH estão

presentes em um número bastante reduzido na superfície da alumina à temperatura ambiente. De fato, peróxidos orgânicos suportados em alumina como reagentes para epoxidação à temperatura ambiente resultaram em rendimentos muito baixos para epóxidos [60]. Outro problema relacionado com a caracterização de peróxido na superfície da alumina por espectroscopia Raman, é o fato da necessidade de uma alta potência do laser de modo que seja observado algum sinal que não seja a fluorescência da alumina. Nesse processo de excitação pelo laser, os peróxidos podem se decompor facilmente, o que tornou bastante difícil adquirir até mesmo o espectro da Fig. 59 para a A-700 após refluxo em solução de H_2O_2 5,6 mol L^{-1} em AcOEt.

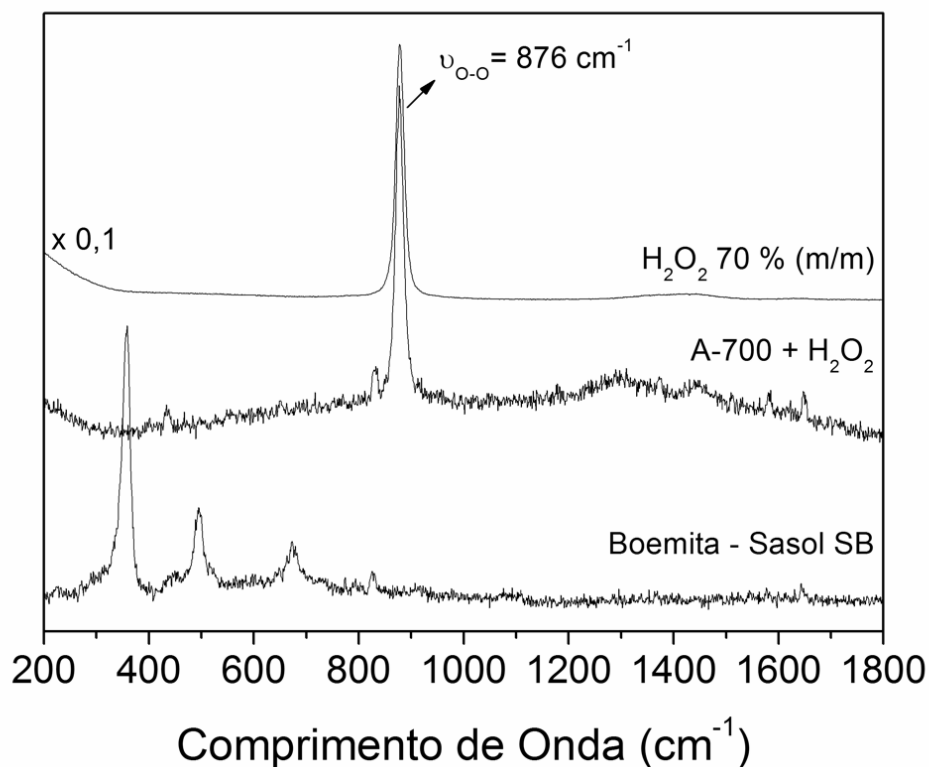


Fig. 59. Espectros de Raman de uma solução aquosa de H_2O_2 70 % (m/m), da alumina A-700, refluxada por 1h em uma solução de H_2O_2 em acetato de etila (5,6 mol L^{-1}) e seca antes de coletar o espectro, e da Boemita (Sasol SB). Condições experimentais: espectro coletado em um Renishaw Ramanscope, utilizando a linha de excitação $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (laser de He-Ne).

5.4.3 A Hidrofilicidade das Aluminas A-450-1 a A-450-24

As aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24 apresentaram hidrofilicidades bastante semelhantes (Tabela 19), uma vez que estes materiais foram obtidos sob a mesma temperatura de calcinação. As correlações observadas neste capítulo só foram possíveis graças a esse fato.

Tabela 19. Número de moléculas de água por nm² estimado para as aluminas calcinadas A-450-1 a A-450-24, W , e para as aluminas calcinadas e reidratadas em uma câmara úmida, W_{hid} .

Alumina	W (moléculas de H ₂ O por nm ²)	W_{hid}	Razão $W_{\text{hid}}:W$
A-450-1	27,2 ± 0,6	50,1 ± 1,8	1,83 ± 0,04
A-450-2	31,2 ± 0,2	44,2 ± 0,8	1,42 ± 0,02
A-450-3	20,3 ± 1,2	32,3 ± 1,0	1,59 ± 0,07
A-450-4	14,8 ± 0,2	24,6 ± 0,3	1,66 ± 0,02
A-450-5	16,0 ± 0,1	25,0 ± 0,1	1,57 ± 0,01
A-450-6	15,6 ± 1,4	23,6 ± 1,3	1,51 ± 0,10
A-450-8	16,0 ± 1,0	23,3 ± 0,5	1,46 ± 0,07
A-450-12	16,9 ± 0,1	22,4 ± 0,9	1,32 ± 0,04
A-450-24	21,6 ± 0,5	23,0 ± 0,9	1,06 ± 0,05

5.4.4 O Efeito das Propriedades Texturais na Atividade Catalítica

A correlação da produtividade de epóxido por m² com a área superficial das A-450-1 a A-450-24 mostra duas tendências lineares distintas (Fig. 60). As aluminas A-450-1 a A-450-4 podem ser agrupadas em uma tendência linear em que o aumento da A_{BET} resulta em um ligeiro aumento da produtividade de epóxido por m² e as aluminas A-450-5 a A-450-24, em uma outra tendência linear em que a variação da produtividade de epóxido com A_{BET} é bastante significativa.

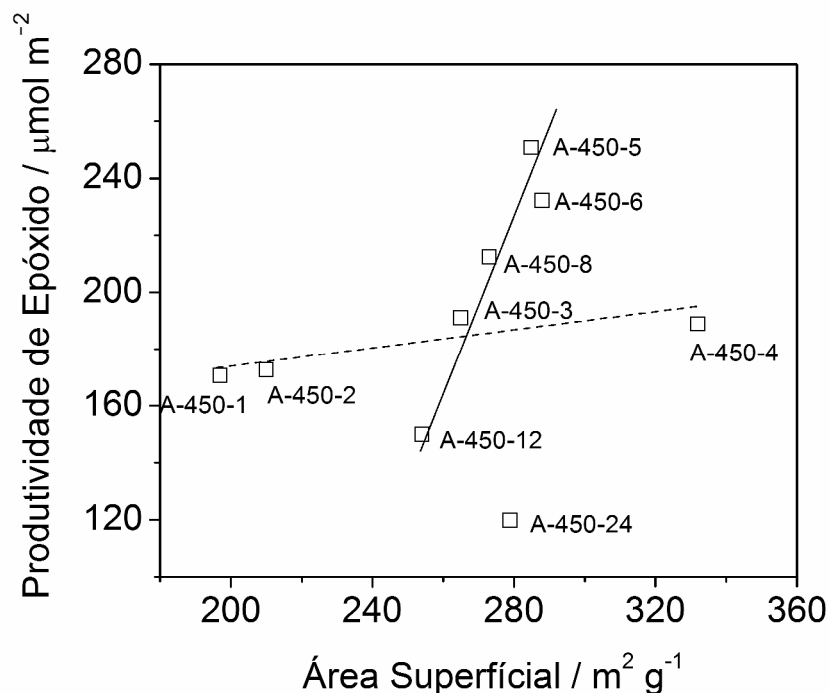


Fig. 60. Correlação da produtividade de epóxido a 24 h com a área superficial das aluminas A-450-1 a A-450-24.

A correlação entre a produtividade de epóxido a 24 h e a quantidade de sítio La por m^2 (Fig. 61) é bastante diferente da correlação ligeiramente linear observada entre a correlação da produtividade de epóxido e a quantidade de sítio La por g (Fig. 53). A correlação da Fig. 61 mostra que a acessibilidade da olefina aos sítios ativos não é a mesma entre as aluminas A-450-1 a A-450-24. Ao contrário do que foi observado para as aluminas A-200 a A-1000, em que a hidrofiliicidade era o principal fator que dificultava a aproximação da olefina, neste caso a acessibilidade da olefina aos sítios ativos parece estar sendo influenciada majoritariamente pelas propriedades texturais, mais especificamente pelo diâmetro médio de poros. A Fig. 62 apresenta a correlação entre a produtividade de epóxido a 24 h com o diâmetro de poro das aluminas A-450-1 a A-450-24 e A-400 a A-1000.

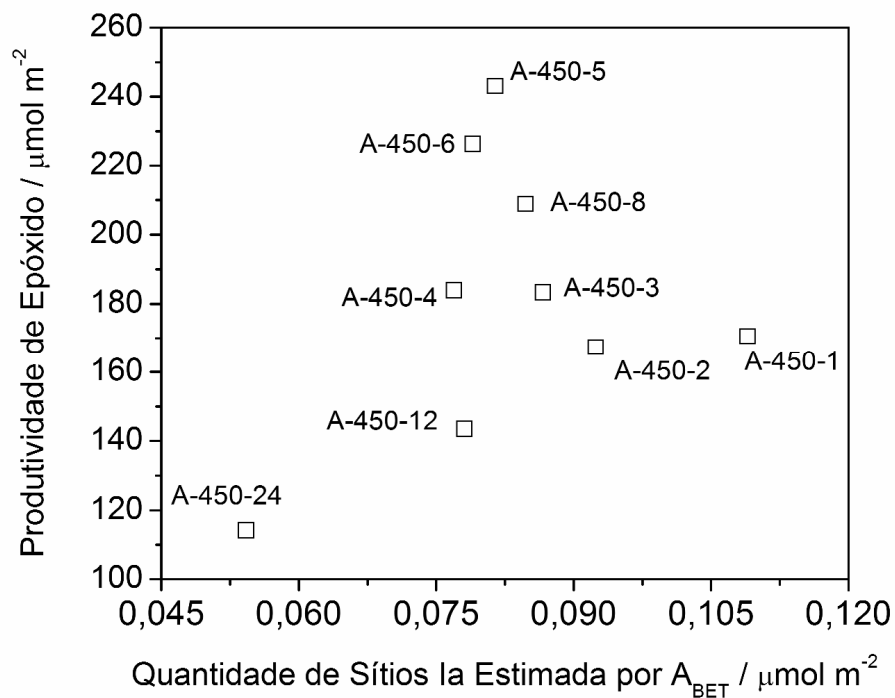


Fig. 61. Correlação da produtividade de epóxido a 24 h com a quantidade de sítios la estimada por m^2 das aluminas A-450-1 a A-450-24.

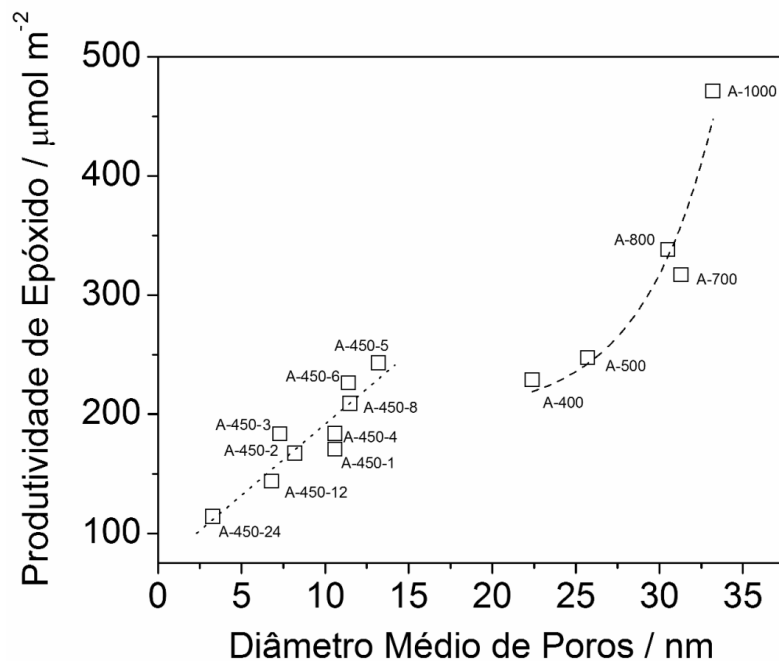


Fig. 62. Correlação da produtividade de epóxido com o diâmetro médio de poros das aluminas A-450-1 a A-450-24 e com o das A-400 a A-1000 (a alumina A-600 foi excluída devido a sua desativação após 8 h de reação).

A produtividade de epóxido a 24 h apresenta uma boa correlação linear com os diâmetros médios dos poros das aluminas A-450-1 a A-450-24, $r^2 = 0,91$. Para as aluminas A-400 a A-1000, a correlação entre a produtividade de epóxido a 24 h e o diâmetro médio de poros segue um modelo de crescimento exponencial, $r^2 = 0,93$. Em ambas as correlações, observa-se que as aluminas mais ativas são aquelas que apresentam um diâmetro de poros maior. Interessantemente, a morfologia do sistema poroso dessas aluminas é bastante distinta, como já discutido, entretanto, uma tendência em comum pode ser tirada. Porém, a constituição do sistema poroso das aluminas calcinadas, isto é, se os poros são oriundos de uma agregação rígida ou não de partículas primárias, parece refletir no fato observado da separação das aluminas A-450-1 a A-450-24 das aluminas A-400 a A-1000.

O maior tempo de envelhecimento do gel, no caso dos materiais Xerogel-1 a Xerogel-24, resultou em um sistema poroso com empacotamento rígido de partículas primárias, enquanto que a secagem rápida do gel resultou em um sistema poroso constituído de um agregado não rígido de partículas primárias. Na transformação dos (óxi)-hidróxidos de alumínio em aluminas de transição, o sistema poroso é pouco modificado, como já discutido anteriormente. Observa-se, na Fig. 62, que as aluminas A-450-1 a A-450-24, as quais apresentam um sistema poroso formado pela agregação rígida de partículas primárias, possuem uma produtividade de epóxido inferior às aluminas A-400 a A-1000, cujo sistema poroso é formado pela agregação não rígida de partículas primárias.

Embora somente agora esse fato esteja sendo quantitativamente documentado, várias outras aluminas sol-gel com poros estreitos do tipo tinteiro também foram pouco ativas na epoxidação [65,110]. Na realidade, durante a reação o sistema poroso da alumina sofre fortes mudanças, resultando na criação de poros menores. Esse processo parece ser mais significativo quando se tem poros formados por agregados rígidos de partículas. Esse assunto será novamente abordado em mais detalhes no próximo capítulo.

Em geral, as aluminas cromatográficas comerciais apresentam poros estreitos do tipo tinteiro. Esse parece ser um outro fator relevante que explica a menor atividade catalítica dessas aluminas.

5.5 Conclusões

1. A variação da razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ na síntese dos xerogéis apresenta um forte efeito nas propriedades texturais, estruturais e ácidas das aluminas calcinadas a 450 °C. As razões molares $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ entre 5 a 6, na síntese do gel, fornecem aluminas com atividade catalítica superior e menor consumo de H_2O_2 por epóxido formado.
2. Em relação às propriedades ácidas das superfícies das aluminas, a variação da razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}$ possibilita a obtenção de uma gama de materiais com acidez distintas. Esse fato foi utilizado para demonstrar que os sítios ácidos fracos a moderados são os responsáveis pela epoxidação catalítica. A combinação dos dados obtidos através de RMN de ^{27}Al e TPD- NH_3 das aluminas calcinadas a 450 °C possibilitou a atribuição dos sítios Al-OH do tipo Ia como os sítios ativos na epoxidação catalítica.
3. O intercâmbio de ligantes na superfície da alumina de $-\text{OH}$ por $-\text{OOH}$ nos sítios Ia é a rota proposta para ativação do H_2O_2 . Esse processo resulta na formação de grupos Al-OOH em que a ligação O-O é bastante polarizada. Os grupos Al-OOH são eletrófilos mais poderosos do que o H_2O_2 . A epoxidação ocorre através da transferência do oxigênio *distal* desses grupos para a olefina.
4. Os sítios ácidos fortes a muito fortes das aluminas calcinadas (Al-OH do tipo IIa, IIb e III) são responsáveis pela decomposição do H_2O_2 , resultando na indesejável diminuição da seletividade em relação ao oxidante.
5. Os sítios Al-OH do tipo Ib não participam da epoxidação catalítica e da decomposição do H_2O_2 , uma vez que o solvente, acetato de etila, envenena estes sítios.
6. A secagem rápida do gel resulta em uma maior população de sítios ácidos fracos a moderados, refletindo em um maior rendimento para epóxido e diminuição do consumo médio de H_2O_2 por epóxido formado.
7. Aluminas calcinadas com poros grandes, formados pelo empacotamento não rígido de partículas primárias, possuem maiores produtividades para epóxido utilizando H_2O_2 aquoso que aluminas com poros menores, formados pelo empacotamento rígido de partículas primárias.

6 Aspectos Físico-Químicos da Desativação das Aluminas

A desativação de catalisadores significa perda da atividade catalítica e/ou seletividade ao longo do tempo de utilização do catalisador [111]. Esse problema é de grande e contínua consideração em catálise industrial e sua natureza pode ser química, mecânica ou térmica. Os mecanismos intrínsecos da desativação de catalisadores podem ser classificados em seis tipos distintos [111]: (i) **envenenamento** dos sítios ativos através de uma forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas, (ii) **deposição física** (mecânica) de espécies da fase fluida na superfície do catalisador; (iii) **degradação térmica**, que resulta em diminuição da área cataliticamente ativa e/ou do suporte; (iv) **formação de vapor**, que consistem na reação dos componentes cataliticamente ativos com a fase gasosa, formando espécies voláteis; (v) **reações vapor-sólido, líquido-sólido e sólido-sólido**, que consiste na reação de um fluido, suporte ou promotor com a fase cataliticamente ativa, produzindo uma fase inativa; (vi) **trituração**, que significa perda de área interna devido à trituração induzida mecanicamente das partículas do catalisador.

Em um trabalho anterior [63], foi observado que a utilização de H_2O_2 aquoso a 70 % prolongou a vida útil do catalisador, comparado à utilização do H_2O_2 anidro a 24 % em AcOEt. Entretanto, várias questões a respeito de quais processos eram responsáveis pela desativação da alumina na epoxidação catalítica e da presença da água no meio reacional não puderam ser respondidas. Neste capítulo é apresentado um estudo das transformações estruturais, morfológicas, texturais e químicas do catalisador durante cinco ciclos de reações de 24 h, empregando H_2O_2 aquoso a 70 % (m/m).

6.1 Reciclabilidade da Alumina na Epoxidação Catalítica

Os resultados da reciclagem da alumina na epoxidação catalítica do cicloocteno com H_2O_2 aquoso a 70 %, empregando a alumina sol-gel calcinada a 400 °C, estão apresentados na Tabela 20. Interessantemente, a alumina policristalina estudada neste trabalho ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pseudo-boemita) apresentou uma vida útil superior à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

estudada anteriormente [63], a qual estava quase totalmente desativada após cinco reações. A alumina desse estudo ainda é bastante ativa após cinco reações, possuindo um rendimento para epóxido de ca. 65 %. A reação sem catalisador apresentou um rendimento para epóxido ao redor de 10 % após 24 h. O consumo médio de H_2O_2 por epóxido formado aumentou de cerca de 1,5 para 2,0 a partir da quinta reação. Em um estudo anterior [110], foi mostrado que a recalcinação da alumina a 400 °C não foi capaz de regenerar as propriedades catalíticas da alumina. Neste estudo, o catalisador foi apenas lavado com acetato de etila e seco a 130 °C por 24 h, antes de cada reuso. Esse “tratamento brando” foi utilizado a fim de evitar a modificação da estrutura da alumina, o que encobriria os efeitos das condições reacionais sobre o catalisador.

Tabela 20. Resultados catalíticos das reciclagens da alumina para a epoxidação do cicloocteno com H_2O_2 70 %.

Ciclo	n^*	Rendimento (%)	Seletividade (%)	Consumo médio de H_2O_2 por epóxido formado
1	8	87 ± 4	$97,6 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,1$
2	6	81 ± 7	$98,5 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,1$
3	5	76 ± 5	$97,8 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,1$
4	3	73 ± 4	$98,4 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$
5	2	65 ± 6	$96,8 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,1$

* número de reações realizadas na série.

6.2 Modificação das Propriedades Estruturais

A alumina antes do uso (Ciclo 0) é um material policristalino, constituído de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pseudo-boemita. Entretanto, também pôde ser observado um halo amorfo na região de 2θ entre 10 a 55° (Fig. 1). A reciclagem do catalisador causou um aumento da porção amorfa presente no catalisador, como constatado pelo aumento de intensidade do halo amorfo para alumina Ciclo 5. Interessantemente, houve um aumento da intensidade da reflexão do plano (020) da fase de Pseudo-boemita ($2\theta = 14,03^\circ$) nas

sucessivas reciclagens do catalisador, indicando que uma maior quantidade e/ou cristalitos maiores de Pseudo-boemita estão presentes após cinco ciclos de uso do catalisador.

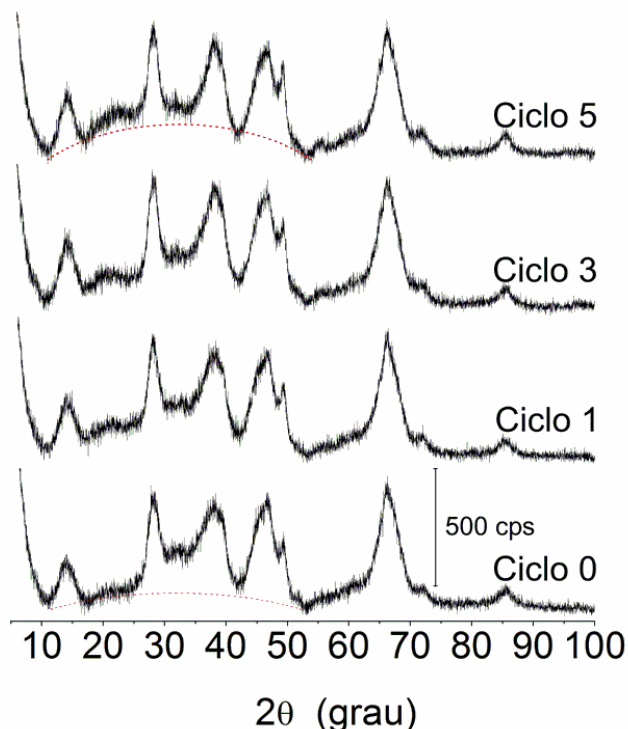


Fig. 63. Difratomogramas de Raios-X para a alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas usadas (Ciclo 1, 3 e 5). As linhas tracejadas nos difratogramas das aluminas Ciclo 0 e 5 indicam os halos amorfos.

Com o objetivo de investigar mais profundamente quais transformações estruturais ocorreram durante a reciclagem do catalisador, foram obtidos os espectros de MAS RMN de ^{27}Al para as amostras de alumina Ciclo 0 a Ciclo 5 (Fig. 64). A técnica de RMN de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico é uma ferramenta extremamente útil para a determinação das populações relativas dos íons de Al(III) nos diversos ambientes de coordenação na estrutura cristalina de aluminas [43]. Observando os espectros de MAS RMN de ^{27}Al , percebe-se que pelo menos três ressonâncias estão presentes: (i) sítios AlO_6 ($\delta \cong 10$ ppm); (ii) AlO_5 ($\delta \cong 50$ ppm) e (iii) AlO_4 , ($\delta \cong 70$ ppm). Além disso, observa-se o progressivo aparecimento de uma ressonância larga que leva ao aparecimento de um ombro ao redor de - 6 ppm, $(\text{AlO}_6)\text{-I}$, após as várias reciclagens

do catalisador. O pico relativo aos sítios ao AlO_6 ao redor de 10 ppm, na realidade é constituído de dois sinais, $(\text{AlO}_6)\text{-II}$ e $(\text{AlO}_6)\text{-III}$, correspondentes aos sítios AlO_6 da Pseudo-boemita e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [112], respectivamente. Em relação aos íons Al(III) em campos tetracoordenados, observa-se nitidamente que a ressonância ao redor 70 ppm, $(\text{AlO}_4)\text{-II}$, possui um ombro ao redor de 60 ppm, $(\text{AlO}_4)\text{-I}$, indicando a existência de uma outra população de sítios AlO_4 . Dessa maneira, foram propostas seis linhas na deconvolução dos espectros de MAS RMN de ^{27}Al .

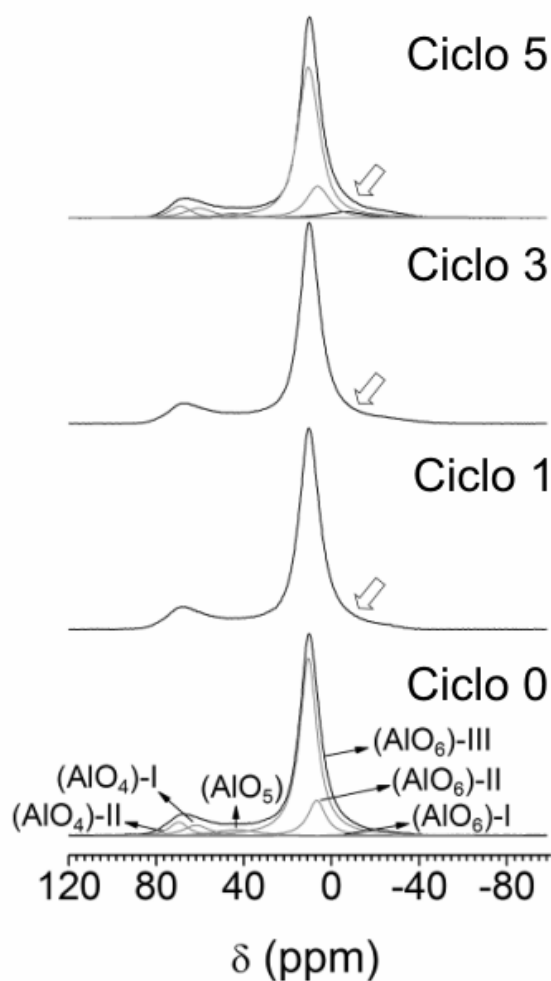


Fig. 64. Espectros de RMN ^{27}Al com rotação no ângulo mágico para a alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas usadas (Ciclo 1, 3 e 5). As setas mostram o aparecimento de uma ressonância larga centrada em -6 ppm, $(\text{AlO}_6)\text{-I}$. No espectro da alumina Ciclo 0 são apresentadas as linhas de deconvolução propostas. No espectro da alumina Ciclo 5 é destacada a ressonância $(\text{AlO}_6)\text{-I}$.

O núcleo de ^{27}Al possui momento de spin de $5/2$, o que lhe confere além do momento de dipolo magnético um momento quadrupolar elétrico, permitindo ao núcleo de ^{27}Al interagir com qualquer gradiente de campo elétrico ao seu redor [97]. A anisotropia ou um ambiente de coordenação pouco simétrico ao redor de um íon de Al(III) tem associados a si um alto gradiente de campo elétrico, resultando em linhas de ressonância largas [97]. Assim, é esperado que a ressonância relativa ao sítio $(\text{AlO}_6)\text{-I}$ esteja relacionada ao componente amorfo do catalisador devido ao alto valor de largura à meia altura do pico de ressonância ($w \sim 4 \text{ kHz}$). O aumento da participação relativa da ressonância $(\text{AlO}_6)\text{-I}$, para as aluminas recicladas, coincide com a observação do aumento do halo amorfo nos difratogramas de raios-X da Fig. 63.

Considerando os sítios AlO_6 (Tabela 21), percebe-se que a ressonância proposta para $(\text{AlO}_6)\text{-II}$, atribuída aos sítios AlO_6 da fase de Pseudo-boemita, aumenta gradativamente sua proporção durante as reciclagens, enquanto que a ressonância para $(\text{AlO}_6)\text{-III}$, referente aos sítios AlO_6 da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, diminui sua participação relativa após cinco reciclagens do catalisador. Portanto, durante a reciclagem do catalisador parte da fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transforma-se em boemita e em um componente amorfo. A Fig. 65 apresenta a variação da participação dos sítios AlO_x para os catalisadores reciclados.

Tabela 21. Parâmetros estimados através da deconvolução dos espectros de RMN ^{27}Al das aluminas Ciclo 0 a Ciclo 5 para os AlO_x .

Ciclo	$(\text{AlO}_6)\text{-I}$			$(\text{AlO}_6)\text{-II}$			$(\text{AlO}_6)\text{-III}$			AlO_5			$(\text{AlO}_4)\text{-I}$			$(\text{AlO}_4)\text{-II}$		
	Al(OH)_3 amorfo			$\gamma\text{-AlOOH}$									$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					
	δ	w	%	δ	w	%	δ	w	%	δ	w	%	δ	w	%	δ	w	%
	ppm	kHz		ppm	kHz		ppm	kHz		ppm	kHz		ppm	kHz		ppm	kHz	
0	-6	2,5	1	7	1,3	14	11	1,3	67	44	3,4	6	62	1,9	6	70	1,4	6
1	-8	2,6	2	7	1,5	13	11	1,3	67	44	3,3	5	62	2,0	7	70	1,5	6
3	-7	6,2	7	7	1,4	14	11	1,3	63	45	3,1	5	61	1,9	6	69	1,4	5
5	-6	4,3	9	7	1,4	19	11	1,2	57	46	2,6	4	61	1,9	5	69	1,3	6

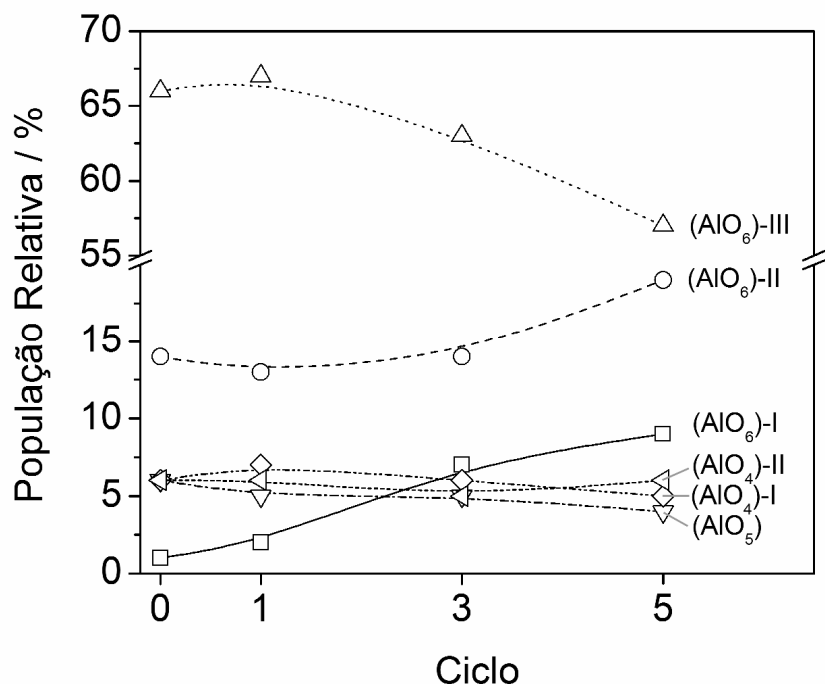


Fig. 65. População relativa dos sítios AlO_x na estrutura das aluminas Ciclo 0 a Ciclo 5.

Os fenômenos de hidratação das superfícies de aluminas têm chamado muita atenção [17-21,113]. Normalmente se espera que a hidratação das aluminas de transição seja capaz somente de render uma camada de grupos de hidroxilas, envenenando os sítios ácidos de Lewis ($-O-Al^{3+}-O-$), ou, em uma extensão maior, gerando multicamadas de água sobre a superfície do material [114,115]. Porém, vários estudos [113,116] de suspensões aquosas de $\gamma-Al_2O_3$ mostraram, através de diferentes técnicas, que a superfície de $\gamma-Al_2O_3$ não é estável em suspensões aquosas durante longos períodos (várias semanas a meses), rendendo uma superfície recoberta por trihidróxido de alumínio [bayerita, $\beta-Al(OH)_3$]. Essa transformação causa uma forte diminuição da reatividade da $\gamma-Al_2O_3$ frente à adsorção de prótons em solução aquosa [113,116]. Transformações estruturais de aluminas também podem acontecer pela exposição desses materiais a uma atmosfera muito úmida, resultando na formação de Boemita e Bayerita [112].

A espectroscopia Raman é uma alternativa bastante interessante para análise de (óxi)-hidróxidos de alumínio, permitindo uma distinção precisa das estruturas de Boemita, Diásporo, Gibbsita e Bayerita [117]. Visando uma comprovação adicional da

formação de (óxi)-hidróxidos de alumínio durante a reciclagem do catalisador foram obtidos os espectros Raman com excitação na linha $\lambda = 632,8$ nm (Fig. 66).

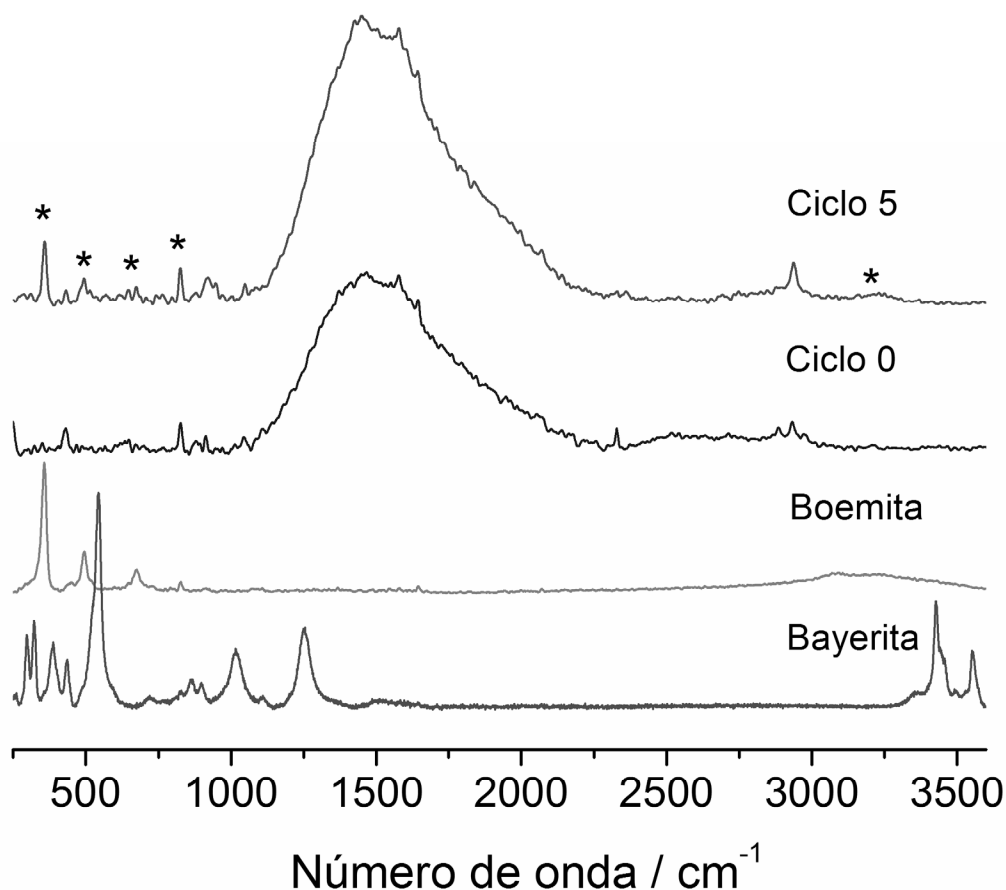


Fig. 66. Espectros de Raman de amostras autênticas de Boemita (Sasol SB), Bayerita (Sasol BT-200) e das aluminas Ciclo 0 e 5. Condições experimentais: espectro coletado em um Renishaw Ramanscope, utilizando a linha de excitação $\lambda = 632,8$ nm (laser de He-Ne).

O espalhamento Raman é detectado por uma óptica semelhante à utilizada na obtenção de espectros de refletância difusa; logo, nos espectros da Fig. 66 o que está sendo observado é em grande parte a superfície das partículas de catalisador. A baixa intensidade das linhas da Boemita para o espectro da alumina Ciclo 0 mostra que essa fase está intimamente misturada à fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no interior das partículas do catalisador. A alumina Ciclo 5 apresenta em seu espectro Raman linhas mais intensas

referentes à Boemita, indicando que a superfície do catalisador está se tornando coberta por Boemita durante sua reciclagem. No capítulo 3, foi apresentado que a boemita é claramente menos ativa do que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e outras aluminas de transição. A formação de Boemita na superfície do catalisador é um dos fatores responsáveis pela diminuição da atividade catalítica da alumina durante a reciclagem. A diminuição da quantidade de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, expressa pela redução da população relativa de sítios estruturais $(\text{AlO}_6)\text{-III}$, resulta em diminuição do rendimento de epóxido, como indicado na Fig. 67. Embora essa tendência pareça ser linear, não foi ajustada uma curva aos pontos devido à pequena população amostral.

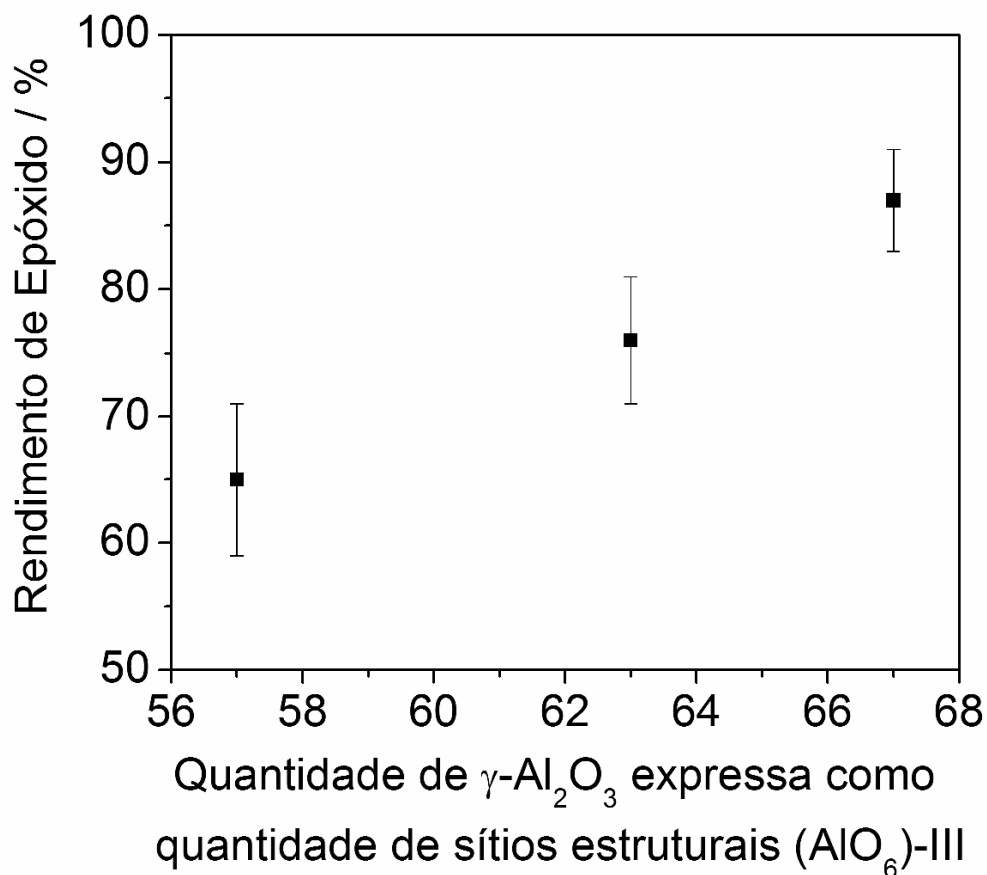


Fig. 67. Dependência do rendimento de epóxido com a quantidade de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente no catalisador expressa pela quantidade relativa de sítios estruturais $(\text{AlO}_6)\text{-III}$.

6.3 Modificação das Propriedades Morfológicas

Da mesma forma que a estrutura cristalina do catalisador está sob contínua transformação a cada reciclagem, as propriedades morfológicas das partículas do catalisador também sofrem alterações intensas durante os cinco ciclos de reação (Fig. 68). As partículas do catalisador antes do uso apresentam-se como placas constituídas de partículas primárias esféricas (Ciclo 0). Após a primeira reação (Ciclo 1), a superfície da partícula do catalisador torna-se mais lisa, sugerindo um coalescimento dessas partículas primárias. Interessantemente, observa-se, para a alumina após o quinto ciclo, a formação de pequenos buracos e fendas na superfície da partícula, os quais podem ser formados devido ao maior desprendimento de O_2 resultante da decomposição do H_2O_2 pela alumina (Ciclo 5).

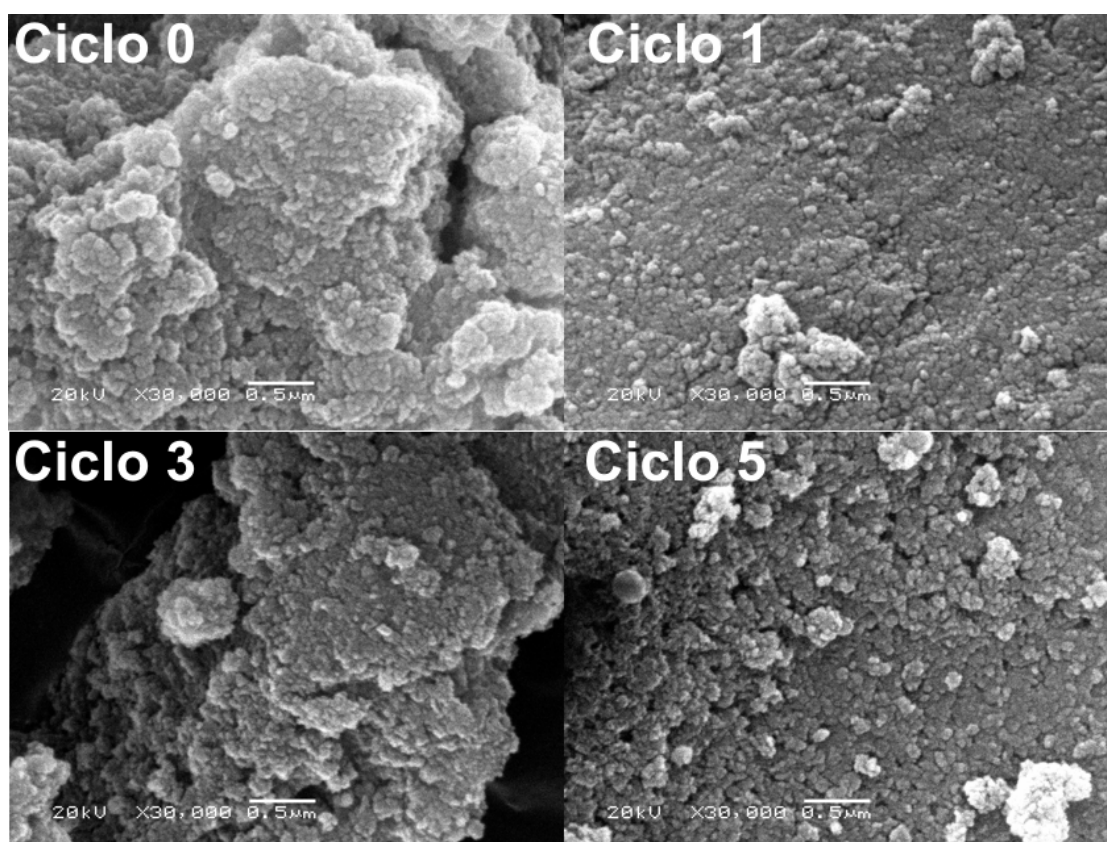


Fig. 68. Micrografias eletrônicas de varredura da alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas usadas (Ciclo 1, 3 e 5). A barra branca possui 500 nm, o aumento foi de 30.000 $\times$.

6.4 Modificação das Propriedades Texturais

As propriedades texturais da superfície da alumina, apresentadas na Tabela 22, mostram que há uma queda abrupta da área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros na primeira utilização do catalisador. Entretanto, nas reciclagens subsequentes os valores dessas propriedades diminuíram de modo mais suave.

Tabela 22. Propriedades texturais da alumina Ciclo 0 e das aluminas Ciclo 1, 3 e 5.

Ciclo	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Diâmetro de Poros / nm	Volume de Poros/ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0	367	22,1	2,1
1	326	19,1	1,6
3	325	17,6	1,5
5	313	15,7	1,3

A forma dos poros da alumina sofreu uma alteração bastante significativa durante os cinco ciclos de uso na epoxidação catalítica, como constatado na mudança da histerese das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (Fig. 69). A alumina ciclo 0 apresenta uma isoterma II com histerese H3, que é característica de agregados de partículas não rígidos, que resultam em uma porosidade não estrutural (fendas interparticulares). Após sucessivas reciclagens, a morfologia dos poros tende a assemelhar-se à de poros tinteiro (isoterma IV, histerese H2), isto é, poros com o gargalo estreito e corpo largo.

As curvas de distribuição de diâmetros de poros versus área de poros para as aluminas (Fig. 70) indicam que durante as reciclagens do catalisador uma população de poros com diâmetros menores foi surgindo, enquanto que a população de poros maiores foi diminuindo. Esse fato corrobora a hipótese de coalescimento das esferas, observadas nas micrografias da Fig. 68, durante os sucessivos ciclos de reações.

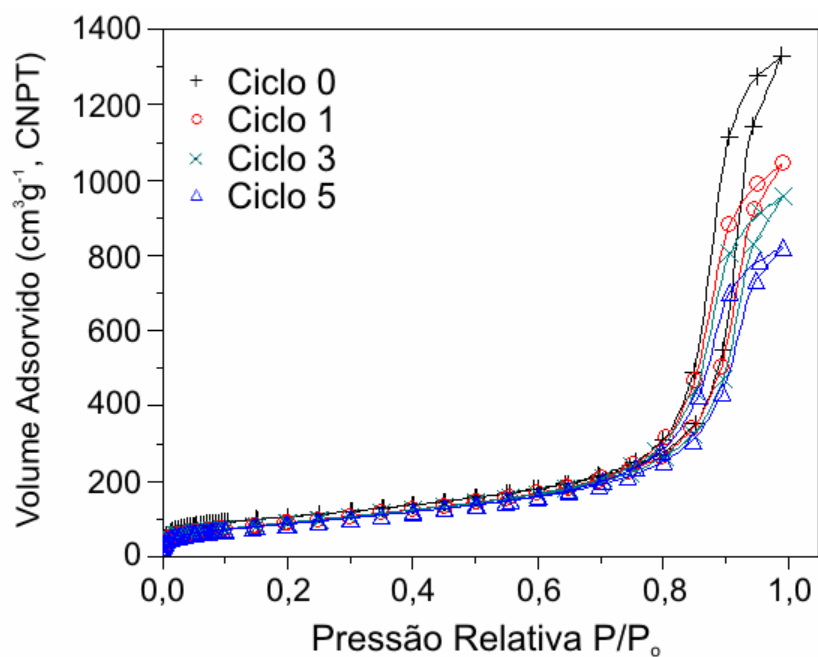


Fig. 69. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para as aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.

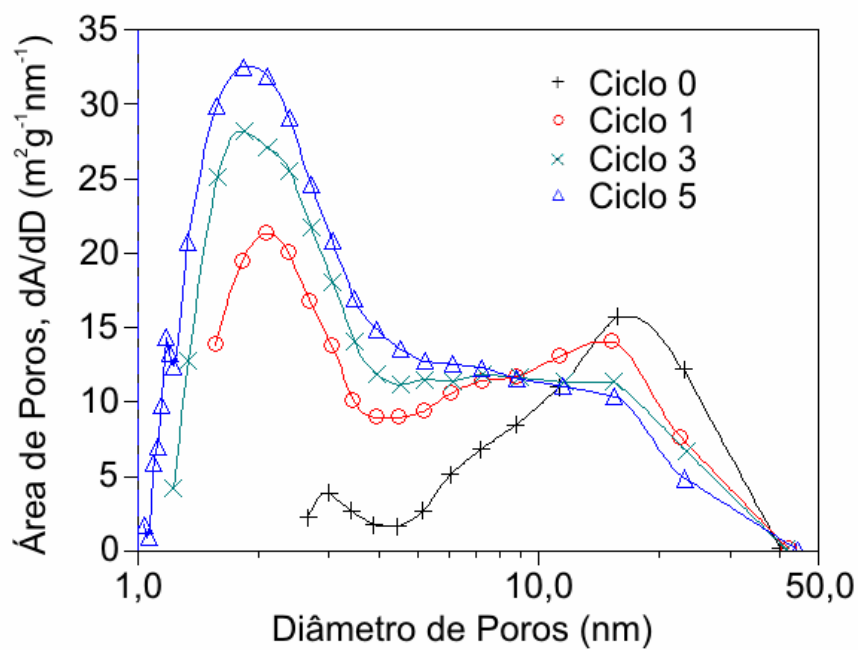


Fig. 70. Distribuição BJH de diâmetros de poros versus área de poros para as aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.

No capítulo anterior, foi apresentada a influência do tamanho médio de poros na produtividade de epóxidos (Fig. 62). De modo geral, aluminas com poros mais largos apresentam uma maior produtividade [64]. Os resultados apresentados na Fig. 70 mostram que durante a reciclagem do catalisador forma-se uma população de poros menores com morfologias tendendo à de poro tinteiro. Essa transformação textural é muito negativa para a vida útil do catalisador, uma vez que nesses poros mais estreitos a olefina tem mais dificuldade de difundir-se e acessar os sítios ativos. Além disso, aluminas com poros do tipo tinteiro (isoterma tipo IV e histerese H2) são catalisadores menos seletivos para epoxidação devido ao maior tempo de residência dos reagentes e produtos dentro dos poros, que pode ser suficientemente longo para favorecer a formação de produtos de sobre-oxidação ou reações de abertura/rearranjo do anel oxirano.

Embora as propriedades estruturais possam ser regeneradas pelo processo de calcinação, as transformações texturais não podem ser desfeitas facilmente. A transformação estrutural da alumina é governada por leis de pseudo-morfogênese, como discutido nos capítulos anteriores, de modo que somente a estrutura interna das partículas é modificada, sem alteração significativa das propriedades texturais e morfológicas das partículas do catalisador.

6.5 Modificação das Propriedades Químicas

A quimissorção de espécies na superfície dos catalisadores é outro fator importante para a desativação de catalisadores. Na Fig. 6 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para a alumina Ciclo 0, 1, 3 e 5 (a região acima de 2000 cm^{-1} foi omitida devido à não existência de informações relevantes).

É possível notar o aparecimento de novas bandas de absorção nos espectros de infravermelho na região de 1350 a 1600 cm^{-1} , correspondentes à formação de carboxilatos superficiais [118]. No capítulo anterior foi mostrado que hidroxilas labéis dos sítios Al-OH do tipo Ib reagem com o acetato de etila (solvente da reação), resultando nesses carboxilatos superficiais. A fraca absorção em 1013 cm^{-1} é característica da deformação da ligação O-H nos grupos Al-OH de hidróxido de

alumínio, Bayerita [100]. A transformação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em Bayerita através da formação de um componente amorfo é descrita em vários trabalhos da literatura [100,116], em que foram estudados os efeitos do envelhecimento de suspensões aquosas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura ambiente. Esses estudos mostraram que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não é estável na presença de água por longos períodos (semanas a meses), resultando na formação de Bayerita. Entretanto, nesse estudo somente através dos espectros no infravermelho foi possível a detecção de traços de Bayerita, provavelmente devido ao não favorecimento da formação dessa fase a temperaturas ao redor de 80 °C (temperatura em que foi realizada as reações catalíticas) [10].

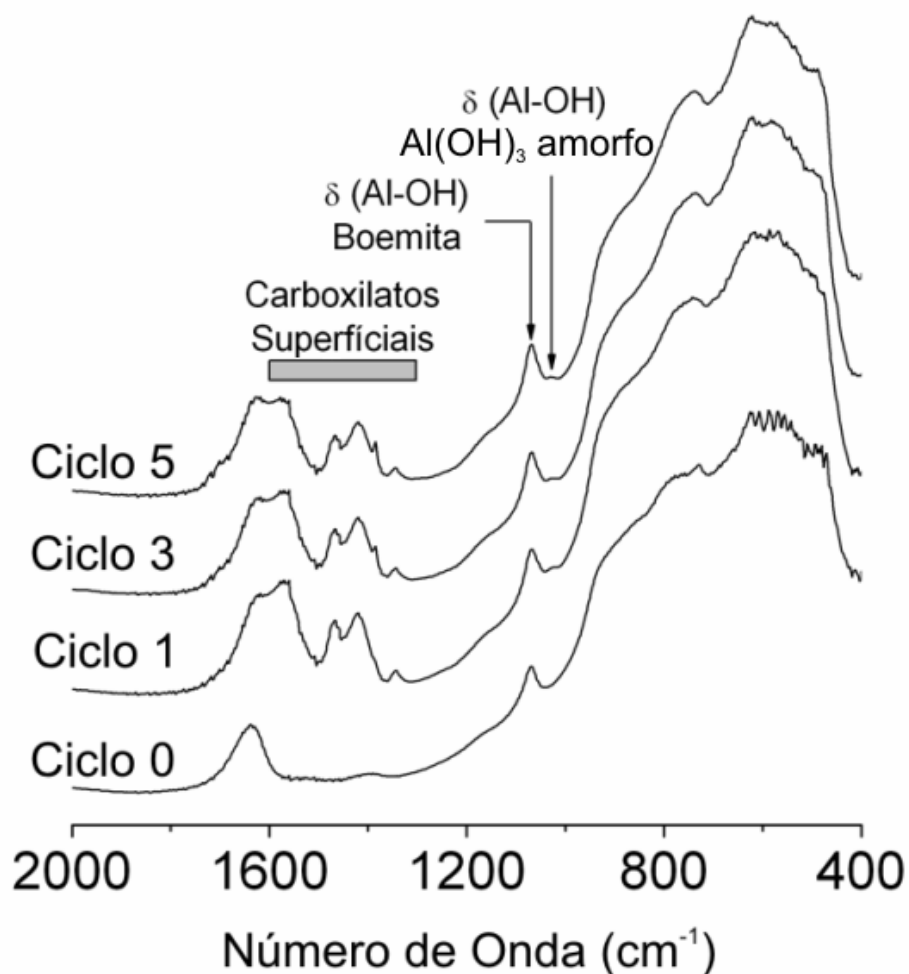


Fig. 71. Espectros no infravermelho para a alumina Ciclo 0, 1, 3 e 5.

As espécies orgânicas quimissorvidas na superfície da alumina também foram investigadas através de MAS RMN de ^1H para as amostras de alumina Ciclo 0 a Ciclo 5 (Fig. 71). Para as aluminas Ciclo 1 a 5, observa-se um conjunto de sinais finos entre 1 e 3 ppm. Esta observação é muito interessante, uma vez que devido ao elevado acoplamento dipolar homonuclear ^1H – ^1H não se esperava obter muito mais informação do que as largas ressonâncias observadas para o espectro da amostra de alumina do Ciclo 0, no qual se percebem apenas dois sinais em 6,5 e 4,6 ppm, que são referentes à água adsorvida química e fisicamente, respectivamente. Diferentemente do que acontece em solução, em que o acoplamento dipolar é igual a zero devido ao intenso movimento molecular aleatório, no caso dos sólidos, o sistema apresenta uma restrição a esse movimento molecular, gerando uma anisotropia, de forma que o acoplamento dipolar é diferente de zero e causa o alargamento das linhas de ressonância [97]. As ressonâncias finas entre 1 e 3 ppm provavelmente estão relacionadas aos grupos metila do acetato ligados na superfície da alumina, uma vez que estes grupos apresentam um alto grau de liberdade rotacional, e parte da anisotropia é desfeita. Outra observação interessante é que as intensidades relativas para esses picos entre 1 e 3 ppm mudam entre cada ciclo de reuso do catalisador, indicando que os acetatos adsorvidos na superfície da alumina formam um sistema dinâmico.

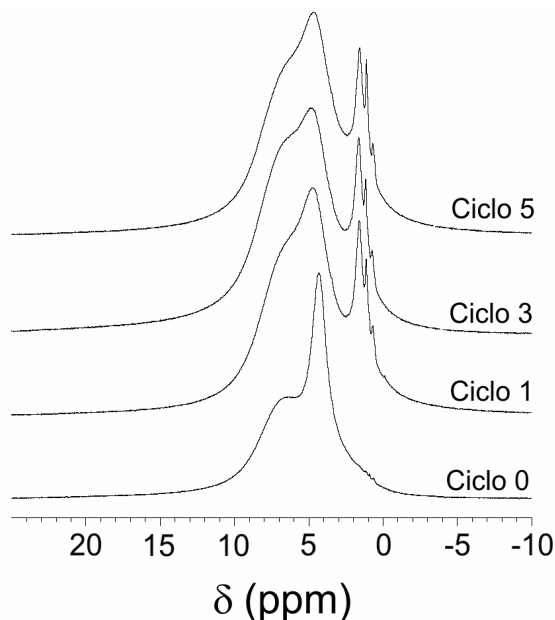


Fig. 72. Espectros de RMN de ^1H com rotação no ângulo mágico para a alumina Ciclo 0, 1, 3 e 5.

Através do espectro de MAS RMN com polarização cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (Fig. 73) foi possível verificar que os carboxilatos ligados na superfície da alumina não são as únicas espécies orgânicas quimissorvidas. A presença de sinais na região entre 20 a 180 ppm indica a presença de outras espécies orgânicas, tais como dióis e/ou oligômeros do óxido de cicloocteno. Esses dióis e oligômeros são formados através da abertura do anel oxirano, provocada pela presença de sítios ácidos fortes. Entretanto, como o óxido de cicloocteno é relativamente resistente à abertura de anel, não foi observada uma perda de seletividade significativa nas reações (Tabela 20). Para epóxidos de substratos mais reativos, como terpenos, tanto a seletividade quanto o balanço de massa da reação estão normalmente na faixa de 70 a 90 %, sendo os subprodutos típicos oriundos da abertura e rearranjo do anel oxirano [61,64]. Produtos de reações radiculares, tais como aqueles originados da oxidação da posição alílica, não foram observados para epoxidação catalisada por aluminas ultra-puras obtidas pelo método sol-gel.

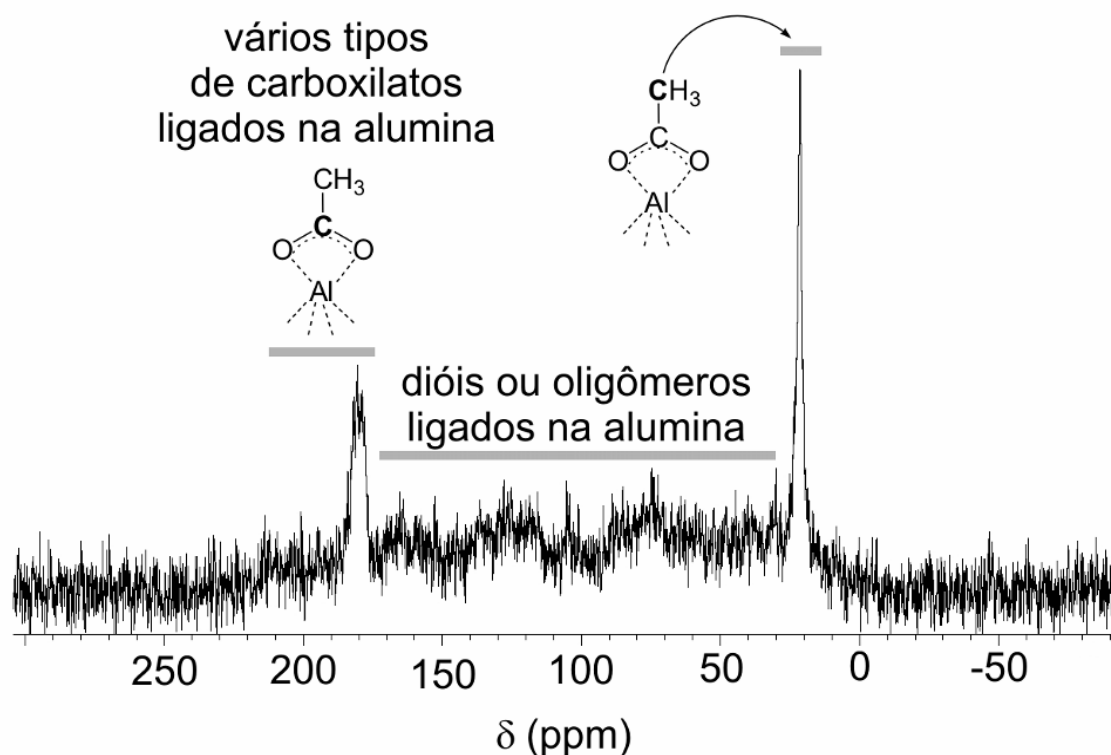


Fig. 73. Espectro de RMN com polarização cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ da alumina Ciclo 5.

Entretanto, qual é o papel dos acetatos e de outras moléculas orgânicas quimissorvidas na epoxidação catalisada pela alumina? A resposta para essa pergunta não é trivial, uma vez que a adsorção dessas moléculas tem dois efeitos que são contraditórios entre si: (i) envenenamento dos sítios Al-OH Ia, que estão envolvidos na ativação do H₂O₂ através da formação de grupos Al-OOH; e (ii) a quimissorção de moléculas orgânicas modificando o caráter hidrofílico da superfície da alumina, tornando-a mais hidrofóbica, o que facilitaria a aproximação do substrato aos sítios ativos Al-OOH [65,66]. A Tabela 23 apresenta os valores de teor de carbono e do pH das suspensões aquosas do catalisador antes (Ciclo 0) e após o uso (Ciclo 1, 3 e 5), com o objetivo de responder qual é o efeito das moléculas orgânicas quimissorvidas na alumina epoxidação catalítica.

Tabela 23. Teor de carbono e pH das suspensões aquosas das aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5,

Ciclo	Teor de Carbono (%)	pH da suspensão de alumina
0	0,2	7,9
1	3,3	4,6
3	3,4	4,7
5	3,5	4,8

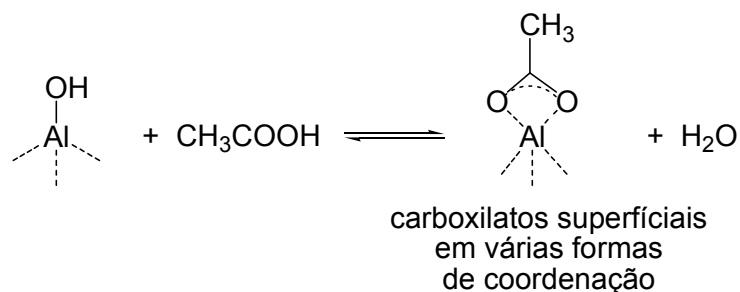
A superfície da γ -Al₂O₃ apresenta vários sítios Al-OH com grandes diferenças de força ácida. A diferença estimada de acidez entre os sítios I e III, envolvendo uma interface líquido/sólido, é da ordem de 10⁸ [33]. Considerando somente os sítios Ia e Ib, essa diferença de acidez é ainda bastante alta, ca. 10³. Desse modo, os grupos Al-OH lábeis podem ser seletivamente envenenados durante a reação através da adsorção de moléculas orgânicas, como evidenciado pela diminuição do pH da suspensão aquosa do catalisador antes (7,9; Ciclo 0) e depois do uso (4,6-4,8; Ciclo 1, 3 e 5). Além disso, para uma suspensão aquosa de catalisador não usado leva-se cerca de 7 h para que o pH atinja o equilíbrio, enquanto que, para as suspensões de catalisadores usados o equilíbrio é alcançado em menos de 1 h. Esse fato mostra que o catalisador não

utilizado apresenta uma superfície com maior heterogeneidade de sítios Al-OH do que a superfície das aluminas Ciclo 1, 3 e 5.

No capítulo anterior, foi proposto e discutido o papel de cada sítio Al-OH no sistema catalítico alumina/H₂O₂. A ativação do H₂O₂ pela superfície da alumina ocorre através da reação dos sítios fracos Al-OH do tipo Ia com H₂O₂, resultando em sítios Al-OOH, os quais são responsáveis pela transferência do oxigênio para a olefina. Os sítios Al-OH do tipo Ib apresentam nenhuma função na ativação do H₂O₂ uma vez que estão sendo envenenados pela quimissorção preferencial de acetatos. Portanto, esse envenenamento dos sítios Ib parece não estar relacionado com a desativação da alumina, porém o uso de solventes que não são susceptíveis à formação de carboxilatos, como metanol, isopropanol e tetraidrofurano, resultam em uma diminuição do rendimento na epoxidação catalítica do limoneno utilizando H₂O₂ anidro, enquanto que as reações utilizando solventes como acetato de etila e acetonitrila resultaram em um maior rendimento [103].

Entretanto, com as sucessivas reciclagens, os sítios Al-OH do tipo Ib tornam-se escassos, então os sítios Al-OH do tipo Ia começam a ser consumidos preferencialmente, resultando na queda de produtividade do catalisador. Como as reações de epoxidação e decomposição do H₂O₂ ocorrem paralelamente, o envenenamento dos sítios ativos do tipo Ia causa um aumento do consumo do H₂O₂ por epóxido formado, como observado no quinto ciclo de epoxidação (Tabela 20).

Embora a água possua um papel deletério do ponto de vista da transformação da estrutura da γ -Al₂O₃ em (óxi)-hidróxidos de alumínio, sua presença aumenta a vida útil do catalisador, uma vez que o uso de destilação azeotrópica e/ou H₂O₂ anidro não permite a reciclagem da alumina além de três vezes [63]. Esse papel benéfico da água no meio reacional pode ser racionalizado através do equilíbrio químico:



A presença da água no meio reacional atua deslocando o equilíbrio químico de formação de carboxilatos superficiais para o lado da “conservação” dos sítios ativos da epoxidação. De fato, é observada uma banda ao redor de 210 nm nos espectros UV-Vis da fase aquosa das suspensões de catalisador (Fig. 74), que é atribuída ao ácido acético dessorvido da superfície. A quantidade do suposto ácido acético dessorvido foi estimada utilizando a absorção em 210 nm. Essa aproximação mostrou que o teor de carbono para uma quantidade equivalente de ácido acético dessorvida seria ao redor de 15 % para alumina Ciclo 3. Esse resultado contrasta fortemente com o teor de carbono obtido através de análise elementar (3,4 %, Tabela 23). Além disso, o pH de uma solução de ácido acético a uma concentração equivalente à estimada por espectroscopia UV-Vis é muito menor (3,3) do que a observada para as suspensões aquosas dos catalisadores usados (4,6 a 4,8, Tabela 23), indicando que a origem da discrepância no teor do carbono deve-se ao fato que não somente ácido acético está sendo dessorvido mas, também, outras moléculas cromóforas nessa região do UV.

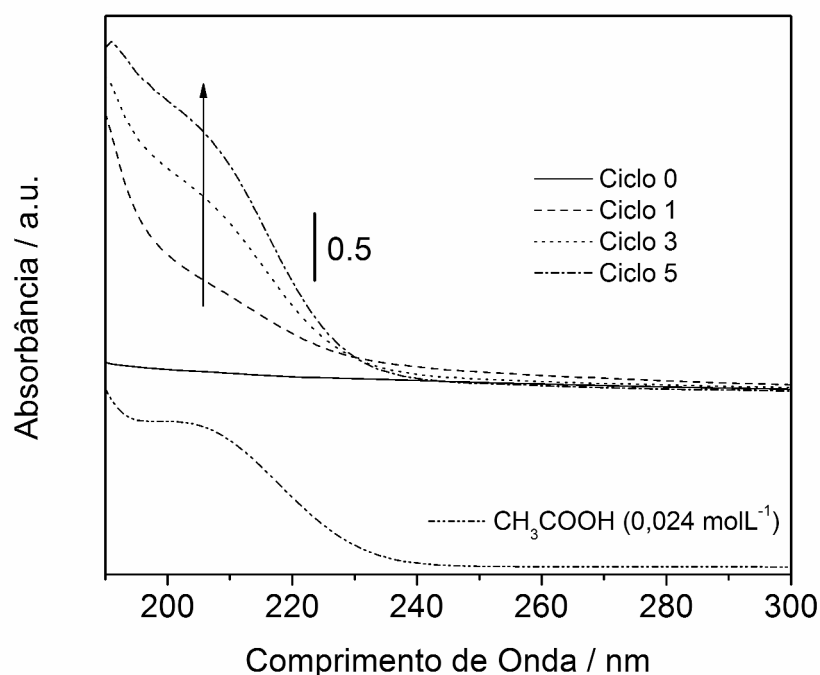


Fig. 74. Espectros de UV-Vis da fase aquosa centrifugada das suspensões de catalisadores Ciclo 0, 1, 3 e 5.

De fato, foram detectados na fase aquosa da suspensão da alumina Ciclo 3 vários picos de íons com razão m/z elevada no espectro de massas de ESI no modo positivo (Fig. 75), que podem ser oligômeros de cicloocteno e, principalmente, policátions de alumínio contendo ânions acetatos. Entretanto, nenhuma reação catalítica é observada depois de filtrar o catalisador da mistura reacional, mostrando que essas espécies solúveis em água não são ativas para epoxidação.

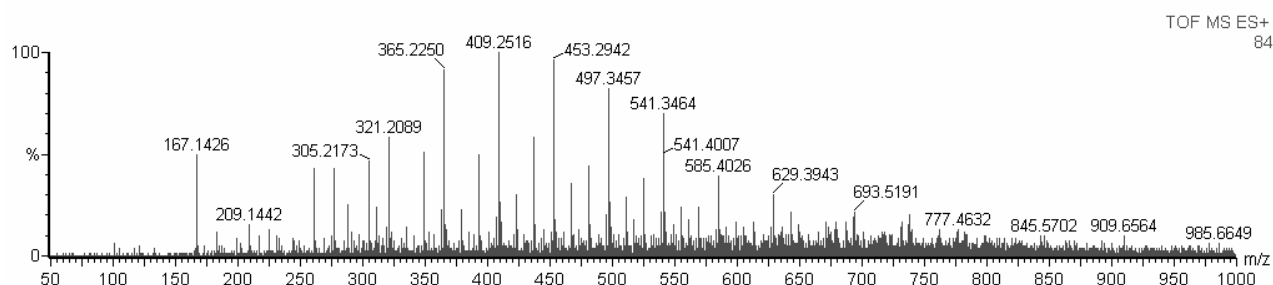


Fig. 75. Espectros de massas ESI no modo positivo da fase aquosa centrifugada e filtrada em membrana de $0,45\ \mu\text{m}$ da suspensão da alumina Ciclo 3.

A recalcinação da alumina não é capaz de remover totalmente as moléculas orgânicas. Em geral, a recalcinação dos catalisadores usados a $400\ ^\circ\text{C}$ gera a formação de coque, como indicado pela mudança da coloração da alumina de branco para cinza ou amarelo. A superfície torna-se novamente livre de compostos orgânicos somente através de calcinação do material ao redor de $800\ ^\circ\text{C}$. Entretanto, a essa temperatura o material perde as propriedades texturais e ácidas de interesse para a epoxidação catalítica. A Fig. 76 apresenta as curvas termogravimétricas para a alumina antes do uso (Ciclo 0) e para as aluminas utilizadas nos ciclos 1, 3 e 5.

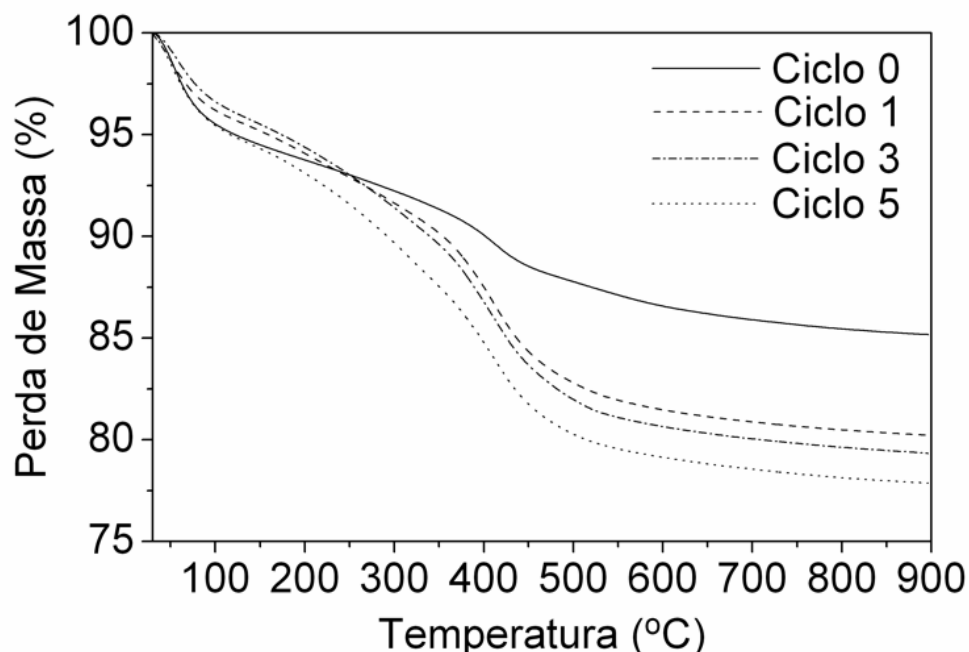


Fig. 76. Curvas termogravimétricas das aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.

As curvas termogravimétricas das aluminas apresentam quatro regiões de perda de massa: (i) 25 a 110 °C – devido à dessorção de água e solvente residual fisicamente ligados à superfície; (ii) 110 a 300 °C – relacionado à dessorção de água e de moléculas orgânicas quimicamente ligadas à superfície; (iii) 300 a 500 °C – referente principalmente à perda de água da estrutura, ocorrida devido à transição de fase de boemita para γ -Al₂O₃; (iv) acima de 500 °C – corresponde à desidratação da γ -Al₂O₃ e à perda de água envolvida nas posteriores transformações de fase ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -Al₂O₃) e decomposição do coque [43,87]. O sucessivo aumento de perda de massa de 15 para 24 % para as aluminas Ciclo 0 a 5 (Fig. 76) não é proporcional à quantidade de material orgânico adsorvido na superfície da alumina, uma vez que o teor de carbono é quase constante após o primeiro ciclo, em 3,5 %. O aumento de perda de massa está associado ao aumento da quantidade de Pseudo-boemita e hidróxidos de alumínio amorfo formado durante a reciclagem do catalisador, como mostrado pelo aumento da altura do pico em 400 °C das curvas derivativas de TG das amostras de alumina Ciclo 0, 1, 3 e 5 (Fig. 77).

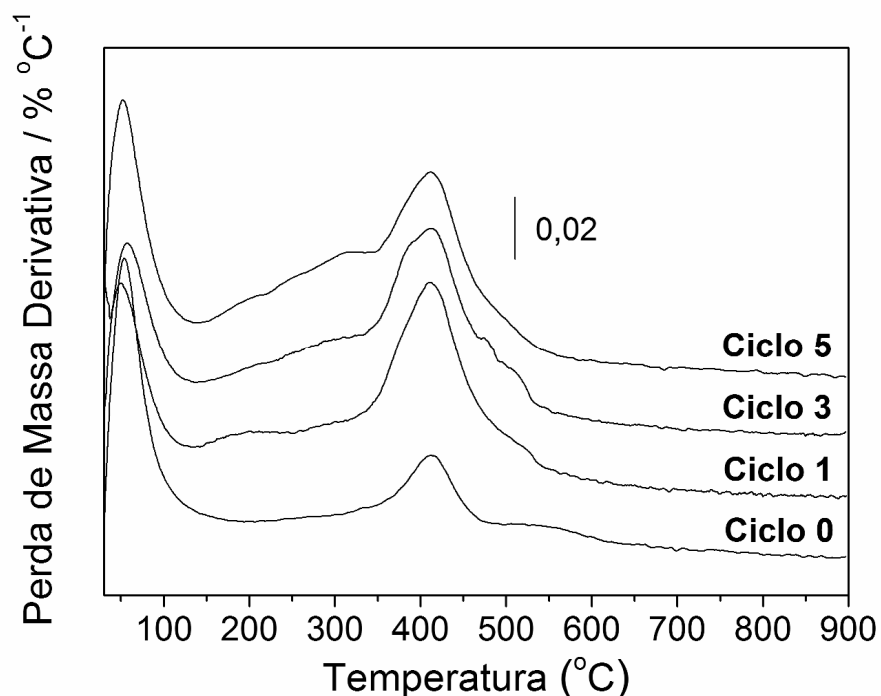


Fig. 77. Curvas derivativas de TGA para as aluminas Ciclo 0, 1, 3 e 5.

6.6 Conclusões

A desativação da alumina não é um processo simples. Algumas mudanças químicas e físicas associadas com a diminuição da atividade catalítica do sistema alumina/H₂O₂ são atribuídas à presença de água na mistura de reação e à adsorção de moléculas orgânicas na superfície do catalisador. Por outro lado, a água possui um importante papel no deslocamento de equilíbrios de adsorção dessas moléculas orgânicas sobre a alumina, prolongando o tempo de vida do catalisador. As funções da água nas mudanças químicas e físicas da alumina são:

1. A reação da água com a γ -Al₂O₃ resulta em mudanças estruturais devido à formação de Pseudo-boemita e tri-hidróxido de alumínio amorfo.
2. A água causa mudanças deletérias nas propriedades texturais do catalisador, levando à formação de poros estreitos do tipo tinteiro. Essas alterações texturais prejudicam tanto a atividade do catalisador quanto a sua seletividade para epóxidos.

3. A água desloca os equilíbrios de adsorção de moléculas orgânicas na superfície, preservando os sítios Al-OH do tipo Ia da γ -Al₂O₃, os quais são responsáveis pela ativação do H₂O₂.
4. Pequenas quantidades de água são necessárias para minimizar a decomposição do H₂O₂. Entretanto, a decomposição do H₂O₂ ainda não é um processo compreendido, apesar de ser claro o papel dos sítios ácidos fortes Al-OH (tipo IIa, IIb e III) na sua decomposição catalítica do H₂O₂.

7 Conclusões Gerais

O método sol-gel foi uma estratégia de grande êxito no fornecimento de aluminas com propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas de superfície bastante distintas, as quais puderam ser correlacionadas de certa forma com a atividade catalítica das aluminas na epoxidação do *cis*-cicloocteno com H_2O_2 70 % (m/m) aquoso.

As propriedades da estrutura de longo alcance, isto é, as características morfológicas das partículas e o tipo de fase cristalina das aluminas não possuem uma relação clara com a atividade catalítica. As propriedades de curto alcance, tais como acidez e hidrofiliidade estão claramente relacionadas com a atividade catalítica. Considerando a hidrofiliidade, as aluminas menos hidrofílicas são mais ativas durante a reação. Do ponto de vista da acidez, aluminas com maiores quantidades de sítios fracos são mais eficientes na epoxidação catalítica.

A atividade catalítica das aluminas é governada por um balanço muito íntimo entre a hidrofiliidade e a acidez, sendo estas propriedades também interrelacionadas. Como os sítios Al-OH são espécies hidrofílicas, a existência em abundância destes sítios pode inibir a atividade catalítica da alumina, devido à dificuldade de aproximação do substrato hidrofóbico ao sítio ativo.

Considerando as propriedades texturais, as aluminas com diâmetro médio de poros elevados foram as que apresentaram melhores produtividades de epóxido por unidade de área.

Através do estudo de aluminas com hidrofílicidades semelhantes foi possível propor o papel de cada sítio Al-OH na reação. Os sítios Al-OH do tipo Ia são responsáveis pela ativação do H_2O_2 através da formação de espécies Al-OOH; os sítios Al-OH do tipo Ib reagem prontamente com o solvente da reação, acetato de etila, sendo inativado ou para epoxidação ou para decomposição do H_2O_2 . Os sítios ácidos fortes do tipo IIa, IIb e III estão relacionados com a decomposição do H_2O_2 . Os processos envolvidos na decomposição do H_2O_2 não estão esclarecidos.

Durante a reciclagem do catalisador, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lentamente é transformada em (óxi)-hidróxidos de alumínio, Pseudo-boemita e um componente amorfo, que são fases menos ativas para epoxidação. Além disso, profundas modificações texturais ocorrem,

havendo a formação de poros mais estreitos, que dificultam a difusão da olefina. Nessas duas transformações deletérias à atividade catalítica, a água parece ter um papel central. Entretanto, nos equilíbrios de adsorção de espécies polares, a água possui um papel benéfico, uma vez que desloca os equilíbrios de adsorção dessas espécies, regenerando os sítios ativos para a epoxidação (sítio Al-OH do tipo Ia).

A regeneração das propriedades texturais do catalisador por calcinação não é possível, uma vez que as transformações de fase de óxi-hidróxido de alumínio para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são governadas por leis de pseudo-morfogênese. Assim a história textural do catalisador reciclado é mantida mesmo após a recalcinação.

8 Referências Bibliográficas

1. L. D. Hart, E. Lense, *Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook*, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, **1990**.
2. L. K. Hudson, C. Misra, A. J. Perrotta, K. Wefers, F. S. Williams, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
3. International Aluminum Institute em "Alumina Production (form 650)" no sítio <http://www.world-aluminium.org/iai/stats/>, acessado em **08.10.2006**.
4. D. Bazin, D. Guillaume, C. Pichon, D. Uzio, S. Lopez, *Oil Gas J.* **2005**, 60, 801.
5. J. A. Satrio, B. H. Shanks, T. D. Wheelock, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3901.
6. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* **2004**, 226, 54.
7. H. V. V. Barrocas, J. B. C. M. da Silva, R. C. de Assis, Petrobrás, **1980**, *U.S. Patent* 4,232,179.
8. G. H. Posner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 487.
9. G. W. Kabalka, R. M. Pagni, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7999.
10. C. Misra, *Industrial Alumina Chemicals*, American Chemical Society, Washington, DC, **1986**.
11. X. Krokidis, P. Raybaud, A. E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 5121,
12. R. Rothbauer, F. Zigan, H. ODaniel, *Z. Kristallogr.* **1967**, 317, 125.
13. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, E. Artacho, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5155.
14. B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1312.
15. R. S. Zhou, R. L. Snyder, *Acta Crystallogr. B* **1991**, 47, 617.
16. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp 192-193.
17. J. M. McHale, A. Navrotsky, A. J. Perrotta, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 603.
18. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. J. Navrotsky, *Science* **1997**, 277, 788.

19. K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *Science* **1998**, 282, 265.
20. P. J. Eng, T. P. Trainor, G. E. Brown, G. A. Waychunas, M. Newville, S. R. Sutton, M. L. Rivers, *Science* **2000**, 288, 1029.
21. Z. Lodziana, N.-Y. Topsøe, J. K. Nørskov, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 289.
22. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Tsukada, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253, 308.
23. E. M. Moroz, K. I. Shefer, D. A. Zyuzin, A. S. Ivanova, E. V. Kulko, V. V. Goidin, V. V. Molchanov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, 87, 367.
24. J. J. Fitzgerald, G. P. Steven, F. Dec, M. Seger, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7832.
25. X. Bokhimi, J. A. T. Antonio, M.L. G. Castillo, F. H. Beltran, *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 32.
26. B. R. Baker, R. M. Pearson, *J. Catal.* **1974**, 33, 265.
27. M. Nguéfac, A. F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 4279.
28. S. J. Wilson, *J. Solid. State Chem.*, **1979**, 30, 247.
29. C. Wolverton and K. C. Hass, *Phys. Rev. B* **2000**, 63, 024102.
30. Y. Repelin, E. Husson, *Mat. Res. Bull.* **1990**, 25, 611.
31. S. J. Wilson, J. D. C. Mc Connell, *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 315.
32. R. H. French, H. Mülleians, D. J. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 2549.
33. M. Trueba, S. P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393.
34. G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sanchez Escribano, R. Guidetti, *J. Catal.* **1991**, 131, 167.
35. B. Kasprzyk-Hordern, *Adv. Colloid and Inter. Sci.* **2004**, 110, 19.
36. J. B. Peri, *J. Phys. Chem* **1965**, 69, 220.
37. J. B. Peri, *J. Phys. Chem* **1965**, 69, 211.
38. A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *Spectr. Lett.* **1972**, 5, 477.
39. A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *J.Mol.Struct.* **1973**, 19, 579.
40. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1978**, 17, 31.
41. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, *Langmuir* **1993**, 9, 1492.

42. A. Dyan, P. Cenedese, P. Dubot, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10041.
43. J. A. Wang, X. Bokhim, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 299.
44. R. K. Paramguru, P. C. Rath, V. N. Misra, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2005**, *26*, 1.
45. K. Snars, J. C. Hughes, R. J. Gilkes, *Aust. J. Agric. Res.* **2004**, *55*, 25
46. T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 549.
47. J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477.
48. U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp.192-222.
49. D. A. Ward, E. I., Ko, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 421.
50. M. I. F. Mâcedo, *Síntese de Alumina por Processo Sol-Gel: Cinética e Morfologia*, Tese de Doutorado, Campinas, UNICAMP, **1999**.
51. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, 559 pp.
52. M. Ernst, F. Lurot, J. C. Schrotter, *Appl. Catal. B: Environ* **2004**, *47*, 15.
53. J. M. Roscoe, J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9028.
54. B. Kasprzyk-Hordern, U. Raczky-Stanisławiak, J. Swietlik, J. Nawrocki, *Appl. Catal. B: Environ* **2006**, *62*, 345.
55. M. M. Hassan, C. J. Hawkyard, *J. Chem. Tech. and Biotech.* **2006**, *81*, 201.
56. C. Exley, *Free Radic Biol Med.* **2004**, *36*, 380.
57. C. Exley, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *76*, 133.
58. W. Dasler, C. D. Bauer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **1946**, *18*, 52.
59. J. E. Lefler, D.W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 480.
60. J. Rebek, R. McCready, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *45*, 4337.
61. M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2001**, *3*, 243.
62. I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 133.
63. R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 281.

64. J. M. S. Silva, F. S. Vinhado, D. Mandelli, U. Schuchardt, R. Rinaldi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 252, 186.
65. R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Catal.* **2004**, 227, 109.
66. R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Catal.* **2005**, 236, 335.
67. K. Arata, K. Tanabe, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1983**, 25, 365.
68. B.S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457.
69. G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.* **2003**, 5, 1.
70. G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, in *Epoxides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, electronic release, 7th ed., VCH-Wiley, Weinheim, **2004**.
71. J. Dupont, *Quim. Nova*, **2000**, 23, 825.
72. K. Weissermel, H. P. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 2^a ed., **1992**, p. 142.
73. Comissão de Energia da Califórnia, no sítio <http://www.energy.ca.gov/mtbe/>, informações acessadas em 13/10/2006.
74. S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **1998**, 295.
75. K. Yamaguchi K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2966.
76. K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6897.
77. T. Honma, M. Nakajo, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6229.
78. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons, New York, **1999**, p. 458 e 1303.
79. D. Mandelli, *Oxidação de Hidrocarbonetos com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Rênio em Fase Homogênea e Heterogênea*, Tese de Doutorado, Campinas, UNICAMP, **1999**.
80. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**, p. 34-56.
81. F. Gozzo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 171, 1.

82. I. I. Moiseev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 127, 1.
83. J. W. Chu, B. L. Trout, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 900.
84. R. D. Bach, A. L. Owensby, C. Gonzalez, H. B. Schlegel, J. J. W. McDouall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6001.
85. T. J. Okajima, *Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, 572, 45-52.
86. D. V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 645.
87. F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. Davis, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1451.
88. A. J. Lecloux in *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. R., Boudart, M., Eds., Springer-Verlag, Berlin, **1981**, Vol. 2, 171-230.
89. W. H. Gitzen, *Alumina as Ceramic Material*, The American Ceramic Society, Ohio, **1970**, p. 35.
90. R. G. Cesquini, *Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação*, Tese de Mestrado, Campinas, UNICAMP, **2004**.
91. R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1980**, 7, 107.
92. J. H. De Boer, J. M. H. Fortuin, B. C. Lippens, W. H. Meijs *J. Catal.* **1965**, 2, 1.
93. S. Bhatia, J. Beltramini, D. D. Do, *Catal. Today* **1990**, 7, 309.
94. B. C. Lippens, *Structure and Texture of Aluminas*, PhD Thesis, Technical University of Delft, Netherlands, **1961**.
95. K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 121, 7493.
96. R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, W. Hoelderich, U. Schuchardt, *J. Catal.* **2006**, 244, 92.
97. M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, **2004**.
98. G.K. Priya, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran, G. Aruldas, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 1584.
99. J. J. Fripiat, H. Bosmans, P. G. Rouxhet, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 1097.
100. H. Wijnja, C. P. Schulthess, *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, 55, 861.

101. F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 241, 319.
102. D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 219, 209.
103. M. A. Uguina, J. A. Delgado, A. Rodríguez, J. Carretero, D. Gómez-Díaz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 256, 208.
104. A. Wold, K. Dwight, *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, Chapman and Hall, New York, **1993**, p. 143.
105. R. Rinaldi, U. Schuchardt, Comunicação oral no 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, **2005**.
106. R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 347.
107. R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1311.
108. I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, London, **1976**, pp. 25-28.
109. V. Vacque, B. Sombret, J. P. Huvenne, P. Legrand, S. Suc, *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, 53, 55.
110. R. G. Cesquini, J. M. S. Silva, C. B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 911
111. C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 212, 17.
112. R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, 315, 44.
113. C. Dyer, P.J. Hendra, W. Forsling, M. Ranheimer, *Spectrochim. Acta* **1993**, 49A, 691.
114. K. Tanabe, *Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties*, Academic Press, New York, 1970.
115. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
116. G. Lefevre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fedoroff, *Langmuir* **2002**, 18, 7530.
117. H. D. Ruan, R. L. Frost and J. T. Klopogge, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, 32, 745.

118. C. C. Landry, N. Pappe, M. R. Mason, A. W. Apblett, A. N Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 331.

ANEXOS

Artigos em Revistas Internacionais Indexadas

Deus não faz distinção de pessoas.

(Romanos 2, 11)

Quem poderá nos separar do amor de Cristo?

A tribulação, a angústia, a perseguição, a fome, a nudez, o perigo, a espada?

Nada poderá nos separar do amor de Deus, manifestado em

Jesus Cristo, nosso Senhor.

(Romanos 8, 35.39)

A Jesus, que nos ama e nos libertou de nossos pecados

por meio de seu sangue, e que fez de nós um reino,

de sacerdotes para Deus, seu Pai – a Jesus, a glória e o poder para sempre.

Amém!

(Apocalipse 1, 5b-6)

Alumina-Catalyzed Epoxidation with Hydrogen Peroxide: Recycling Experiments and Activity of Sol-Gel Alumina

Renato G. Cesquini,^a Juliana M. de S. e Silva,^a Camile B. Woitiski,^b Dalmo Mandelli,^{a,b} Roberto Rinaldi,^a Ulf Schuchardt^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas-SP, Brazil
Fax: (+55)-19-37883023; e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

^b Instituto de Ciências Biológicas e Químicas, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, P.O. Box 1111, 13020-904 Campinas-SP, Brazil

Received: May 3, 2002; Accepted: July 4, 2002

Dedicated Prof. Roger A. Sheldon on the occasion of his 60th birthday.

Abstract: Commercial alumina loses some activity after the first epoxidation reaction of (*S*)-limonene with hydrogen peroxide, but maintains a good activity and a very high selectivity in the subsequent three reactions. After this its activity is strongly reduced, probably due to structural modifications. Aluminas obtained by sol-gel methods are normally less active than the commercial alumina. However, the use of monomeric aluminum *sec*-butoxide and of oxalic acid to form stable alumina mesophases allows a very

active alumina to be obtained, which catalyzes the epoxidation of the less reactive cyclohexene with hydrogen peroxide in 98% yield. Close to 50% of the active oxygen is used up in the formation of molecular oxygen.

Keywords: catalyst recycling; catalytic epoxidation; cyclohexene oxide; green chemistry; (*S*)-limonene oxide; sol-gel-derived alumina

Introduction

In a joint project with Roger A. Sheldon's group we showed that only alumina effectively heterogenizes homogeneous rhenium epoxidation catalysts.^[1] Under epoxidation conditions, however, alumina itself was already active for the epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with anhydrous hydrogen peroxide in ethyl acetate.^[1] In a subsequent investigation^[2] we optimized the alumina system and showed that it is also useful for the epoxidation of terpenes and 1-olefins. We were able to achieve productivities of up to 4.3 g epoxides per g of alumina.^[2] In a parallel paper,^[3] we reported that the yields of epoxides were normally above 70% and very few by-products were formed. A small amount of water in the reaction medium was shown to be of crucial importance as it suppressed the decomposition of the epoxide. To our surprise, a variety of different aluminas showed a similar catalytic behavior.^[3] In this paper we present our results on recycling experiments of a commercial alumina and the catalytic behavior of aluminas R1–R4 obtained by sol-gel methods.

Results and Discussion

Recycling Experiments

The commercial alumina Rc and (*S*)-limonene (**1**) were used in the recycling experiment. The diastereomeric monoepoxides **2a** and **2b**, the external epoxide **3** and the diepoxide **4** are formed (Figure 1).

The products were analyzed in 8 consecutive reactions after 0.5, 2, and 5 h. The results are shown in Table 1.

With exception of the initial reaction, the selectivity for the epoxides **2a**, **2b**, **3** and **4** is always better than 97%. In the initial reaction the selectivity is also very high after 30 min, however, decreases due to secondary reactions of the epoxides. This is probably caused by strong acid sites of the alumina which are neutralized during the initial reaction. In the first recycle the catalyst

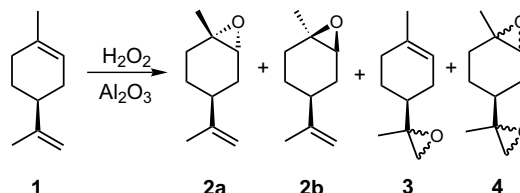


Figure 1. Epoxidation of (*S*)-limonene.

Table 1. Recycling of the commercial alumina Rc in the epoxidation of (*S*)-limonene.

Reaction	30 min			120 min			300 min		
	conv. [%]	select. [%]	epoxide distribution 2a:2b:3:4	conv. [%]	select. [%]	epoxide distribution 2a:2b:3:4	conv. [%]	select. [%]	epoxide distribution 2a:2b:3:4
Initial	38	98	47:41:10:2	74	91	46:39:7:8	78	86	43:37:6:14
Rec.1	17	99	48:41:11:0	57	99	46:39:8:7	70	98	46:38:8:8
Rec.2	15	98	48:41:11:0	60	98	48:40:8:6	72	98	46:39:7:7
Rec.3	12	99	48:40:12:0	56	98	48:39:7:6	69	98	46:39:7:8
Rec.4	11	98	48:41:11:0	34	98	48:38:10:4	38	97	47:38:10:5
Rec.5 ^[a]	12	99	48:40:12:0	35	97	46:39:11:4	40	97	47:40:10:3
Rec.6 ^[a]	12	98	49:39:12:0	36	98	44:36:11:9	42	98	47:39:12:2
Rec.7 ^[a]	9	98	47:39:13:0	37	98	45:39:11:5	43	98	45:39:12:4

^[a] Calcined at 520 °C before the reaction.

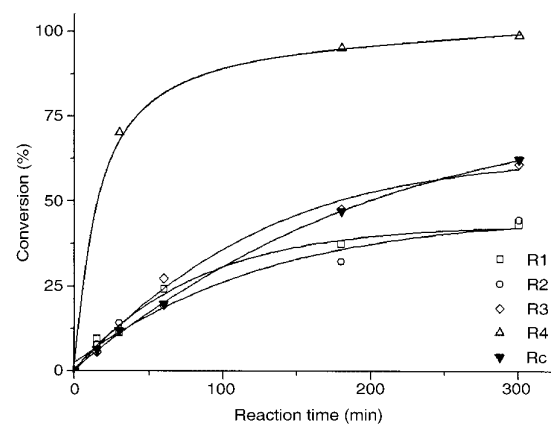
is less active but reaches a similar high conversion after 300 min as it was in the initial reaction, with a selectivity as high as in the beginning of the reaction. In the following two recycles the activity and selectivity of the catalyst remain the same. From the forth recycle on the activity is strongly reduced and the good selectivity maintained. We tried to regain the activity observed for the first three recycles by calcining the catalyst at 520 °C, however, the process was not effective, showing that the deactivation must be due to structural changes and not to organic compounds deposited on the catalyst. The total amount of epoxides produced during the recycling experiments was higher than 13 g per g of alumina.

The percentage of the epoxides **2a** and **2b** in the products is always 80% or higher. The diastereoselectivity observed is very low. The percentage of the external epoxide **3** is at least 10% at the beginning of the reactions, however, is reduced during the reaction course in the first four reactions, as the diepoxide **4** is mainly formed by further oxidation of **3**. The percentage of **4** depends strongly on the activity of the catalyst. The yield of **4**, formed in the initial reaction (14%), is reduced to 8% in the next three cycles and further reduced in the subsequent cycles.

Activity of Sol-Gel Alumina

The activities of the sol-gel aluminas R1 – R4 were first compared with that of the commercial alumina Rc in the epoxidation of cyclohexene. Figure 2 shows the conversion of cyclohexene as a function of time for the five types of alumina tested.

The aluminas R1 and R2 are less active than the commercial alumina Rc, showing that the sol-gel preparation did not form an appropriate catalyst for this kind of reaction. The alumina R3 was as active as the commercial alumina Rc. This can be explained by the rapid formation of alumina mesophases^[4] by coordination of the oxalic acid to the aluminum avoiding the

**Figure 2.** Conversion of cyclohexene to cyclohexene oxide catalyzed by different aluminas.

formation of a bayerite phase, which seems to form a less active alumina on calcination. The alumina R4 shows a much higher activity than the commercial alumina Rc, which is probably due to a beneficial effect of the oxalate in combination with the use of aluminum *sec*-butoxide which being a liquid allows a rapid coordination of the oxalic acid to the aluminum monomer. The surface areas of the aluminas are similar with exception of alumina R1 and the pore diameter of the aluminas is apparently not important for their activity as only aluminas Rc and R2 have a porous system.

We also tested the catalytic activity of the sol-gel alumina R1-R4 in comparison with the commercial alumina Rc in the epoxidation of (*S*)-limonene. The conversion of the limonene as function of time is shown in Figure 3.

The aluminas R1, R2 and R3 are less active than the commercial alumina Rc. The sol-gel alumina R4 again shows a higher activity than Rc, although the difference is not as striking as that observed in the epoxidation of cyclohexene. This can be explained by the higher reactivity of the limonene in comparison of with

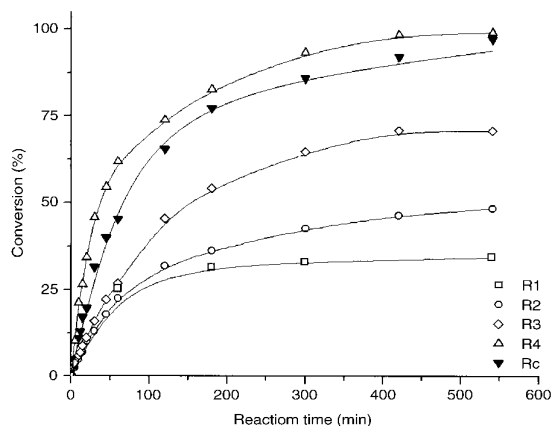


Figure 3. Conversion of (*S*)-limonene catalyzed by different aluminas.

cyclohexene, since the commercial alumina already allows conversions above 90%. The higher activity of R4 in the epoxidation of limonene is probably due to the same reasons already explained for the epoxidation of cyclohexene.

In our previous publications^[2,3] we already mentioned that some molecular oxygen is formed during the catalytic reactions. Small amounts of water retard the decomposition of hydrogen peroxide,^[3] however, the epoxidation requires an excess of hydrogen peroxide. In order to understand when and how much molecular oxygen is formed, we monitored its formation during the epoxidation of limonene in the presence of commercial alumina Rc. The profile of the molecular oxygen formation is the same as the profile of the conversion of limonene. Molecular oxygen is produced constantly during the reaction, reaching a maximum of 4.2 mmol after 300 min. This means that 42% of the active oxygen is consumed in the production of molecular oxygen, while the rest is used for the epoxidation of the limonene. It should be mentioned that in this reaction approximately 14% of diepoxide **4** is formed, explaining why more than 50% of the active oxygen are incorporated in the epoxidation products.

Conclusion

Alumina can be conveniently recycled for three times in the epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide/ethyl acetate, however, it strongly loses its activity after the fourth reaction. The reason for this deactivation is not yet understood. The sol-gel alumina synthesized in this work by using oxalic acid and aluminum *sec*-butoxide in the synthesis gel is more active than the commercial alumina. The surface area and the non-porosity of this alumina were not different from the other aluminas tested. We, therefore, believe that the

higher activity is due to the amount and/or acidity of surface hydroxy groups which we are presently investigating.

Experimental Section

Synthesis of the Catalysts

The commercial alumina Rc was purchased from Fluka (type 507C, neutral, 100–125 mesh). The surface area, obtained by BET (Micrometrics ASAP 2010 with nitrogen as probe molecule), was 195 m²/g, and the average pore diameter was 5.1 nm. Sol-gel alumina R1 was prepared by mixing of aluminum isopropoxide (9.39 g, 46 mmol) with nitric acid (8 mol L⁻¹, 2.2 mL, 17.6 mmol) and water (3.2 mL, 0.18 mol) at 75 °C for 30 min. No homogeneous solution was obtained. The sol was dried for 3 days at open air. The gel was treated under a flow of synthetic air at 100 °C, 200 °C, and 400 °C for 24 h each. The alumina obtained was non-porous with a surface area of 180 m²/g. Sol-gel alumina R2 was prepared as reported by Buelna and Lin,^[5] by dissolving aluminum isopropoxide (9.12 g, 45 mmol) in water (22.3 mL, 1.23 mol) at 85 °C for 1 h. Nitric acid (8 mol L⁻¹, 0.39 mL, 3.1 mmol) was added and the sol refluxed for 12 h. After distilling off the water, it was dried at 35 °C for 48 h. The gel was calcined as described before. The alumina obtained was porous (pore diameter of 3.4 nm) with a surface area of 293 m²/g. Sol-gel alumina R3 was obtained using a recipe of Wang et al.^[6] by dissolving aluminum isopropoxide (10.2 g, 50 mmol) in 2-propanol (15 mL, 0.2 mol). A solution of oxalic acid (0.7 g, 5.6 mmol) in water (7.5 mL, 0.41 mol) was added and the mixture refluxed for 3 h. The sol was dried at 70 °C and then calcined as described before. The alumina obtained was non-porous with a surface area of 290 m²/g. Sol-gel alumina R4 was prepared using the same procedure of alumina R3, but substituting aluminum isopropoxide by aluminum *sec*-butoxide (10.0 g, 40.6 mmol). The sol obtained was dried and calcined as described for R3. The alumina obtained was non-porous with a surface area of 287 m²/g.

Catalytic Reactions

Solutions of anhydrous hydrogen peroxide in ethyl acetate were prepared by the Dean–Stark method as described before^[2,3] and contained approximately 7 mmol of hydrogen peroxide per gram of ethyl acetate. The other reagents were used without pre-treatment.

A mixture of the alkene (10 mmol, Fluka), hydrogen peroxide (20 mmol), di-*n*-butyl ether (5 mmol, internal standard) and ethyl acetate (10 mL) was heated under reflux with magnetic stirring for 1 h. A sample was taken for GC analysis (blank) and the reaction started by addition of the alumina (0.50 g). Aliquots of the reaction mixture were taken after the indicated reaction times for a total of 9 h. The samples were analyzed using a Hewlett-Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an HP 5 capillary column (25 m × 0.2 mm × 0.33 μm film thickness) and a flame ionization detector (FID). Products were quantified using calibration curves obtained with standard solutions. Selectivities are

always given with respect to the converted alkene. In the recycling experiments the reaction mixture was centrifuged and the decanted catalyst dried in an oven at 110 °C or calcined at 520 °C for 4 h. In some reactions the production of molecular oxygen was monitored using a burette.

Acknowledgements

This work was financed by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). We thank Prof. Regina Buffon for helpful suggestions and Prof. Heloise O. Pastore for carefully reading the manuscript.

References

- [1] D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, U. Arnold, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, *168*, 165–167.
- [2] D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A: General* **2001**, *219*, 209–213.
- [3] M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2001**, *3*, 243–246.
- [4] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1451–1464.
- [5] G. Buelna, Y. S. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *30*, 359–369.
- [6] J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 299–303.

Cyclohexene and Cyclooctene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide using Transition Metal-Free Sol-Gel Alumina as Catalyst

Roberto Rinaldi, Jorge Sepúlveda, Ulf Schuchardt*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13084–971 Campinas-SP, Brazil
Fax: (+55)-19-3788-3023, e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

Received: October 13, 2003; Accepted: January 17, 2004

Abstract: It is shown that sol-gel alumina calcined at 400 °C is a very efficient catalyst for the epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with aqueous 70 wt % hydrogen peroxide. The overall yield per g of catalyst was 0.28 mol of cyclohexene oxide in 5 cycles of 450 min each and 0.43 mol of cyclooctene oxide in 4 cycles of 750 min each. The selectivity for

the epoxides was always better than 99%. However, the catalyst deactivates slowly, which we believe is caused by a non-radical decomposition of hydrogen peroxide.

Keywords: alumina; catalytic epoxidation; green chemistry; hydrogen peroxide; sol-gel

Introduction

A strong effort has been made for the development of new catalysts for the synthesis of epoxides in a more environmental friendly way.^[1,2,3] We have shown that alumina is an efficient heterogeneous catalyst for the epoxidation of a variety of nucleophilic olefins using hydrogen peroxide in anhydrous conditions^[4,5] and that is possible to improve considerably the catalytic activity of the alumina surface when sol-gel methods are used to prepare ultrapure alumina.^[6] In the present work, we report that the sol-gel alumina is also very efficient with aqueous (70 wt %) hydrogen peroxide and that the alumina can be recycled for several times, allowing a good total yield of epoxide per gram of catalyst.

Results and Discussion

We calcined the sol-gel alumina precursor (aluminum hydroxide) at temperatures from 200 up to 1000 °C in order to find the calcination temperature that gives the best catalytic activity of the alumina for the epoxidation of cyclohexene. During the thermal dehydration of aluminum hydroxide, in the intermediate temperature range various so-called transition aluminas are formed, until the most stable and anhydrous phase is obtained (corundum, α -Al₂O₃).^[7] Many factors such as precursor type, structural properties of the precursor (crystallinity, crystallite size and impurities), mode of heating and final temperature affect the structural properties of the transition aluminas and modify their reactivity in organic reactions.^[8] The sol-gel alumina precursor has

a boehmite structure up to 300 °C, which is gradually lost above 300 °C giving γ -alumina at 400 °C. Above 300 °C a progressive decrease of the surface area is observed as shown in Table 1. The materials show no structural pores; the determined pore volume and diameter are due to interparticle void spaces. The alumina calcined at 800 °C consists of a mixture of γ - and δ -alumina. At 1000 °C, the material is completely transformed into δ -Al₂O₃.

In all catalytic experiments ethyl acetate was used as solvent because other solvents, such as acetonitrile, methanol or *tert*-butanol, gave lower conversions and selectivity in the epoxidation of (*S*)-limonene.^[9] In this work, the alumina/olefin ratio was decreased from 500 mg of alumina per 10 mmol of the olefin^[4–6] to 100 mg of alumina per 20 mmol of olefin without a significant loss of catalytic activity, showing that alumina has a high catalytic activity for olefin epoxidation.

Table 1. Textural properties of the alumina calcined at different temperatures.

Calcination Temperature [°C]	A _{BET} [m ² /g]	Pore Volume [cm ³ /g]	Average Porous Diameter [nm]
200	285	0.47	6.6
300	339	1.46	16.9
400	280	1.29	17.9
520	282	1.09	15.1
600	255	1.20	18.3
800	184	0.93	19.6
1000	128	0.76	23.7

Figure 1 shows the yield of cyclohexene oxide obtained when using alumina calcined at different temperatures.

The yield of cyclohexene oxide shows a similar behavior for both aqueous and anhydrous hydrogen peroxide when using alumina calcined in the temperature range of 300 up to 800 °C. However, in the extremes of this temperature range the presence of water gives different results. At 200 °C, the yield of cyclohexene oxide is strongly reduced when water is present in the oxidant. After calcination at this temperature a large number of hydroxy groups is present on the alumina surface and, therefore, an additional amount of water increases the already existing dense hydrophilic layer on the surface, making the approach of the olefin to the active sites more difficult. At 300 °C, the alumina is already sufficiently dehydrated; the yield of cyclohexene is higher and small amounts of water in the oxidant are no longer harmful. The most active alumina for epoxidation of cyclohexene was obtained at 400 °C when the γ -alumina is already formed, but it is not yet well crystallized, having on its surface a large number of acid sites.^[10] In all further experiments the alumina calcined at 400 °C was used. The aluminas calcined at 520, 600 and 800 °C show an intermediate activity, which is similar to that of the commercial alumina.^[6] The alumina is still active even after calcination at 1000 °C, although its transformation to δ -alumina has been already completed. Aqueous 70 wt % hydrogen peroxide gives a slightly better result because this alumina has an extensively dehydrated surface and the presence of water in the reaction mixture helps to rehydrate the surface, increasing the number of catalytic sites (Al-OH).^[4,11,12]

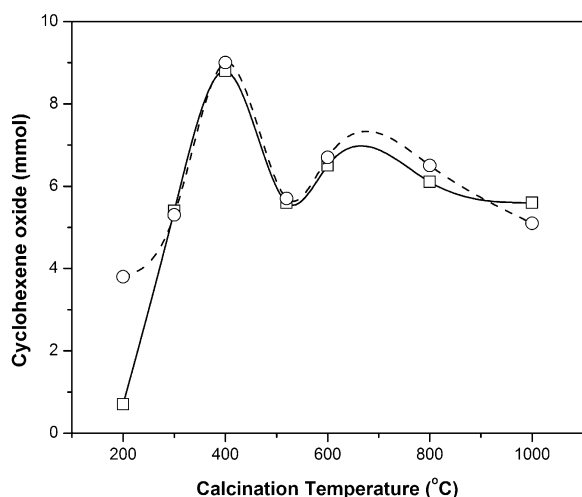


Figure 1. Yield of cyclohexene epoxide as a function of the calcination temperature of alumina using aqueous ($\square$) and anhydrous ($\circ$) hydrogen peroxide (100 mg of alumina, 20 mmol of cyclohexene, 40 mmol of hydrogen peroxide, 400 min).

In Figure 2 the profile of the epoxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide using the alumina calcined at 400 °C together with aqueous (30 and 70 wt %) and anhydrous (24 wt %) hydrogen peroxide is shown.

At the beginning of the reaction the yield of cyclohexene oxide is slightly lower when aqueous 70 wt % hydrogen peroxide is used, because the water makes the alumina surface more hydrophilic, which renders the approach of the olefin to the active sites more difficult. On the other hand, high amounts of water (using aqueous 30 wt % hydrogen peroxide) strongly reduce the rate of epoxidation reaction due to the formation of a dense water layer on the alumina surface. For longer reaction times aqueous 70 wt % hydrogen peroxide gives higher yields of cyclohexene oxide due to a slower deactivation of the alumina surface. In all reactions described in this paper, the selectivity for epoxide was always better than 99%, indicating that there are no strong acid sites on the alumina surface under reaction conditions. The presence of weak to moderate acid sites is not enough for catalyzing the opening of the oxirane ring under these reaction conditions. No allylic oxidation products were obtained since ultrapure aluminum *sec*-butoxide, which contained no measurable amounts of transition metals, was used in the alumina synthesis. Allylic oxidation products are an indication that radicals are formed during the process either by radical decomposition of hydrogen peroxide or by the formation of organic hydroperoxides, which may initiate a radical process.^[13]

From the profile of the curves in Figure 2 it is clear that the catalyst is still active after 500 min. In order to determine the lifetime of the catalyst we performed

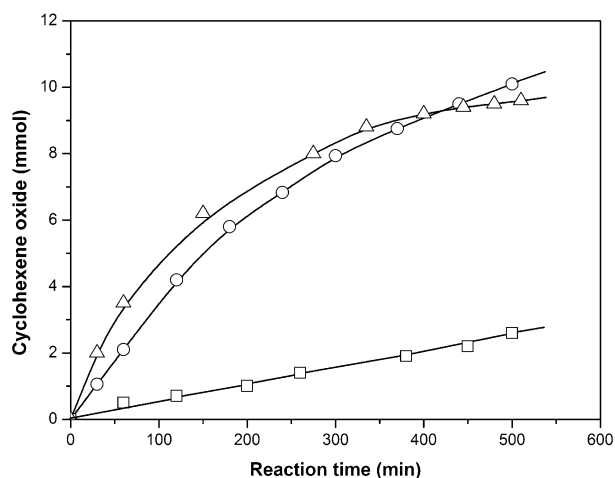


Figure 2. Alumina-catalyzed epoxidation of cyclohexene using aqueous 30 wt % ($\square$), aqueous 70 wt % ($\circ$) and anhydrous 24 wt % ($\triangle$), hydrogen peroxide. Reaction conditions: 100 mg of alumina (calcined at 400 °C), 20 mmol of cyclohexene and 40 mmol of hydrogen peroxide.

recycling experiments using aqueous 70 wt % (Figure 3) and anhydrous (Figure 4) hydrogen peroxide. After each run, the alumina was dried at 110 °C. It was not calcined in order to avoid structural and textural changes.

Using aqueous 70 wt % hydrogen peroxide the catalyst could be used in 5 reactions giving a total amount of 0.28 mol of cyclohexene epoxide per g of alumina, while when using anhydrous 24 wt % hydrogen peroxide only three reactions were possible and only 0.17 mol of

cyclohexene epoxide per g of alumina were obtained. The amount of molecular oxygen formed in the reaction with anhydrous hydrogen peroxide, which is ca. 50%,^[6] is reduced to ca. 30% when using aqueous 70 wt % hydrogen peroxide. Thus, alumina in combination with aqueous 70 wt % hydrogen peroxide is more efficient, as less hydrogen peroxide is lost by decomposition and higher epoxide yields are obtained. The deactivation of alumina observed after several cycles seems to be correlated to the decomposition of the hydrogen peroxide. Work is in progress to clarify what changes occur on the alumina surface during the reactions.

We repeated the recycling experiments with cyclooctene. Since the epoxidation of cyclohexene was not finished after 450 min, we extended the reaction time to 750 min. The results are shown in Figure 5 for aqueous 70 wt % hydrogen peroxide and in Figure 6 for anhydrous 24 wt % hydrogen peroxide.

Using aqueous 70 wt % hydrogen peroxide the reaction is not finished even after 750 min, however, the yields of cyclooctene oxide are higher due to the longer reaction time. We recycled the catalyst four times and were able to obtain 0.43 mol of cyclooctene oxide per g of alumina. Using anhydrous 24 wt % hydrogen peroxide the reaction is less efficient and only three runs were possible, giving a total of 0.20 mol of cyclooctene oxide per g of alumina.

The much better results obtained in the cyclohexene and cyclooctene epoxidation with aqueous 70 wt % hydrogen peroxide are due to a smaller extent of hydrogen peroxide decomposition and a slower deactivation of the alumina surface. We believe that hydrogen peroxide reacts with the weak acidic sites of the alumina surface to form hydroperoxo groups, which are respon-

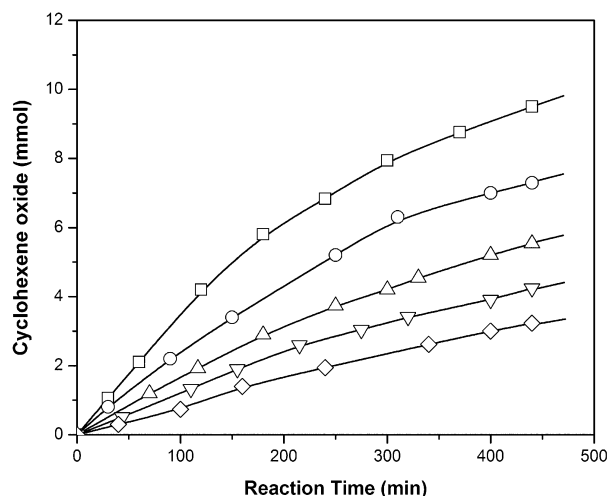


Figure 3. Recycling of alumina using aqueous 70 wt % hydrogen peroxide: first run ($\square$), second run ($\circ$), third run ($\triangle$), fourth run (∇) and fifth run ($\diamond$). Reaction conditions: 100 mg of alumina (calcined at 400 °C), 20 mmol of cyclohexene, 40 mmol of hydrogen peroxide.

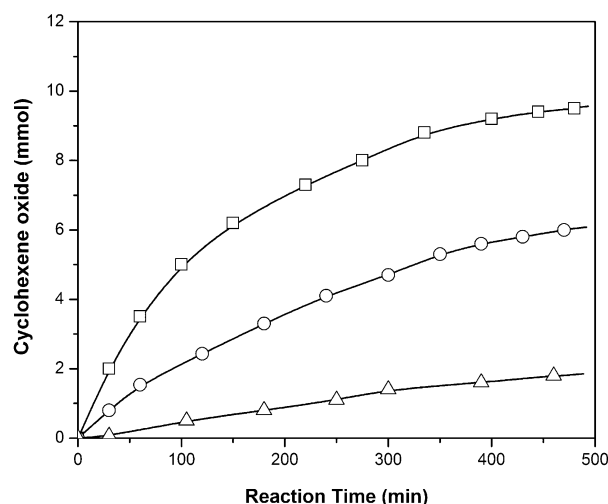


Figure 4. Recycling of alumina using anhydrous 24 wt % hydrogen peroxide: first run ($\square$), second run ($\circ$) and third run ($\triangle$). Reaction conditions: 100 mg of alumina (calcined at 400 °C), 20 mmol of cyclohexene, 40 mmol of hydrogen peroxide.

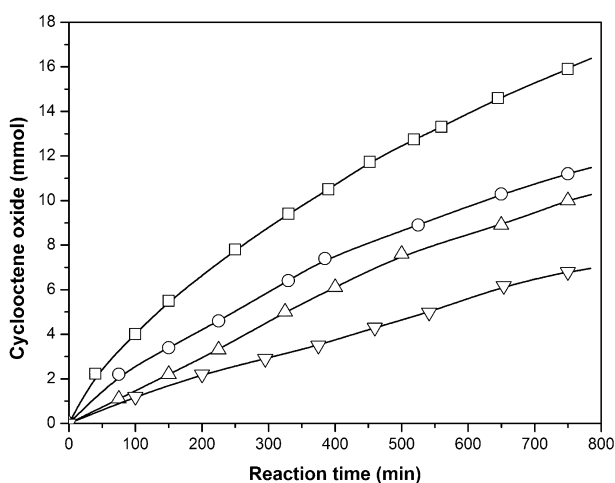


Figure 5. Recycling of alumina using aqueous 70 wt % hydrogen peroxide: first run ($\square$), second run ($\circ$), third run ($\triangle$) and fourth run (∇). Reaction conditions: 100 mg of alumina (calcined at 400 °C), 20 mmol of cyclooctene, 40 mmol of hydrogen peroxide.

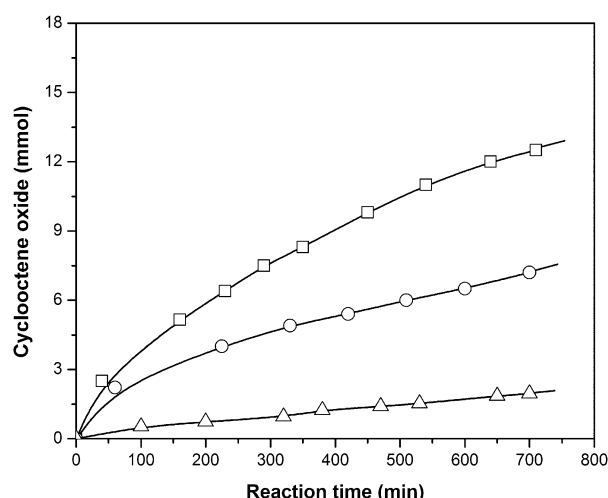


Figure 6. Recycling of alumina using anhydrous 24 wt % hydrogen peroxide: first run ($\square$), second run ($\circ$) and third run ($\triangle$). Reaction conditions: 100 mg of alumina (calcined at 400 °C), 20 mmol of cyclooctene, 40 mmol of hydrogen peroxide.

sible for the transfer of oxygen to the olefin. However, these hydroperoxo groups may also suffer a redox reaction with vicinal hydroxy groups to form molecular oxygen and water as shown in Figure 7. The Lewis acid sites formed in the redox reaction normally react with water to reestablish the original alumina surface. However, this rehydration step may stress the alumina surface and/or structure, causing the deactivation of the catalyst after several cycles. More studies have to be done for a better understanding of the relationship between the decomposition of hydrogen peroxide and the deactivation of the surface.

The kinetics of the alumina-catalyzed hydrogen peroxide decomposition depend on the amount of water in the reaction mixture as this can coordinate to the active sites, protecting them from the redox reaction with a vicinal hydroperoxo group. Using aqueous 70 wt %

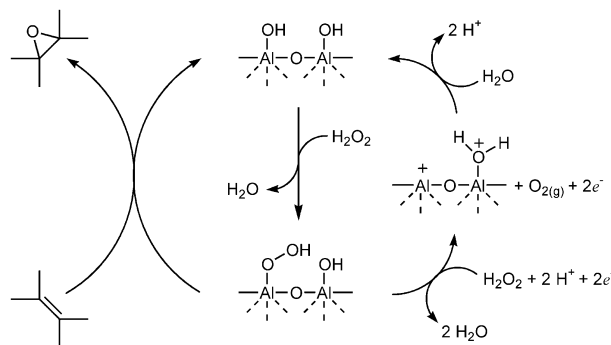


Figure 7. Proposed mechanism of the epoxidation and formation of molecular oxygen.

hydrogen peroxide, the amount of molecular oxygen formed is, therefore, reduced and the amount of epoxide increased. We would like to point out that in all these reactions the only products observed are the epoxides and, therefore, we are certain that the decomposition of hydrogen peroxide follows a non-radical pathway as proposed in the mechanism in Figure 7. Blank experiments without catalyst also produce only epoxides, however, the amount is much smaller (1 to 2 mmol after 750 min).

Conclusion

Sol-gel alumina is a very efficient catalyst for the epoxidation of olefins with aqueous 70 wt % hydrogen peroxide, allowing good yields with a reduced formation of molecular oxygen. Furthermore, the catalyst stays active for several cycles without a strong loss of activity. We are presently studying the reason for the deactivation of the catalyst in order to prepare an improved alumina, which can be used in a larger number of cycles.

Experimental Section

Synthesis of Sol-Gel Alumina

The alumina was prepared by acid hydrolysis of aluminum *sec*-butoxide (10.0 g, 40.6 mmol, Merck) in 15 mL of *sec*-butanol (Acros), adding dropwise an aqueous solution of oxalic acid (7.5 mL, 0.74 mol/L, 5.6 mmol) under vigorous agitation. The gel formed was aged during 3 h at 70 °C under stirring and kept for 3 days in the open air. After this, the material was dried at 70 °C for 24 h. The xerogel was treated under a flow (60 mL min⁻¹) of synthetic air at 100, 200, 300, 400, 520, 600, 800 or 1000 °C for 24 h each. The surface areas and pores volume of the alumina were determined by nitrogen adsorption at 77 K using a Micrometrics ASAP 2010 instrument and the BET method. The structures of the alumina were determined by powder X-ray diffraction on a Shimadzu XD-3A diffractometer, using CuK α radiation and $2\theta = 10 - 90^\circ$, a step size of the 0.02° and a counting time of 3 s per step.

Catalytic Reactions

The solution of anhydrous hydrogen peroxide (24 wt %) in ethyl acetate was prepared by azeotropic distillation (*caution!*).^[4] The aqueous solution of hydrogen peroxide (70 wt %) was supplied by Peróxidos do Brasil S. A. and was used without pretreatment, as well as the other reagents. The aqueous solution of 30 wt % hydrogen peroxide was obtained from Merck.

A mixture of cyclohexene or cyclooctene (20 mmol, Acros), hydrogen peroxide (40 mmol), di-*n*-butyl ether (5 mmol, internal standard, Fluka) and ethyl acetate (10 mL) was heated under reflux with magnetic stirring for 1 h. A sample was taken for GC analysis (blank) and the reaction started by addition of

the alumina (100.0 mg). The samples were taken at the indicated reaction times and treated with few milligrams of manganese dioxide for the decomposition of peroxides, and with anhydrous sodium sulfate to remove residual water. They were then analyzed, using a Hewlett-Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an HP 5 capillary column (25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μ m film thickness) and a flame ionization detector (FID). For chromatographic separation the following temperature program was used: 9 min at 55 °C; 30 °C/min up to 90 °C; 3 min at 90 °C; 30 °C/min up to 150 °C; 2 min at 150 °C; 30 °C/min up to 250 °C; 1 min at 250 °C. The order of elution was: internal standard, olefin and epoxide (i.e., $t_{R(n\text{-butyl ether})} = 6.5$ min, $t_{R(\text{cyclooctene})} = 7.2$ min and $t_{R(\text{cyclooctene oxide})} = 14.4$ min). Products were quantified using calibration curves obtained with standard solutions. Selectivity is always given with respect to the converted cyclohexene or cyclooctene. In the recycling experiments the reaction mixture was filtered off and the alumina washed with 3 $\times$ 10 mL of ethyl acetate and dried in an oven at 110 °C for 24 h.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (CNPq) for supporting this research.

References

- [1] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Topics in Catalysis* **2002**, 19, 133.
- [2] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457.
- [3] G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.* **2003**, 5, 1.
- [4] M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2001**, 3, 243.
- [5] D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A* **2001**, 219, 209.
- [6] R. G. Cesquini, J. M. S e Silva, C. B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 911.
- [7] C. Misra; *Industrial Alumina Chemicals*, ACS Monograph 184, American Chemical Society, Washington, DC, **1986**.
- [8] G. W. Kabalka, R. M. Pagni, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7999.
- [9] C. B. Woitiski, G. Ambiel, U. Schuchardt, W. A. Carvalho, D. Mandelli, *Proceedings of the XVIII Iberoamerican Symposium on Catalysis*, Isla Margarita, Venezuela, **2002**, p. 35.
- [10] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 549.
- [11] J. E. Lefler, D. W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 480.
- [12] J. Rebek, R. McCready, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4337.
- [13] U. Schuchardt, W. A. Carvalho, E. V. Spinace, *Synlett* **1993**, 10, 713.

Hexaaquoaluminum(III) as an environmental friendly activator of hydrogen peroxide for the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene

Roberto Rinaldi, Fred Y. Fujiwara, Ulf Schuchardt *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brazil

Received 19 February 2004; accepted 2 April 2004

Abstract

A significant effort has been done towards the development of new catalysts for the synthesis of epoxides in a more environmental friendly way. We have found that a simple hexaaquoaluminum salt (2 mol% of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) is able to catalyze the epoxidation of *cis*-cyclooctene with high yields using aqueous (70 wt%) hydrogen peroxide. In THF we obtained 98% of conversion with 88% of selectivity for cyclooctene epoxide after 12 h.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Epoxidation; Hydrogen peroxide; Hexaaquoaluminum; *cis*-Cyclooctene

1. Introduction

Epoxides are versatile building blocks used in the synthesis of fine chemicals and other chemical intermediates [1]. Several reviews are available in the recent literature on green tentatives to do this reaction in a more environmental friendly way [2–4]. The epoxides are further reacted to provide industrially important products, such as surfactants, antistatic or corrosion protecting agents, plasticizers, additives for laundry detergents, lubricating oils, textiles, cosmetics and pharmaceuticals [1]. Even nowadays the most useful way to obtain epoxides is the reaction between a peracid and the desired olefin, which can not be considered a green process due to the formation of stoichiometric amounts of the corresponding acid [2]. In contrast, the epoxidation of ethylene is much cleaner as it uses a heterogeneous catalyst ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$) and air as oxidant, however, this process can not be used for the epoxidation of substituted olefins [1]. ARCO (Mo(VI)) in

homogeneous phase) and Shell ($\text{Ti(IV)}/\text{SiO}_2$ in heterogeneous phase) employ versatile catalytic epoxidation processes, however, their catalysts are water sensitive and do not allow the use of H_2O_2 [2]. The TS-1 molecular sieve opened a way for the use of H_2O_2 in catalytic epoxidation but it is only applicable for small molecules that are able to access its micropores [2–4].

Alumina is an efficient heterogeneous catalyst for the epoxidation of a variety of nucleophilic olefins using H_2O_2 under anhydrous conditions [2–6] and we recently showed that it is possible to improve considerably the catalytic activity of the alumina surface when sol–gel methods are used to prepare ultra-pure alumina [7]. Furthermore, the catalytic activity was not affected by the exchange of the anhydrous H_2O_2 by aqueous 70 wt% H_2O_2 , which, in contrast, improved the recyclability of the catalyst [8]. However, the preparation of alumina with a suitable catalytic activity is not an easy task because many factors, such as precursor type, structural properties (crystallinity, crystallite size and impurities), mode of heating and final temperature, affect the structural properties of the transition alumina and modify their reactivity in organic reactions [7,9–11]. On the other hand, epoxidations using homogeneous

* Corresponding author. Tel.: +55-19-3788-3099/3071; fax: +55-19-3788-3023.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

aluminum species have been restricted to aluminum alkyls or aluminoxane/alkyl hydroperoxide, which were used in stoichiometric amounts [12–15]. The utility of these systems is limited because of their instability and the high costs of aluminum alkyls. In this work, we show that a hexaaquoaluminum salt (2 mol% of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) is able to catalyze the epoxidation of *cis*-cyclooctene with high yields using aqueous 70 wt% H_2O_2 and that the selectivity in non-protonic solvents, such as THF and ethyl acetate, can be maximized.

2. Experimental

2.1. Catalytic reactions

Cis-cyclooctene (10 mmol, Acros) and di-*n*-butyl ether (5 mmol, internal standard, Fluka) were dissolved in methanol (Merck), ethanol (Synth), ethyl acetate (Merck), acetonitrile (Merck), tetrahydrofuran (Merck), dioxane (Nuclear) and *sec*-butanol (Vetec) to give a total volume of 10 ml each. The solution of the olefin and internal standard was added under stirring to 2 ml of a fresh solution of 70 wt% H_2O_2 (22 mmol, Peróxidos do Brasil) containing 75.0 mg of aluminum nitrate nonahydrate (0.2 mmol, purissim., Fluka), in a two necked 50 ml round-bottom flask. The reactions were carried out at 80 °C under reflux. Direct dissolution of aluminum nitrate in the solvent containing the olefin and the internal standard gives lower conversions and irreproducible results as the hexaaquoaluminum(III) may suffer hydrolysis resulting in inactive white solids. Samples were taken at different reaction times and analyzed using a Hewlett–Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an Alltech AT-WAX capillary column (20 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm film thickness) and a flame ionization detector (FID). The cyclooctene epoxide was quantified using a calibration curve obtained with standard solutions and the by-products were identified by GC-MS and quantified considering that their FID responses are the same as that of cyclooctene epoxide. Selectivity is always given with respect to converted *cis*-cyclooctene. The unreacted hydrogen peroxide was determined by iodometric titration.

2.2. ^{27}Al NMR experiments

Samples of the reaction mixture (1.6 ml) were taken after 1, 3, 6 and 12 h and were placed in 10 mm NMR tubes and conditioned at 60 °C. D_2O placed in a coaxial tube was used for locking the NMR spectrometer. All ^{27}Al NMR spectra were recorded at 60 °C in a Bruker AM-300 spectrometer operating at 78.20 MHz. For each spectrum 512 free-induction decays were accumulated at a sweep width of 41 kHz (PW=17.5 μm , AQ=0.20 s and RD=0.30 s). Chemical shifts are given

relative to $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (1 mol l⁻¹). The Mestre-C 3.5.1 software was used for the deconvolutions of the ^{27}Al NMR spectra.

3. Results and discussion

The conversions of *cis*-cyclooctene and the selectivity for cyclooctene epoxide are shown in Table 1 in different solvents for different reaction times, together with the selectivity for H_2O_2 after 12 h.

The reactions carried out in methanol and ethanol show high conversions (44% and 41%, respectively) and good selectivities (84% and 78%, respectively) after 2 h. In methanol the conversion reaches 100% after 12 h. However, in ethanol the catalyst deactivates rapidly as indicated by the fact that the blank gives 40% of conversion while the catalyzed reaction reaches only 64% after 12 h. In both cases, the selectivity was not high after 12 h, due to the formation of methoxylated or ethoxylated ring-opened products formed in an acid catalyzed reaction. In the reactions without catalyst the selectivities for the epoxide were always 100%. The reaction in *sec*-butanol was slower than in ethanol, giving a final conversion of 50% and a selectivity of 85%. The deactivation of the catalyst is faster in *sec*-butanol than in the other alcohols used and after 12 h the reactions with and without catalyst show the same conversion. In acetonitrile, the catalyst is practically deactivated after 1 h of reaction, giving a conversion of only 44% and a selectivity of 85% after 12 h. Using ethyl acetate as solvent the catalyst deactivates more slowly, giving a conversion of 63% and a selectivity of 96% after 12 h. In dioxane the catalyst deactivates as quickly as in *sec*-butanol, the conversion increases rapidly in the first hour of reaction but then slows down, giving 59% of conversion and 95% of selectivity after 12 h. In THF the initial reaction rate is slow, however, the catalyst is much more stable, giving a good conversion of 98% after 12 h with 88% selectivity. The catalyst remains active even after 12 h of reaction. A decrease of the amount of hydrogen peroxide results in a similar reduction of the conversion and a slightly better selectivity for epoxide. However, the reaction shows now an induction period, in which conversion and selectivity are reduced. During this period a gelatinous precipitate is formed, which disappears after 3–5 h. The solubilization of the precipitate during the reaction is only observed for the reactions performed in THF. The blank experiments carried out in THF show low conversions, indicating that THF is a suitable solvent for stabilizing the active aluminum species in solution.

We also analyzed the quantities of unreacted hydrogen peroxide after 12 h, in order to determine the selectivity of the reactions for hydrogen peroxide, and observed that for higher conversions this selectivity is

Table 1
Results obtained in the epoxidation of *cis*-cyclooctene with hexaquaaluminum(III) in different solvents^a

Solvent	Catalyst	1 h		2 h		3 h		6 h		8 h		12 h		Select. for H ₂ O ₂ (%)
		Conv. (%)	Select. (%)	Conv. (%)	Select. (%)	Conv. (%)	Select. (%)	Conv. (%)	Select. (%)	Conv. (%)	Select. (%)	Conv. (%)	Select. (%)	
MeOH	With	33	89	44	84	54	78	77	71	86	70	100	67	80
	Without	4	100	9	100	11	100	21	100	28	100	39	100	100
EtOH	With	31	84	41	78	45	76	56	73	59	73	64	73	92
	Without	6	100	12	100	15	100	25	100	31	100	40	100	100
<i>sec</i> -BuOH	With	23	91	27	85	30	85	38	85	44	85	50	85	86
	Without	8	100	16	100	20	100	33	100	41	100	50	100	91
MeCN	With	27	78	29	78	31	78	36	81	40	82	44	85	92
	Without	4	100	8	100	11	100	21	100	30	100	41	100	100
AcOEt	With	12	100	23	92	30	92	45	94	52	95	63	96	80
	Without	5	100	10	100	13	100	26	100	33	100	44	100	99
Dioxane	With	15	88	22	91	26	92	37	92	44	95	59	95	88
	Without	4	100	8	100	11	100	21	100	28	100	40	100	98
THF	With	14	69	28	85	40	79	73	84	83	86	98	88	80
	Without	2	100	3	100	5	100	10	100	13	100	18	100	97
THF ^b	With	3	77	6	54	8	67	20	75	31	81	56	89	89
	Without	1	100	1	100	1	100	2	100	3	100	4	100	97

^a Reaction conditions: 10 mmol cyclooctene in 10 ml of solution, 44 mmol H₂O₂, 0.0750 g Al(NO₃)₃·9H₂O (2 mol% of catalyst), 80 °C.

^b 22 mmol H₂O₂.

reduced. However, it is always 80% or better, showing that the catalyst has a low “catalase” activity. All reactions without catalyst show low conversions of the olefin after 1 h, however, after 12 h the conversions are considerable, what can be assigned to reactions between the solvent and hydrogen peroxide which produces activated species, i.e. peracids or other organoperoxo intermediates [16,17], as verified by ¹³C NMR experiments. These species react with *cis*-cyclooctene forming oxidation products.

Aqueous 70 wt% H₂O₂ is nowadays commercially available in most parts of the world (Solvay). Even so we performed reactions with lower concentrations of H₂O₂. Using 60 wt% H₂O₂, the conversion of cyclooctene in THF was reduced to 65%. However further reduction of the H₂O₂ concentration resulted in an increase of cyclooctene conversion, giving 80% with 30 wt% H₂O₂. The reason for this is still unknown.

The deactivation of the catalyst is believed to occur through hydrolysis of the hexaquaaluminum(III) ions forming polynuclear aluminum species during the reactions. It was possible to observe the formation of aluminum hydroxide when the reactions were performed in solvents such as acetonitrile, dioxane or *sec*-butanol. Using ethyl acetate or ethanol as solvent, the solutions became cloudy during the reactions. However, the use of THF and methanol resulted in a clear solution after 12 h. ²⁷Al NMR experiments were carried out in order to understand this deactivation. Typical ²⁷Al NMR spectra in methanol are shown in Fig. 1.

Two peaks, typically one at 0.4–0.8 ppm with a width of 35–70 Hz and another at 3.0–5.0 ppm with a width of 400–600 Hz, were observed for all reaction mixtures analyzed in the beginning of the reactions (1–3 h). Both peaks can be assigned to octahedral aluminum species.

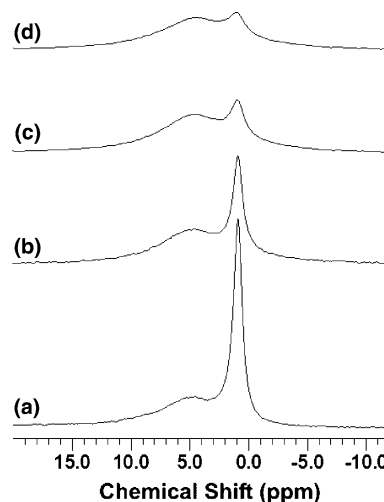


Fig. 1. ²⁷Al NMR spectra of the catalytic reaction performed in methanol (spectra recorded at 60 °C). Reaction time: (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 6 h and (d) 12 h.

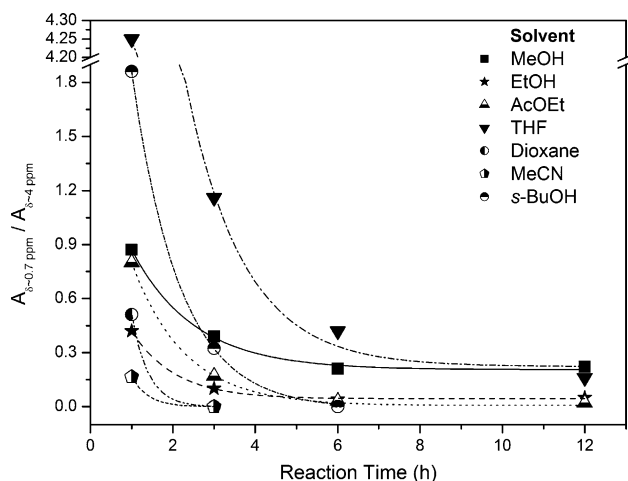


Fig. 2. Evolution of the ratio of the integrated area of deconvoluted peaks from monomeric ($\delta \sim 0.7$ ppm) and dimeric aluminum ions ($\delta \sim 4$ ppm) (spectra recorded at 60°C). Reaction conditions: 10 mmol cyclooctene in 10 ml of solution, 44 mmol H_2O_2 , 0.0750 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 mol% of catalyst), 80°C .

The broader peak is due to the dinuclear aluminum ion, $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ [18], and the peak at 0.4–0.8 ppm due to $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3+}$, which has lost its O_h symmetry by the exchange of H_2O against H_2O_2 , which causes the broadening of the peak when compared to a solution of $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [19]. It is reasonable to assign the peak at 0.4–0.8 ppm to aluminum(III) coordinated to H_2O_2 because this can decompose H_2O_2 when no olefin is present. The catalytic activity can be directly related to the area of the peak at 0.4–0.8 ppm, which disappears after 1–3 h in acetonitrile, dioxane or *sec*-butanol and after 6 h in ethanol. The broader peak around 3.0–5.0 ppm also reduces during the reactions and is usually not anymore observed in the spectra of samples in these solvents after 6 h, indicating that all monomeric and dimeric aluminum species were hydrolyzed forming a sol or a gelatinous precipitate. Fig. 2 shows the evolution of the ratio of the integrated areas of the deconvoluted peaks of monomeric and dimeric aluminum ions.

For all solvents, the ratio between monomeric and dimeric aluminum ions decreases during the reactions, indicating that these ions are being hydrolyzed. However, in methanol and THF monomeric aluminum ions are still present after 12 h. Usually the area of the broader peak at 3.0–5.0 ppm first increases but when the hydrolysis is fast it becomes broader and finally disappears due to the formation of gelatinous alumina precipitates which are invisible in this kind of ^{27}Al NMR experiments in liquids.

Surprisingly, the catalytic activity of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in THF is very low. As shown by ^{27}Al NMR experiments this can be explained by an extremely rapid hydrolysis of the hexaaquoaluminum(III) salt forming a sol. Al-

though the solution formed seems to be clear, no peak can be observed in the NMR spectra of the reaction mixture, showing that there are no monomeric or dimeric aluminum species present. The reaction is also catalyzed by hexaaquoaluminum(III) from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ or $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, however, the low solubility of these salts does not allow high conversions. The polynuclear aluminum species formed during the hydrolysis do not have any catalytic activity as the reactions stop when only this species are present. Probably, these polynuclear species are too hydrophilic which makes the approach of the olefin to the hydrogen peroxide coordinated to the aluminum very difficult.

4. Conclusions

Hexaaquoaluminum nitrate is shown to be an efficient and selective catalyst for the epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous (70 wt%) hydrogen peroxide in THF. We are presently investigating the epoxidation of other olefins using the same catalyst and oxidant and also working on the control of hydrolysis of the catalytically active aluminum species. Preliminary results show that the reaction is applicable to other olefins with similar good results.

Acknowledgements

The authors would like to thank FAPESP and CNPq for financial support and fellowships and Peróxidos do Brasil for supplying the 70 wt% hydrogen peroxide.

References

- [1] G. Sienel, R. Rieth, K.T. Rowbottom, Epoxides, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, sixth ed., VCH, 2001.
- [2] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Topics Catal. 19 (2002) 133.
- [3] B.S. Lane, K. Burgess, Chem. Rev. 103 (2003) 2457.
- [4] G. Grigoropoulou, J.H. Clark, J.A. Elings, Green Chem. 5 (2003) 1.
- [5] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, Green Chem. 3 (2001) 243.
- [6] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, Appl. Catal. A: Gen. 219 (2001) 209.
- [7] R.G. Cesquini, J.M.S. e Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 911.
- [8] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 281.
- [9] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, Tetrahedron 53 (1997) 7999.
- [10] C. Misra, Industrial Alumina Chemicals, ACS Monograph 184, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
- [11] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. – Sci. Eng. 17 (1978) 31.
- [12] A. Proto, C. Capacchione, A. Scettri, O. Motta, Appl. Catal. A: Gen. 247 (2003) 75.
- [13] L. Palombi, A. Scettri, A. Barrella, A. Proto, Green Chem. 1 (1999) 27.

- [14] K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1657.
- [15] I.M. Martynova, L.P. Stepovik, V.A. Dodonov, *Russ. J. Gen. Chem.* 71 (2001) 736.
- [16] R. Curci, J.O. Edwards, in: G. Strukul (Ed.), *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, ch. 3.
- [17] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, fourth ed., Plenum Publishers, New York, 2001, pp. 767.
- [18] C. Orvig, in: G.H. Robinson (Ed.), *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH Publishers, Inc., New York, 1993, p. 105.
- [19] J.W. Akitt, *Prog. NMR Spect.* 22 (1989) 1.

Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂

Roberto Rinaldi, Ulf Schuchardt *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brazil

Received 7 May 2004; revised 22 June 2004; accepted 24 June 2004

Available online 29 July 2004

Abstract

The structural, textural, and chemical properties as well as the hydrophilicity of four different sol–gel aluminas were determined by different methods and compared with their activity in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. It was found that the hydrophilicity of the γ -alumina surface is the principal factor responsible for the difference in catalytic activity. The hydrophilicity of γ -alumina should be sufficient to guarantee a fast reaction with hydrogen peroxide on the surface but should not be too high in order to allow the approach of olefin to the active sites.

© 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Sol–gel alumina; Textural properties; Chemical properties; Surface hydrophilicity; Catalytic epoxidation; Hydrogen peroxide

1. Introduction

The term alumina embraces a large number of different products having a wide variety of properties and applications [1]. In catalysis, alumina is typically used as a support or as a catalyst for a variety of different reactions [1,2]. However, as the term alumina does not refer to only one compound but to a series of aluminum oxides and hydroxides, factors such as stoichiometry, crystallographic phase, and crystallinity must be considered in order to achieve suitable catalyst properties. Usually, for catalytic applications, it is necessary to activate the alumina, which is done by thermal dehydration of aluminum hydroxide or oxyhydroxide in a temperature range of 250 to 800 °C. In this dehydration a large number of transition aluminas is formed, whose structures can be identified by their XRD pattern. In the temperature range of 250 to 600 °C, γ -group aluminas are obtained, which include the ρ , χ , η , and γ forms. Their principal characteristics are lower crystallinities and more extensive porous structures of the aluminum oxide

with large surface areas [1]. In alumina activation many factors, such as precursor type, structural properties (crystallinity, crystallite size, and impurities), mode of heating, and final temperature, affect the structural properties of the transition aluminas and modify their reactivities in organic reactions [2–5]. With respect to catalytic epoxidation, alumina was shown to be an efficient catalyst for a variety of nucleophilic olefins, such as linear, cyclic and substituted olefins and terpenes [6–8]. Among the advantages of using alumina as an epoxidation catalyst is that it is a nonpolluting compound and that it is possible to use the environmentally friendly oxidant hydrogen peroxide. The activation of hydrogen peroxide occurs probably through the reaction of weak acidic sites (Al–OH) of the alumina surface to form hydroperoxide groups, which are responsible for the transfer of oxygen to the olefin [9]. However, the properties which the alumina requires to have good catalytic activity are not yet well understood. The γ -aluminas prepared by different sol–gel routes show different catalytic activities in the epoxidation of cyclohexene and (*S*)-limonene using anhydrous H₂O₂ in ethyl acetate and the γ -alumina prepared from aluminum *sec*-butoxide, using oxalic acid as gelation catalyst, showed a significant higher epoxidation activity compared

* Corresponding author. Fax: +55 19 37883023.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

to commercial alumina [3]. However, different types of commercial chromatographic aluminas (acidic, neutral, and basic) had similar catalytic behaviors in the epoxidation of α -pinene [6]. The yield of epoxides in the alumina-catalyzed epoxidation is not affected by the exchange of anhydrous H_2O_2 by aqueous 70 wt% H_2O_2 , which, on the other hand, improves the lifetime and the productivity of the catalyst [9]. In the present study, we synthesized ultrapure γ -alumina via the sol–gel route [3] and evaluated the influence of structural, textural, and chemical properties and the amount of water on the γ -alumina surface on its catalytic activity in the epoxidation of *cis*-cyclooctene.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalysts

2.1.1. γ - Al_2O_3 -1

The precursor of γ - Al_2O_3 -1, Boehmite-1, was prepared by mixing aluminum *iso*-propoxide (9.39 g, Aldrich, > 99.99%) with nitric acid (2.2 mL, 8 mol L⁻¹, Merck, p.a.) and deionized water (3.2 mL) at 75 °C for 30 min. No homogeneous solution was obtained. The gelatinous precipitate was dried for 3 days in air. The Boehmite-1 was treated under a flow of synthetic air at 100, 200, and 400 °C, sequentially, for 24 h each, generating γ - Al_2O_3 -1.

2.1.2. γ - Al_2O_3 -2

The precursor of γ - Al_2O_3 -2, Boehmite-2, was prepared by the uncatalyzed hydrolysis of aluminum *iso*-propoxide (9.12 g, Aldrich, > 99.99%) in deionized water (22.3 mL) at 85 °C for 1 h. After this period, nitric acid (0.39 mL, 8 mol L⁻¹, Merck, p.a.) was added for peptization and the sol refluxed for 12 h. The water was removed by distillation and the solid was dried at 70 °C in an oven for 24 h to remove residual water. The Boehmite-2 was treated under a flow of synthetic air at 100, 200, and 400 °C, sequentially, for 24 h each, generating γ - Al_2O_3 -2.

2.1.3. γ - Al_2O_3 -3

The precursor of γ - Al_2O_3 -3, Boehmite-3, was obtained by the hydrolysis of aluminum *iso*-propoxide (10.2 g, Aldrich, > 99.99%) dissolved in isopropanol (15 mL, Merck, p.a.), catalyzed by an aqueous solution of oxalic acid (7.5 mL, 0.75 mol L⁻¹, Synth, p.a.) under vigorous stirring. The mixture was refluxed for 3 h. The gel was dried at 70 °C for 24 h and then the Boehmite-3 was treated under a flow of synthetic air at 100, 200, and 400 °C, sequentially, for 24 h each, generating γ - Al_2O_3 -3.

2.1.4. γ - Al_2O_3 -4

The precursor of γ - Al_2O_3 -4, Boehmite-4, was prepared using the same procedure as for Boehmite-3, but substituting aluminum *iso*-propoxide by aluminum *sec*-butoxide (10.0 g, Aldrich, 99.99%) dissolved in *sec*-butanol (15 mL, Vetec,

p.a.). To this solution was added under vigorous stirring an aqueous solution of oxalic acid (7.5 mL, 0.75 mol L⁻¹, Synth, p.a.). The gel was dried at 70 °C for 24 h and then the Boehmite-4 was treated under a flow of synthetic air at 100, 200, and 400 °C, sequentially, for 24 h each, generating γ - Al_2O_3 -4.

2.2. Catalyst characterization

2.2.1. X-Ray power diffraction

X-ray diffraction patterns were determined with a Shimadzu XD-3A diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$ radiation and 2θ from 5 to 90°, with step sizes of 0.02° and counting times of 3 s. The apparent crystallite size of Boehmite-1 to Boehmite-4, synthesized by the different sol–gel routes, was determined using Scherrer's equation and the 020 reflection of the boehmite samples. Corundum with a crystallite size of 1 μm was used as internal standard.

2.2.2. Surface area analysis

The nitrogen adsorption–desorption isotherms of γ - Al_2O_3 -1 to γ - Al_2O_3 -4 were measured on a Micrometrics ASAP 2010 equipment. The surface area was determined by adsorption–desorption of nitrogen at 77 K. The pore volume and average pore diameter were calculated using the BET method.

2.2.3. Temperature-programmed desorption of ammonia and carbon dioxide

The temperature-programmed desorption (TPD) experiments were carried out in a lab-built equipment using a thermal conductivity detector (TCD). Typically, 100.0 mg of γ -alumina was treated under a flow of nitrogen (30 mL min⁻¹) at 400 °C for 1 h. The sample was allowed to cool to 100 °C under a flow of nitrogen. The adsorption of the probe molecule (ammonia or carbon dioxide) was accomplished at 100 °C for 1 h using a flow of 30 mL min⁻¹ of a gaseous mixture of 10% (v/v) of the probe molecule in nitrogen. The excess of the probe molecule was removed by a flow of 30 mL min⁻¹ of nitrogen for 1 h at 100 °C. Afterward, the sample was heated to 800 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ and the desorbed probe molecule quantified using the TCD detector. Blank TPD experiments were done for all γ -aluminas and their results were subtracted from the TPD curves obtained for the desorbed probe molecules.

2.2.4. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric (TG) analyses of Boehmite-1 to Boehmite-4 were carried out under an oxidative atmosphere (synthetic air, 100 mL min⁻¹) using a TA Micrometrics 2950 TGA instrument with a heating rate of 10 °C min⁻¹ in the range of 30–900 °C. For TG analyses of γ - Al_2O_3 -1 to γ - Al_2O_3 -4 a heating rate of 20 °C min⁻¹ in the temperature range of 25–875 °C was used.

2.2.5. Elemental analysis

Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer Series II CHN S/O Analyzer Model 2400. Samples of Boehmite-1 to Boehmite-4 and γ -Al₂O₃-1 to γ -Al₂O₃-4 were mixed with an oxidant mixture (Pb₃O₄/NaF, 1:7) and the elemental analysis was performed by combusting the samples at 925 °C. The analyses were done in triplicate.

2.2.6. Qualitative X-ray fluorescence analysis

The γ -Al₂O₃-1 to γ -Al₂O₃-4 samples were analyzed by X-ray fluorescence, using a Shimadzu energy-dispersive X-ray spectrometer, Model EDX-700, a 10-mm collimator, and a Rh X-ray tube at 15 kV (for Na to Sc) and 50 kV (for Ti to U), under vacuum.

2.3. Catalytic reactions

The aqueous solution of hydrogen peroxide (70 wt%) was supplied by Peróxidos do Brasil S.A. (Solvay) and was used without further treatment. The other reagents were also used without further treatment.

A mixture of cyclooctene (10 mmol, Acros, 95%), hydrogen peroxide (20 mmol), di-*n*-butyl ether (5 mmol, internal standard, Fluka, > 99%), and ethyl acetate (10 mL, Merck, p.a.) was heated under reflux with magnetic stirring for 1 h. A sample was taken for GC analysis (blank) and the reaction started by addition of the γ -alumina (200.0 mg). Samples were taken at different reaction times and treated with a few milligrams of manganese dioxide, for decomposition of the peroxides, and then with anhydrous sodium sulfate, to remove residual water. The samples were analyzed using a Hewlett-Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an Alltech AT-WAX capillary column (20 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m film thickness) and a flame ionization detector (FID). The cyclooctene epoxide was quantified using a calibration curve obtained with a standard solution. Selectivity is always given with respect to converted cyclooctene.

3. Results and discussion

The different routes of sol–gel synthesis yield boehmites with different crystallinities [10]. The fast hydrolysis of the aluminum isopropoxide, used in the synthesis of Boehmite-1, resulted in a material with very poor crystallinity. The noncatalyzed hydrolysis of aluminum isopropoxide followed by peptization in nitric acid resulted in a higher crystallinity (Boehmite-2). Boehmite-3 and Boehmite-4, which were synthesized by hydrolysis of aluminum isopropoxide and *sec*-butoxide, respectively, with oxalic acid as gelation catalyst, were obtained with intermediate crystallinities. The XRD patterns of these (pseudo)-boehmites are shown in Fig. 1.

The apparent crystallite sizes of the boehmites, estimated using Scherrer's equation, are shown in Table 1. Boehmite-2

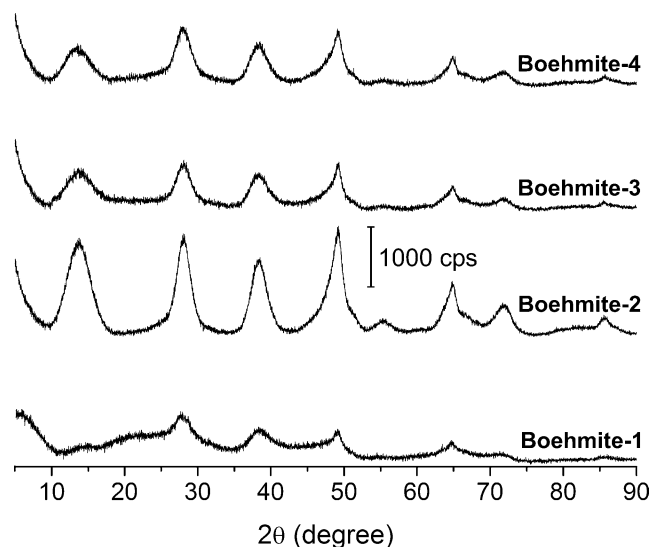


Fig. 1. Powder XRD pattern of the boehmites synthesized by different sol–gel routes.

Table 1

Apparent crystallite sizes of the boehmites synthesized by different sol–gel routes

Solid	<i>d</i> spacing (nm)	Apparent crystallite size (nm)
Boehmite-1	0.629	n.d.
Boehmite-2	0.644	5.1
Boehmite-3	0.648	4.5
Boehmite-4	0.650	4.7

n.d., not determined.

to Boehmite-4 are nanocrystalline solids [11]. The apparent crystallite size was not estimated for Boehmite-1, as this material is more amorphous than crystalline. Thus it was not possible to measure the width at half height of the 020 reflection.

The thermogravimetric curves of the boehmites synthesized by the different routes are shown in Fig. 2. According to these TG curves, the boehmites have four regions of weight loss: (i) room temperature to ca. 120 °C, due to desorption of physically bonded water and residual solvent; (ii) ca. 120 to 300 °C, corresponding to desorption of chemically bonded water and organic molecules between the interlayers; (iii) ca. 300 to 500 °C, corresponding to dehydroxylation during the phase transition of boehmite to γ -alumina and the burning of residual organic material; (iv) above 500 °C, due to dehydration of γ -alumina and posterior phase transitions ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -alumina) [11,12].

The thermal behavior of the boehmites depends strongly on its crystallinity and on the crystallite size [1,13]. Boehmite-1 and Boehmite-2 have a similar profile of weight loss. However, due to the larger crystallite size of Boehmite-2 (Table 1), the desorption of chemically bonded water is slower, as can be seen by the smaller weight loss in the second region. The conversion of boehmite to γ -Al₂O₃ consists in dehydroxylation of the space between the boehmite double layers. In larger crystallites of boehmite, this is more dif-

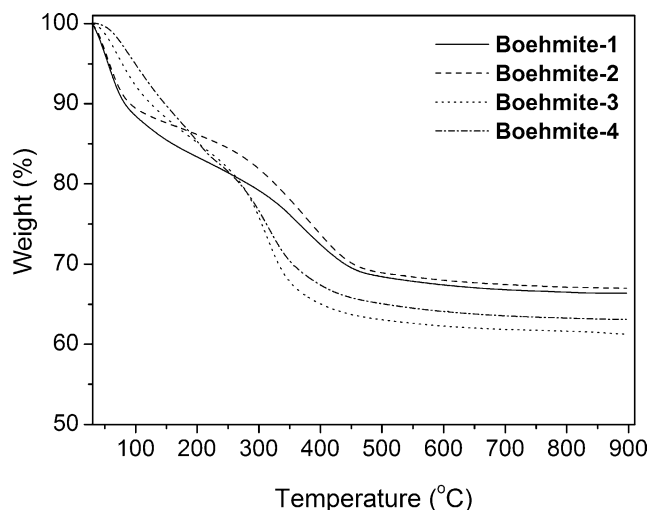


Fig. 2. TG curves of the boehmites.

Table 2

Carbon assay for the boehmites before and after calcination at 400 °C

Solid	Carbon assay (%)	
	Before calcination	After calcination
Boehmite-1	1.7	0.6
Boehmite-2	2.1	0.6
Boehmite-3	5.4	1.1
Boehmite-4	5.8	0.8

ficult because the chemisorbed water and organic molecules have longer diffusion paths, which suppress the phase transition of boehmite to γ -alumina [13]. The higher weight losses observed for Boehmite-3 and Boehmite-4 in the second and third region are due to decomposition of oxalic acid during the thermal treatment. Elemental analyses of the boehmites as prepared and after calcination at 400 °C show (Table 2) that almost all organic material was removed during calcination, since the carbon assay for the calcined materials is comparable to the instrumental error of the equipment ($\pm 0.5\%$ for carbon).

Boehmite-1 to Boehmite-4 were transformed into γ -Al₂O₃-1 to γ -Al₂O₃-4, respectively, after calcination at 400 °C as shown by the typical XRD patterns in Fig. 3 [14]. The XRD patterns show very broad peaks indicating small crystallite sizes and/or not well crystallized materials. γ -Al₂O₃-1, γ -Al₂O₃-2, and γ -Al₂O₃-4 exhibit a similar XRD pattern; however, γ -Al₂O₃-3 is better described as an amorphous solid, as indicated by a broad band at 2θ between 20 and 40°. The crystallite size of the calcined γ -aluminas were not calculated due to the absence of well-defined peaks below $2\theta = 40^\circ$.

Despite the similarities of the XRD pattern of γ -Al₂O₃-1, γ -Al₂O₃-2, and γ -Al₂O₃-4 their activities in the epoxidation of *cis*-cyclooctene are totally different, as shown in Fig. 4. The structural characteristics of the γ -alumina do not seem to have any direct correlation with their catalytic activity. The most active alumina is γ -Al₂O₃-4, which gives a

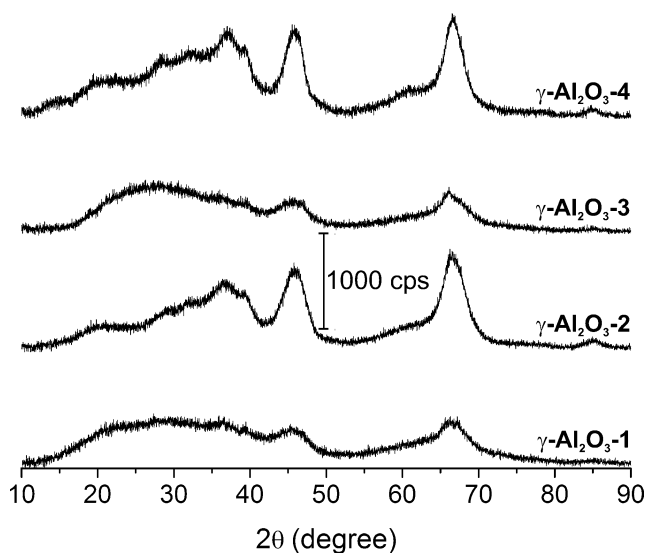
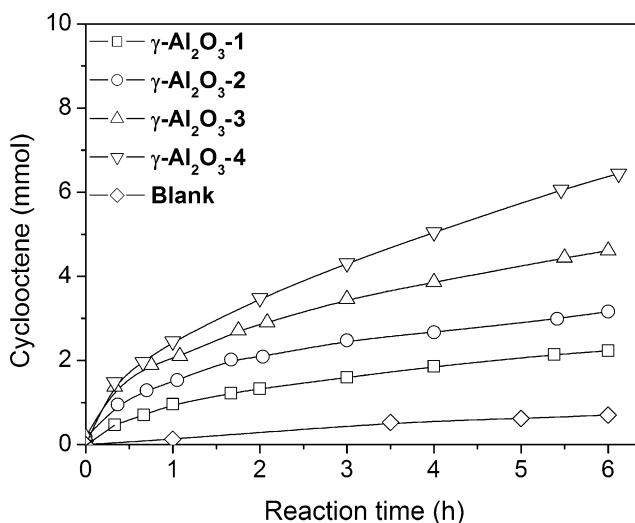


Fig. 3. XRD pattern of the aluminas calcined at 400 °C.

Fig. 4. Alumina-catalyzed epoxidation of *cis*-cyclooctene. Reaction conditions: 200 mg of γ -alumina, 10 mmol of cyclooctene, 20 mmol of hydrogen peroxide, under reflux.

yield of cyclooctene epoxide of ca. 65% after 6 h, followed by alumina γ -Al₂O₃-3 (ca. 45%), γ -Al₂O₃-1 (ca. 30%), and γ -Al₂O₃-2 (ca. 20%). The blank reaction without catalyst gives a yield of ca. 7%, indicating that alumina is really catalyzing the epoxidation. For all reactions the selectivity for cyclooctene epoxide was higher than 99%. The same selectivity was observed for more strained epoxides, such as cyclohexene epoxide [3,9] and (*S*)-limonene epoxides [3], indicating that there are no strong acid sites on the alumina surface under the reaction conditions used [9]. The catalytic activity of the γ -aluminas is not due to impurities. As already noted, the carbon content of the calcined aluminas is low and dispersive X-ray fluorescence analyses showed only traces of iron, in low ppm quantities, so low that no reproducible results could be obtained.

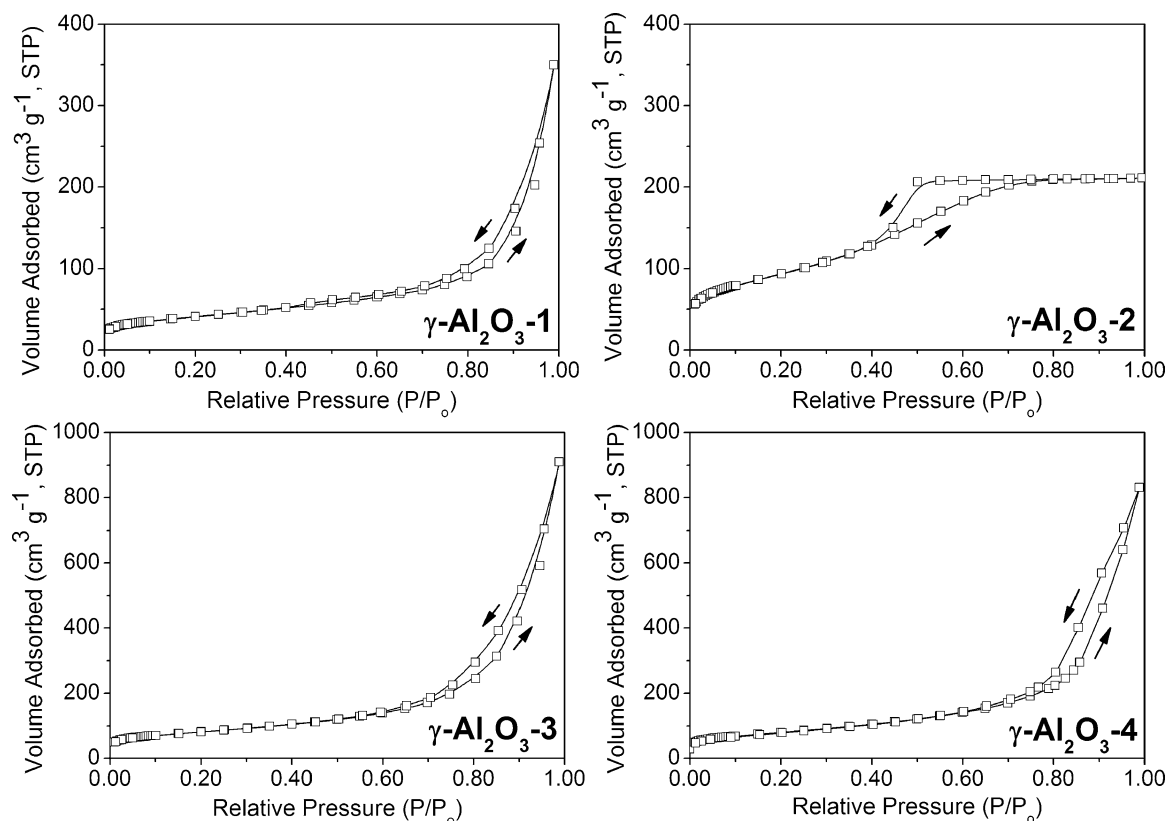


Fig. 5. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the γ -aluminas.

The textural properties of the catalysts are another relevant factor for the catalytic activity of alumina, since the number of active sites, their geometry, and their reactivity depend mainly on the geometry of the void space inside the particles, as well as between them [15]. The textural properties of these γ -aluminas were determined by nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K, which are shown in the Fig. 5.

Adsorption isotherms of type II were observed for γ -Al₂O₃-1, γ -Al₂O₃-3, and γ -Al₂O₃-4, indicating that they are nonporous solids. However, these isotherms have a type H3 hysteresis, indicating that nonstructural mesopores are present, which are formed by particle packing. This type of hysteresis is found for slit-shaped pores between plate-like particles, which are so large that capillary condensation happens only at a relative pressure close to $P/P_0 = 1$ [16]. However, γ -Al₂O₃-2 has a type IV isotherm with a type H2 hysteresis, indicating the existence of ink bottle-shaped mesopores. The surface area (A_{BET}), pore volume, and average pore diameter of the aluminas are given in Table 3.

The lower catalytic activity of γ -Al₂O₃-1 can be directly related to its small surface area, when compared with the more active γ -Al₂O₃-3 and γ -Al₂O₃-4. However, alumina γ -Al₂O₃-2 has a slightly larger surface area than γ -Al₂O₃-3 and γ -Al₂O₃-4 and its epoxide yield is only 3 mmol after 6 h. On the other hand, Al₂O₃-2 is a mesoporous material without slit-shaped pores between the plate-like particles as

Table 3

Textural properties of aluminas calcined at 400 °C

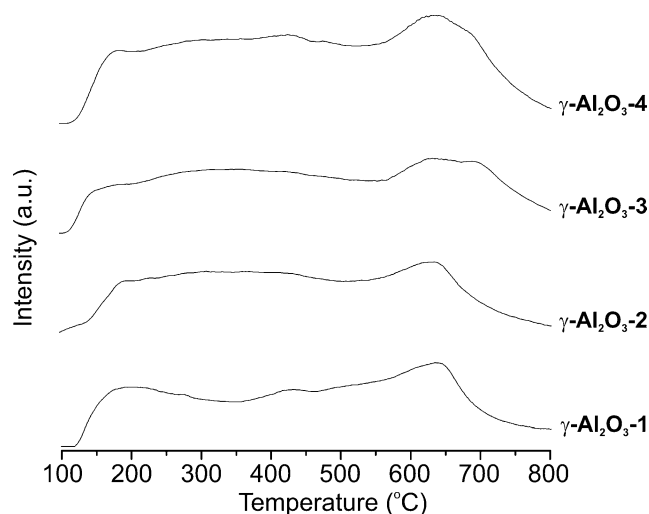
Alumina	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
γ -Al ₂ O ₃ -1 ^a	143	0.54	15.1
γ -Al ₂ O ₃ -2	330	0.37	3.9
γ -Al ₂ O ₃ -3 ^a	288	1.41	19.6
γ -Al ₂ O ₃ -4 ^a	286	1.29	18.0

^a Nonstructural porosity.

observed for γ -Al₂O₃-1, γ -Al₂O₃-3, and γ -Al₂O₃-4. The lower yield of epoxide for γ -Al₂O₃-2 is probably due to the entrapment of water in the ink bottle-shaped mesopores during the reaction, not allowing the approach of the hydrophobic olefin to the active sites. The surface area and porous system of γ -Al₂O₃-3 and γ -Al₂O₃-4 are very similar. However, after 6 h the yield of epoxide is ca. 6.5 mmol for alumina γ -Al₂O₃-4 and only ca. 4.5 mmol for alumina γ -Al₂O₃-3, indicating that the catalytic activity of the alumina cannot be totally explained by its textural properties.

In order to analyze the acidic and basic properties of the γ -aluminas we performed temperature-programmed desorption of ammonia and carbon dioxide (TPD-NH₃ and TPD-CO₂, respectively). Fig. 6 shows the profiles of the TPD-NH₃ curves for γ -Al₂O₃-1, γ -Al₂O₃-2, γ -Al₂O₃-3, and γ -Al₂O₃-4.

The strength of interaction between ammonia and the acidic sites determines the desorption temperature. How-

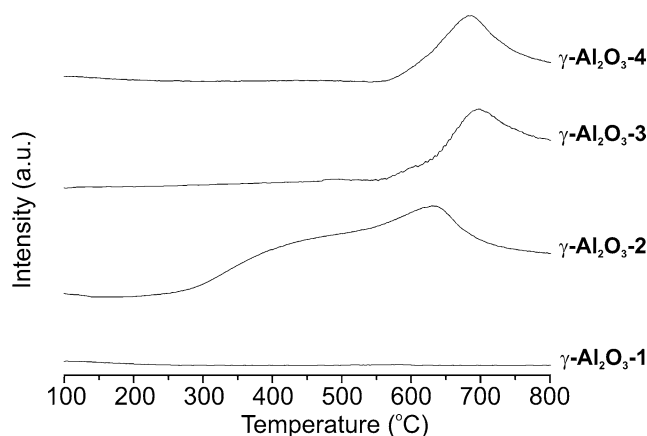
Fig. 6. TPD-NH₃ profiles for aluminas calcined at 400 °C.Table 4
Distribution of acidic sites on the alumina surfaces

Alumina	Amount of acidic sites, a.u./g (relative amount, %)		
	Weak to moderate acidic sites ^a	Strong acidic sites ^b	Total per gram
γ-Al ₂ O ₃ -1	243 (60)	161 (40)	404
γ-Al ₂ O ₃ -2	251 (68)	118 (32)	369
γ-Al ₂ O ₃ -3	264 (60)	176 (40)	440
γ-Al ₂ O ₃ -4	363 (64)	208 (36)	571

Desorption temperatures: ^a100–550 °C and ^b550–800 °C.

ever, besides its chemical nature, the strength of the acidic sites depends also on the neighbors that surround it [17,18]. For crystalline solids, these neighbors are the same in all directions of the lattice, creating acidic and basic sites with distinct strengths, as was shown by Peri [19] and Knözinger and Ratnasamy [4]. On the other hand, for poorly crystalline or amorphous solids, the neighbors are not the same, creating a wide range of strengths of different acidic and basic sites. Therefore, the poorly crystalline structures of the γ -aluminas (Fig. 3) are the reason for the very broad and superimposed peaks in the TPD-NH₃ profiles that are shown in Fig. 6. Table 4 shows the distribution of acidic sites on the alumina surfaces. Surprisingly, the relative amounts of acidic sites with different acid strengths are similar for all these γ -aluminas. In contrast, the total amounts of acidic sites are different and can be directly correlated with the activity in the epoxidation of *cis*-cyclooctene for γ -Al₂O₃-2, γ -Al₂O₃-3, and γ -Al₂O₃-4. However, γ -Al₂O₃-1, which has more acidic sites than γ -Al₂O₃-2, shows lower activity.

The sol-gel routes for the preparation of γ -alumina precursors also create different populations of basic sites on the γ -alumina surfaces, as can be seen in the TPD-CO₂ profiles shown in Fig. 7. No basic sites are observed on the γ -Al₂O₃-1 surface. On the other hand, γ -Al₂O₃-1 shows weak as well as strong basic sites and γ -Al₂O₃-3 and γ -Al₂O₃-4 possess

Fig. 7. TPD-CO₂ profiles for aluminas calcined at 400 °C.

only strong basic sites, giving similar TPD profiles. However, these basic sites are “neutralized” under reaction conditions by ethyl acetate or small amounts of acetic acid which may be formed by hydrolysis of the solvent [2]. Therefore, the participation of these sites in the catalytic epoxidations is believed to be unimportant under these reaction conditions.

The acidic and basic properties of the γ -alumina surfaces, determined by the TPD experiments, are only valid for a “cleaned” surface, obtained in the pretreatment (heating at 400 °C for 1 h) used in the TPD experiments. The alumina surface under reaction conditions, however, is completely rehydrated as aqueous H₂O₂ is used. Thus the Lewis acid sites, $-O-Al^+-O-$, are transformed into Brønsted acid sites, $Al-OH$ or $Al-OH_2^+$. The acid strength of these sites is weak to moderate, as strong acid sites are expected to react with the epoxide forming ring-opened by-products, which were not observed.

An important factor that may restrict the reactivity of the alumina surface is its hydrophilicity. It is known that the epoxidation catalyst used industrially by Shell for the production of propylene oxide (Ti(IV)/SiO₂) cannot be used with H₂O₂, because this would create a water layer on its surface, making the approach of the olefin difficult and poisoning the active sites (Ti(IV)) [7,20]. Particularly effective Ti(IV)/SiO₂ catalysts are obtained when the deposition of titanium(IV) on silica is followed by further treatment with an organic silylating agent to remove the residual Brønsted acidity arising from Si-OH [21]. In contrast, the remarkable reactivity of TS-1 in catalytic epoxidation with aqueous 30 wt% H₂O₂ is due to the hydrophobicity of its surface that allows the approach of the olefin to the active sites even in the presence of water [7].

The surface of the calcined alumina, when exposed to water (from atmospheric air or from the reaction mixture), undergoes rehydration. The extension of this process depends on the structural and textural properties of the alumina. Thermogravimetric analyses of the γ -aluminas as used in the catalytic reactions (calcined at 400 °C and rehydrated in air) were carried out in order to evaluate the amount of physical and chemically bonded water on their surfaces (Fig. 8).

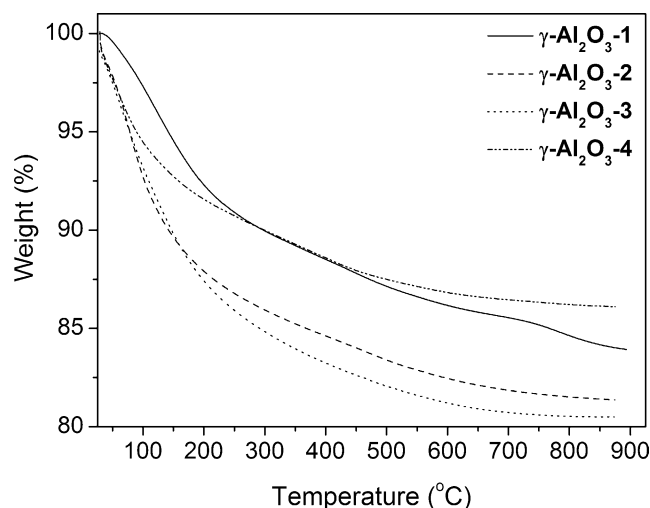


Fig. 8. TG curves of aluminas calcined at 400 °C.

The weight loss observed for alumina calcined at 400 °C (Fig. 8) can be assigned to the desorption of physically (up to ca. 200 °C) and chemically (above 200 °C) bonded water from the surface. These values are only approximate, as other compounds may also be evolved; however, deviations should be small as the carbon content is low and statistically the same for all γ -aluminas used in this study (Table 2). On the other hand, the amount of water evolved cannot be directly correlated to the hydrophilicity of the alumina surfaces as the surface areas vary considerably (Table 3). A better way is to consider the amount of water desorbed per unit of surface area of the alumina. The number of the water molecules per square nanometer of the alumina surface was calculated using

$$W(T\text{ °C}) = \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{A_{\text{BET}} \cdot m_i} N_A, \quad (1)$$

where $W(T\text{ °C})$ is the number of water molecules per square nanometer of alumina surface at a given temperature; Δm is the weight loss in grams at a given temperature (g); m_i is the initial weight of the alumina sample (g); $M_{\text{H}_2\text{O}}$ is the molar mass of water (18.0153 g mol⁻¹); N_A is the Avogadro constant (6.022×10^{23} mol⁻¹); A_{BET} is the surface area determined by the BET method (nm² g⁻¹).

The values of $W(25\text{ °C})$ and $W(200\text{ °C})$ of the calcined aluminas, as well as the parameters used in the calculations, are given in Table 5.

Analyzing the values of $W(25\text{ °C})$, it is possible to order the rehydrated γ -aluminas according to their hydrophilicity:

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$. The highly hydroxylated surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ (37.4 H₂O/nm²) is believed to be the responsible factor for its lowest catalytic activity, as the water layer formed becomes a kinetic barrier for olefin approach to the active sites on the surface. Considering the γ -aluminas with the same non-porous surfaces ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$), the catalytic activity can be directly related to the population of water on the surface. However, although $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ is less hydrophilic than $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, its catalytic activity is low, probably due to its ink bottle-shaped mesopores, which entrap water during the reaction, thus strongly reducing the active surface area of the alumina.

The values obtained for the dehydration of the γ -alumina surface at 200 °C are in the same order of magnitude as those determined by De Boer et al. [22] and Peri [23] for γ -alumina after evacuation at 25 °C for 100 h or after drying at 120 °C (13 and 8.25 water molecules per 1 nm², respectively). Around 200 °C, approximately all physically adsorbed water is liberated and the aluminas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$ have approximately the same population of water on their surface. In contrast, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ has much more water on its surface. The $W(25\text{ °C})/W(200\text{ °C})$ ratio is approximately the same for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$ (~2.8); however, it is much lower for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ (1.9) which is much more hydrophilic and, therefore, strongly binds water on its surface.

This result is certainly very interesting, as in an earlier paper [6] we surprisingly found that commercial chromatographic aluminas of different types (weakly acidic, acidic, neutral and basic) showed similar catalytic activities in the epoxidation of α -pinene. The reasons for this result are now well understood as all commercial aluminas used were Brockmann grade I [24], which means that the hydrophilicities of these aluminas were approximately the same. However, the alumina prepared from aluminum *sec*-butoxide, using oxalic acid as gelation catalyst, showed a better catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene, *cis*-cyclooctene, and (*S*)-limonene compared with commercial alumina [3] due to the lower hydrophilicity of its surface.

4. Conclusions

The structural properties of the γ -aluminas do not seem to be very important for their activities in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. The textural

Table 5
Number of water molecules per nm² of alumina surface

Alumina	m_{initial} (mg)	$m_{T=200\text{ °C}}$ (mg)	m_{final} (mg)	Water molecules per nm ²		$W(25\text{ °C})$ $W(200\text{ °C})$
				$W(25\text{ °C})$	$W(200\text{ °C})$	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$	12.592	11.622	10.579	37.4	19.4	1.9
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$	25.250	22.194	20.546	18.9	6.6	2.9
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$	8.803	7.695	7.086	22.6	8.0	2.8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$	9.152	8.388	7.880	16.2	6.5	2.5

properties, however, are important; the γ -aluminas should have a large surface area and an open structure. An open structure is important in order to avoid the entrapment of water in the porous system, what makes the diffusion of the olefin to active sites difficult. The relationship of acidic properties, such as Brønsted acidity, with textural properties can be expressed in terms of the hydrophilicity of the surface, which should be sufficient to guarantee a fast reaction with hydrogen peroxide forming Al–OOH groups on the surface, but should not be too high in order to allow a fast approach of the olefin to the active sites for the oxygen transfer to the olefin. Under the conditions used in this study, the sol–gel alumina γ -Al₂O₃-4 best fulfills these requirements.

Acknowledgments

We thank Prof. Heloysa Martins de Carvalho Andrade (IQ/UFBA) for the use of the TPD instrument and Prof. Iris Torriani (IFGW/UNICAMP) for helpful suggestions on the DRX analyses. We are grateful to the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) for fellowships and financial support.

References

- [1] C. Misra (Ed.), *Industrial Alumina Chemicals*, Am. Chem. Society, Washington, 1986.
- [2] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, *Tetrahedron* 53 (1997) 7999.
- [3] R.G. Cesquini, J.M. S e Silva, C.B. Weitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 911.
- [4] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 17 (1978) 31.
- [5] G.H. Posner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 487.
- [6] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, *Green Chem.* 3 (2001) 243.
- [7] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Top. Catal.* 19 (2002) 133.
- [8] B.S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457.
- [9] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 281.
- [10] A.C. Pierre, E. Elaloui, G.M. Pajonk, *Langmuir* 14 (1998) 66.
- [11] J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 299.
- [12] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. Davis, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1451.
- [13] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 549.
- [14] G. Buelna, Y.S. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 359.
- [15] A.J. Lecloux, in: J.R. Boudart (Ed.), *Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Anderson–Springer, Berlin, 1981, pp. 171–230.
- [16] S.J. Gregg, K.S.W. Sing (Eds.), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
- [17] K. Tanabe (Ed.), *Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Academic Press, New York, 1970.
- [18] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori (Eds.), *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [19] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 223.
- [20] R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 107.
- [21] R.A. Sheldon, J.K. Kochi (Eds.), *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1982, p. 275.
- [22] J.H. De Boer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens, W.H. Meijers, *J. Catal.* 2 (1965) 1.
- [23] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 211.
- [24] Aldrich Technical Information Bulletin, AL-143, Activated Alumina http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Technical_Bulletins/AL_143/Activated_Alumina.html.

On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide

Roberto Rinaldi, Ulf Schuchardt *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

Received 29 June 2005; revised 3 October 2005; accepted 7 October 2005

Available online 10 November 2005

Abstract

The aluminas obtained by calcination of nanocrystalline boehmite, prepared by the sol–gel method, in the range 200–1000 °C were characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, Fourier transformed infrared spectroscopy, nitrogen adsorption–desorption, and scanning electron microscopy. The catalytic activity of these aluminas in the epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous 70 wt% hydrogen peroxide shows, after 24 h, a profile with two maxima at 400 and 700 °C that corresponds to 85 and 80% yield, respectively. However, this profile cannot be directly related to the structural and textural properties of the calcined aluminas. Regarding the hydrophilicities of the calcined aluminas, determined by the amount of water molecules per nm², the epoxide yield of the aluminas can be segregated into three groups corresponding to the general crystallographic classification of these aluminas: boehmite, γ -series, and δ -series. The aluminas from the γ -series show the highest cyclooctene oxide yield after 1 h; however, due to surface modifications occurring during the reaction, the aluminas from the δ -series also give good yields after 24 h. The water adsorption capacity or hydrophilicity of these aluminas shows a strong correlation with epoxide productivity of the calcined aluminas at 24 h. Generally, better epoxide productivity is observed for lower hydrophilicities. The hydrogen peroxide efficiencies are typically 2.0–2.5 mmol of oxidant per mmol of epoxide formed after 24 h. However, the aluminas of the δ -series show poor efficiency at the beginning of the reaction that improves from an average of 4.1 to 2.3 mmol of oxidant per mmol of epoxide after 2 h due to modification of their surfaces.

© 2005 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Sol–gel alumina; Textural properties; Chemical properties; Surface hydrophilicity; Catalytic epoxidation; Hydrogen peroxide

1. Introduction

Aluminum oxides or aluminas are a group of inorganic chemicals currently produced in very large volumes [1]. An increasing amount of alumina is being applied in the chemical industry for fillers, adsorbents, catalysts, ceramics, abrasives, and refractories, although production of aluminum metal consumes ca. 90% of all alumina [1,2]. In heterogeneous catalysis, alumina is used in many industrial catalytic processes as both a catalyst and a support for catalytically active components [1,2]. In several instances, the alumina support contributes to the catalytic activity and so assumes an essential role in the catalytic system [3]. The “term alumina” encompasses ionic solids with formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, where n is 0–3, although none actually contains water [4]. The calcination of crystalline

or amorphous aluminum hydroxides or oxyhydroxides in the 200–1200 °C range results in several transition aluminas with structures depending on the precursor, final temperature, and mode of heating [2,5,6]. Thermal treatment causes a formal loss of water through desorption of physically bound water or condensation of vicinal hydroxyl groups [2,4,7] and leaves behind an exposed Al^{3+} ion, which, because of its electron deficiency, behaves as a Lewis acid site. However, some hydroxyl groups remain on the surface during the thermal treatment of aluminum hydroxide or oxyhydroxides, which may act as proton donors (Brønsted acid sites) [8]. Of all types of defects created during dehydration, the triplet vacancies are assumed to have the greatest catalytic importance in the solid–gas interface. They provide unusual exposure of the aluminum ions in the underlying layer and constitute strong Lewis acid sites [11–13]. Furthermore, not only does the surface undergo a progressive change during the thermal treating of aluminum hydroxides or oxyhydroxides, but also the structure is significantly transformed during heating

* Corresponding author. Fax: +55 19 37883023.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

in the range 200–1200 °C. Heating up to 600 °C, for example, yields the γ -series of alumina containing ρ , χ , η , and γ -Al₂O₃ with Al₂O₃·(H₂O)_{*n*}, where $n < 0.6$ [2,4]. The thermal treatment carried out in the range ca. 800–1200 °C produces the δ -series of alumina containing very few hydroxyl groups on the surface ($n \sim 0$) and including the κ , θ , and δ varieties, which are more crystalline than the aluminas from the γ -series [2,4]. The endpoint in the phase transition occurs by heating the materials above 1200 °C to produce corundum, one of the hardest substances known and the most thermodynamically stable form of Al₂O₃ [4,9].

When exposed to water or moisture, the surfaces of the transition aluminas become hydrated, yielding a surface layer of hydroxyl groups [10–12]. This rehydration may change the structure of transition aluminas, but does result in deactivation of the higher-energy sites, such as the triplet vacancies. Knözinger's model is the most complete approach for understanding the hydroxyl surface groups of γ -Al₂O₃ [8]; however, this model is only a good approach for the gas–solid interface. In a water-containing reaction system, greater complexity of alumina surface groups is expected, taking into consideration the interaction with water molecules. A recent review describes the chemistry of alumina in the aqueous interface [13].

Aluminas are used by organic chemists as catalysts or as supports for reagents or catalysts to obtain fine chemicals [14,15]. In a joint project with Roger A. Sheldon's group, we showed that only alumina effectively heterogenizes homogeneous rhenium epoxidation catalysts [16]. However, under epoxidation conditions, alumina itself was already active for the epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with anhydrous hydrogen peroxide in ethyl acetate under catalytic conditions [16]. The epoxidation activity of alumina had been reported previously [17], but the reactions showed low epoxide yields using a large excess of alumina and oxidant. Our subsequent investigation [18] showed that alumina catalytic systems were also useful for the epoxidation of terpenes and 1-olefins when using anhydrous hydrogen peroxide with selectivities usually in the 70–90% range. We were able to achieve productivities of up to 4.3 g epoxides per g of alumina [18]. In a parallel paper [19] we reported that the yields of epoxides were normally >70% and that very few byproducts were formed. Investigations of the alumina system have clearly shown that the reaction occurs at the surface [19,24]. To our surprise, various commercial chromatographic aluminas (acidic, neutral, and basic) showed similar catalytic behavior for the epoxidation of α -pinene using anhydrous hydrogen peroxide [19]. However, ultrapure aluminas prepared using four different sol–gel routes showed different yields of (*S*)-limonene and cyclohexene epoxides [20]. Using sol–gel alumina, we showed that anhydrous hydrogen peroxide solutions can be replaced by aqueous 70 wt% hydrogen peroxide with improvements in catalyst lifetime, allowing the catalyst to be recycled for four times and obtaining an overall yield of ca. 56 g of cyclooctene oxide per g of alumina [22]. The reactivity observed for the different substrates—namely that electron rich alkenes have the highest reactivity—is consistent with a “normal” electrophilic mechanism [19,21]. Apparently the weakly or moderate acidic sites, Al–OH, are

exchanged during the reaction by hydroperoxo groups, forming activated Al–OOH species, which epoxidize nucleophilic alkenes [19,22,23]. In a recent study [24], we discovered that surface hydrophilicity plays a pivotal role in the catalytic activity of γ -Al₂O₃ and that the key factor responsible for the similar catalytic behavior of commercial chromatographic aluminas is a similar hydrophilicity. In contrast, γ -Al₂O₃ obtained from thermal heating of boehmites synthesized by sol–gel methods showed different hydrophilicities related to their different catalytic behaviors [20,24]. Standard techniques of acidity and basicity characterization, such as TPD-NH₃ and TPD-CO₂, do not suffice for understanding the catalytic activity of our system, because the acidic and basic surface properties determined by these experiments are valid only for a “cleaned” surface obtained during pretreatment [24]. But the alumina surface under reaction conditions is completely rehydrated, as either aqueous hydrogen peroxide is used or water is produced during the reaction. Thus the Lewis acid sites, $\text{--O--Al}^+\text{--O--}$, are transformed into Brønsted acid sites, Al–OH or Al--OH_2^+ . Under reaction conditions, the acid strength of these sites is weak to moderate, as strong acid sites are expected to react with the epoxide to form a considerable amount of ring-opened byproducts [24, 25].

In this paper we show how the hydration of the alumina surface is the key factor for the understanding of the relationship between structural, textural, and chemical properties of aluminas, calcined in the range 200–1000 °C, and their catalytic activity and hydrogen peroxide efficiency.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalysts

The precursor of the calcined aluminas, boehmite, was obtained by the hydrolysis of aluminum *sec*-butoxide (Merck, 99.8%). In a 500-mL three-necked round-bottomed flask, 72.00 g of ultrapure water (Milli-Q) were added, under mechanical stirring, to 240.00 g of 50 wt% aluminum *sec*-butoxide in *sec*-butanol (Merck, p.a.). (Caution: This reaction is highly exothermic.) The mixture obtained was stirred for 5 min, at which point it was transformed into a homogeneous gelatinous slurry. This gel was placed in a rectangular glass plate (17 × 28 cm) and dried at 120 °C for 24 h, producing the xerogel. About 3.0–4.0 g of xerogel were calcined under a static atmosphere at 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, and 1000 °C giving the material herein denominated A-200, A-300, A-400, A-500, A-600, A-700, A-800, and A-1000. The xerogel was heated at 1 °C/min until each temperature level was reached, where it was maintained for 3 h. At the final heating step, the temperature was maintained for 24 h. For mild rehydration, the calcined aluminas A-200 to A-1000 were left in an oven at 100 °C for 24 h. The materials were then stored in closed flasks in a desiccator over silica gel and molecular sieves of 3 Å for subsequent characterization and epoxidation reactions.

2.2. Catalyst characterization

2.2.1. X-Ray power diffraction

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were determined with a Shimadzu XD-3A diffractometer, using Cu- K_{α} radiation and 2θ from 5° to 90° , with a step size of 0.02° and counting time of 3 s. The apparent crystallite size of the xerogel was determined using Scherrer's equation along the (020) reflection of the boehmite. Corundum with a crystallite size of $1\ \mu\text{m}$ was used as internal standard.

2.2.2. Fourier transformed infrared spectroscopy

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded using 64 scans of $400\text{--}1600\ \text{cm}^{-1}$ in a Bomem infrared spectrometer (MB series; Hartmann and Braun) with a resolution of $4\ \text{cm}^{-1}$. Analysis was performed by grinding samples together with KBr (1 wt%).

2.2.3. Surface area analysis

The nitrogen adsorption–desorption isotherms of calcined aluminas were measured on a Micrometrics ASAP 2010 device. The samples were degassed at 120°C under vacuum ($1\ \mu\text{bar}$) for 3 h. The surface area was determined by adsorption–desorption of nitrogen at 77 K. The pore volume and average pore diameter were calculated using the BET method.

2.2.4. Scanning electron microscopy

Secondary electron images were acquired in a JEOL JSM 6360 LV scanning electron microscope, operating at 20 kV. The samples were placed on brass stubs and coated with carbon followed by a gold and palladium (80 and 20%) coating in a Bal-Tec MD 020 instrument (20 s, $30\ \mu\text{A}$). To determine particle diameter distribution, 256 particles were manually measured for each image.

2.2.5. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) of the calcined aluminas were carried out under an oxidative atmosphere (synthetic air, $100\ \text{mL/min}$) using a TA Micrometrics 2950 TGA instrument with a heating rate of 20°C/min in the range $30\text{--}900^{\circ}\text{C}$. The analyses were performed in duplicate for each sample.

2.2.6. Elemental analysis

Elemental analyses were carried out using a Perkin–Elmer Series II CHN S/O Analyzer model 2400. Calcined alumina samples were mixed with an oxidant mixture ($\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{NaF}$, 1:7), and the elemental analysis was performed by combusting the samples at 925°C . The analyses were done in triplicate.

2.3. Catalytic reactions

The aqueous solution of hydrogen peroxide (70 wt%) was supplied by Peróxidos do Brasil S.A. (Solvay) and used without further treatment. The reaction solution was prepared to contain $1.00\ \text{mol/L}$ of *cis*-cyclooctene (Acros; 95%) and $0.500\ \text{mol/L}$ of *n*-butylether (internal standard; Acros; >99%) in ethyl acetate (Merck; p.a.).

In a two-necked round-bottomed flask, 20.00 mL of the reaction solution (20.0 mmol of cyclooctene and 10.0 mmol of *n*-butylether) were placed, and 2.00 mL (56 mmol) of aqueous 70 wt% H_2O_2 solution was added. The mass of the reaction mixture was determined for calculation of the hydrogen peroxide content. This mixture was heated to 80°C with magnetic stirring. An initial aliquot ($t = 0\ \text{h}$) was taken for gas chromatography (GC) analysis, and the reaction was started by adding the alumina (200.0 mg). Aliquots ($50\ \mu\text{L}$) were taken at 1, 2, 4, 8, 12, and 24 h; diluted in hexane (2 mL; Tedia, high-performance liquid chromatography); and treated with a few milligrams of manganese dioxide to promote decomposition of the peroxides and then with anhydrous sodium sulfate to remove residual water. These solutions were analyzed using a Hewlett–Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an Alltech AT-WAX capillary column ($20\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$ film thickness) and a flame ionization detector. The *cis*-cyclooctene epoxide was quantified using a calibration curve obtained with a standard solution. Selectivity is always given with respect to converted *cis*-cyclooctene.

2.4. Determination of hydrogen peroxide

In an Erlenmeyer flask, 50 mL of an aqueous 20 wt% acetic acid solution and 20 g of dry ice for deaeration of the solution were added. After 2 min, ca. 2.0 g of potassium iodide (Synth; p.a.) and 3 drops of a 1 wt% ammonium molybdate solution (Vetec; p.a.) were added. To this mixture, 200-mg aliquots of the reaction mixture, collected at 0, 1, 2, 4, 8, 12, and 24 h, were added. The iodine formed was titrated with a $0.1000\ \text{mol/L}$ solution of sodium thiosulfate (Synth; p.a.). Near the endpoint of the titration (pale brown color), 1.0 mL of a 1-wt% starch solution was added. The endpoint was detected when the blue color disappeared. The amount of H_2O_2 , in mmol, in the reaction mixture was calculated by

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \cdot \frac{m_{\text{reaction}}}{m_{\text{aliquot}}} \times 10^3, \quad (1)$$

where $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ is the concentration of the sodium thiosulfate solution (mol/L), $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ is the volume of sodium thiosulfate solution (L), m_{reaction} is the reaction mixture mass (g), and m_{aliquot} is the mass of the aliquot (g) taken after 0, 1, 2, 4, 8, 12, and 24 h. To determine the H_2O_2 content at 1, 2, 4, 8, 12, and 24 h, the alumina mass was considered as the mass of the reaction mixture.

3. Results and discussion

Elemental analysis of the xerogel indicated that the carbon content was negligible, about 0.2 wt%, within the experimental error of our equipment. In previous reports [22,24] we used oxalic acid as a gelation catalyst to obtain nanocrystalline boehmite. But this resulted in a higher carbon content in the xerogel (5.8 wt%) and in the alumina calcined at 400°C (0.8 wt%). In the present study we replaced the gelation catalyst (oxalic acid) by rapid hydrolysis with no aging of the gel, to obtain a nanocrystalline boehmite precursor with much lower

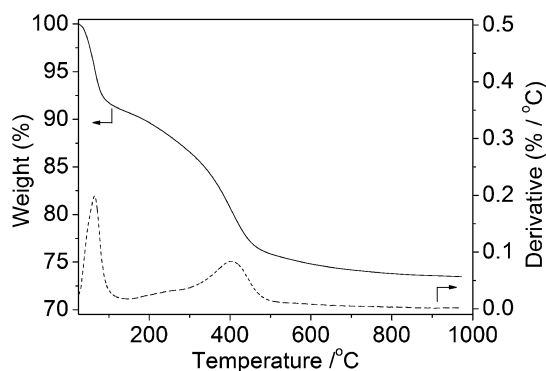


Fig. 1. TG curve of the xerogel.

Table 1
Crystalline phase assignment for the calcined aluminas

Identification	$T_{\text{calcination}} (^{\circ}\text{C})$	Phase present
Xerogel	—	Boehmite
A-200	200	Boehmite
A-300	300	Boehmite
A-400	400	Boehmite + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-500	500	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-600	600	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-700	700	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-800	800	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-1000	1000	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

carbon content. The lower carbon content is important for accurately determining the water molecules per nm^2 of alumina surface (vide infra).

The thermogravimetric curve of the xerogel synthesized is shown in Fig. 1. The weight losses are due mainly to dehydration and dehydroxylation of the material. As the figure shows, the xerogel contains ca. 25 wt% of water in its structure and/or on its surface. The TGA curve shows four regions of weight loss: (i) room temperature–ca. 110 °C, due to desorption of physically bonded water; (ii) ca. 110–290 °C, corresponding to desorption of water chemically bonded onto the boehmite; (iii) ca. 300–500 °C, corresponding to dehydroxylation during the phase transition of boehmite to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; and (iv) above 500 °C, due to dehydration of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and posterior phase transitions ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [26,27].

Fig. 2 shows the thermal evolution of the xerogel structure in the range 200–1000 °C by XRD patterns. Table 1 gives the phase attributions for the calcined aluminas.

The boehmite-to- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transition represents a total reorganization of the atoms in the lattice. Boehmite can be a well-ordered solid; its structure composed of double chains of AlOOH forming double layers arrayed in a cubic stacking sequence [2,28]. The aluminum ions are only in octahedral positions. However, this structure is totally lost when $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is obtained. The aluminum atoms in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are partly in tetrahedral and partly in octahedral positions, forming a so-called “defect” spinel structure, in which the oxygen atoms are in the cubic closely packed layers [2,28]. In the normal $\text{M}^{3+}\text{M}^{2+}(\text{AB}_2\text{O}_4)$ spinel, 32 oxygen anions and 24 cations compose the unit cell. However, only $21\frac{1}{3}$ Al^{3+} ions are available for cation positions, resulting in cation vacancies in the case of

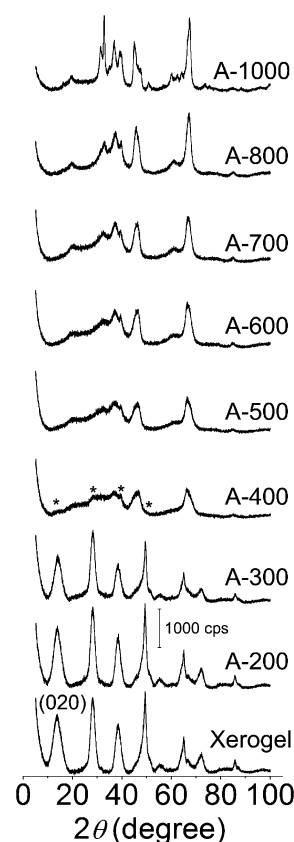


Fig. 2. XRD patterns of the xerogel and the aluminas calcined at 200 to 1000 °C. The asterisks at the A-400 XRD pattern indicate the presence of boehmite phase.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29]. The oxygen sublattice is fairly well ordered, although there is significant disorder in the tetrahedral aluminum sublattice [30]. There are many open questions regarding the formation, structure, and even stoichiometry of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2,30]. In the range 400–600 °C a consolidation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure occurs. At 700 °C, the structure of the alumina is more organized than those observed for A-400 and A-500, resulting in a pattern characteristic of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Indeed, only small differences between the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ structures are observed in the XRD patterns. For A-800, it is also possible to observe the presence of $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, which is more crystalline than $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. The transition of γ - to $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ through $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ does not require a reconstructive recrystallization process, because of the similar cubic, closely packed oxygen sublattice [5,31]. The ordering of structure increases due to the alignment and merging of lamellae and stacking faults in the (111) direction and from diffusion of the surface aluminum ions to more ordered sites [5,32]. At 1000 °C, the material is more crystalline, and only $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ is observed (Fig. 2).

In some cases it is not easy to identify the mixture of different alumina phases, because of their broad XRD patterns. However, Priya et al. [33] showed that FTIR spectra in the range 1600–400 cm^{-1} may be a useful tool for monitoring the phase transitions for highly crystalline boehmite samples. The boehmite structure contains only octahedral aluminum atoms

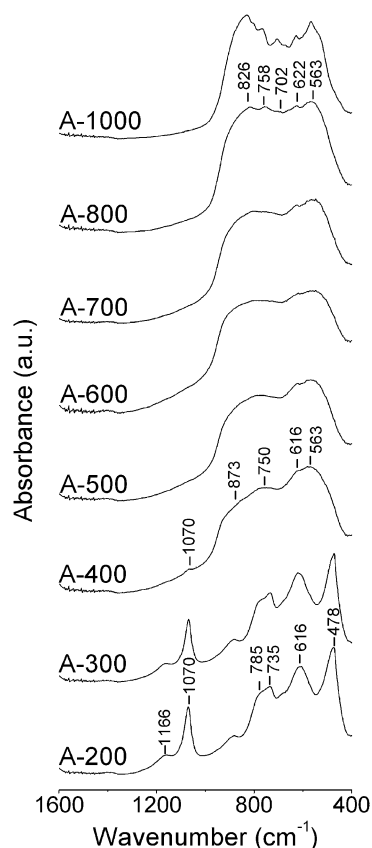


Fig. 3. FTIR spectra for the aluminas calcined at 200–1000 °C.

and has Al–OH groups on the lamellae surfaces, and thus is expected to show the stretching and perhaps also the bending modes of octahedral aluminum (AlO_6), which fall around 500–750 cm^{-1} and 350–450 cm^{-1} , respectively [33]. The bending mode of Al–O–H in the boehmites is expected to be around 900–1100 cm^{-1} [34]. The transition aluminas contain both tetrahedral and octahedral aluminum ions. The stretching and bending modes of tetrahedral aluminum (AlO_4) appear in the narrow ranges of 750–850 cm^{-1} and 250–320 cm^{-1} , respectively [33]. Stretching and bending modes of octahedral aluminum (AlO_6) in transition aluminas are believed to occur in the same regions described for boehmite [33].

Fig. 3 shows the FTIR spectra of aluminas calcined at 200–1000 °C. For the boehmites A-200 and A-300, the band at 478 cm^{-1} is assigned to the bending mode of (AlO_6) units, and the bands at 616 and 735 cm^{-1} are assigned to (AlO_6) stretching modes. The intense band at 1070 cm^{-1} and a shoulder at 1166 cm^{-1} are due to symmetric and asymmetric bending modes of Al–O–H groups, respectively. The shoulder at 785 cm^{-1} is assigned to the OH torsional mode [33]. As mentioned above, the phase transition of boehmite to γ - Al_2O_3 represents a total rearrangement of the lattice, forming new octahedral and tetrahedral aluminum sites. It can be clearly seen that the 400–900 cm^{-1} region is completely different for A-400, which is mainly γ - Al_2O_3 . The presence of boehmite in A-400 can be more easily detected by the presence of the band at 1070 cm^{-1} in the FTIR spectrum (Fig. 3) than by the XRD pattern of A-400 (Fig. 2). The shoulder at 873 cm^{-1} is assigned

Table 2

Textural properties of the calcined aluminas

Alumina	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
A-200	380	1.93	20.2
A-300	363	1.90	20.8
A-400	370	2.11	22.4
A-500	325	2.08	25.7
A-600	295	2.08	28.1
A-700	253	1.98	31.3
A-800	173	1.31	30.5
A-1000	139	1.18	33.2

to the (AlO_4) stretching mode. In contrast to more crystalline alumina [33], the overlapping of the different stretching and bending modes of (AlO_6) and (AlO_4) units is quite strong for nanocrystalline transition aluminas, not allowing differentiation of the bands related to each vibrational mode of the tetrahedral and octahedral Al–O units. In our study, however, even with this strong overlap between the bands, it is possible to observe that the structure of alumina A-800 is somewhat different from that of A-700, because some peaks appear in the 400–800 cm^{-1} region. Although the XRD patterns for A-700 and A-800 are quite similar, the FTIR spectrum suggests that A-800 is probably a mixture of both δ - Al_2O_3 and θ - Al_2O_3 (Fig. 3). The A-1000 alumina is clearly assigned as θ - Al_2O_3 by the XRD pattern (Fig. 2), and its FTIR spectrum shows some similarities with the A-800 alumina spectrum, clearly confirming the coexistence of both δ - Al_2O_3 and θ - Al_2O_3 in A-800.

The evolution of the textural properties of the aluminas was determined by nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K (Fig. 4). Table 2 summarizes the textural properties for aluminas A-200 to A-1000.

All of the aluminas calcined in the range 200–1000 °C show a type II isotherm with H_3 hysteresis (Fig. 4). This indicates that the porosity of the material is nonstructural and is due to intraparticle voids. Typically, this type of hysteresis is found in slit-shaped pores between the particles, which are sufficiently large that capillary condensation occurs only at a relative pressure close to $P/P_0 = 1$ [35]. The alumina particles are strongly bonded to one another by hydrogen bonds between Al–OH groups. With increasing calcination temperature, these Al–OH groups are extensively removed, and the packing of the particles becomes weaker, resulting in an apparent increase of the average pore diameter. This is not the only effect of increasing calcination temperature; sintering of the small particles can also occur. This sintering is the main reason for the progressive decrease in surface area for alumina calcined above 500 °C.

Scanning electron micrographs for the calcined aluminas show that the particles of all calcined aluminas are composed of clusters of spheres (Fig. 5) resulting in a cauliflower-like morphology. Nevertheless, it is possible to see that the sizes of these spheres and their aggregates changed at different calcination temperatures. The morphology for the particles is the same for all aluminas studied. The void spaces between these clusters make slits that form the nonstructural mesopores in the synthesized materials. These mesopores are of the same order of mag-

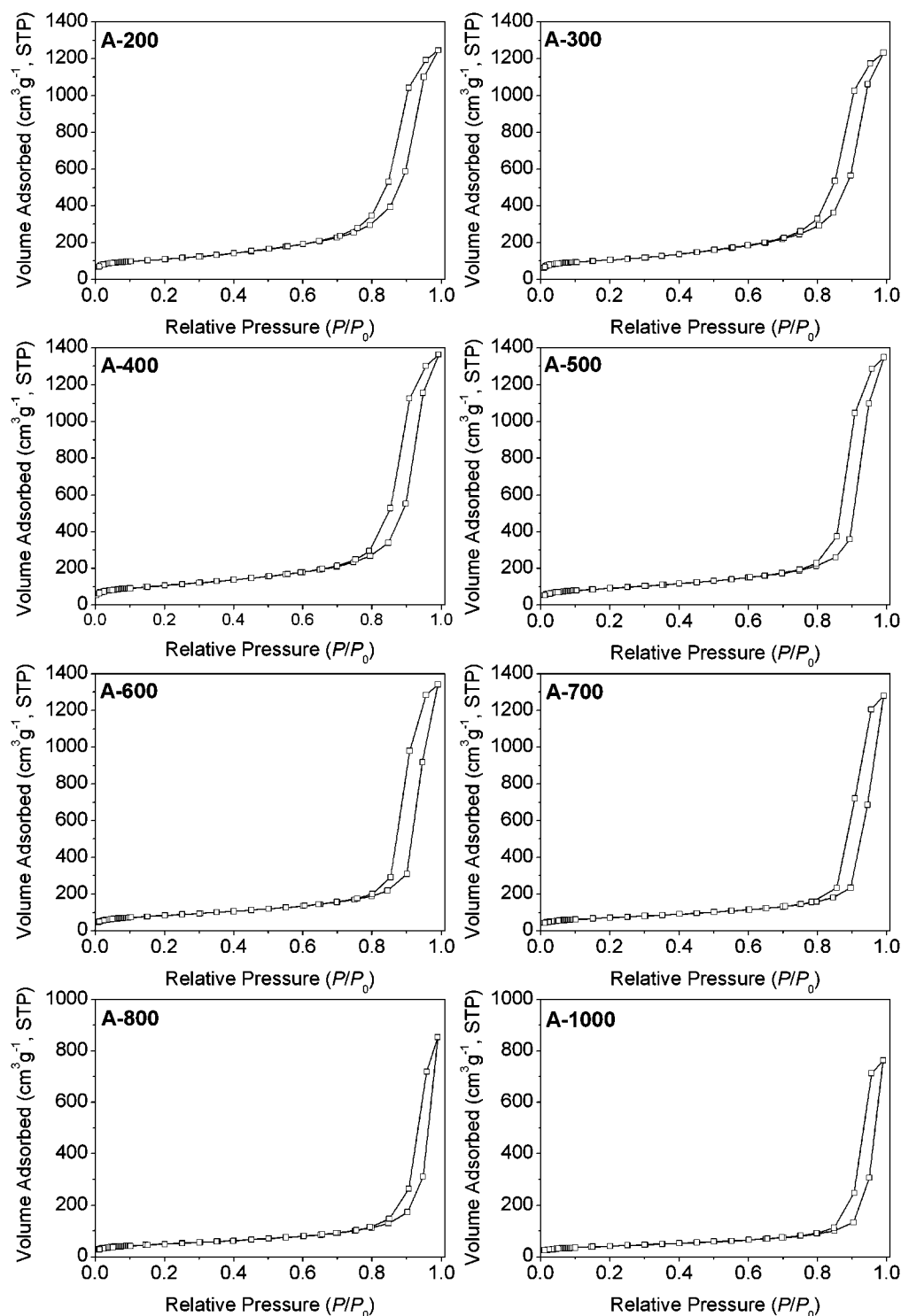


Fig. 4. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of aluminas A-200 to A-1000.

nitude as those determined by nitrogen adsorption–desorption isotherms (Table 2).

The heating of alumina at different temperatures causes increased dispersivity of particle diameters (Fig. 6) and also of average particle diameter (Table 3). This results from sintering of the particles, which consumes smaller particles and creates medium-sized and larger particles, increasing the dispersivity of the particle diameters.

The surface of the calcined aluminas is rehydrated when exposed to water (from atmospheric air or from the reaction mixture). The extent of this process depends on the structural and textural properties [11,12]. TGA of the aluminas as used in the catalytic reactions (calcined in at 200–1000 °C and mildly rehydrated at 100 °C for 24 h) was done to evaluate the total amount of water (physically and chemically bonded) on the alumina surfaces. The weight losses can be assigned mainly to the

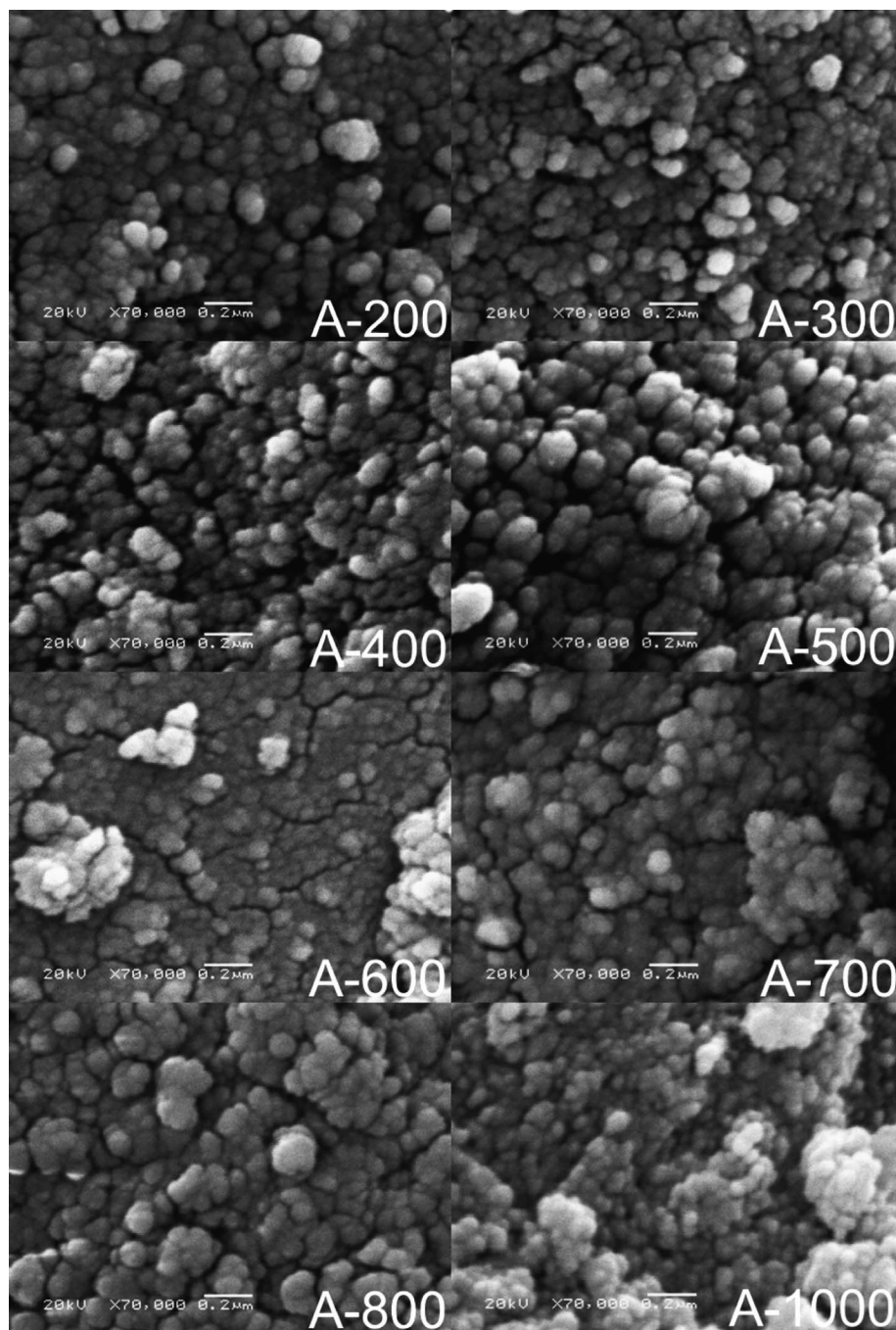


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the calcined aluminas. The white bar is 200 nm, the magnification is 70,000.

desorption of water, although small amounts of residual organic matter may be entrapped in the aluminas even after calcination at higher temperatures. However, the carbon content is very low (ca. 0.2 wt%) and statistically the same for all aluminas. The number of the water molecules per nm^2 of the alumina surface can be calculated by

$$W(T\text{ }^\circ\text{C}) = \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{A_{\text{BET}} \cdot m_i} \cdot N_A, \quad (2)$$

where $(W(T\text{ }^\circ\text{C}))$ is the number of water molecules per nm^2 of alumina surface at a given temperature, Δm is the weight loss at

a given temperature (g), m_i is the initial weight of the alumina sample (g), $M_{\text{H}_2\text{O}}$ is the molar mass of water (18.0153 g/mol), N_A is Avogadro's number ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), and A_{BET} is the surface area determined by the BET method (nm^2/g). To evaluate the water adsorption capacity or hydrophilicity of the calcined aluminas, we also placed these calcined aluminas into a chamber with controlled humidity and temperature for 13 days (relative humidity, $88 \pm 3\%$ and $25 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$). After this period, the alumina were taken out and placed into airtight closed flasks while awaiting the TGA results. These hydrated aluminas evolved some amount of water while standing, in-

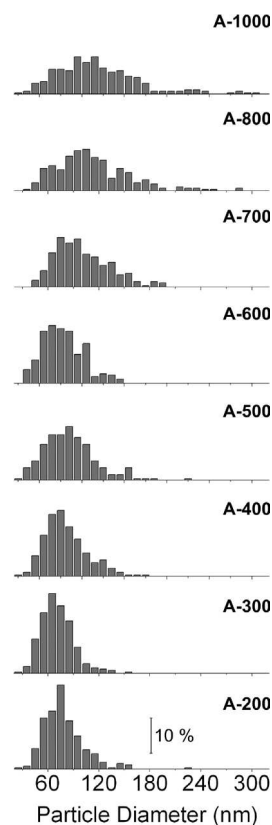


Fig. 6. Distribution of the particle diameters for calcined alumina ($n = 256$).

Table 3

Evolution of the average particle diameter ($n = 256$) for calcined aluminas A-200 to A-1000

Alumina	Average particle diameter (nm)	Standard deviation (nm)
A-200	79	24
A-300	71	20
A-400	81	25
A-500	86	30
A-600	77	24
A-700	100	32
A-800	113	44
A-1000	119	49

indicating that they were supersaturated with water. Thus, we dried the excess water condensed on the flask walls and performed the TGA once condensation was no longer observed (around two to three days). It is important to point out that after this procedure, no powder agglomerates were formed, and the samples appeared homogeneous. The values of $W(25^\circ\text{C})$ for the original calcined (mildly rehydrated) samples, the values of $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})$ for controlled rehydrated samples, and the ratio $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C}):W(25^\circ\text{C})$ are given in Table 4.

The values obtained for the hydration of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces (A-400, A-500, and A-600), $W(25^\circ\text{C})$, are of the same order of magnitude as those determined by De Boer et al. [36] for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ after evacuation at 25°C during 100 h or after drying at 120°C (13 and 8.25 water molecules per nm^2 , respectively). The most well-hydrated aluminas are A-200 and A-300

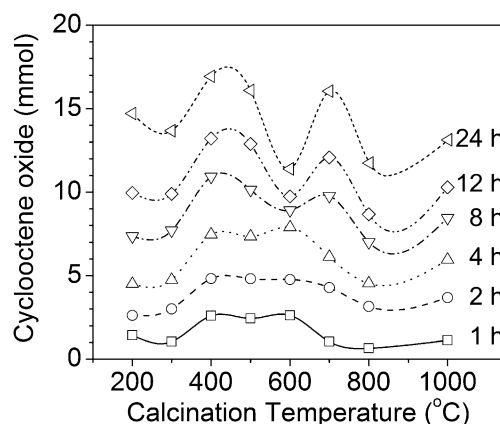


Fig. 7. Profiles of cyclooctene oxide yield for calcined aluminas at different reaction times. Reaction conditions: 20 mmol of *cis*-cyclooctene, 10 mmol of di-*n*-butylether, 56 mmol of H_2O_2 (70 wt%) and 200 mg of calcined alumina; $T = 80^\circ\text{C}$.

Table 4

Number of water molecules per nm^2 for calcined aluminas, $W(25^\circ\text{C})$, and aluminas hydrated in a humidity chamber, $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})$, and the ratio between these values

Alumina	$W(25^\circ\text{C})$	$W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})$	$\frac{W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})}{W(25^\circ\text{C})}$
A-200	20.2 ± 0.2	38.9 ± 1.4	1.93 ± 0.04
A-300	19.1 ± 0.2	39.6 ± 1.5	2.08 ± 0.08
A-400	11.6 ± 0.5	44.3 ± 2.9	3.58 ± 0.29
A-500	12.6 ± 0.2	40.6 ± 2.3	3.23 ± 0.05
A-600	12.5 ± 0.5	36.2 ± 0.4	2.89 ± 0.12
A-700	12.5 ± 0.1	31.7 ± 1.1	2.53 ± 0.09
A-800	12.7 ± 0.4	21.3 ± 0.4	1.68 ± 0.06
A-1000	11.8 ± 0.2	15.2 ± 0.2	1.29 ± 0.03

(ca. 20 water molecules per nm^2), which have the boehmite structure that contains water. None of the transition aluminas actually contains water in its structure [2,4], even though its surface can be highly hydroxylated. For A-400, which is mainly $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, the amount of water per nm^2 on the surface at 25°C is quite small (i.e., ca. 11 water molecules per nm^2) compared with that for boehmites A-200 and A-300. Increasing calcination temperature progressively reduces the amount of water on the surface; however, the decrease in surface area makes the relative amount of water per nm^2 nearly constant (12 water molecules per nm^2). On the other hand, we observed that the exposure to controlled humidity (in a humidity chamber) caused extensive and quite different surface hydration, $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})$, of aluminas A-400 to A-1000. On the whole, it appears that hydrophilicity is declining in these aluminas.

In the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene, the calcined aluminas showed different behaviors with respect to the yield of cyclooctene oxide (Fig. 7). This result was expected because calcination in the range of 200–1000 $^\circ\text{C}$ strongly changes the structural, textural, and chemical properties of the aluminas. It is possible to see two maxima at 400 and 700 $^\circ\text{C}$ at 24 h that correspond to 85 and 80% yields, respectively. This profile was already observed for the epoxidation of cyclohexene [22]. Interestingly, the catalytic activity was approximately the same for aluminas A-400, A-500, and A-600 at the beginning of the

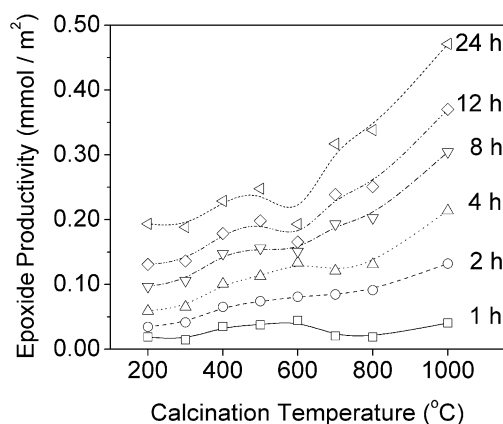


Fig. 8. Profiles of cyclooctene oxide productivity at different reaction times. Reaction conditions: 20 mmol of *cis*-cyclooctene, 10 mmol of di-*n*-butylether, 56 mmol of H_2O_2 (70 wt%) and 200 mg of calcined alumina; $T = 80^\circ\text{C}$.

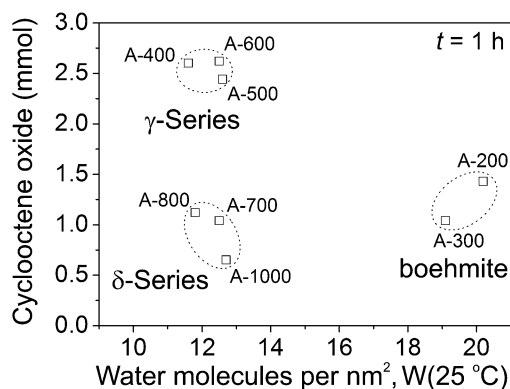


Fig. 9. Relation between the water molecules per nm^2 on the surface of aluminas and the epoxide yield at 1 h.

reactions (1 h). This trend held during the first 4 h. However, alumina A-600 deactivated at 4–8 h of reaction and gave only a 57% epoxide yield after 24 h. This fact is quite surprising, although it has been observed for other nanocrystalline aluminas synthesized and calcined at 600°C [22]. The cause of the faster deactivation of the aluminas calcined at this temperature is not clear.

All aluminas calcined in the range of 200 – 1000°C have catalytic activity for epoxidation using hydrogen peroxide, because the reaction without alumina produces yields of only ca. 15% after prolonged reaction time (12–24 h) [22,24]. Nonetheless, neither the behavior of the surface area nor the structural properties of the calcined aluminas can be directly related to the epoxide yields at different reaction times. Interestingly, analysis of the epoxide yield per unit of surface area (Fig. 8) demonstrates that epoxide productivity increases with increasing calcination temperature.

In a previous report [24], we observed that despite structural, textural, and acid–base properties, hydration of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface was the crucial factor in obtaining highly active aluminas for the epoxidation of olefins. Relating the values of $W(25^\circ\text{C})$ with the epoxide yield after 1 h of reaction shows that the different aluminas are clustered in three distinct groups (Fig. 9), corresponding to the general classification of these alu-

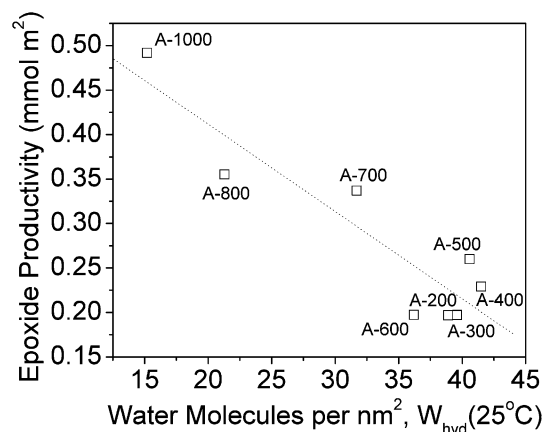


Fig. 10. Relation between the water molecules per nm^2 on the surface of aluminas (controlled hydrated), $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})$, and epoxide productivity at 24 h.

minas' structure: boehmite; γ -series (including $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and other forms); and δ -series (including $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, and other forms). The differences between γ - and δ -series lie in the (i) crystallinity (the latter series shows better defined XRD pattern) and (ii) defect sites on the surface (the latter group has an extensively dehydrated surface with many defect sites, i.e., Lewis acid sites) [11,12]. Consequently, the surface hydrophilicity directly connects the structural properties of the calcined aluminas to their catalytic activity in the epoxidation of cyclooctene. Approximately the same correlation can be made when considering the epoxide productivity per unit of surface area at 1 h; however, alumina A-1000 is displaced from the δ -series to the γ -series cluster.

Interestingly, the aluminas calcined in the range of 400 – 1000°C show nearly the same initial surface hydration. However, at longer reaction times, they demonstrate significant differences in epoxide productivity. Analyzing the values $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C}):W(25^\circ\text{C})$, representing the water adsorption capacity or surface hydrophilicity, reveals large differences among these aluminas. The most hydrophilic alumina, A-400, has $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C}):W(25^\circ\text{C})$ around 3.6; in the least hydrophilic alumina, A-1000, this ratio is only 1.3. The boehmites appear as outliers in the correlation between water adsorption capacity and epoxide productivity at 24 h. The reason for this is that these aluminas already show a highly hydrated surface at the beginning of the reaction ($W(25^\circ\text{C}) \approx 20$ molecules of water per nm^2), and for a corrected comparison we must compare the absolute hydration of these surfaces after water saturation, $W_{\text{hyd}}(25^\circ\text{C})$, with the epoxide productivity at 24 h (Fig. 10). This correlation is in reasonable agreement with a linear model, $|r^2| = 0.92$, indicating that the approach of the olefin to the active sites is the limiting step at higher surface hydration.

Hydrogen peroxide is prone to decomposition into water and molecular oxygen in the presence of acids and bases [37]. It is known from the literature [11,12] that calcination of alumina at high temperatures produces vacancies that can act as strong Lewis acid sites ($-\text{O}-\text{Al}^{3+}-\text{O}-$). The rehydration of these sites gives $\text{Al}(\text{O}^+\text{H}_2)$ groups that, depending on the neighborhood of the aluminum ion, can act as moderate to strong Brønsted acid sites [8,11]. We believe that strong Brønsted acid sites

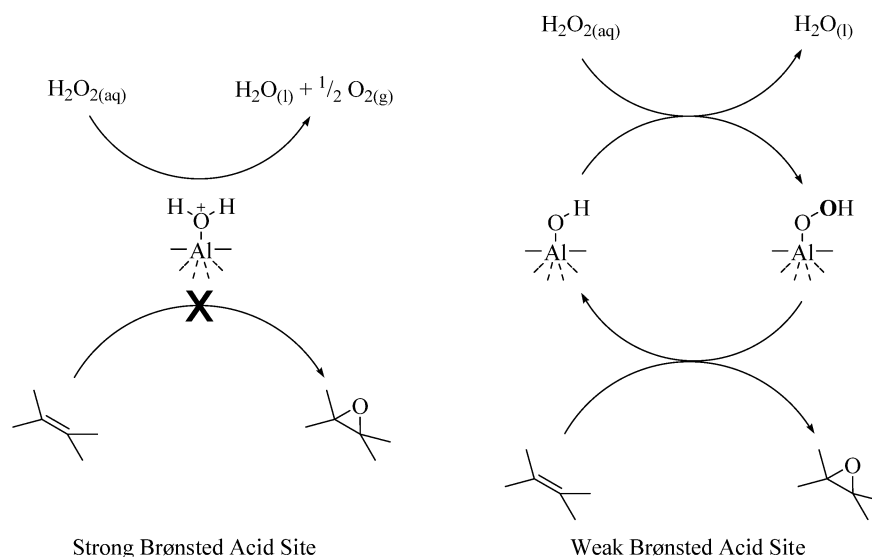


Fig. 11. Proposed role of the strong and weak Brønsted acid sites. The distal oxygen (in bold) from the Al–OOH species is believed to be transferred to the olefin.

present on the surface were responsible for the decomposition of hydrogen peroxide at the beginning of the reaction. More evidence for this was provided by the lower epoxide selectivity in the first 2 h of reaction (80–90%) compared with selectivity after prolonged reaction times (>95%). However, these ring-opening products or oligomers were not observed by GC analysis, indicating that these molecules are irreversibly adsorbed on the surface (as indicated by a considerable increasing of the carbon content on the alumina, ca. 5 wt%) and may poison the alumina surfaces. Work is in progress to clarify the changes occurring on the alumina surface during the reactions.

The weak to moderate Brønsted acid sites, Al–OH, behave more like hydroxy groups. Because of their high mobility, they can be easily replaced on the alumina surface by hydrogen peroxide, creating hydroperoxy groups on the surface that, due to the polarizing effect of the aluminum ions, can activate the O–O bond, facilitating distal oxygen transfer to the olefin (Fig. 11).

Interestingly, the aluminas from the γ -series (A-400, A-500, and A-600) and δ -series (A-700, A-800, and A-1000) had approximately the same amount of water on the surface per nm² (ca. 12 water molecules per nm²). However, the epoxide yield after 1 h was much higher for the γ -series (ca. 12%) than for the δ -series (ca. 4%) (Fig. 9). This is because the γ -series aluminas have suitable strength in the acid sites at the beginning of the reaction, as a result of their weaker Al–OH groups than those of the δ -series aluminas [11]. Monitoring hydrogen peroxide consumption for all calcined aluminas revealed that the efficiency of the oxidant after the first hour of reaction was higher for aluminas from the γ -series (ca. 2.3 H₂O₂ per epoxide) than for those from the δ -series (ca. 4.1 H₂O₂ per epoxide). Boehmite, which is less acidic, showed somewhat better oxidant efficiency after 1 h of reaction (ca. 2.1 H₂O₂ per epoxide). Table 5 gives the oxidant efficiencies for all aluminas and reaction times.

For the δ -series aluminas, the consumption of hydrogen peroxide per epoxide formed (Table 5) was higher at initial reaction times, meaning that the surface was strongly modified at the be-

Table 5
Oxidant efficiency of the calcined aluminas at different reaction times

Alumina	Oxidant efficiency (mmol H ₂ O ₂ per mmol of epoxide)					
	1 h	2 h	4 h	8 h	12 h	24 h
A-200	1.7	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7
A-300	2.5	1.8	2.2	2.2	2.2	2.1
A-400	2.6	2.7	2.5	2.4	2.4	2.4
A-500	2.2	2.5	2.5	2.6	2.6	2.5
A-600	2.2	2.3	2.2	2.4	2.4	2.4
A-700	3.9	1.9	2.0	1.7	1.8	1.9
A-800	2.9	2.4	2.5	2.5	2.3	2.4
A-1000	5.5	2.6	2.5	2.4	2.3	2.5

ginning of the reactions (1–2 h). This reaction may consume the strong Brønsted acid sites and generate weaker Brønsted acid sites. After 2 h, the oxidant efficiency improved from ca. 4.1 to 2.3 hydrogen peroxide consumed per epoxide formed. For longer reaction times, the oxidant efficiency remained nearly constant for all calcined aluminas. Remarkably, alumina A-700 had better overall oxidant efficiency (ca. 1.9 H₂O₂ per epoxide) than A-400 (ca. 2.4 H₂O₂ per epoxide). Investigations are underway to rationalize these modifications of the surface during the reaction.

4. Conclusion

Hydration of the alumina surface plays a pivotal role in the activities of the aluminas for catalytic epoxidation using the friendly oxidant aqueous hydrogen peroxide (70 wt%). In the beginning of the reaction (1 h), and considering the number of water molecules per nm², it is possible to segregate the aluminas obtained by calcination in the range of 200–1000 °C into three groups with different epoxidation activities. These groups correspond to the general classification of these aluminas' structures: boehmite, γ -series (including γ -Al₂O₃ and other forms), and δ -series (including δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, and other forms). The difference between these alumina series is in

their crystallinity and the strength of their acid sites. This result is quite interesting, because until now it was not possible to show a relationship between structural, textural, and acidic properties and epoxide yields. High-temperature aluminas (i.e., aluminum oxides from the δ -series) have high catalyst activity at the beginning of the reaction. We believe that the strong Brønsted acid sites decompose the hydrogen peroxide during the first hour of reaction. Important (although yet unknown) changes in the alumina surface occurring during the first hour of the reaction improve oxidant efficiency from 3.9 mmol of hydrogen peroxide consumed per mmol of epoxide formed after 1 h to 1.9 mmol of hydrogen peroxide consumed per mmol of epoxide formed after 24 h for alumina calcined at 700 °C. The best yields for cyclooctene oxide were 85% obtained with the aluminas calcined at 400 °C and 80% obtained with those calcined at 700 °C. However, in terms of oxidant efficiency, the alumina calcined at 700 °C (A-700) is better, because it consumes less hydrogen peroxide (1.9 H₂O₂ per epoxide formed) than A-400 (2.4 H₂O₂ per epoxide formed). The selectivity for epoxide was always >95%, indicating that the strong acid sites do not survive for long under these reaction conditions. If the strong acid sites were still present during the reactions, then the selectivity for epoxide would be lower due to acid-catalyzed ring opening, forming diols and oligomers.

The water adsorption capacity or hydrophilicity of these aluminas shows a strong correlation with the epoxide productivity of the calcined aluminas. Aluminas calcined at higher temperatures have better epoxide productivity per unit of surface area because of their lower hydrophilicity. Therefore, there is an interesting paradox for alumina-catalyzed olefin epoxidation: The catalytically active sites, weak to moderate Brønsted acid sites (Al–OH), can act as an inhibitor of the catalytic cycle if the surface is too highly hydroxylated, because the hydrophobic olefins cannot approach the alumina surface for oxygen transfer from the Al–OOH groups; however, the weak to moderate Brønsted acid sites (Al–OH), found mainly on highly hydroxylated alumina surfaces, are necessary for the activation of hydrogen peroxide. We are working to develop methods of improving the hydrophobicity of the alumina surface without killing these active sites, which is proving not a trivial task.

Acknowledgments

The authors are grateful to FAPESP and CNPq for financial support and to Peróxidos do Brasil (Solvay) for the supply of 70 wt% aqueous hydrogen peroxide (Interlox 70-10). R.R. is also grateful to Leandro Gomes Moreira for helping with some parts of the experimental work. The authors thank Carol Collins for her careful reading of the manuscript.

References

- [1] L.K. Hudson, C. Misra, A.J. Perrotta, K. Wefers, F.S. Williams, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, seventh ed., VCH, Weinheim, 2004.
- [2] C. Misra, Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society, Washington, 1986.
- [3] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Catal. Today 86 (2003) 1.
- [4] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, Tetrahedron 53 (1997) 7999.
- [5] J. Sanchez-Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo, Appl. Catal. A 264 (2004) 175.
- [6] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, J. Mater. Chem. 9 (1999) 549.
- [7] J.J. Fitzgerald, G. Piedra, S.F. Dec, M. Seger, G.E. Marciel, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 7832.
- [8] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev.-Sci. Eng. 17 (1978) 31.
- [9] P. Tundo, Continuous Flow Methods in Organic Synthesis, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [10] J.B. Peri, J. Phys. Chem. 69 (1965) 211.
- [11] K. Tanabe, Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties, Academic Press, New York, 1970.
- [12] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, New Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [13] B. Kasprzyk-Hordern, Adv. Colloid Interface Sci. 110 (2004) 19.
- [14] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, Tetrahedron 53 (1997) 7999.
- [15] G.H. Posner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 487.
- [16] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, U. Arnold, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem. 168 (2001) 165.
- [17] J. Rebek, R. McCready, Tetrahedron Lett. (1979) 4337.
- [18] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, Appl. Catal. A: Gen. 219 (2001) 209.
- [19] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, Green Chem. 3 (2001) 243.
- [20] R.G. Cesquini, J.M.S. Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 911.
- [21] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Topics Catal. 19 (2002) 133.
- [22] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 281.
- [23] J.E. Leffer, D.W. Miller, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 480.
- [24] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 227 (2004) 109.
- [25] W.A. Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Marz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 1638.
- [26] J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 299.
- [27] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. Davis, Chem. Mater. 8 (1996) 1451.
- [28] H.L. Fleming, K.P. Goodboy, in: L.D. Hart (Ed.), Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, Washington, 1990, p. 251.
- [29] H. Kraus, M. Müller, R. Prins, A.P.M. Kentgens, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3862.
- [30] C. Wolverton, K.C. Hass, Phys. Rev. B 63 (2000) 024102.
- [31] B.C. Lippens, J.H.D. Boer, Acta Crystallogr. 17 (1964) 1312.
- [32] R. Zhou, R.L. Snyder, Acta Crystallogr. B 47 (1991) 617.
- [33] G.K. Priya, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran, G. Aruldas, J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 1584.
- [34] K.A. Wickersheim, G.K. Korpi, J. Chem. Phys. 42 (1965) 579.
- [35] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1982.
- [36] J.H. De Boer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens, W.H. Meijers, J. Catal. 2 (1965) 1.
- [37] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, sixth ed., Wiley–Interscience, New York, 1999, p. 458.

The chemical reactivity of some terpenes investigated by alumina catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide and by DFT calculations

Juliana M. de S. e Silva, Fábio S. Vinhado, Dalmo Mandelli¹,
Ulf Schuchardt*, Roberto Rinaldi**

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

Received 23 December 2005; received in revised form 7 February 2006; accepted 8 February 2006

Available online 31 March 2006

Abstract

The selectivity of the alumina catalyzed epoxidation of (*S*)-limonene, citronelal, citral, citronelol and (1*S*)-(α)-pinene with aqueous 70 wt% and anhydrous 24 wt% hydrogen peroxide is described. DFT molecular orbital calculations were used aiming at a better understanding of the reactivity of these terpenes. The more nucleophilic carbon–carbon double bond, which has a higher molecular orbital energy, is preferentially epoxidized (site-selectivity). Furthermore, a preference for epoxidation in competition with other possible reactions is observed for citronelal, citral, citronelol and (1*S*)-(α)-pinene (chemo-selectivity). Nonetheless, we were not able to achieve a stereo-selective epoxidation of the terpenes using alumina and hydrogen peroxide.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Epoxidation; Terpenes; DFT calculation; Alumina; Hydrogen peroxide

1. Introduction

Terpenes are natural and sustainable feedstocks for the fine chemical industry, as they can be used as intermediates and ingredients for flavours, fragrances and pharmaceuticals [1]. The epoxidation of terpenes is an attractive chemical transformation as these epoxides are versatile building blocks [1]. Several reviews are available in the recent literature concerning more environmental friendly ways to do epoxidations [2–4]. However, even nowadays the most useful way to obtain epoxides is the reaction between a peracid and the desired olefin, which cannot be considered an environmental friendly process due to the formation of stoichiometric amounts of the corresponding acid [2].

The use of terpenes as starting materials for fine chemical synthesis requires selective methodologies of epoxidation since terpenes contain alkene functional groups with different degrees of substitution and, in addition, they have other functionalities which can be oxidized and/or effect the chemistry of the carbon–carbon double bonds [5,6].

Aluminas have been used by organic chemists as catalysts or as supports for reagents and catalysts to obtain fine chemicals [7,8]. We have shown that alumina itself is already active for the epoxidation of nucleophilic alkenes with anhydrous hydrogen peroxide, obtaining selectivities in the 70–90% range [9]. The epoxidation activity of alumina has already been reported [10], however, the reactions showed low epoxide yields and used a large excess of alumina and oxidant.

In this report, we describe the site-, chemo- and stereo-selectivity of the alumina catalyzed epoxidation of some terpenes ((*S*)-limonene, citronelal, citral, citronelol and (1*S*)-(α)-pinene) with hydrogen peroxide and perform density functional calculations in order to achieve a better understanding of the different selectivities observed.

* Corresponding author. Tel.: +55 19 37883071; fax: +55 19 37883023.

** Corresponding author.

E-mail addresses: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt),
rinaldi@iqm.unicamp.br (R. Rinaldi).

¹ Permanent address: Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, 13020-904 Campinas-SP, Brazil.

2. Experimental

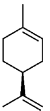
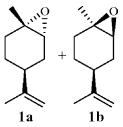
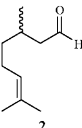
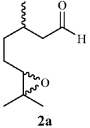
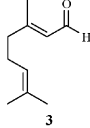
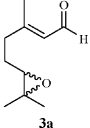
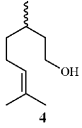
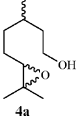
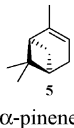
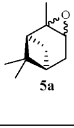
2.1. Materials

The terpenes (*S*)-limonene (Fluka, 97%), citronelal (racemic mixture, Merck, 94%), citral (Merck, 99%, mixture of 40% *cis* and 60% *trans* isomer), citronelol (racemic mixture, Merck, 98%) and (1*S*)-(α)-pinene (Aldrich, 99%) (Table 1) were used as purchased without further treatment. Hydrogen peroxide (70 wt%) was provided by Peróxidos do Brasil (Solvay). Anhydrous hydrogen peroxide (24 wt%) in ethyl acetate was prepared by azeotropic distillation [9]. Commercial alumina (Fluka, type 507C, neutral, 100–125 mesh) and a sol–gel alumina (SG) calcined at 400 °C, prepared and characterized as described elsewhere [11], were used as epoxidation catalysts.

2.2. Catalytic epoxidation of terpenes

A mixture containing the terpene (20.0 mmol), anhydrous 24 wt% or aqueous 70 wt% hydrogen peroxide (40 mmol), di-*n*-butyl ether (5.00 mmol, internal standard) and ethyl acetate (10 mL) was placed into a two-necked round-bottomed flask and heated under reflux with magnetic stirring for 1 h. A sample was taken for GC analysis and the reaction started by addition of alumina (100.0 mg). Aliquots of the reaction mixture were taken after the indicated reaction times for a total of 6 h. These aliquots (50 μ L) were diluted in ethyl acetate (2 mL, Merck, p.a.), treated with a few milligrams of manganese dioxide, for decomposition of the peroxides and then with anhydrous sodium sulfate, to remove residual water. These solutions were then injected into a Hewlett-Packard HP 5890 Series II gas chromatograph, equipped with a flame ionization detector and a HP Ultra

Table 1
Alumina catalyzed epoxidation of the terpenes with anhydrous 24 wt% and aqueous 70 wt% H₂O₂

Entry	Al ₂ O ₃	Substrate	Major products	Conversion (%) at 5 h		Selectivity (%) at 5 h ^a	
				Anhydrous	Aqueous	Anhydrous	Aqueous
1	Fluka	 (S)-limonene	 1a 1b	30	25	78 ^b	73 ^b
2	SG			40	35	80 ^b	70 ^b
3 ^c	Fluka	 Citronelal	 2a	35	27	60	30
4 ^c	SG			60	37	65	31
5 ^d	Fluka	 Citral	 3a	38	33	55	50
6 ^d	SG			41	38	62	66
7	Fluka	 Citronelol	 4a	23	20	57	97
8	SG			42	47	65	73
9 ^e	Fluka	 α -pinene	 5a	30	25	57	63
10 ^e	SG			32	30	62	57

^a Selectivities for the major products.

^b Sum of internal and external monoepoxides and diepoxides corresponds to 97–99% of products formed.

^c 3,7-Dimethyloctanoic acid, 6,7-dihydroxy-3,7-dimethyloctanoic acid and 6,7-dihydroxy-3,7-dimethyloctanal were also detected in the oxidation of the citronelal.

^d 3,7-Dimethyloctan-2,6-dienoic acid and 5-(3,3-dimethyloxiran-2-yl)-3-methylpenten-2-oic acid were also detected in the oxidation of the citral.

^e α -Campholenic aldehyde and 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2,3-diol were also detected in the oxidation of the (1*S*)-(α)-pinene.

2 capillary column (25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μ m film thickness). Products were quantified using calibration curves previously obtained with standard solutions. The products were also analyzed by electrospray ionisation-mass spectrometry (ESI-MS) using a Q-Trap LC-MS/MS system from Applied Biosystems, operating in the positive mode.

2.3. Electronic structure calculation

The DFT calculations were done using a CAChe Worksystem Pro Version 6.01 program with DGauss package. The structures of hydrogen peroxide and the terpenes were refined by performing a geometry optimization calculation in DGauss using the B88-LYP GGA functional with the 6-31G** basis set. All of the molecular orbitals, occupied and unoccupied, were generated by a DGauss/DFT wavefunction for the studied molecules.

3. Results and discussion

The distinction between thermodynamic and kinetic stability must always be in our minds when we want to understand the chemical reactivity of a group of molecules. It is very important to realize that a molecule thermodynamically more stable than another one is not necessarily less reactive. Indeed, it might be more reactive or, one might say, kinetically less stable. Reactivity is determined by a number of factors but one of them is the energy of the molecular orbital of the site where the chemical transformation is going to happen, in this case a carbon–carbon double bond. On the other hand, thermodynamic stability is determined by the energies of all filled orbitals [12]. Hence, frontier orbital analysis is a very important tool in order to try to understand chemical reactivity in terms of the kinetic stability of the functionalities in a molecule. The interactions of a molecular orbital in the transition state of a chemical reaction take the kinetic effects of a chemical transformation into account and can be a means for reaction selectivity when a molecule has several chemical functionalities.

The epoxidation of a carbon–carbon double bond may occur via two possible molecular orbital interactions between a peroxo species and an olefin, as shown in Fig. 1. In the first molecular orbital interaction (Fig. 1A) the peroxo species is an electrophile. This interaction usually takes place between an electron-rich carbon–carbon double bond and an electron deficient peroxo species (e.g., M–OH or

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \quad \text{O} \end{array}$) [13]. The second possible interaction (Fig. 1B) occurs when an electron-deficient carbon–carbon double bond and an electron-rich peroxo species (e.g., HOO^-) are involved. However, it is important to point out that both these interactions represent extremes and that both types of interaction can happen simultaneously in the transition state [14]. This synergism may help to lower the transition state energy, which means that the chemical transformations are kinetically favoured. Of course, other interactions involving other orbitals from other chemical functionalities, e.g., from the alcohol and aldehyde groups, may occur, which means that the chemo-selectivity is determined by a small difference of energy

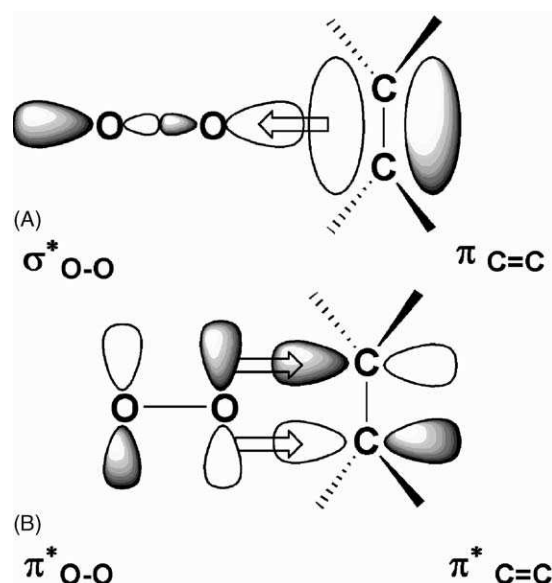


Fig. 1. Molecular orbital interactions between the carbon–carbon double bond and a peroxo species: (A) acceptor interaction involving the occupied $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ of an alkene and the vacant $\sigma^*_{\text{O}-\text{O}}$ orbital of a peroxo species; (B) (back)-donation interaction involving a lone pair of the distal oxygen atom in a peroxo species and an empty $\pi^*_{\text{C}=\text{C}}$ orbital of an alkene.

between the molecular orbitals of the peroxo species and the molecular orbitals of the desired reactive functionality.

The conversions and selectivities of the epoxidation of terpenes with anhydrous (24 wt%) and aqueous (70 wt%) hydrogen peroxide are shown in Table 1. The reactions catalyzed by SG alumina resulted in higher conversions, as also observed in our previous papers [11,17,18]. A conversion ranging from 2% to 5% was observed in the absence of a catalyst, confirming that alumina is catalytically active for the epoxidation of these substrates. A filtration experiment showed that the catalyst was heterogeneous, since no further reaction took place in the filtrate. The selectivities for epoxides using aqueous 70 wt% were lower in most of the epoxidations of terpenes, as these epoxides are prone to hydrolysis, rearrangements or further oxidation (e.g., the aldehyde moiety oxidizes to carboxylic acid) in the presence of water.

The profile of the (*S*)-limonene epoxidation is shown in Fig. 2. The major products of this reaction are the diastereoisomers **1a** and **1b**. The selectivity for these 1,2-epoxides is very high in the beginning of the reaction. However, during the reaction it drops to 80% due to the formation of the diepoxide **1d**. The approach of the 1,2-epoxides to the alumina surface is probably easier due to their higher polarity compared to (*S*)-limonene, which enables the further epoxidation of the $\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}$ site. The diastereoisomeric ratio of **1a** and **1b** is 1.16, indicating a low diastereo-selectivity, caused by the steric hindrance of the isoprenyl group at the most favoured 1,2-position. The same tendency was previously observed with other catalysts [15,16].

It is interesting to see that the external carbon–carbon double bond has less steric hindrance than the internal carbon–carbon double bond (Fig. 3). However, a strong preference for the epoxidation of the carbon–carbon double bond at $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)}$

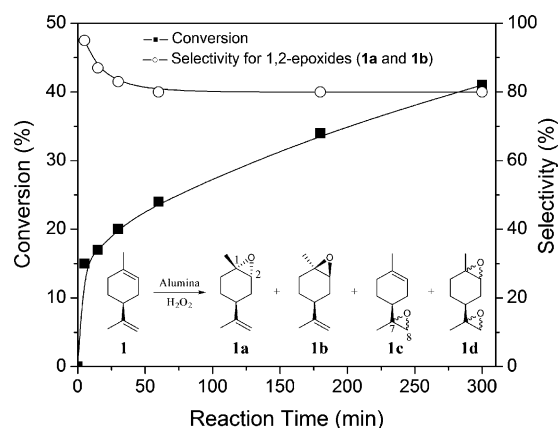


Fig. 2. Epoxidation of (*S*)-limonene. Reaction conditions: 100 mg of SG alumina calcined at 400 °C, 20 mmol of (*S*)-limonene, 40 mmol of anhydrous H₂O₂ 24 wt%, 80 °C.

instead of C₍₇₎–C₍₈₎ is observed. This can be predicted by DFT quantum molecular calculations. The most nucleophilic site of (*S*)-limonene is the 1,2-position, as indicated by its higher molecular orbital energy (−4.97 eV, HOMO). The external double bond is less nucleophilic as shown by its lower molecular orbital energy (−5.31 eV, HOMO-1). Although, the difference of 0.34 eV might seem to be small at first, this value corresponds to a difference of ca. 32.8 kJ mol^{−1} between these molecular orbitals, which causes a strong kinetic effect [12]. Therefore, the higher selectivity for the 1,2-epoxides (**1a** and **1b**) is controlled by electronic instead of steric effects.

Despite lack of experimental proofs for active peroxo species on the alumina surface, the hydrogen peroxide activation certainly occurs by means of acid sites, such as

Al–OH [17]. The extension of this interaction is not totally understood, but the hydration of the surface seems to be a very important factor to understand the catalytic activity of the alumina surfaces [17,18]. For this study, we consider as a rough approximation that the terpenes react directly with hydrogen peroxide. As proposed in Fig. 1 both interactions involving HOMO(H₂O₂) → LUMO(olefin) and HOMO(olefin) → LUMO(H₂O₂) occur synergistically; however, the preferred interaction is between HOMO(olefin) and LUMO(H₂O₂) as its ΔE is lower (4.21 eV) than for the HOMO(H₂O₂) → LUMO(olefin) interaction (4.97 eV). It is important to point out that the interaction of H₂O₂ with the alumina surface should make the O–O bond more electrophilic, as the acidity of the surface seems to have a very important role in alumina catalyzed epoxidation [17] (Fig. 4).

The profile of the citronelal epoxidation is shown in Fig. 5. The major product of this reaction is the epoxide **2a**. The high initial selectivity for this epoxide is surprising as one would expect that the aldehyde group would also oxidize to the carboxylic acid.

The initial high selectivity for the epoxide can be also understood through the energy of the molecular orbitals related to the alkene and aldehyde functionalities (Fig. 6). The alkene (−5.13 eV) is slightly more nucleophilic than to the aldehyde group (−5.21 eV), explaining the preference for epoxidation rather than aldehyde oxidation at initial reaction times. It should also be considered that in the beginning of the reaction the aldehyde group may moderately interact with the alumina surface, thus making this group less nucleophilic and disfavoring its oxidation (vide infra Fig. 9). However, as water is not removed during the reaction, this interaction with the surface becomes weaker due to the competition with water for the alu-

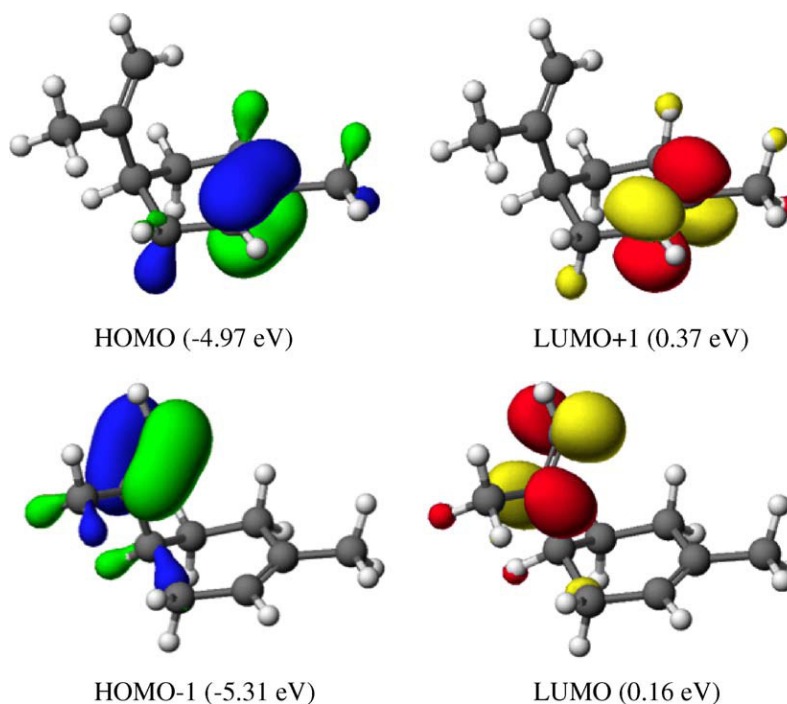


Fig. 3. Frontier molecular orbitals of the (*S*)-limonene.

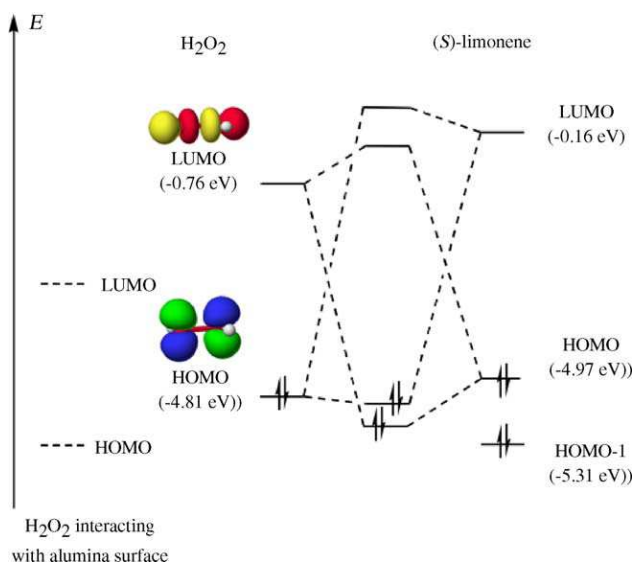


Fig. 4. Frontier molecular orbital interaction between H_2O_2 and (S)-limonene.

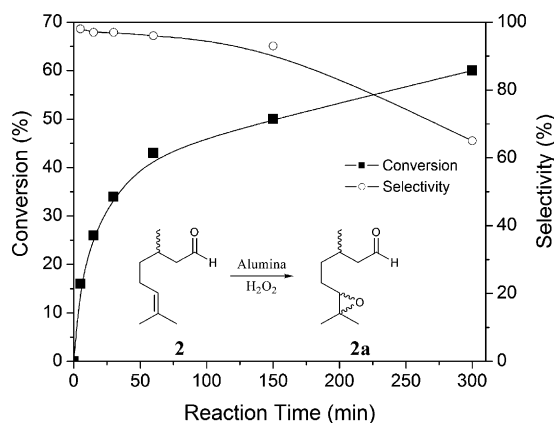


Fig. 5. Epoxidation of citronelal. Reaction conditions: 100 mg of SG alumina calcined at 400°C , 20 mmol of citronelal, 40 mmol of anhydrous H_2O_2 24 wt%, 80°C .

mina surface sites. Also, with the rehydration of the alumina surface the approach of the alkene to the active sites becomes a limiting step [17,18], which means that at longer reaction times the epoxidation becomes disfavoured and the oxidation of the aldehyde is favoured. By ESI-MS we observed the forma-

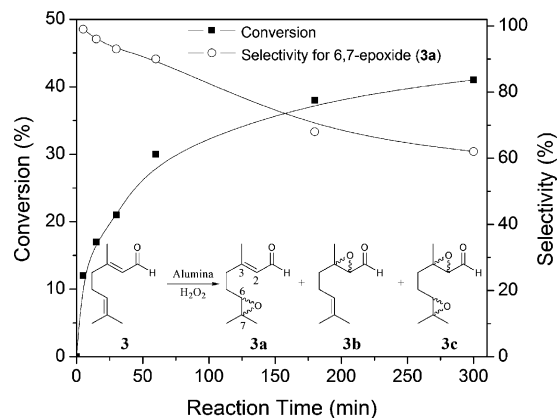


Fig. 7. Epoxidation of citral. Reaction conditions: 100 mg of SG alumina calcined at 400°C , 20 mmol of citral, 40 mmol of anhydrous H_2O_2 24 wt%, 80°C .

tion of 3,7-dimethyloct-6-enoic acid ($m/z = 170$), 6,7-dihydroxy-3,7-dimethyloctanoic acid ($m/z = 204$) and 6,7-dihydroxy-3,7-dimethyloctanal ($m/z = 188$). The quantification of these by-products of the epoxidation of citronelal could not be done because only small amounts were present in the reaction mixture due to the formation of surface complexes [19].

The profile of the citral epoxidation is shown in Fig. 7. The major product of this reaction is the 6,7-epoxide (3a). The 2,3-epoxide (3b) and diepoxide (3c) were not obtained. In contrast to the citronelal epoxidation, the selectivity for the epoxide decreases rapidly from the beginning of the reaction. In fact, ESI-MS analysis at the end of the citral epoxidation detected 3,7-dimethyloctan-2,6-dienoic acid ($m/z = 184$) and 3-methyl-5-(3,3-dimethyloxiran-2-yl)pent-2-enoic acid ($m/z = 168$); however, as seen for citronelal, the quantification of these by-products was not possible as only small amounts were present on the reaction mixture due to the formation of surface complexes [19].

Although, the most nucleophilic part is the aldehyde group (-4.98 eV), a higher selectivity for the 6,7-epoxide (3a) was obtained (ca. 60% selectivity after 5 h). The formation of the 2,3-epoxide (3b) and diepoxide (3c) was not observed as the carbon–carbon double bond at $\text{C}_{(2)}\text{--}\text{C}_{(3)}$ is a poor nucleophile (-6.02 eV), due to the electron density withdrawing effect of the carbonyl substituent on this alkene group (Fig. 8). On the other

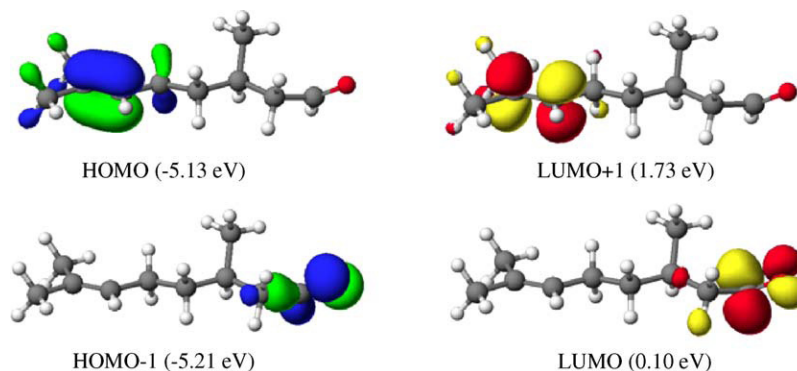


Fig. 6. Frontier molecular orbitals of citronelal.

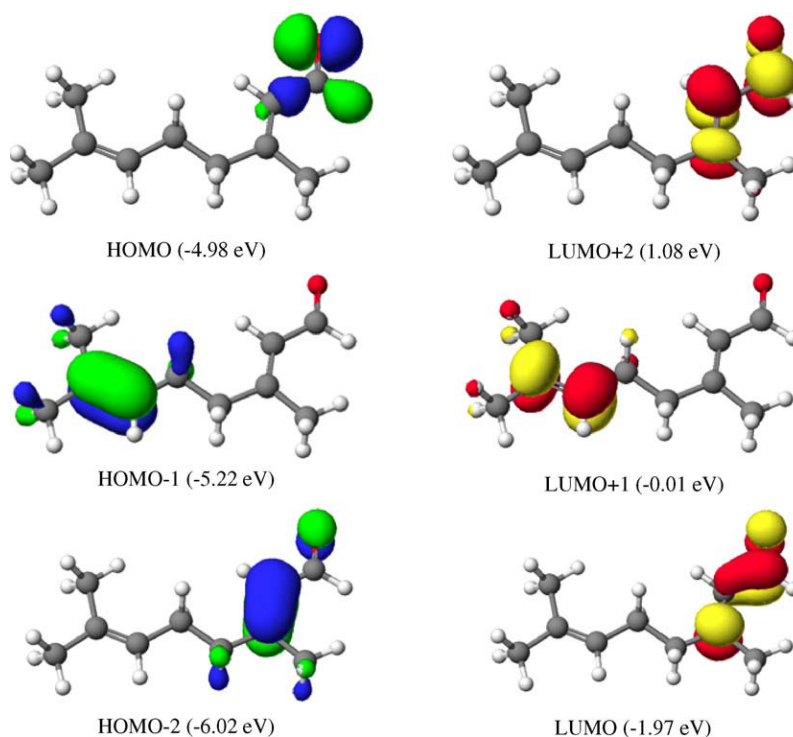


Fig. 8. Frontier molecular orbitals of citral.

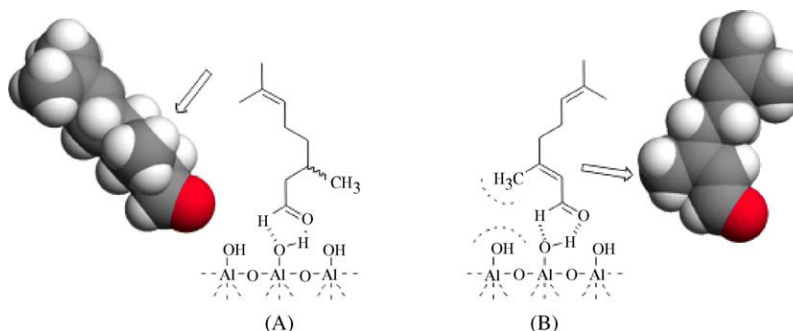


Fig. 9. Interaction of (A) citronelal and (B) citral with the alumina surface. The arrow indicates the methyl substituent in each molecule.

hand, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ has been shown to catalyze the epoxidation of the electron deficient carbon–carbon double bond of enones using anhydrous TBHP as oxidant [20,21].

The preference for epoxidation instead of the aldehyde oxidation, despite the higher energy of the lone electron pair of the aldehyde moiety (-4.98 eV) compared with the carbon–carbon double bond at $\text{C}_{(6)}\text{--}\text{C}_{(7)}$ (-5.22 eV), is probably also due to the interaction between the aldehyde group and the polar alumina surface ($\text{Al}\text{--}\text{OH}$). As discussed for citronelal, this interaction can decrease the energy of this molecular orbital and consequently make this lone electron pair less nucleophilic. However, due to the higher steric hindrance of the methyl group at position 3 (Fig. 9B), this interaction of the aldehyde group and the alumina surface is less efficient for citral than for citronelal. For that reason, the selectivity for the epoxide decreases faster during the reaction for citral (Fig. 7) than for citronelal (Fig. 5).

Citronelol epoxidation (Fig. 10) using SG alumina and anhydrous 24 wt% hydrogen peroxide allowed a yield of 42% with

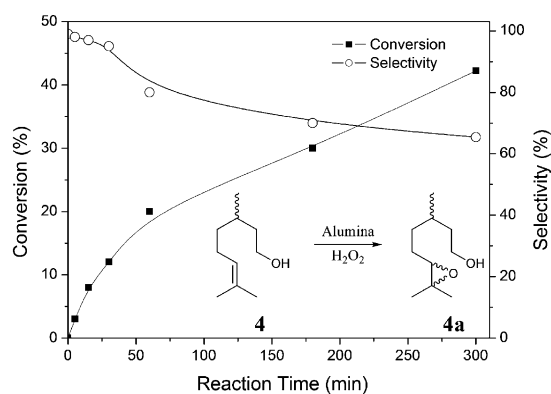


Fig. 10. Epoxidation of citronelol. Reaction conditions: 100 mg of SG alumina calcined at 400°C , 20 mmol of citronelol, 40 mmol of anhydrous H_2O_2 24 wt%, 80°C .

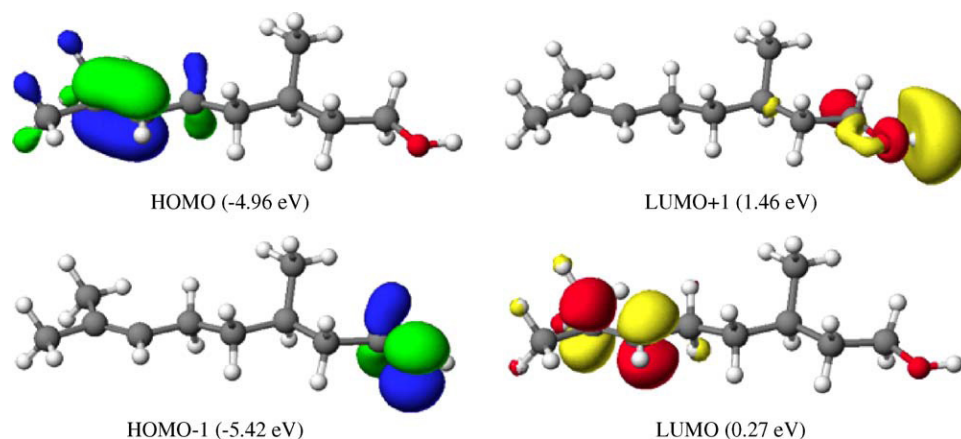


Fig. 11. Frontier molecular orbitals of citrenolol.

a selectivity of 65% (Table 1, entry 8) for the 6,7-epoxides (**4a**). Surprisingly, the reaction using aqueous 70 wt% hydrogen peroxide showed a higher yield and a better selectivity for the 6,7-epoxides (47% and 73%, respectively; Table 1, entry 8), indicating that the presence of water avoids oligomerization or further oxidation of the alcohol moiety. In these reactions, using either aqueous or anhydrous H_2O_2 , 1,6,7-triol was not observed by ESI-MS.

Also for citrenolol the preferred oxidation takes place at the most nucleophilic functionality of the molecule (Fig. 11). The oxidation of the alcohol group is disfavoured as the energy of this molecular orbital is very low (-5.42 eV) compared to the carbon–carbon double bond (-4.96 eV). This should be the reason that a high preference for epoxidation instead of oxidation of the alcohol group is also observed when using a highly active catalyst such as methyltrioxorhenium [16,22,23].

The epoxidation of (1*S*)-(α)-pinene (Fig. 12) leads to the preferential formation, with ca. 60% selectivity, of the epoxide **5a** (entry 10) with moderate yield (32%). Higher yields and selectivities could be achieved when continuous azeotropic distillation was used to remove water from the reaction mixture [9]. However, as we were interested to determine the reactivity of this terpene under very demanding conditions, we preferred

not to use azeotropic distillation for the removal of water, as it would mask our analysis. The presence of α -camphoric aldehyde and 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2,3-diol in the reaction mixture was detected by ESI-MS analysis, showing that the acid catalyzed rearrangement and the solvolysis of the epoxide also takes place on the alumina surface.

It is interesting to see that the HOMO of α -pinene (Fig. 13) is very delocalized over the molecule. This means that other reactions can take place that do not involve the carbon–carbon

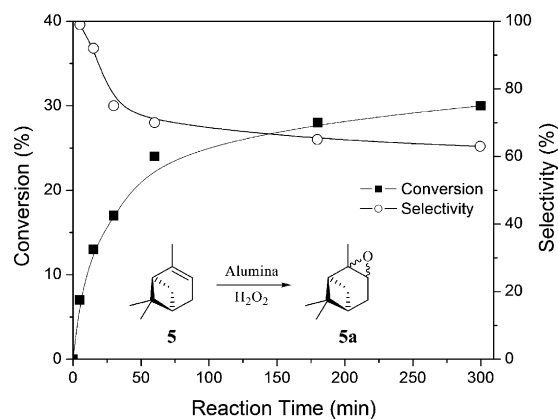
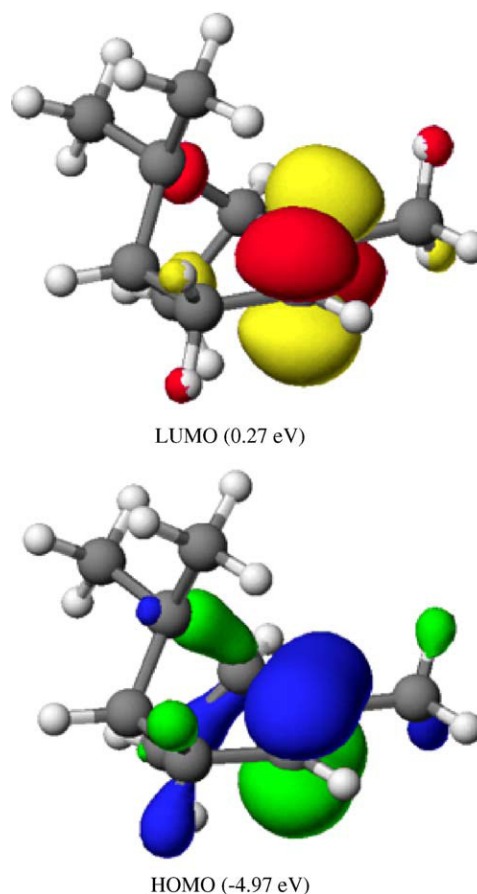


Fig. 12. Epoxidation of (1*S*)-(α)-pinene. Reaction conditions: 100 mg of SG alumina calcined at 400°C , 20 mmol of linalool, 40 mmol of anhydrous H_2O_2 24 wt%, 80°C .

Fig. 13. Frontier molecular orbitals of (1*S*)-(α)-pinene.

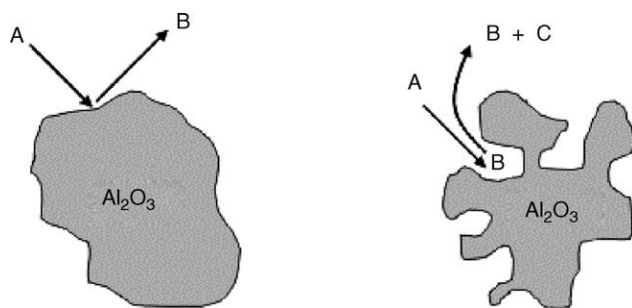


Fig. 14. Non-porous and porous alumina for catalytic epoxidation of olefins.

double bond. For example, oligomerization and rearrangements are also prone to occur.

The system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) used for the epoxidation of terpenes gave good site- and chemo-selectivity. Products from the oxidation of the alcohol groups, present in both linalool and citronellol, were not detected and oxidation products from the aldehyde groups, present in citronelal and citral, were only detected in minor amounts. This makes the present system comparable to others reported in the literature [24,25], but with the advantage that the catalyst used is solid (allowing easy recycling), inexpensive and does not require any co-catalyst.

It is important to realize that for anhydrous hydrogen peroxide SG alumina showed a higher selectivity for epoxides than commercial neutral chromatographic alumina, as the conversion of terpenes was usually higher using sol–gel alumina and the selectivity also remained higher during the reactions when anhydrous hydrogen peroxide was used. This fact is related to the textural properties of aluminas. SG alumina has no structural porosity [11,17] while commercial chromatographic alumina has ink-bottle like shaped pores [11]. As the products of the oxidation (B) are always more polar than the reagents (A), a stronger interaction between the products and the catalytic surface is expected. For porous materials, the residence time inside these pores can be sufficiently long for further oxidation or ring-opening reactions, resulting in the formation of by-products (C) and decreasing the selectivity for epoxides (Fig. 14).

4. Conclusions

- (1) SG alumina allowed higher conversions with better selectivity for terpene epoxides. The reasons for such better catalytic performance has already been discussed in our earlier reports [17,18] and is related to the suitable hydrophilicity, acidity and textural properties of the SG alumina surface for oxidative transformations.
- (2) The oxidations of terpenes showed good site- and chemo-selectivity giving monoepoxides as the major products. The selectivity for epoxides can be enhanced when continuous azeotropic distillation is used to remove the water from the reaction mixture [9]. However, we did not use this artifice

in order to have a real analysis of the chemical reactivity of these terpenes and their epoxides under reaction conditions.

- (3) The selectivity for epoxides could be understood through electronic structure calculations, which showed that the most nucleophilic group of each terpene is predominantly epoxidized. This fact indicates that the oxygen transferred to the olefin acts as an electrophile.

Acknowledgments

The authors are grateful to FAPESP and CNPq for financial support and fellowships and to Peróxidos do Brasil (Solvay) for supplying 70 wt% aqueous hydrogen peroxide (Interlox 70-10). The authors thank Carol Collins for her carefully reading of this manuscript.

References

- [1] K.A.D. Swift, *Topics Catal.* 27 (2004) 143.
- [2] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Topics Catal.* 19 (2002) 133.
- [3] B.S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457.
- [4] G. Grigoropoulou, J.H. Clark, J.A. Elings, *Green Chem.* 5 (2003) 1.
- [5] L.J. Schofield, O.J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, S. Elwood, G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2002) 1475.
- [6] K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses*, Wiley VCH, New York, 1997.
- [7] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, *Tetrahedron* 53 (1997) 7999.
- [8] G.H. Posner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 487.
- [9] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, *Green Chem.* 3 (2001) 243.
- [10] J. Rebek, R. McCready, *Tetrahedron Lett.* (1979) 4337.
- [11] R.G. Cesquini, J.M.D. E Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 911.
- [12] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, London, 1976.
- [13] D.V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. Herrmann, N. Rösch, J. Sundmeyer, *Acc. Chem. Res.* 37 (2004) 645.
- [14] I.I. Moiseev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 127 (1997) 1.
- [15] P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8462.
- [16] A.L.P. de Villa, D.E. De Vos, C.C. de Montes, P.A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8521.
- [17] R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Catal.* 227 (2004) 109.
- [18] R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Catal.* 236 (2005) 335.
- [19] B. Kasprzyk-Hordern, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 19.
- [20] V.K. Yadav, K.K. Kapoor, *Tetrahedron* 52 (1996) 3659.
- [21] J.M. Fraile, J. Garcia, J.A. Mayoral, F. Figueras, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 5995.
- [22] R. Rinaldi, U. Schuchardt, Rhenium, methyloxodiperoxy-, in: *Electronic Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, Wiley, 2005.
- [23] R. Rinaldi, U. Schuchardt, Rhenium, aquamethyloxodiperoxy-, in: *Electronic Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, Wiley, 2005.
- [24] M.A. Pietsch, T.V. Russo, R.B. Murphy, R.L. Martin, A.K. Rappé, *Organometallics* 17 (1998) 2716.
- [25] R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, M.M.Q. Simões, A.M.S. Silva, A.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, P. Tagliatesta, C. Crestini, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 172 (2001) 33.

Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere

Roberto Rinaldi, Fred Y. Fujiwara, Ulf Schuchardt*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

Received 16 May 2006; accepted 20 August 2006

Available online 6 October 2006

Abstract

The changes in the structural, morphological and acidity properties of nanocrystalline aluminas provoked by hydration under a controlled humidity atmosphere at room temperature were studied. Besides the physical and chemical adsorption of water on the surface, the hydration process causes the formation of aluminum oxy-hydroxide and trihydroxide (boehmite and bayerite). The recalcination of hydrated γ - Al_2O_3 cannot recuperate the initial acidic properties of the material. The populations of weak to moderate acid sites strongly decrease under recalcination of hydrated aluminas. On the other hand, the stronger acid site populations are not strongly affected by recalcination.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Alumina; Controlled hydration

1. Introduction

Aluminas or aluminum oxides are inorganic chemical products with large production volumes. Annually about 4.5 million metric tonnes of alumina are destined for technological applications [1], of which catalysis is an important field. Aluminas are widely used as catalytic supports, enabling the dispersion of several types of active phases, such as transition metal sulfides, $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$, in hydrotreatment catalysts, and metallic alloys, Pt-Re , in reforming catalysis [2]. Aluminas are also known to catalyze a variety of reactions, such as the dehydration of ethanol [3], the Claus process [4] and a variety of organic reactions to produce fine chemicals [5]. The importance of aluminas is due to the versatility of the structural, textural and chemical properties that can be obtained by the calcination of crystalline or amorphous aluminum hydroxides or oxy-hydroxides in the temperature range of 200–1200 °C [6]. During this thermal treatment, a series of ionic solids with the general formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, where n is 0–3, can be obtained, although none actually contains water molecules [6]. These materials are commonly called transition aluminas and their structure, chemical and surface properties depend on the

precursor, the final temperature, and the mode of heating [6–8]. Among the different transition aluminas, γ - Al_2O_3 is perhaps the most important one and it has direct applications as a catalyst or catalyst support in the automotive and petroleum industries [9]. Despite the importance of transition aluminas for technological and industrial applications, several aspects of the chemistry of aluminas are still not clear and have become a very thought-provoking subject of recent investigations [2,9,19].

In the 1960s, the classical studies about adsorption of water on alumina and the nature of surface hydroxyl groups of γ - Al_2O_3 were published by Lippens and co-workers [10] and Peri and Hannan [11–14]. Lippens and co-workers [10] showed that aluminas have high water adsorption capacities that were then explained by Peri and Hannan [11] as being a water non-dissociative chemisorption through very strong hydrogen bonds between surface oxide groups and water, whereas only by heating above 300 °C are surface Al-OH groups formed [11]. Recently, much attention has been given to the complex phenomena of surface hydration of aluminas [15–23]. Several studies of aqueous γ - Al_2O_3 suspensions [15,18,20,22] have shown that this transition alumina is not stable for long periods of time (several weeks to months), yielding a surface covered by bayerite, β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ [22]. Besides aqueous suspensions of alumina, the effect of humidity on the physico-chemical properties of transition aluminas has not been studied. Furthermore, recent reviews on aluminas in catalysis [5,9]

* Corresponding author. Tel.: +55 19 37883071; fax: +55 19 37883023.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

do not take into account, as an important issue to be borne in mind; the interaction of water vapor, present in atmospheric air, with alumina surfaces.

In this report, we show the structural, morphological and acidity changes of nanocrystalline aluminas caused by hydration in a controlled humidity atmosphere. The aluminas studied were obtained through thermal treatment of nanocrystalline boehmite, synthesized by the sol–gel method, in the range of 200–1000 °C. To the best of our knowledge this is the first observation of changes in structural, morphological and acidity properties of transition alumina surfaces caused only by humidity (solid–vapor interface) at room temperature in a rather short time (13 days). These findings are undoubtedly very important for catalytic and industrial purposes, as large amounts of different aluminas may be stored for significant time. The chemical surface properties of these materials can be modified during this period if stored in a humid atmosphere.

2. Experimental

2.1. Synthesis of transition aluminas

The ultrapure nanocrystalline aluminas were obtained through calcination of a xerogel of aluminum hydroxide synthesized by the hydrolysis of aluminum *sec*-butoxide (Merck, 99.8%) as described elsewhere [24]. The xerogel was ground to a fine powder (200 mesh) and calcined under static air atmospheres at 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, and 1000 °C, giving the materials herein denominated A-200, A-300, A-400, A-500, A-600, A-700, A-800, and A-1000. The xerogel was heated at 1 °C min⁻¹ to each temperature level, where it was maintained for 3 h, except for the last heating treatment, where the temperature was maintained for 24 h. For mild conditioning, the calcined aluminas A-200 to A-1000 were left in an oven at 100 °C for 24 h. The materials were then stored in closed flasks in a desiccator over silica gel and 3 Å molecular sieves for subsequent characterization.

2.2. Procedure for controlled hydration

Around 100 mg each of the calcined alumina samples were spread out in thin layers inside flasks with a diameter of 2.5 cm and left simultaneously in a chamber with controlled humidity (relative humidity: 88 ± 3%) and temperature (25 ± 3 °C) for 13 days. After this period, the aluminas were taken out and placed into airtight closed flasks. No powder agglomerates were formed and the samples looked like fine powders and were macroscopically homogeneous. However, a small amount of water had condensed at the top of the flasks and was carefully removed, avoiding the contact of these small water droplets with the solids. These rehydrated aluminas are herein denominated A-200h, A-300h, A-400h, A-500h, A-600h, A-700h, A-800h and A-1000h.

2.3. Characterization of the solids

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were determined with a Shimadzu XD-3A diffractometer, using Cu K α radiation

and 2θ from 5° to 90°, with a step size of 0.02° and a counting time of 3 s.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms of the calcined aluminas were measured on a Micrometrics ASAP 2010 device. The samples were degassed at 120 °C under vacuum (1 μ bar) for 3 h. The surface area was then determined by adsorption–desorption of nitrogen at 77 K. The pore volume and average pore diameter were calculated using the BET method.

Secondary electron images (SEM) of the calcined and rehydrated aluminas were acquired with a JEOL JSM 6360 LV scanning electron microscope, operating at 20 kV. The samples were placed on brass stubs and coated with carbon, followed by a gold and palladium (80 and 20%) coating using a Bal-Tec MD 020 instrument (20 s, 30 μ A). The particle diameter distribution of the calcined aluminas was determined by manually measuring 256 particles for each image.

Thermogravimetric analyses (TGA) of the calcined and rehydrated aluminas were carried out under an oxidative atmosphere (synthetic air, 100 mL min⁻¹) using a TA Micro-metrics 2950 TGA instrument with a heating rate of 20 °C min⁻¹ in the range of 30–900 °C. The analyses were performed in duplicate for each sample.

The ²⁷Al MAS NMR and ¹H → ²⁷Al CP MAS NMR spectra of the calcined aluminas were obtained on a Varian Inova 500 MHz spectrometer working at 130.28 MHz and equipped with a 4-mm high-speed magic-angle spinning probe from Doty Scientific Inc. ²⁷Al chemical shifts were referenced to a 1.00 mol L⁻¹ Al(NO₃)₃ solution. Techniques of cross-polarization with magic-angle spinning and high-power decoupling were employed. The recycle delay and cross-polarization contact times were optimized for accurate representation of the observed resonances. The recycle delay was 2.0 s, which is 11 times longer than *T*₁ for the ¹H nuclei of γ -Al₂O₃ (*T*₁ = 180 ms), while the contact time was 0.5 ms. The number of transients used varied from 1024 to 40,000, in order to obtain a good signal-to-noise ratio. Usually, the spectra of aluminas calcined at higher temperatures require a larger number of transients for a good signal-to-noise ratio [25]. The FIDs of the ²⁷Al MAS NMR and ¹H → ²⁷Al CP MAS NMR spectra were multiplied by Lorentzian line-broadening functions of 10 and 200 Hz, respectively.

The analyses of temperature programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃) were carried out in a TPDRO Thermo Finnigan model 1100 for the samples A-500 and A-500h. A-500h was recalcined using the same heating program described above. The analysis started with an *in situ* pretreatment of about 200 mg (±0.1 mg) of each sample at 300 °C for 1 h under a flow of nitrogen (20 mL min⁻¹). The adsorption of ammonia (3%, v/v, 20 mL min⁻¹) was carried out at 100 °C for 1 h. The excess of ammonia was removed with a flow of nitrogen (20 mL min⁻¹) for 3 h at 120 °C. The sample was cooled to 25 °C under a flow of helium (25 mL min⁻¹) until a constant response of the thermal conductivity detector (TCD) was reached. At this moment, the sample was heated at 10 °C min⁻¹ to 800 °C under a flow of helium (25 mL min⁻¹). The gas evolved from the sample passed through a trap containing a NaOH/CaO mixture (Natron, Carlo Erba), in order to remove

Table 1

Textural, morphological and structural properties of aluminas calcined at different temperatures in the range of 200–1000 °C

Identification	T_{calc} (°C)	A_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Average particle diameter (nm)	Phase present
A-200	200	380	1.93	20.2	79 ± 20	Boehmite
A-300	300	363	1.90	20.8	71 ± 25	Boehmite
A-400	400	370	2.11	22.4	81 ± 30	Boehmite + γ -Al ₂ O ₃
A-500	500	325	2.08	25.7	86 ± 24	γ -Al ₂ O ₃
A-600	600	295	2.08	28.1	77 ± 24	γ -Al ₂ O ₃
A-700	700	253	1.98	31.3	100 ± 32	δ -Al ₂ O ₃
A-800	800	173	1.31	30.5	113 ± 44	(δ + θ)-Al ₂ O ₃
A-1000	1000	139	1.18	33.2	119 ± 49	θ -Al ₂ O ₃

traces of water and carbon dioxide. The TCD was previously calibrated with a sample of pure ammonia in order to estimate the amount of desorbed ammonia.

3. Results and discussion

The xerogel obtained via sol–gel synthesis showed boehmite structure and an apparent crystallite size of 5.0 nm. The evolution of the textural, morphological and structural properties of the aluminas calcined in the range of 200–1000 °C is summarized in Table 1.

Our investigations of transition aluminas started with the purpose of understanding how transition metal-free aluminas are able to catalyze the epoxidation of olefins [26]. In this quest we found that the acidity and the hydration degree of the alumina surface play important roles in the catalytic activity [24,27]. In order to determine the water adsorption capacity of these aluminas calcined in the range of 200–1000 °C, we placed the alumina samples, each in separate flasks, into a chamber for 13 days to hydrate under controlled humidity and temperature conditions ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 21$ Torr) [24]. Surprisingly, when we carried out the TG analyses of the hydrated samples A-400h to A-1000h, we noticed steps of weight loss (ca. 0.6–2.5%) between 200 and 500 °C (Fig. 1). These steps are unexpected as desorption of physisorbed or loosely bounded water is supposed to happen at or below 120 °C [10–12]; this was also detected for the moisture hydrated aluminas A-400h to A-1000h.

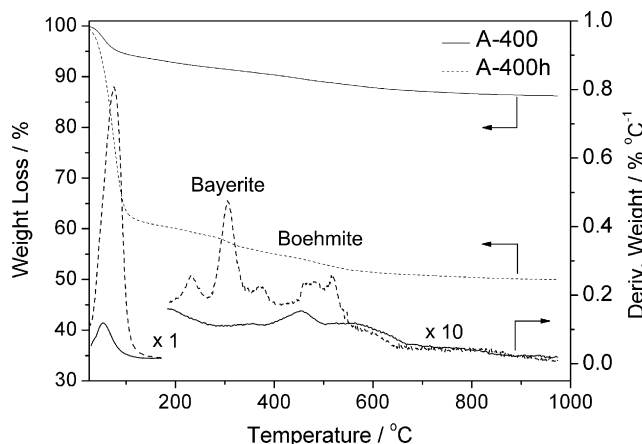


Fig. 1. TGA of alumina calcined at 400 °C, before (A-400) and after (A-400h) rehydration.

Are these weight loss steps between 200 and 500 °C related to only chemisorbed water species as proposed by Peri and Hannan [11] and Lippens and co-workers [10]? The answer is no, as the XRD profiles (Fig. 2) show that the hydration process of these aluminas was followed by the formation of bayerite, β -Al(OH)₃, and boehmite, γ -AlO(OH). Therefore, the proposition from Lippens and co-workers [10], that the hydration of aluminas is only a non-dissociative chemisorption of water through very strong hydrogen bonds with oxide groups on the surface, is not in agreement with our results for transition aluminas.

The hydration of the aluminas calcined in the range of 200–1000 °C clearly caused structural changes in these materials. The reflections assigned to the boehmite phase are more intense for A-200h and mainly for A-300h and A-400h, indicating that the water vapor made the materials more crystalline and/or increased the crystallite size. Alumina A-400 is a mixture of γ -Al₂O₃ and boehmite [γ -AlO(OH)]. Consequently, the hydration may cause a reverse topotactic reconstruction of the boehmite structure through exfoliated layers of boehmite, as the boehmite phase was not completely converted into γ -Al₂O₃ at 400 °C, resulting in an increase of the boehmite reflection intensities. This reverse topotactic reconstruction has also been proposed for hydrotalcite-based mixed oxides after rehydration [28]. However, boehmite formation is also detected by XRD for A-500h and A-600h, where no boehmite was present after calcination, indicating that the reaction: γ -Al₂O₃ + H₂O → 2 γ -AlO(OH) is favorable at the temperature and pressure conditions of our experiments. All transition aluminas A-400 to A-1000 form bayerite [β -Al(OH)₃] when exposed to a controlled humidity atmosphere for 13 days. This finding strongly contrasts with the results obtained by ageing aqueous suspensions of γ -Al₂O₃ for prolonged times (weeks to months), where only the formation of bayerite and/or an amorphous phase was observed [22]. Apparently, the hydration processes under water vapor and in aqueous suspensions are different. Of course, in an γ -Al₂O₃ aqueous suspension several equilibria of dissolution and precipitation are involved [29], which is not expected at a vapor–solid interface. Table 2 shows the energetics of some alumina reactions calculated using the values of Refs. [22,30].

The thermodynamic stability order [31], expressed as $\Delta_f G^\circ$ (Table 2), for aluminum oxy-hydroxides and trihydroxides is: boehmite < bayerite < gibbsite. Among these aluminum

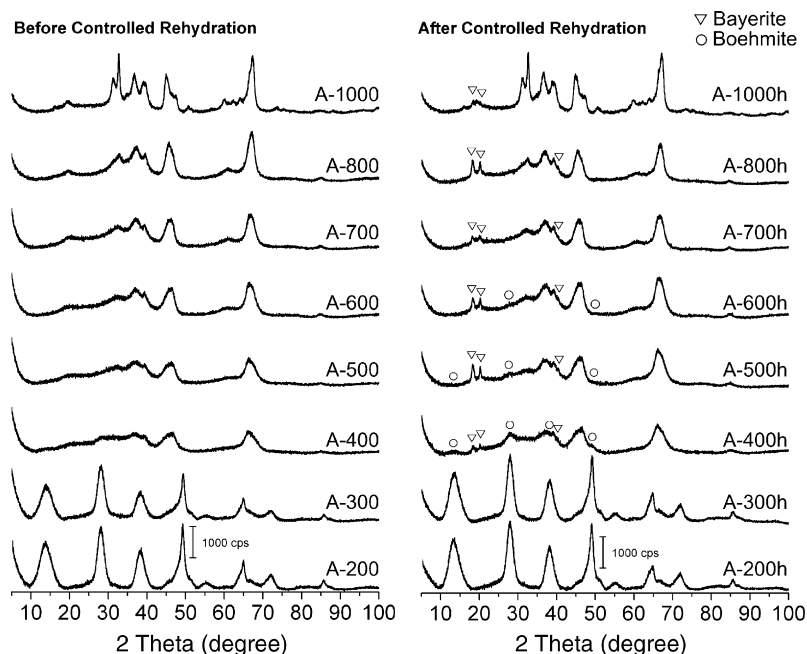


Fig. 2. XRD patterns of calcined aluminas (A-200 to A-1000) and rehydrated aluminas (A-200h to A-1000h).

oxy-hydroxides, the most commonly found in nature is gibbsite [6]. Despite the higher thermodynamic stability of gibbsite, the structure of this polymorph cannot be stabilized without alkali ions [6]. Usually, gibbsite contains several 10th of a percent of alkali metal ions that are an essential component of its structure [6], which may be undesirable for some catalytic applications [32]. In this work, the aluminas are alkali-free; consequently, formation of the gibbsite phase is not expected to occur. The formation of boehmite as a first step to obtain bayerite is not supposed to happen, either in a vapor–solid system, like ours, or in a γ - Al_2O_3 aqueous suspension [22] (Table 2, entry 1). For our system, the equilibrium between boehmite and bayerite is only reached under a higher water vapor pressure of at least 210 Torr (Table 2, entry 2), compared to 21 Torr used in our experiments.

The energetics proposed in Table 2, which take the bulk phases into account, can only give a rough approximation for surface reactions, since the presence of water can strongly change the surface energy. Nowadays, several theoretical studies [16,23] suggest that dissociative chemisorption of water on the alumina surface is prone to occur and is a very exothermic reaction (ranging from 140 to 200 kJ mol^{-1}). Therefore, considerations involving surface phenomena are

more difficult and complex to be proposed than those for bulk phases [16,17,19,21,23].

As shown in Fig. 3, the morphology of the aluminas calcined in the range of 200–1000 $^{\circ}\text{C}$ is also totally changed after controlled exposure of these materials to humidity. The materials before hydration are particles composed of clusters of spheres in a cauliflower-like morphology (Fig. 3). The sizes of these particles are given in Table 1. The void spaces between these clusters make slits that form the nonstructural mesopores in the synthesized materials [33], as also determined by nitrogen adsorption–desorption isotherms, which show type II isotherms with H_3 hysteresis [24]. After rehydration, the alumina particles are no longer constituted of clusters of spheres but rather appear as flakes. This change is in contrast to the results obtained for aqueous suspensions of γ - Al_2O_3 , where the alumina surface appeared unchanged after 2 weeks of hydration. On that case, clear morphological changes were only observed for hydrated particles aged for 6 months [22]. The formation of segregated somatoid particles on the A-400h to A-1000h surfaces is remarkable (Fig. 3). These somatoids are normally observed for bayerite particles [6], which have uniform shapes but do not present well-defined crystal faces (Fig. 3). The size of these bayerite

Table 2
Thermodynamics of the equilibria involving water vapor and alumina [22]

Entry	Reaction	$\Delta_r G^{\circ}$ (kJ mol^{-1})	Water vapor pressure threshold ^a for $\Delta_r G < 0$ (Torr)
1	$\gamma\text{-AlO(OH)}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \beta\text{-Al(OH)}_{3(\text{s})}$	5.1	–
2	$\gamma\text{-AlO(OH)}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \beta\text{-Al(OH)}_{3(\text{s})}$	–3.4	2.1×10^2
3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 2\gamma\text{-AlO(OH)}_{(\text{s})}$	–42.8	2.4×10^{-5}
4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 2\alpha\text{-Al(OH)}_{3(\text{s})}$	–58.9	2.4×10^{-1}
5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 2\beta\text{-Al(OH)}_{3(\text{s})}$	–49.6	1.0

^a Calculated using $p_{\text{H}_2\text{O}} (\text{Torr}) = \exp(-\Delta_r G^{\circ} / RT)^{1/n} \times 760$, where n is the stoichiometric coefficient for H_2O ; $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$.

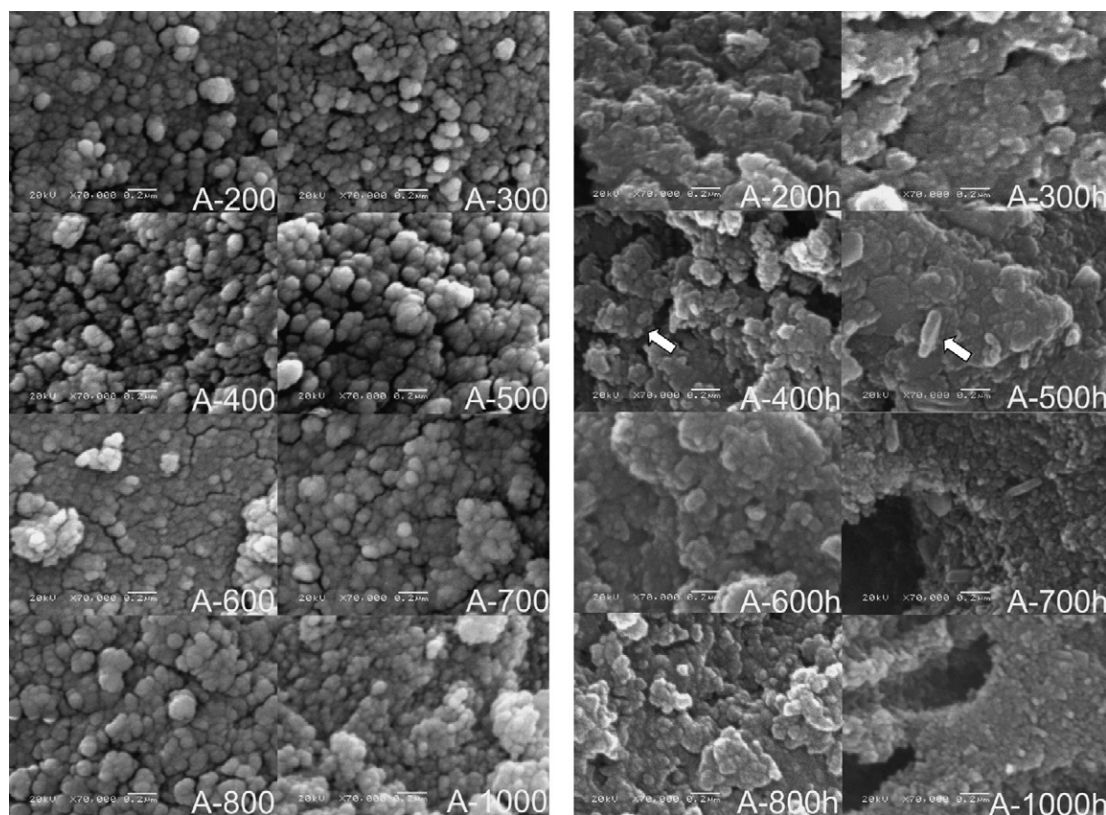


Fig. 3. Scanning electron images of the aluminas before and after hydration. The white bar is 200 nm, the magnification is 70,000 times. The arrows on A-400h and A-500h indicate possible “somatoid” particles of bayerite.

particles is not the same for all samples. This observation can also be drawn from the XRD patterns, which show variations in the intensities of the reflections corresponding to bayerite. These variations in the XRD profiles are not related to the amount of bayerite determined by TG analysis (Table 3) but to the size and/or crystallinity of the bayerite particles.

Regarding the surface area no significant modification could be determined for the materials exposed to a controlled humidity atmosphere (e.g. A-400, $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and A-400h, $376 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). These results are in agreement with the results reported by Lippens and co-workers [10] for the water vapor adsorption on aluminas where the surface area was determined by lauric acid adsorption.

The amount of adsorbed water (physically and chemisorbed) on the alumina surface for samples before and after controlled

hydration was calculated using Eq. (1):

$$W = \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{A_{\text{BET}} m_i} N_A \quad (1)$$

where W is the number of water molecules/ nm^2 of alumina surface at room temperature, Δm the weight loss at a given temperature (g) determined by TGA, m_i the initial weight of the alumina sample (g) used in the TG experiment, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ the molar mass of water ($18.0153 \text{ g mol}^{-1}$), N_A the Avogadro constant ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), and A_{BET} is the surface area determined by the BET method ($\text{nm}^2 \text{ g}^{-1}$).

The values of W for the original calcined alumina samples, the values of W_{hyd} for the controlled rehydrated aluminas samples, the ratio $W_{\text{hyd}}:W$ that corresponds to the water

Table 3
Hydration properties of the alumina surface

Alumina	W (water molecules/ nm^2)	W_{hyd} (water molecules/ nm^2)	W/W_{hyd}	Formed bayerite (%) ^a
A-200	20.2 ± 0.2	38.9 ± 1.4	1.93 ± 0.04	–
A-300	19.1 ± 0.2	39.6 ± 1.5	2.08 ± 0.08	–
A-400	11.6 ± 0.5	44.3 ± 2.9	3.58 ± 0.29	7
A-500	12.6 ± 0.2	40.6 ± 2.3	3.23 ± 0.05	2
A-600	12.5 ± 0.5	36.2 ± 0.4	2.89 ± 0.12	2
A-700	12.5 ± 0.1	31.7 ± 1.1	2.53 ± 0.09	2
A-800	12.7 ± 0.4	21.3 ± 0.4	1.68 ± 0.06	3
A-1000	11.8 ± 0.2	15.2 ± 0.2	1.29 ± 0.03	2

^a The absolute variation between different aliquots of a sample was 2%.

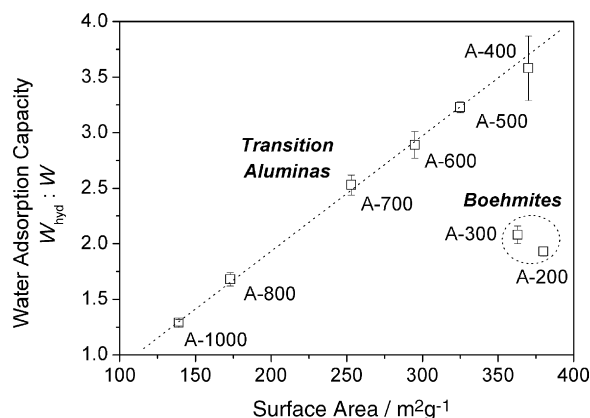


Fig. 4. Relation between the water adsorption capacity and the surface area.

adsorption capacity of each sample, and the amount of bayerite formed on the alumina surface (calculated using the amount of water evolved between 200 and 350 °C for controlled rehydrated samples, Fig. 1) are given in Table 3.

The amount of bayerite formed on the surface undergoes considerable fluctuations between different aliquots taken from the same sample and analyzed by TGA. This indicates that there are bayerite clusters distributed on the surface, as seen in the scanning electron micrographs. In general, 2 wt% of bayerite were formed by controlled hydration of A-500 to A-1000. The boehmite content of A-400 increases from 11 to 23 wt% after hydration, as shown by TGA (Fig. 1). Also, the thermal decomposition of boehmite in A-400h occurs at a higher temperature interval (Fig. 1), indicating that the boehmite formed during the hydration process has a larger crystallite size, which makes its phase transition to γ - Al_2O_3 more difficult because the evolved water has longer diffusion paths [34]. The amount of boehmite formed in A-500h and A-600h could not be determined by TGA, as the TG curve was very smooth between 380 and 520 °C. Regarding the water

adsorption capacity of the aluminas calcined in the range of 400–1000 °C, it was possible to plot a linear trend of $W_{\text{hyd}}:W$ as a function of the surface area of these aluminas (Fig. 4).

The remarkably good linear correlation of the water adsorption capacity with the surface area of the calcined aluminas ($r^2 = 0.997$) is an indication that the energy and the relative population of the adsorbent sites on the surface are nearly the same for these materials [35]. In addition, these results indicate that the formation of bayerite is statically in the same range for the aluminas A-400 to A-1000, otherwise it would not be possible to obtain such a good linear correlation.

The boehmites A-200 and A-300 show a lower water adsorption capacity considering their high surface areas (ca. 370 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and are outliers in the correlation traced for A-400 to A-1000 (Fig. 4). The reason for this different behavior is related to the adsorbent sites. The hydroxyl groups on the boehmite surface are only bound to octahedral aluminum ions, while for transition aluminas the hydroxyl groups can bind to aluminum ions with tetrahedral to octahedral coordination [6]. In order to determine the environment of the aluminum ions to which the hydroxyls groups are bound on the surface, we performed $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ CP MAS NMR experiments (Fig. 5).

^{27}Al MAS NMR is a powerful tool to provide information on the aluminum environment in the bulk material; however, no information is obtained about the surface of the material. Usually, it is assumed that the solid surface at the solid–water interface is a perfect termination of the bulk structure [29], but this assumption is certainly not always true [21]. We could verify that the surface of the A-400 to A-1000 aluminas is a good termination of the bulk structure, as all aluminum resonances (AlO_4 , AlO_5 and AlO_6) for the bulk are also present in the $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ CP MAS NMR spectra. However, under cross-polarization conditions the resonances of the tetrahedral AlO_4 sites (in the region of 60–80 ppm) are not representative of its population and cannot be considered as being quantitative [25,36].

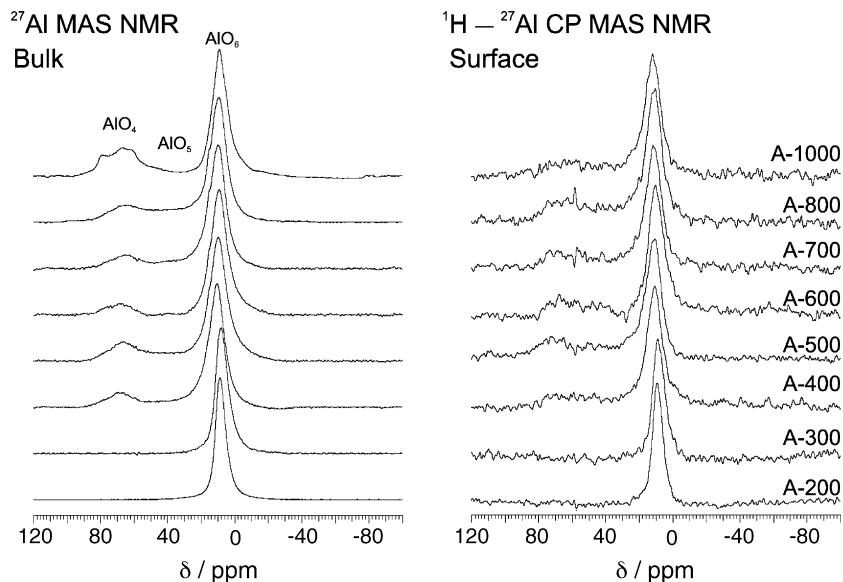


Fig. 5. ^{27}Al MAS NMR and $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ CP MAS NMR spectra of calcined aluminas A-200 to A-1000.

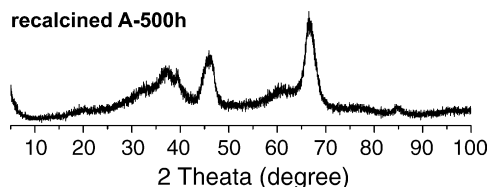


Fig. 6. XRD pattern of recalcined A-500h.

Theoretical simulation of the hydration of α - Al_2O_3 has shown that, at coverages around 10 hydroxyl groups/nm², many of the surface aluminium–oxygen bonds are highly strained or broken, making some second-layer aluminum ions more accessible to water, which may result in bayerite formation on the surface [19]. The higher water capacity of the calcined aluminas can, therefore, not only be explained by multilayer adsorption of water, but also by complex phenomena such as aluminum oxy-hydroxide or trihydroxide formation on the surface. The heavily hydrated alumina surface is clearly very complicated. Theoretical calculations [19] suggest that the $\text{Al}(\text{OH})_3$ species formed cannot be completely removed (perhaps due to steps and other surface defects), leaving the surface less reactive and completely hydroxyl terminated.

Considering that γ - Al_2O_3 has special importance in catalytic applications [2,4–6,9], the samples A-500 and A-500h were chosen to evaluate the effect of the controlled hydration on their acid properties using TPD- NH_3 analysis. The A-500h alumina was recalcined using the same heating program used for the A-500. The calcination destroyed the bayerite and boehmite phases, which were present in A-500h, returning to the γ - Al_2O_3 structure of this material (Fig. 6). The TPD- NH_3 analysis for the materials A-500 and recalcined A-500h are shown in Fig. 7.

Although, the γ - Al_2O_3 structure has been recovered by calcination, the acid properties of recalcined A-500h are very different from A-500. Alumina A-500 shows a higher amount of acid sites than the recalcined A-500h (A-500: 310 $\mu\text{mol/g}$; recalcined A-500h: 220 $\mu\text{mol/g}$). With relation to the distribution of the acid sites, the exposure to humidity and the subsequent calcination resulted in loss of the weaker acid sites (assigned to the ammonia desorption up to 300 °C). On the other hand, such an intense decrease was not observed for the

strongly acidic sites (ammonia desorption temperature above 400 °C). Peri and Hannan [11] concluded from infrared studies that the water adsorbed on the alumina surface is converted above 300 °C into Al–OH groups. At higher temperatures these sites are prone to condensation forming water and vacancies on the surface, Lewis acid sites [37]. Our results (Fig. 6) clearly shows that the less acidic Al–OH groups on the surface are involved in the dehydration process as the population of weak and moderate Brønsted acid sites strongly decrease after the recalcination of controlled hydrated alumina A-500h.

4. Conclusions

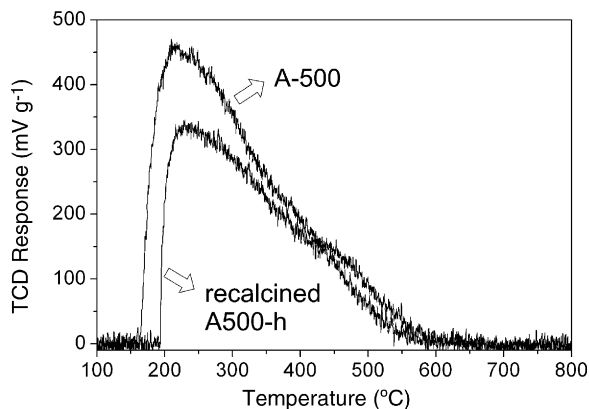
Controlled hydration of aluminas calcined at 200–1000 °C significantly changes their morphological and structural properties. This hydration process, caused by a humid atmosphere, involves not only physical and chemical adsorption on the surface, as proposed by Lippens and co-workers [10] and Peri and Hannan [11–14], but also provokes interfacial reactions, forming aluminum oxy-hydroxide and trihydroxide (boehmite and bayerite). These phase transformations provoked by the hydration process result in loss of alumina reactivity, which cannot be easily recovered by calcination, as thermal decomposition of bayerite may result in the formation of other phases, such as η - Al_2O_3 , that have different chemical reactivities. Furthermore, the populations of weak to moderate acid sites are preferentially consumed when hydrated γ - Al_2O_3 is recalcined. On the other hand, the stronger acid site populations do not change considerably upon the recalcination.

Acknowledgments

The authors are grateful to FAPESP and CNPq for financial support. R.R. is indebted to Prof. Wolfgang Hölderich (RTWH-Aachen, Germany) for the use of his TPD device. The authors also thank Prof. Carol Collins for carefully reading the manuscript.

References

- [1] International Aluminum Institute at Alumina Production on <http://www.world-aluminium.org/iai/stats/>.
- [2] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, J. Catal. 226 (2004) 54.
- [3] Petrobrás, US Patent 4,232,179 (1980).
- [4] L.K. Hudson, C. Misra, A.J. Perrotta, K. Wefers, F.S. Williams, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [5] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, Tetrahedron 53 (1997) 7999.
- [6] C. Misra, Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society, Washington, DC, 1986.
- [7] J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 299.
- [8] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, J. Mater. Chem. 9 (1999) 549.
- [9] M. Trueba, S.P. Trasatti, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3393.
- [10] J.H. de Boer, J.M.H. Fortuin, B.C. Lippens, W.H. Meijjs, J. Catal. 2 (1963) 1.
- [11] J.B. Peri, R.B. Hannan, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1526.
- [12] J.B. Peri, J. Phys. Chem. 69 (1965) 211.

Fig. 7. TPD- NH_3 profiles for A-500 and recalcined A-500h.

- [13] J.B. Peri, J. Phys. Chem. 69 (1965) 220.
- [14] J.B. Peri, J. Phys. Chem. 69 (1965) 231.
- [15] C. Dyer, P.J. Hendra, W. Forsling, M. Ranheimer, Spectrochim. Acta 49A (1993) 691.
- [16] J.M. McHale, A. Navrotsky, A.J. Perrotta, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 603.
- [17] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A.J. Navrotsky, Science 277 (1997) 788.
- [18] E. Laiti, P. Persson, L.-O. Öhman, Langmuir 14 (1998) 825.
- [19] K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, Science 282 (1998) 265.
- [20] H. Wijnja, C.P. Schulthess, Spectrochim. Acta Part A 55 (1999) 861.
- [21] P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown, G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, Science 288 (2000) 1029.
- [22] G. Lefevre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fedoroff, Langmuir 18 (2002) 7530.
- [23] Z. Lodziana, N.-Y. Topsøe, J.K. Nørskov, Nature Mater. 3 (2004) 289.
- [24] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 236 (2005) 335.
- [25] H.D. Morris, P.D. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 6045.
- [26] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, Green Chem. 3 (2001) 243.
- [27] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 227 (2004) 109.
- [28] I. Melian-Cabrera, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, J. Catal. 210 (2002) 273.
- [29] B. Kasprzyk-Hordern, Adv. Colloid Interface Sci. 110 (2004) 19.
- [30] D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- [31] G. Verdes, R. Gout, S. Castet, Eur. J. Mineral. 4 (1992) 767.
- [32] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [33] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, Appl. Catal. A 241 (2003) 319.
- [34] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, J. Mater. Chem. 9 (1999) 549.
- [35] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, San Diego, CA, 1999.
- [36] B.A. Huggins, P.D. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 2098.
- [37] J.J. Fitzgerald, G. Piedra, S.F. Dec, M. Seger, G.E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 7832.

Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide

Roberto Rinaldi^a, Fred Y. Fujiwara^a, Wolfgang Hölderich^b, Ulf Schuchardt^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brazil

^b Department of Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis, RWTH-Aachen, Worringerweg 1, 52074 Aachen, Germany

Received 26 July 2006; revised 9 August 2006; accepted 16 August 2006

Available online 3 October 2006

Abstract

This study answers several pending questions about alumina-catalyzed epoxidation with aqueous 70 wt% H₂O₂. To evaluate the effect of the water-to-aluminum tri-*sec*-butoxide molar ratio, this was systematically changed from 1 to 24. The xerogels were calcined at 450 °C and gave different γ -Al₂O₃'s with distinct textural and acidic properties. A combination of ²⁷Al MAS NMR and TPD-NH₃ results of calcined aluminas allowed us to assign the type Ia Al–OH sites as the catalytic sites for epoxidation. The type Ib Al–OH sites have no function in catalytic epoxidation, because ethyl acetate poisons these sites. The strong acid sites of types IIa, IIb, and III Al–OH groups are responsible for the undesired H₂O₂ decomposition and decreased oxidant selectivity.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Sol-gel alumina; Catalytic epoxidation; Hydrogen peroxide

1. Introduction

New catalysts for sustainable and environmentally benign chemical processes are mandatory for the chemical industry in the 21st century to decrease significant risks of chemical pollution to the health of humans and wildlife on a universal scale [1,2]. In this context, the sol-gel method is a very attractive alternative way to synthesize solids with well-defined structural, textural, morphological, and chemical properties that are extremely desirable for application in heterogeneous catalysis, showing higher conversions, selectivities and lifetimes. Studies of physical chemistry properties of these new catalysts can improve understanding of the molecular aspects involved in the catalysis promoted by these materials [3].

The sol-gel method is controlled by the relative rates of hydrolysis and condensation of the molecular precursors. Parameters that influence hydrolysis and condensation and that are deliberately varied for use in materials design are (i) the kind of precursor(s), (ii) the water-to-precursor molar ratio, (iii) the

kind of catalyst in the sol-gel synthesis, (iv) the kind of solvent, (v) the temperature, and (vi) the relative and absolute concentration in the precursor mixtures [4]. Recently, several papers have been published showing the applicability of sol-gel routes for the synthesis of aluminas with special properties tailored for catalytic applications [5–10]. Shimada et al. [11] have shown that the hydrolysis ratio, H₂O to aluminum tri-*sec*-butoxide, is an important parameter for modifying the structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders. Their results reveal no relationship between the XRD patterns and the porosity or acidity, which strongly suggests that these properties likely arise from short-range structures and are not necessarily related to the long-range structures of the aluminas.

Our interest in transition metal-free aluminas started with a joint project with Professor Roger Sheldon (TU-Delft). Aluminas were shown to efficiently catalyze the epoxidation of various nucleophilic alkenes, including terpenes [12,13] and linear, cyclic, and functionalized olefins [12,14], using aqueous 70 wt% hydrogen peroxide or anhydrous 24 wt% hydrogen peroxide in ethyl acetate. Among the advantages of using alumina as an epoxidation catalyst is that it is a nonpolluting material and that it permits the use of the environmen-

* Corresponding author. Fax: +55 19 37883021.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

tally friendly oxidant hydrogen peroxide [15]. The γ -Al₂O₃ obtained by the calcination of precursors synthesized by different sol-gel routes showed different catalytic activities in the epoxidation of cyclohexene and (S)-limonene using anhydrous H₂O₂ in ethyl acetate. The γ -Al₂O₃ prepared from aluminum *sec*-butoxide, using oxalic acid as a gelation catalyst, showed a significantly higher epoxidation activity than commercial alumina [16]; however, different types of commercial chromatographic aluminas (acidic, neutral, and basic) had similar catalytic behaviors in the epoxidation of α -pinene [12]. In recent studies [17,18], we discovered that surface hydrophilicity plays a pivotal role in the catalytic activity of γ -Al₂O₃ and that the key factor responsible for the similar catalytic behavior of commercial chromatographic aluminas is a similar hydrophilicity [18]. However, it was not possible to distinguish what type of Al–OH surface site is responsible for epoxidation, besides a rough indication that the weak to moderate Brønsted acid sites could be the active sites for the alumina-catalyzed epoxidation, because they could be easily replaced on the alumina surface by hydrogen peroxide because of their high mobility [19,20], creating hydroperoxy groups on the surface that, due to the polarizing effect of the Al(III) ions, can activate the O–O bond, facilitating distal oxygen transfer to the nucleophilic olefin [17].

In this work, we synthesized several γ -Al₂O₃ by the calcination at 450 °C of xerogels prepared using H₂O to aluminum tri-*sec*-butoxide molar ratios of 1–24 at room temperature. The correlation of the acidic properties of these γ -Al₂O₃ with the catalytic activity for *cis*-cyclooctene epoxidation with aqueous 70 wt% H₂O₂ provided new insights into the nature of the acid sites related to catalytic epoxidation and the accompanying undesired H₂O₂ decomposition.

2. Experimental

2.1. Catalyst synthesis

The precursors were obtained by the hydrolysis of aluminum *sec*-butoxide (Merck, 99.8%). In 125-mL round-bottomed flasks, different amounts of ultrapure water (Milli-Q) were added under vigorous stirring to 50.00 g of 50 wt% aluminum *sec*-butoxide in *sec*-butanol (Merck, p.a.) to reach H₂O to Al molar ratios of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, and 24. (Caution: This reaction is highly exothermic.) After vigorous stirring for 5 min, the mixtures transformed into gelatinous slurries and were aged under stirring for 24 h. These gels were placed into rectangular glass plates (17 × 28 cm) and dried at room temperature for 24 h, producing the xerogels. About 3.0–4.0 g of the xerogels was calcined under a static air atmosphere at 100, 200, 300, and finally 450 °C. Thus, the xerogels were heated at 1 °C min^{−1} until each temperature level was reached, which was maintained for 3 h. For the final heating step at 450 °C, the temperature was maintained for 24 h, giving the aluminas herein denoted as A450-*x*, where *x* is the H₂O-to-Al molar ratio used in the xerogel synthesis. The calcined aluminas were then stored in closed flasks in a desiccator over silica gel and a 3 Å molecular sieve for subsequent characterization and use in epoxidation reactions.

2.2. Catalyst characterization

2.2.1. X-ray power diffraction

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were determined with a Shimadzu XD-3A diffractometer, using CuK α radiation and 2θ from 5° to 100°, with a step size of 0.02° and a counting time of 3 s. The phase identification was done using the program PCPDFWIN v. 2.0 and the crystallographic pattern files [21-1307] and [47-1308] for boehmite and γ -Al₂O₃, respectively.

2.2.2. Surface area analysis

The nitrogen adsorption–desorption isotherms of the calcined aluminas A450-1 to A450-24 samples were measured on a Micrometrics ASAP 2010 device. The samples were degassed at 120 °C under vacuum (1 μ bar) for 3 h. The surface area was determined by adsorption–desorption of nitrogen at 77 K. The pore volume and average pore diameter were calculated using the BET method.

2.2.3. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) of the calcined aluminas A450-1 to A450-24 was carried out under an oxidative atmosphere (synthetic air, 100 mL) using a TA Micrometrics 2950 TGA instrument with a heating rate of 20 °C in the range of 30–900 °C. The analyses were performed in duplicate for each sample.

2.2.4. Elemental analysis

Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer Series II CHN S/O Analyzer model 2400. Calcined alumina samples (A450-1 to A450-24) were mixed with an oxidant mixture (Pb₃O₄:NaF, 1:7), and the elemental analyses were performed by combusting the samples at 925 °C. The analyses were done in triplicate.

2.2.5. Temperature-programmed desorption of ammonia

Temperature-programmed desorption of ammonia curves (TPD-NH₃) of the calcined aluminas A450-1 to A450-24 were measured on a TPDRO Thermo Finningan model 1100 device. Before analysis, the samples (200.0 mg) were pretreated in situ at 300 °C for 1 h under a nitrogen flow (20 mL min^{−1}). The ammonia adsorption (3%, v/v, 20 mL min^{−1}) was done at 100 °C for 1 h. The ammonia excess was removed with a nitrogen flow (20 mL min^{−1}) at 120 °C for 3 h. The sample was cooled to 25 °C and kept under a helium flow (25 mL min^{−1}) until a constant baseline for the signal of the thermal conductivity detector (TCD) was obtained. The TPD-NH₃ analyses were started by heating the sample from 25 to 800 °C under a helium flow (25 mL min^{−1}). The flow of desorbed gas was passed through a trap containing a fresh mixture of CaO/NaOH (Natron) to remove any water or carbon dioxide traces evolved at higher temperatures. The amount of desorbed ammonia was estimated by the TCD response, previously calibrated with ammonia.

2.2.6. ^{27}Al NMR spectra

The ^{27}Al NMR spectra were recorded for the calcined aluminas A450-1 to A450-24 using a Varian INOVA 500 spectrometer, operating at 130.26 MHz and equipped with a 4-mm high-speed probe (Doty Scientific) at a spinning rate of 13 kHz. The ^{27}Al chemical shifts are referenced to a 1.0 mol L^{-1} $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution. The experimental conditions were acquisition time of 5 ms, pulse width of $2.4\text{ }\mu\text{s}$ ($\pi/2$), recycle delay of 0.1 s, and spectral width of 32.2 kHz. For each spectrum, 2400 scans were acquired. The FIDs were processed using an exponential function with a line width of 1 Hz. The spectra were fitted using the VNMR program v. 6.2 (Varian).

2.3. Catalytic reactions

The aqueous solution of hydrogen peroxide (70 wt%) was supplied by Peróxidos do Brasil S.A. (Solvay) and used without further treatment. The reaction mixture was prepared to contain 1.00 mol L^{-1} of *cis*-cyclooctene (Acros; 95%) and 0.500 mol L^{-1} of *n*-butylether (internal standard; Acros; >99%) in ethyl acetate (Merck; p.a.).

In a two-necked round-bottomed flask were added 20.00 mL of the reaction mixture (20.0 mmol of cyclooctene and 10.0 mmol of *n*-butylether) and 2.00 mL (56 mmol) of aqueous 70 wt% H_2O_2 . The mass of the reaction mixture was determined for calculation of the hydrogen peroxide content. This mixture was heated to 80°C with magnetic stirring. An initial aliquot ($t = 0\text{ h}$) was taken for gas chromatography (GC) analysis, and the reaction was started by addition of the alumina (200.0 mg). Aliquots (50 μL) were taken at 1, 3, 6, 12, and 24 h; diluted in hexane (2 mL; Tedia; HPLC-grade); and treated with a few milligrams of manganese dioxide to promote decomposition of the peroxides and then with anhydrous sodium sulfate to remove residual water. These solutions were analyzed using a Hewlett–Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an Alltech AT-WAX capillary column (20 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm film thickness) and a flame ionization detector. The *cis*-cyclooctene epoxide was quantified using a calibration curve obtained with a standard solution. Selectivity is always given with respect to converted *cis*-cyclooctene.

2.4. Determination of hydrogen peroxide

Into an Erlenmeyer flask were added 50 mL of aqueous 20 wt% acetic acid and 20 g of dry ice to deaerate the solution. After 2 min, ca. 2.0 g of potassium iodide (Synth; p.a.) and 3 drops of a 1 wt% ammonium molybdate solution (Vetec; p.a.) were added. To this mixture, 200-mg aliquots of the reaction mixture, collected at 0, 1, 3, 6, 12, and 24 h, were added. The iodine formed was titrated with a 0.1000-mol L^{-1} solution of sodium thiosulfate (Synth; p.a.). Near the endpoint of the titration (pale brown color), 1.0 mL of a 1-wt% starch solution was added. The endpoint was detected when the blue color disappeared. The amount of H_2O_2 , in mmol, in the reaction mixture was calculated by

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \cdot \frac{m_{\text{reaction}}}{m_{\text{aliquot}}} \times 10^3, \quad (1)$$

where $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ is the concentration of the sodium thiosulfate solution (mol L^{-1}), $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ is the volume of sodium thiosulfate solution (L), m_{reaction} is the mass of the reaction mixture (g), and m_{aliquot} is the mass of the aliquot (g) taken after 0, 1, 3, 6, 12, and 24 h. To determine the H_2O_2 content at 1, 3, 6, 12, and 24 h, the alumina mass was included in the mass of the reaction mixture.

3. Results and discussion

In previous reports [16,18,21], oxalic acid was used in the sol-gel syntheses to obtain nanocrystalline boehmite xerogels. Oxalic acid acts as a moderator of hydrolysis and polycondensation reactions of the molecular precursors in sol-gel syntheses [3,4], creating the framework of aluminum (oxy-)hydroxides, as the oxalate anions can coordinate to the $\text{Al}(\text{III})$ ions. In this work, we did not use oxalic acid in the sol-gel synthesis of the precursors, because it could disguise the H_2O -to- Al molar ratio effect on the properties of calcined aluminas. The xerogels synthesized with H_2O -to- Al ratios <3 (substoichiometric water amount) were predominately amorphous; $3 \leq \text{H}_2\text{O}$ to $\text{Al} < 8$ ratios gave a boehmite structure; and for H_2O to $\text{Al} \geq 12$ ratios, the xerogels crystallize as a mixture of boehmite [$\gamma\text{-AlOOH}$] and bayerite [$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$]. After calcination at 450°C , the xerogels lose their structures and were transformed into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Table 1 summarizes the textural and structural properties of the calcined aluminas A450-1 to A450-24.

In the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous 70 wt% H_2O_2 , using the activated aluminas prepared by calcination at 450°C of the xerogels synthesized with different H_2O to Al molar ratios, Fig. 1 shows that the aluminas A450-5 and A450-6 gave higher yields of cyclooctene oxide (around 70% after 24 h). The selectivity for epoxide after 24 h was in the range of 95–98% for all calcined aluminas, with exception of A450-1, which showed the lowest selectivity, around 90%. Based on the average H_2O_2 consumption per epoxide formed (oxidant efficiency), the aluminas A450-5 and A450-6 were also more efficient (Fig. 2). The H_2O_2 efficiency for aluminas A450-5 and A450-6 was around 3 mmol of oxidant per mmol of epoxide formed. The reaction without catalyst yielded around 2 mmol of epoxide (10%) after 24 h, using up 1.1 mmol of H_2O_2 per mmol of epoxide formed. Figs. 1 and 2 show that the aluminas with higher epoxide yields have also lower H_2O_2 consumptions.

With respect to the textural properties (Table 1), these aluminas confirm the results already reported [17,18] that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with nonstructural pores, that usually have larger pore diameters, are better for this kind of reaction. We believe that these characteristics avoid the entrapment of water in the porous system, which would make the diffusion of the olefin to active sites more difficult [18]. Furthermore, in the epoxidation of highly reactive olefins, such as terpenes, aluminas with structural pores, usually ink-bottle shaped, are less selective because the residence time inside these pores can be sufficiently long for further oxidation or ring-opening reactions, resulting in the formation of byproducts and decreasing the selectivity for epoxides [13].

Table 1
Textural and structural properties of the calcined aluminas A450-1 to A450-2

Alumina	H ₂ O to Al molar ratio	A _{BET} (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore shape	Crystalline structure
A450-1	1	197	10.7	0.53	Slits ^a	γ -Al ₂ O ₃
A450-2	2	210	12.2	0.65		γ -Al ₂ O ₃ + boehmite ^b
A450-3	3	265	12.6	0.85		γ -Al ₂ O ₃
A450-4	4	332	10.6	0.88		γ -Al ₂ O ₃
A450-5	5	285	16.6	1.19	Interconnected cylinders ^a	γ -Al ₂ O ₃
A450-6	6	288	16.4	1.19		γ -Al ₂ O ₃
A450-8	8	273	14.8	1.04		γ -Al ₂ O ₃
A450-12	12	254	9.1	0.59	Ink-bottle	γ -Al ₂ O ₃ + boehmite ^b
A450-24	24	279	4.6	0.32		γ -Al ₂ O ₃ + boehmite ^b

^a Non-structural pores.

^b Low content of boehmite.

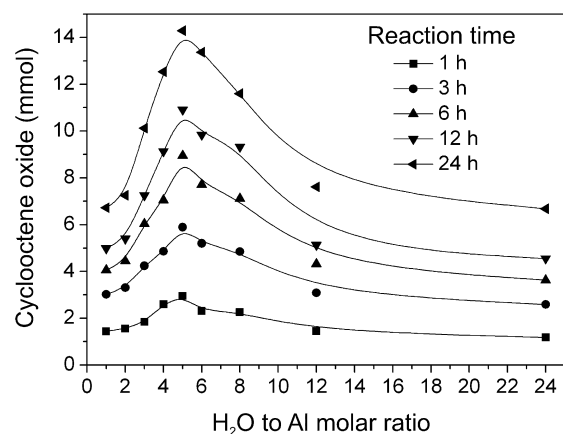


Fig. 1. Profiles of cyclooctene oxide yields at different reaction times. Catalyst: calcined aluminas A450-1 to A450-24. Reaction conditions: 20 mmol of *cis*-cyclooctene, 10 mmol of di-*n*-butylether, 56 mmol of (70 wt%) H₂O₂ and 200.0 mg of alumina; *T* = 80 °C.

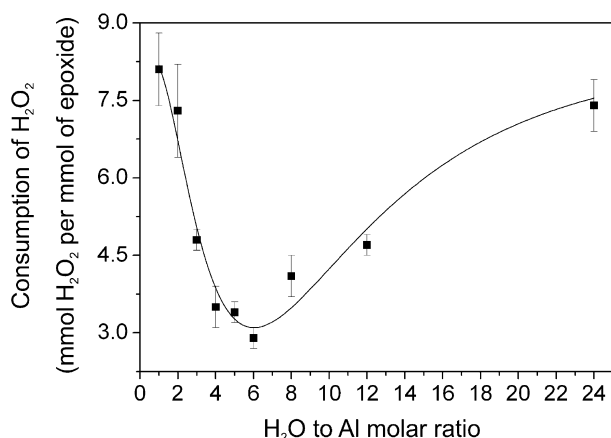


Fig. 2. Profile of average H₂O₂ consumption per mmol of epoxide formed for calcined aluminas A450-1 to A450-24. The deviation bars indicate the observed variation for aliquots taken at 1, 3, 6, 12 and 24 h.

The trends shown in Figs. 1 and 2 are quite thought-provoking, because these aluminas calcined at 450 °C have mostly γ -Al₂O₃ structure, which strongly suggests that the catalytic behaviors arise from short-range structures, that is, from the acidity and hydrophilicity of these aluminas. γ -Al₂O₃ has

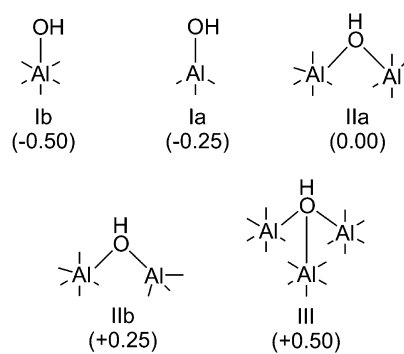


Fig. 3. Idealized hydroxyl configurations on the alumina surface proposed in the Knözinger and Ratnasamy model [24]. The values in parentheses are the global charge on the hydroxyl groups.

many types of Brønsted acid sites on the surface. Analyzing the trends of Figs. 1 and 2 from this standpoint, these results suggest that some sites are responsible for the epoxidation and others for H₂O₂ decomposition [17].

The H₂O₂ activation on the alumina surface is proposed to occur by the reaction of Brønsted acid sites, Al–OH, with H₂O₂, giving superficial hydroperoxides, Al–OOH, which are responsible for oxygen transfer to the olefin [22]. The presence of Lewis acid sites (–O–Al³⁺–O–) is not expected, since the oxidant is in aqueous solution and promotes water production during the reaction. Some new insights into hydroxyls on the γ -Al₂O₃ surface have been proposed using DFT calculations [23], but no apparent contradiction with the earlier empirical Knözinger and Ratnasamy model [24] for alumina surface exists. Therefore, this empirical model is a useful tool and the easiest way to rationalize the different Al–OH groups on the surface. The Knözinger and Ratnasamy model proposes that the (111), (110), and (100) faces are covered by hydroxyl and that five configurations can be present (Fig. 3). The hydroxyls at the terminal configurations of the surface (types Ia and Ib) are the less acidic and more labile groups, whereas the hydroxyls in the bridged configurations (types IIa, IIb, and III) are sluggish and prone to act as proton donors [19,20]. According to the global charge on each hydroxyl type, the acidity order for the Al–OH groups is proposed to be Ib < Ia < IIa < IIb < III

Table 2

Idealized density of Brønsted acid sites on the γ - Al_2O_3 surface calculated from Ref. [24]

Brønsted acid site	Hydroxyl density (10^{15} cm^{-2})	Related AlO_x sites (10^{15} cm^{-2})
Ia	2.18	2.18 (AlO_4)
Ib	0.83	0.83 (AlO_6)
IIa	1.55	3.10 (AlO_6)
IIb	1.08	1.08 (AlO_6)
III	0.36	1.08 (AlO_6)

[24]. Using this classification, it is not easy to rationalize the large differences of acidic strength between the sites of type Ia and type III, but an estimation indicates that this difference is of the order of 10^8 , considering a liquid–solid interface commonly found in aqueous suspensions of γ - Al_2O_3 [25]. The hydroxyls of type Ia and Ib are the most labile. Therefore, it is expected that at these sites the ligand exchange of $-\text{OH}$ by $-\text{OOH}$ should be kinetically faster. On the other hand, sites IIa, IIb, and III behave mainly as proton donors, and for this reason are likely to acid-catalyze H_2O_2 decomposition to H_2O and dioxygen [21]. Indeed, Lefler and Miller [26] reported that the adsorption of organic peroxides on the alumina surface creates at least two populations of superficial hydroperoxides, $\text{Al}-\text{OOH}$, which behave differently with respect to kinetic stability for the decomposition into dioxygen.

The Knözinger and Ratnasamy model [24] proposes an idealized γ - Al_2O_3 surface covered by hydroxyls in a perfect termination of the bulk structure in the (111), (110), and (100) faces. In this way, the population of tetrahedral (AlO_4) and octahedral (AlO_6) sites in the bulk structure can be apparently related to the several hydroxyl populations on the surface (Fig. 3). Considering the ideal values for lattice site densities on the (111), (110), and (100) γ - Al_2O_3 faces, calculated by Knözinger and Ratnasamy [24], we correlated the total density of each hydroxyl type with the equivalent number of AlO_x sites in the bulk (Table 2). The configuration Ia corresponds to 66.9% of the total surface AlO_4 sites, and the configuration Ib corresponds to 13.6% of the total surface AlO_6 sites. Therefore, terminal-hydroxyls (weaker acid sites) are bonded mainly to four-coordinated Al(III) ions, and the bridged-hydroxyls (most acidic sites) are bonded mainly to six-coordinated Al(III) ions.

^{27}Al MAS NMR is a very useful tool for estimating the relative population of Al(III) ion sites in aluminas [10]. Distortions in the Al(III) coordination sphere are associated with a larger electric field gradient that may give rise to broad resonance lines due to the quadrupolar moment of Al(III), which may make

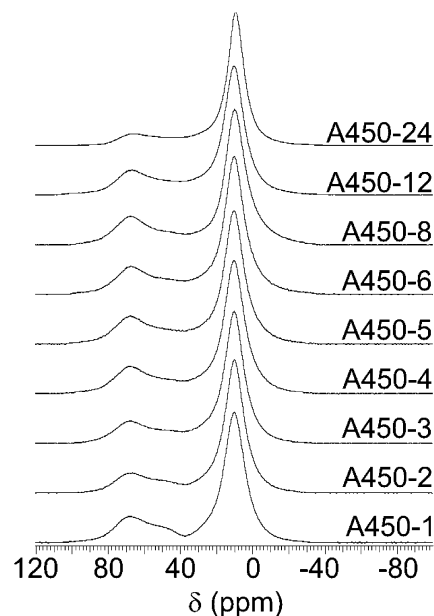


Fig. 4. ^{27}Al MAS NMR spectra of the calcined aluminas A450-1 to A450-24.

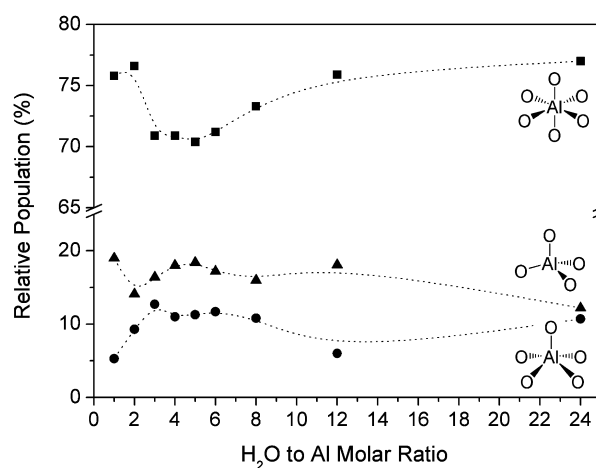


Fig. 5. Relative population of AlO_4 , AlO_5 and AlO_6 sites in the γ - Al_2O_3 bulk of calcined aluminas A450-1 to A450-24, estimated by fitting of the ^{27}Al MAS NMR spectra.

highly distorted sites invisible to ^{27}Al MAS NMR spectroscopy [27]. However, this problem is minimized using high magnetic fields, thereby taking advantage of the inverse proportionality of the second-order quadrupole interaction with the magnetic field and also of the increase in chemical shift dispersion [28]. The relative populations of AlO_4 ($\delta \cong 70 \text{ ppm}$), AlO_5 ($\delta \cong 50 \text{ ppm}$), and AlO_6 ($\delta \cong 10 \text{ ppm}$) sites were estimated by fitting the ^{27}Al MAS NMR spectra of calcined aluminas A450-1 to A450-24 (Fig. 4).

Variations of the H_2O to Al molar ratio in the xerogel synthesis result in certain differences in the relative population of AlO_x sites in the calcined aluminas at 450°C (Fig. 5). Interestingly, the xerogels synthesized with $4 \leq \text{H}_2\text{O}:\text{Al} \leq 6$ give, after calcination, γ - Al_2O_3 with a higher relative population of AlO_4 and AlO_5 sites (Fig. 5). The higher relative populations of AlO_4 sites in the aluminas A450-4 to A450-6 support the hy-

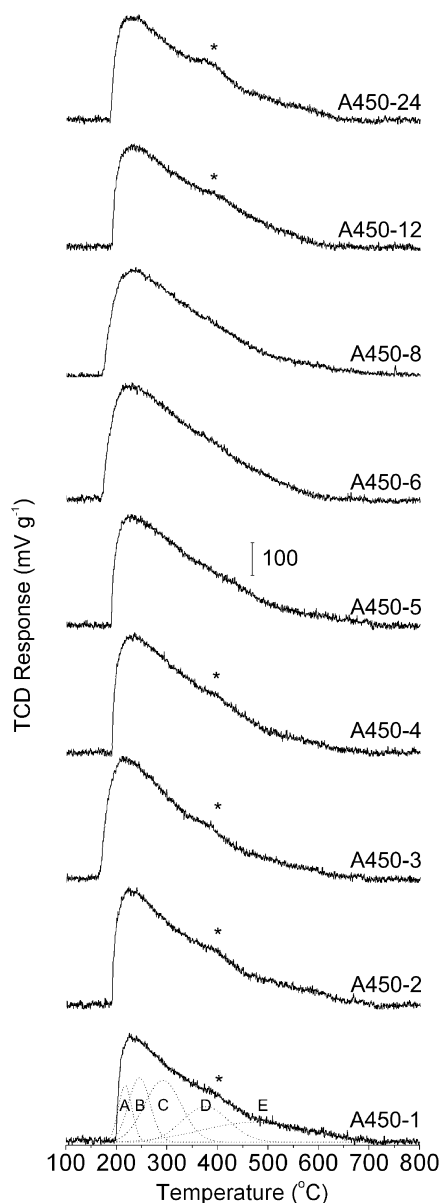


Fig. 6. TPD-NH₃ profiles for calcined aluminas A450-1 to A450-24. * indicate the “shoulder” around 400 °C assigned to strong acid sites.

pothesis that the Al–OH sites of type Ia are the active sites for epoxidation.

The strength and the amount of acid sites of aluminas was determined by temperature-programmed desorption using ammonia (TPD-NH₃) as the probe molecule [29,30]. The TPD-NH₃ profiles (Fig. 6) for calcined aluminas A450-1 to A450-24 show a broad peak indicating the existence of a wide range of acid sites on the alumina surface. However, the TPD-NH₃ profiles for all calcined aluminas except A450-5, A450-6, and A450-8 have a “shoulder” around 400 °C, which indicates a higher amount of strong acid sites. Therefore, the TPD-NH₃ profiles also support the hypothesis that the strong acid sites are responsible for H₂O₂ decomposition. To thoroughly analyze the TPD-NH₃ curves for calcined aluminas A450-1 to A450-24, five hypothetical curves were used to fit the experimental TPD-NH₃ profiles. The sum of the areas of the curves A to C

Table 3

Amount of acid sites obtained from the TPD-NH₃ profiles

Alumina	Amount of acid sites (μmol g ⁻¹)		
	Weak to moderate	Strong to very strong	Total
A450-1	76	118	193
A450-2	96	139	236
A450-3	112	128	240
A450-4	109	128	238
A450-5	138	93	231
A450-6	150	93	243
A450-8	104	115	219
A450-12	95	111	206
A450-24	95	117	212

is supposed to be related to ammonia desorption from weak to moderate acid sites and of the curves D and E to strong and very strong acid sites. The amount of acid sites calculated from the TPD-NH₃ curves of calcined aluminas A450-1 to A450-24 are shown in Table 3.

The trend of the quantity of weak to moderate acid sites has a behavior similar to that of yields of epoxide (Fig. 1). In contrast, the quantity of strong to very strong acid sites is related to a higher H₂O₂ consumption per mmol of formed epoxide (Fig. 2). Both trends are in agreement with the sites distribution determined by ²⁷Al MAS NMR (Fig. 5). Considering the total amount of ammonia desorbed, which represents the total amount of acid sites on the alumina surface, it is possible to estimate the quantity of type Ia and Ib sites by

$$n_{Ia} = n_{total} \times X_{AlO_4} \times 0.669 \quad (2)$$

and

$$n_{Ib} = n_{total} \times X_{AlO_6} \times 0.136, \quad (3)$$

where n_{Ia} and n_{Ib} are the estimated amount of Al–OH sites, in μmol g⁻¹; n_{total} is the acidity determined by TPD-NH₃, in μmol g⁻¹; X_{AlO_4} and X_{AlO_6} are the percentages of AlO₄ and AlO₆ present in the alumina bulk and estimated by ²⁷Al MAS NMR; and the factors 0.669 and 0.136 are, respectively, the idealized fraction of the AlO₄ and AlO₆ surface sites related to type Ia and Ib sites.

The correlation between the cyclooctene oxide productivity per m² versus the estimated amount of type Ia sites for the calcined aluminas A450-1 to A450-24 (Fig. 7) shows a roughly linear trend ($r^2 = 0.76$); however, no correlation between epoxide productivity and the estimated amount of type Ib sites can be observed (Fig. 8). These data reveal that the type Ia sites are strongly related to the catalytic epoxidation. The deviation observed in Fig. 8 probably arises from the dissimilarity of the pore systems (Table 1) that can make the diffusion of the olefin to active sites more difficult due to water adsorption.

We recently reported [17] that the hydrophilicity of the aluminas is a very important factor to understand alumina-catalyzed epoxidation. The surface of the calcined aluminas is rehydrated when exposed to water (from atmospheric air or from the reaction mixture). The extent of this process depends on structural and textural properties [31,32]. Thermogravimetric analyses of the aluminas, as used in the catalytic

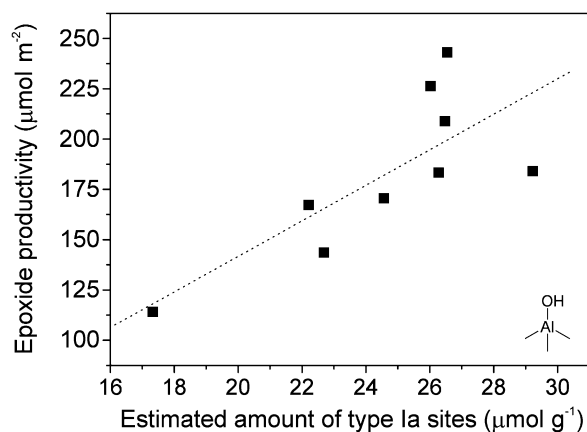


Fig. 7. Epoxide productivity versus estimated amount of type Ia sites.

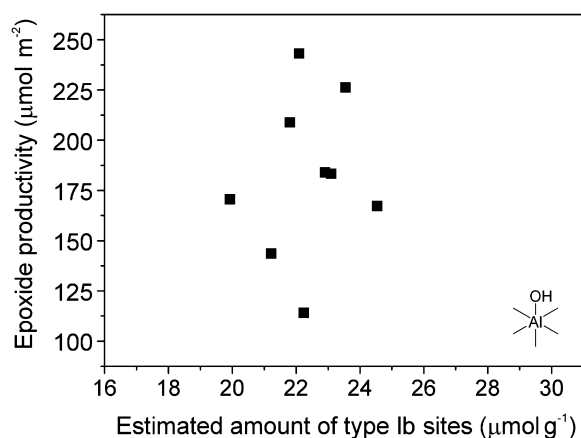


Fig. 8. Epoxide productivity versus estimated amount of type Ib sites.

reactions (calcined at 450 °C), were carried out to evaluate the total amount of (physically and chemically bonded) water on the alumina surfaces. (The carbon content is very low (ca. 0.3–0.6 wt%) and statistically the same for all aluminas.) The number of water molecules per nm² of the alumina surface can be calculated by

$$W = \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{A_{\text{BET}} \cdot m_i} \cdot N_A, \quad (4)$$

where W is the number of water molecules per nm² of alumina surface at a given temperature, Δm is the weight loss (g), m_i is the initial weight of the alumina sample (g), $M_{\text{H}_2\text{O}}$ is the molar mass of water (18.0153 g mol⁻¹), N_A is Avogadro's number (6.022×10^{23} mol⁻¹), and A_{BET} is the surface area determined by the BET method (nm² g⁻¹). To evaluate the water adsorption capacity or hydrophilicity of the calcined aluminas, we also placed these calcined aluminas into a chamber with controlled humidity and temperature for 13 days (relative humidity, $88 \pm 3\%$ and $25 \pm 3^\circ\text{C}$). After this period, the alumina were taken out and put into airtight closed flasks while awaiting thermogravimetric analysis [17]. It is important to point out that after this procedure, no powder agglomerates were formed, and the samples appeared to be homogeneous. The values of W for the original calcined samples, the values of W_{hyd} for controlled

Table 4

Number of water molecules per nm² of calcined aluminas, W , and of aluminas hydrated in a humidity chamber, W_{hyd} , and the ratio between these values (hydrophilicity)

Alumina	W (water molecules nm ⁻²)	W_{hyd} (water molecules nm ⁻²)	$W_{\text{hyd}}:W$ ratio
A450-1	27.2 ± 0.6	50.1 ± 1.8	1.83 ± 0.04
A450-2	31.2 ± 0.2	44.2 ± 0.8	1.42 ± 0.02
A450-3	20.3 ± 1.2	32.3 ± 1.0	1.59 ± 0.07
A450-4	14.8 ± 0.2	24.6 ± 0.3	1.66 ± 0.02
A450-5	16.0 ± 0.1	25.0 ± 0.1	1.57 ± 0.01
A450-6	15.6 ± 1.4	23.6 ± 1.3	1.51 ± 0.10
A450-8	16.0 ± 1.0	23.3 ± 0.5	1.46 ± 0.07
A450-12	16.9 ± 0.1	22.4 ± 0.9	1.32 ± 0.04
A450-24	21.6 ± 0.5	23.0 ± 0.9	1.06 ± 0.05

rehydrated samples, and the $W_{\text{hyd}}:W$ ratios (the so-called “hydrophilicity”) are given in Table 4.

The calcined aluminas A450-1 to A450-24 show a narrower range of hydrophilicity (1.06–1.83) than reported earlier [17] for the aluminas calcined at 200–1000 °C (3.58–1.29). Indeed, this narrow range helped us to see some correlation between the productivity of epoxide with acidity, because short-range hydrophilic–hydrophobic interactions between the olefin and alumina surface are approximately in the same range. These interactions between the olefin and the alumina surface are complicated, because weak to moderate Brønsted acid sites (Al–OH) can act either as catalytically active sites or as inhibitors of the catalytic cycle if the surface is too highly hydroxylated, making the approach of the olefin to the alumina surface more difficult [17].

The idealized structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, built up only by tetrahedral and octahedral Al(III) sites, is an approximation; many defects and distortions exist that give rise to the presence of five-coordinated (AlO₅) and distorted four- and six-coordinated Al(III) sites [6,23,24]. The ²⁷Al MAS NMR spectra of the calcined aluminas A450-1 to A450-24 have a resonance around 50 ppm, commonly assigned to AlO₅ or very distorted tetrahedral and octahedral aluminum sites [33]. Therefore, the deviation in the correlation shown in Fig. 7 is also due to distortions in the alumina structure resulting in variation of the acid strength of type Ia sites. The hydroxyls bonded on defective five-coordinated aluminum sites may also be prone to participate in the epoxidation, but it is not possible to estimate the activity of these hydroxyls in the same way as done for type Ia and Ib Al–OH groups.

Activation of H₂O₂ on alumina surfaces is believed to occur by formation of Al–OOH that, due to the polarizing effect of the Al(III) ions, activates the O–O bond, facilitating distal oxygen transfer to the olefin [13,15,17]. In fact, the O–O bond activation by alumina seems to be different compared with transition metals (Ti, Mo, W, and Re) in homogeneously catalyzed epoxidation, because these always transfer the proximal oxygen [34]. However, the proximal oxygen in Al–OOH groups on the alumina surface shows a strong steric hindrance, because the lobe of the molecular orbital $\sigma_{\text{O-O}}^*$ on the proximal oxygen is directed toward the alumina surface. The correlation of epoxide productivity with type Ia sites suggests the exchange

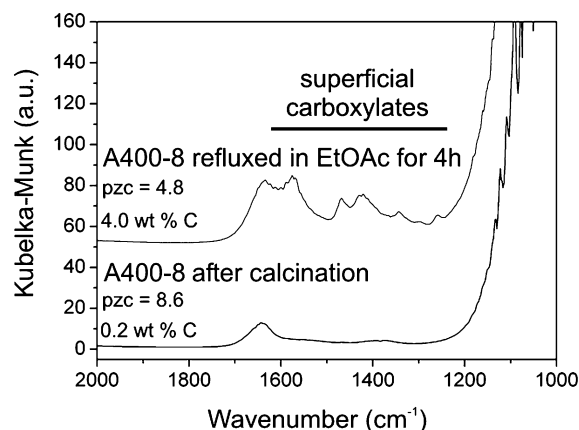


Fig. 9. FT-IR spectra for an alumina calcined at 400 °C and refluxed in ethyl acetate for 4 h.

of the hydroxyls of type Ia sites with hydrogen peroxide on the alumina surface, forming superficial Al–OOH sites. The Al–O bond is predominantly ionic, meaning that polarization of the O–O bond by the Al(III) ions is due mostly to an electrostatic interaction that obeys a charge-to-size relationship with respect to the polarizing ion. In this way, Al(III) ions in a four-coordinated environment are more capable of polarizing the peroxide ligand because its ionic radius is 53 pm, much smaller than that of six-coordinated Al(III) ions (68 pm) [35]. Regarding electronic aspects, four-coordinated Al(III) sites also more efficiently polarize the O–O bond, because they are more electron-deficient than six-coordinated Al(III) sites [24]. Unfortunately, our attempts to characterize the Al–OOH groups on the alumina surface by Raman spectroscopy at room temperature, using a helium-neon laser, were not successful. In many attempts we could detect a strong line only at 876 cm^{-1} , which is assigned to $\nu_{\text{O}-\text{O}}$, normally obtained in Raman spectra of aqueous H_2O_2 solutions [36]. The lack of any other $\nu_{\text{O}-\text{O}}$ band in the range of 700–950 cm^{-1} [36], which would indicate the presence of Al–OOH, does not mean that these activated peroxide groups are not present on the alumina surface, but may indicate that they are present at too low numbers on the surface at room temperature. Indeed, alumina-supported peroxide as a reagent for epoxidation at room temperature gives low epoxide yields [22].

We have reported that basic alumina sites, such as O^{2-} or loosely bonded hydroxyls, are not able to participate in catalytic epoxidation [18,37]. This statement is in agreement with the lack of correlation shown in Fig. 8, because the hydroxyls in configuration type Ib are loosely bonded to Al(III) [24,25], which confers a basic behavior to them. We have found that using ethyl acetate is sufficient to poison type Ib Al–OH sites, because the infrared spectrum of an alumina calcined at 400 °C and refluxed in ethyl acetate usually shows several bands in the range of 1200–1600 cm^{-1} , corresponding to superficial carboxylates (Fig. 9) [38], followed by an increase in carbon content from 0.2 to 4.0% and a decrease in the isoelectric point from 8.6 to 4.8. However, no change in the catalytic performance or H_2O_2 consumption has been found [37]. Therefore, type Ib Al–OH sites do not take part in the catalytic cycle, be-

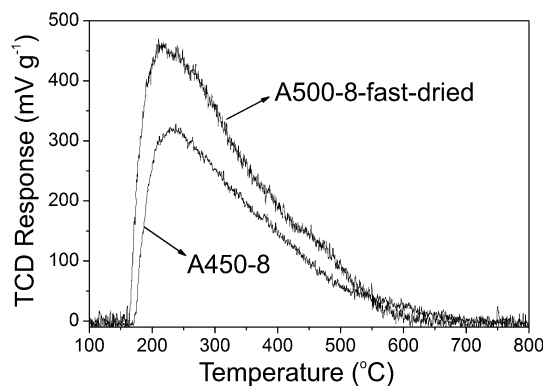


Fig. 10. TPD- NH_3 analysis of calcined aluminas A450-8 and A500-8-fast-dried.

cause they are poisoned by the solvent. Indeed, several commercial chromatographic acidic and neutral aluminas are obtained by reaction of basic alumina with ethyl acetate, HCl, or acetic acid [39]. This result also explains the same catalytic behavior in α -pinene epoxidation with anhydrous H_2O_2 in ethyl acetate when using basic, neutral, weakly acidic, and acidic commercial chromatographic aluminas as catalysts [12].

We recently reported the effect of the calcination temperature on alumina-catalyzed epoxidation [17]. The precursors of these aluminas were also synthesized by the sol-gel method using a H_2O -to-Al molar ratio of 8; however, the gel was not aged as in the present work, but was quickly dried at 120 °C [17]. For the alumina calcined at 500 °C (A500-8-fast-dried), the epoxide yield was ca. 80% after 24 h, and consumption of H_2O_2 per mmol of cyclooctene oxide formed was 2.5 [17]. In contrast, the calcined alumina A450-8 reported here shows an epoxide yield of only 60% after 24 h and consumption of H_2O_2 per mmol of cyclooctene oxide formed was 4.1 under the same reaction conditions. To determine whether our proposed model for active sites for epoxidation and decomposition of H_2O_2 is valid, we carried out a TPD- NH_3 analysis for calcined alumina A500-8-fast-dried (Fig. 10).

The calcined alumina A500-8-fast-dried has a much higher amount of weak to moderate acid sites (ammonia desorption up to 300 °C). This result confirms that the weak to moderate acid sites (type Ia Al–OH groups) are the active sites for the epoxidation. However, strong acid sites (types IIa, IIb, and III Al–OH groups) are involved in the catalytic decomposition of H_2O_2 , causing an undesirable decrease in oxidant selectivity. The proposed roles of each Al–OH site on the γ - Al_2O_3 surface are shown in Fig. 11.

With these insights into the role of each Al–OH site on the alumina surface in the alumina-catalyzed epoxidation, it is possible to estimate the turnover frequency and the total turnover number for the calcined aluminas synthesized in this work (Table 5). At the optimum H_2O to Al molar ratio in the sol-gel synthesis, the calcined alumina A450-5 shows a turnover frequency of 560 h^{-1} and a total turnover number after 24 h as high as 2690. This estimated values are similar to those of transition-metal-containing epoxidation catalysts, such as Mo(VI)/SiO_2 [40].

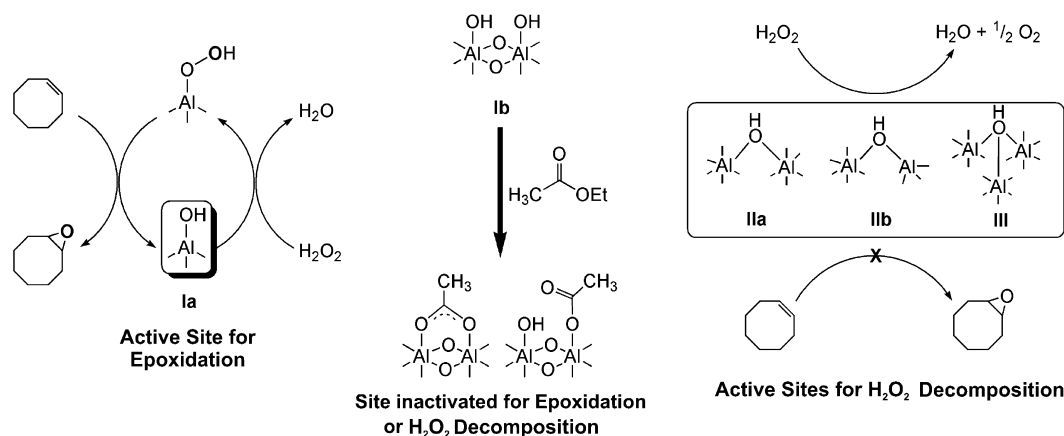


Fig. 11. Proposed role for the Al–OH sites on the alumina surface.

Table 5

Estimated turnover frequency (TOF) and total turnover number (TON) for the catalyzed epoxidation by calcined aluminas A450-1 to A450-24

Alumina	Estimated amount of type Ia acid sites ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	TOF (h^{-1})	TON
A450-1	24.6	290	1370
A450-2	22.2	350	1630
A450-3	26.3	350	1930
A450-4	29.2	450	2150
A450-5	26.6	560	2690
A450-6	26.0	440	2570
A450-8	26.5	430	2190
A450-12	22.7	320	1680
A450-24	17.3	340	1930

4. Conclusions

Based on our findings, the following answers to the pending questions about alumina-catalyzed epoxidation can be stated:

1. The systematic change in the H_2O -to-Al molar ratio in sol-gel synthesis followed by calcining at 450°C provided a series of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$'s with distinct textural and acidic properties. The calcined aluminas A450-5 and A450-6 show higher epoxide productivity and lower consumption of H_2O_2 per epoxide formed. In previous reports, the change in the H_2O -to-Al molar ratio in sol-gel synthesis was randomized [16,18], resulting in a myriad of lower-activity catalysts but some aluminas that were very active for epoxidation. Here there is a narrow range of optimum H_2O -to-Al molar ratios in the sol-gel synthesis to produce the best-calcined alumina catalysts.
2. The wide-pore and high-surface area aluminas are the best materials for alumina-catalyzed epoxidation with aqueous H_2O_2 70 wt% [17,18].
3. Concerning the acidic properties of calcined aluminas, the change in H_2O -to-Al molar ratios in sol-gel synthesis provides an useful way to demonstrate that the weak to moderate acid sites are responsible for epoxidation and that the strong acid sites are responsible for H_2O_2 decomposition.
4. The combination of results from ^{27}Al MAS NMR spectra and TPD- NH_3 profiles of calcined aluminas A450-1 to

A450-24 allowed assigning the type Ia Al–OH sites as the catalytic centers for epoxidation. The type Ib Al–OH sites have no activity in catalytic epoxidation with transition aluminas, because ethyl acetate poisons these sites. The strong acid sites of types IIa, IIb, and III Al–OH groups are responsible for the undesirable decrease in selectivity for the oxidant due to H_2O_2 decomposition.

5. The fast drying of the gel is an efficient way to maximize the weak to moderate acid sites on the alumina surface, resulting in higher epoxide yields and higher H_2O_2 efficiencies [17].
6. The role of oxalic acid in the sol-gel synthesis [16,18] is now understood in the same way as the effect of the change in the H_2O -to-Al molar ratio. The presence of oxalic acid acts as a moderator of hydrolysis and polycondensation reactions of the molecular precursors in sol-gel synthesis [3,4], creating the framework of aluminum (oxy-)hydroxides as the oxalate anions coordinate to Al(III) ions, thus changing the hydrolysis and polycondensation rates and providing a higher amount of weak to moderate acid sites that are related to a higher population of terminal hydroxyls (type Ia and Ib) on the alumina surface, which improves the catalytic activity of aluminas.
7. These results also allow us to understand why all of our attempts to synthesize active transition-metal-doped alumina, which takes advantage of both the alumina properties and the enhanced catalytic activity of transition metals, such as tungsten, molybdenum, and titanium, always gave less efficient materials for epoxidation with H_2O_2 . Mixed oxides based on alumina and transition metals are typically more acidic than alumina itself [31,32]. Therefore, these materials are shown to be good only for H_2O_2 decomposition, even with transition metal loads of <1 mol%, which should give single-site transition metal oxides.

Acknowledgments

The authors are grateful to FAPESP and CNPq for financial support and fellowships and to Peróxidos do Brasil (Solvay) for supplying the 70 wt% aqueous hydrogen peroxide (Interox 70-10). R.R. thanks Mr. Josef-Karl Vaessen (RWTH-Aachen,

Germany) for helping with the TPD-NH₃ analyses. The authors also thank Professor Carol Collins for carefully reading this manuscript.

Supplementary material

XRD patterns and isotherms of nitrogen adsorption–desorption of the calcined aluminas A450-1 to A450-24 at 77 K. Please visit DOI: [10.1016/j.cat.2006.08.024](https://doi.org/10.1016/j.cat.2006.08.024).

References

- [1] J. Thornton, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 1231.
- [2] T.E. Graedel, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 1243.
- [3] D.K. Ward, E.I. Ko, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 421.
- [4] U. Schubert, N. Hüsing, Synthesis of Inorganic Materials, Wiley–VCH, Weinheim, 2000, p. 205.
- [5] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, Appl. Catal. A Gen. 287 (2005) 135.
- [6] M. Trueba, S.P. Trasatti, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3393.
- [7] H. Grabowska, L. Syper, M. Zawadzki, Appl. Catal. A Gen. 277 (2004) 91.
- [8] Y. Kim, C. Kim, J. Yi, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 2103.
- [9] J.S. Valente, X. Bokhimi, F. Hernandez, Langmuir 19 (2003) 3583.
- [10] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E.L. Salinas, J. Mol. Catal. A Chem. 137 (1999) 239.
- [11] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, Appl. Catal. A Gen. 241 (2003) 319.
- [12] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, Green Chem. 3 (2001) 243.
- [13] J.M.S. Silva, F.S. Vinhado, D. Mandelli, U. Schuchardt, R. Rinaldi, J. Mol. Catal. A Chem. 252 (2006) 186.
- [14] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, Appl. Catal. A Gen. 219 (2001) 2001.
- [15] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Top. Catal. 19 (2002) 133.
- [16] R.G. Cesquini, J.M.S. Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 911.
- [17] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 236 (2005) 335.
- [18] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 227 (2004) 109.
- [19] Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizier, J. Catal. 46 (1977) 431.
- [20] J.B. Peri, J. Phys. Chem. 79 (1975) 1582.
- [21] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 281.
- [22] J. Rebek, R. McCready, Tetrahedron Lett. 45 (1979) 4337.
- [23] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, J. Catal. 226 (2004) 54.
- [24] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev.-Sci. Eng. 17 (1978) 31.
- [25] T. Hiemstra, W.H. Vanriemsdijk, G.H. Bolt, J. Colloid Interface Sci. 133 (1989) 91.
- [26] J.E. Lefler, D.W. Miller, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 480.
- [27] M.J. Duer, Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy, Blackwell Publishing, Oxford, 2004, p. 235.
- [28] U.G. Nielsen, J. Skibsted, H.J. Jakobsen, Chem. Commun. (2001) 2690.
- [29] G.S. Walker, D.R. Pyke, C.R. Werrett, E. Williams, A.K. Bhattacharya, Appl. Surf. Sci. 147 (1999) 228.
- [30] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, Catal. Today 7 (1990) 309.
- [31] K. Tanabe, Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties, Academic Press, New York, 1970.
- [32] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, New Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [33] J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 299.
- [34] D.V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W.A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer, Acc. Chem. Res. 37 (2004) 645.
- [35] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, sixth ed., Wiley, New York, 1999, p. 1303.
- [36] V. Vacque, B. Sombret, J.P. Huvenne, P. Legrand, S. Suc, Spectrochim. Acta Part A 53 (1997) 55.
- [37] R. Rinaldi, U. Schuchardt, unpublished results.
- [38] C.C. Landry, N. Pappe, M.R. Mason, A.W. Apblett, A.N. Tyler, A.N. MacInnes, A.R. Barron, J. Mater. Chem. 5 (1995) 331.
- [39] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, Tetrahedron 53 (1997) 7999.
- [40] R. Buffon, U. Schuchardt, J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 347.



Chemical and physical changes related to the deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide

Roberto Rinaldi, Fred Y. Fujiwara, Ulf Schuchardt *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, PO Box 6154, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

Received 3 October 2006; revised 7 November 2006; accepted 9 November 2006

Abstract

This report addresses several questions regarding the deactivation of alumina in catalytic epoxidation using aqueous 70% H_2O_2 . The structural, textural, morphological, and chemical changes of a polycrystalline alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and boehmite) were studied in five consecutive reactions of 24 h. The chemical and physical processes involved in the transformations during alumina recycling are attributed mainly to the presence of water in the reaction mixture. Water plays a dual role in the catalytic system. On the one hand, water may cause deleterious changes of the structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and its textural properties. On the other hand, the presence of water shifts the adsorption equilibria of the organic molecules (acetic acid, diols, and oligomers), preserving the type Ia Al–OH sites, which are active for catalytic epoxidation. In this way, the water in the alumina/ H_2O_2 catalytic system seems to be significant in prolonging the lifetime of the catalyst.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Catalyst deactivation; Alumina; Epoxidation; Hydrogen peroxide; Solid-state NMR

1. Introduction

Catalytic deactivation is a phenomenon caused by a number of chemical and physical changes of a catalyst that result in decreased activity and/or selectivity. The causes of deactivation are classically divided into three categories: chemical, thermal, and mechanical [1,2]. Usually, catalyst stability is a challenge during liquid-phase oxidation due to (i) leaching of the active species into the reaction mixture; (ii) poisoning of the active sites by diols or carboxylates formed in the reaction; (iii) loss of chemical stability of the catalytic support; and (iv) the structural “stress” caused by the continuing change of oxidation number of the active metal sites and/or formation of oxometal sites in the matrix framework. Several heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations are in fact like Greek warriors in a Trojan horse, because small amounts of the active species are released into the solution, which are then responsible for their catalytic activity [3,4].

Alumina is an inexpensive and nonpolluting heterogeneous catalyst that efficiently catalyzes the epoxidation of a variety of nucleophilic alkenes, such as terpenes [5–7] and linear, cyclic, and functionalized olefins [5,8,9], using aqueous 70 wt% hydrogen peroxide or anhydrous 24 wt% H_2O_2 in ethyl acetate [10]. The ultrapure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtained by the calcination of precursors synthesized by sol–gel routes showed significantly higher epoxidation activity compared to commercial chromatographic neutral alumina [11]. The surface hydrophilicity and the amount of weak to moderate Brønsted acid sites are among the responsible factors for the catalytic activity of aluminas [12–14]. In an earlier paper [15], we reported that using 70 wt% hydrogen peroxide instead of anhydrous 24 wt% H_2O_2 in ethyl acetate prolongs the lifetime of the catalyst. However, many questions on alumina deactivation and the role of water present in the reaction mixture could not be answered.

In this work, we address these pending questions by analyzing the structural, morphological, textural, and chemical transformations of the sol–gel alumina used in five consecutive cycles in catalytic *cis*-cyclooctene epoxidation with 70 wt% H_2O_2 .

* Corresponding author. Fax: +55 19 35213023.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalyst

The precursor of the calcined alumina, boehmite, was obtained by hydrolysis of aluminum *sec*-butoxide (Merck, 99.8%). In a 500-mL three-necked round-bottomed flask, 72.00 g of ultrapure water (Milli-Q) were added, under mechanical stirring, to 240.00 g of 50 wt% aluminum *sec*-butoxide in *sec*-butanol (Merck, p.a.). (CAUTION: THIS REACTION IS HIGHLY EXOTHERMIC!). The mixture obtained was stirred for 5 min, until it transformed into a homogeneous gelatinous slurry. This gel was placed on a rectangular glass plate (17 × 28 cm) and dried at 120 °C for 24 h, resulting in the xerogel. About 10.0 g of the xerogel were heated at a rate of 1 °C min⁻¹ under a static air atmosphere to 200 °C, where the solid was maintained for 3 h, to 300 °C for another 3 h, and finally to 400 °C for 24 h, yielding the material designated as “cycle 0.” The calcined alumina was stored in closed flasks in a desiccator over silica-gel and 3 Å molecular sieves for subsequent characterization and use in the catalytic epoxidation.

2.2. Catalytic reactions

2.2.1. Epoxidation of *cis*-cyclooctene

The aqueous solution of hydrogen peroxide (70 wt%) was supplied by Peróxidos do Brasil SA. (Solvay) and used without further treatment. The reaction mixture was prepared to contain 1.00 mol L⁻¹ of *cis*-cyclooctene (Acros; 95%) and 0.500 mol L⁻¹ of *n*-butylether (internal standard; Acros; >99%) in ethyl acetate (Merck; p.a.).

To a two-necked round-bottomed flask containing 20 mL of the reaction mixture (20.0 mmol of cyclooctene and 10.0 mmol of *n*-butylether), 2.00 mL (56 mmol) of aqueous 70 wt% H₂O₂ solution was added. The mass of the reaction mixture was determined for calculating the hydrogen peroxide content. This mixture was heated to 80 °C with magnetic stirring. An initial aliquot (*t* = 0 h) was taken for gas chromatography (GC) analysis, and the reaction was started by addition of the alumina (200.0 mg). A final aliquot (50 µL) was taken after 24 h. Both aliquots were diluted in hexane (2 mL; Tedia; HPLC grade), treated with a few milligrams of manganese dioxide to promote decomposition of the peroxides and then with anhydrous sodium sulfate to remove residual water. These solutions were analyzed using a Hewlett-Packard HP 5890 series II gas chromatograph equipped with an Alltech AT-WAX capillary column (20 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness) and a flame ionization detector. The *cis*-cyclooctene epoxide was quantified using a calibration curve obtained with a standard solution. Selectivity is always given with respect to converted *cis*-cyclooctene.

2.2.2. Catalyst recycling

In the first cycle, eight reactions were carried out in parallel to ensure sufficient catalyst for recycling experiments and catalyst characterization. The catalyst was used five times and aliquots were taken after the first, third, and fifth cycles for characterization. For each catalyst recycling, the alumina was

filtered off from the reaction mixture and washed with three portions (50 mL) of ethyl acetate (Merck; p.a.) at room temperature. The alumina powders from the same cycle were mixed and dried at 130 °C for 24 h. After this treatment, the catalyst samples after use in the first, third, and fifth cycles (herein designated as “cycle 1,” “cycle 3,” and “cycle 5”) were stored in closed flasks in a desiccator over silica-gel and 3 Å molecular sieves for subsequent characterization and/or reuse.

2.2.3. Determination of hydrogen peroxide

To an Erlenmeyer flask, 50 mL of aqueous 20 wt% acetic acid and 20 g of dry ice for deaeration of the solution were added. After 2 min, ca. 2.0 g of potassium iodide (Synth; p.a.) and 3 drops of a 1-wt% ammonium molybdate solution (Vetec; p.a.) were added. To this mixture, a 200 mg aliquot of the reaction mixture, collected before and after the reaction (0 and 24 h), was added. The iodine formed was titrated with a 0.1 mol L⁻¹ solution of sodium thiosulfate (Synth; p.a.). Near the endpoint of the titration (pale brown color), 1.0 mL of a 1 wt% starch solution was added. The endpoint was detected when the blue color disappeared. The amount of H₂O₂, *n*H₂O₂, (in mmol) in the reaction mixture was calculated by

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \cdot \frac{m_{\text{reaction}}}{m_{\text{aliquot}}} \cdot 10^3, \quad (1)$$

where $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ is the concentration of the sodium thiosulfate solution (mol L⁻¹), $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ is the volume of sodium thiosulfate solution (L), m_{reaction} is the mass of the reaction mixture (g), and m_{aliquot} is the mass of the aliquot (g) taken after 0 and 24 h. To determine the H₂O₂ content after 24 h, the alumina mass was included in the mass of the reaction mixture.

2.3. Catalyst characterization

2.3.1. X-ray power diffraction

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were determined with a Shimadzu XD-3A diffractometer, using CuKα radiation and 2θ of 5°–100°, with a step size of 0.02° and a counting time of 3 s. The phase identification was done using the PCPDFWIN v. 2.0 program and the crystallographic pattern files [21-1307] and [47-1308] for boehmite and γ-Al₂O₃, respectively.

2.3.2. Surface area analysis

The nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured on a Micrometrics ASAP 2010 equipment. The samples were degassed at 120 °C under vacuum (1 µbar) for 3 h. The surface area was determined by adsorption–desorption of nitrogen at 77 K. The pore volume and average pore diameter were calculated using the BET method. The pore-diameter distributions were calculated using the BJH method on the desorption branch.

2.3.3. Scanning electron microscopy

Secondary electron images were acquired in a JEOL JSM 6360 LV scanning electron microscope, operating at 20 kV. The

samples were placed on brass stubs and coated with carbon followed by a gold–palladium (80%/20%) coating using a Bal-Tec MD 020 instrument (20 s and 30 μ A).

2.3.4. MAS NMR analyses

The ^{27}Al , ^1H , and ^{13}C MAS NMR spectra were recorded using a Varian INOVA 500 spectrometer equipped with a 4-mm high-speed probe (Doty Scientific) at a spinning rate of 13 kHz. For the ^{27}Al MAS NMR spectra, the ^{27}Al chemical shifts were referenced to a 1.0-mol L $^{-1}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution. The experimental conditions were operating frequency of 130.26 MHz, acquisition time of 5 ms, pulse-width of 2.4 μ s ($\pi/2$), recycle delay of 0.1 s, and spectral width of 32.2 kHz. For each spectrum, 2400 scans were acquired. The FIDs were processed using an exponential function with a line width of 1 Hz. The spectra were simulated using the OriginPro 7.5 (Originlab). For the ^1H MAS NMR spectra, the ^1H chemical shifts were referenced to water. The experimental conditions were operating frequency of 499.89 MHz, acquisition time of 50 ms, pulse width of 3.0 μ s ($\pi/2$), recycle delay of 5.0 s, spectral width of 200.0 kHz. For each spectrum, 16 scans were acquired. The FIDs were processed using an exponential function with a line width of 0.1 Hz. For the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR spectrum of the cycle 5 alumina, the ^{13}C chemical shifts were referenced to adamantane, whereas the Hartmann–Hahn match was set also using adamantane. The experimental conditions were an operating frequency of 125.7 MHz, acquisition time of 50 ms, pulse width of 4.1 μ s ($\pi/2$), recycle delay of 3.0 s, contact time of 2.5 ms, and spectral width of 50.0 kHz. For each spectrum, 7200 scans were acquired. The FIDs were processed using an exponential function with a line width of 12 Hz.

2.3.5. Fourier transform infrared spectroscopy

The FTIR spectra were recorded using 64 scans between 400 and 1600 cm^{-1} in a Bomen IR spectrometer MB series from Hartmann and Braun with a resolution of 4 cm^{-1} . Analyses were performed from samples (1 wt%) ground together with KBr.

2.3.6. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out under an oxidative atmosphere (synthetic air, 100 mL min $^{-1}$) using a TA Micrometrics 2950 TGA instrument with a heating rate of 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ in the range of 30–900 $^\circ\text{C}$. The analyses were performed in duplicate for each sample.

2.3.7. Elemental analysis

Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer Series II CHN S/O analyzer model 2400. The alumina samples were mixed with an oxidant mixture ($\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{NaF}$, 1:7) and the elemental analyses were performed by combusting the samples at 925 $^\circ\text{C}$. The analyses were done in triplicate.

2.3.8. Measurements of pH of the aqueous suspension of catalyst

The pH of the aqueous suspensions of the unused and used catalyst (solid-to-liquid ratio of 5 g L $^{-1}$) was measured un-

der an argon atmosphere at 25 $^\circ\text{C}$ using a pHmeter (Quimis) equipped with a combined glass electrode. The electrode was calibrated with three standard buffer solutions (pH 4, 7, and 10; Synth). The pH was recorded when the variation was $< \pm 0.05 \text{ pH h}^{-1}$. To find out the presence of desorbed acetate in the solution, the suspension was centrifuged for 15 min at 10,000 rpm, and the clear supernatant was analyzed using an Agilent 8453 UV-Vis spectrometer.

3. Results and discussion

Alumina calcined at 400 $^\circ\text{C}$ is an efficient epoxidation catalyst for *cis*-cyclooctene with 70 wt% H_2O_2 , yielding ca. 87% of epoxide with a selectivity of ca. 98% after 24 h and 1.6 mmol of H_2O_2 per mmol of epoxide formed was consumed (Table 1). The reaction without catalyst yielded ca. 10% of epoxide after 24 h and used 1.1 mmol of H_2O_2 per mmol of epoxide formed. The catalyst slowly lost its activity in the consecutive cycles, showing a moderate epoxide yield (ca. 65%) in the fifth cycle. The catalytic system alumina–aqueous H_2O_2 (70 wt%) showed an overall productivity of ca. 41 g of cyclooctene oxide per g of alumina. Although there was no statistical loss of selectivity for epoxide, the H_2O_2 consumption per epoxide formed increased after the fourth cycle from ca. 1.6 to 2.0. Between each cycle, the used alumina was washed with ethyl acetate and dried at 130 $^\circ\text{C}$ for 24 h to avoid structural and textural changes that could disguise the real changes occurring during the catalyst recycling experiments. Furthermore, it is known that recalcination of used commercial chromatographic alumina (Fluka, type 507C, neutral, 100–125 mesh) is unable to regenerate the initial catalytic properties of the alumina [11].

The catalyst is a mixture of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and pseudo-boehmite (Fig. 1), the pseudo-boehmite content was ca. 22 wt% (estimated from the TGA curve using the weight loss between 340 and 470 $^\circ\text{C}$, which is assigned mainly to water evolved in the phase transition of pseudo-boehmite $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]). Catalyst recycling results in growth of a halo between 10 $^\circ$ and 55 $^\circ$, indicating that part of the initial crystalline structure is lost when the catalyst is reused. It was recently reported that the aging of aqueous suspensions of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at room temperature for prolonged periods (weeks to months) resulted in the transformation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ into bayerite [$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$] through an amorphous intermediate [17]. In the XRD patterns (Fig. 1), the presence of bayerite was not detected even after extended

Table 1
Catalytic results of the alumina recycling experiments on cyclooctene epoxidation with 70 wt% H_2O_2

Cycle	n^a	Yield (%)	Selectivity (%)	Consumption of H_2O_2 (mmol of H_2O_2 per mmol of epoxide)
1	8	87 $\pm$ 4	97.6 $\pm$ 0.6	1.6 $\pm$ 0.1
2	6	81 $\pm$ 7	98.5 $\pm$ 0.9	1.5 $\pm$ 0.1
3	5	76 $\pm$ 5	97.8 $\pm$ 0.7	1.5 $\pm$ 0.1
4	3	73 $\pm$ 4	98.4 $\pm$ 0.3	1.6 $\pm$ 0.2
5	2	65 $\pm$ 6	96.8 $\pm$ 0.5	2.0 $\pm$ 0.1

^a n is the number of parallel reactions carried out. Reaction conditions: 20 mmol of *cis*-cyclooctene, 10 mmol of di-*n*-butylether, 56 mmol of (70 wt%) H_2O_2 and 200.0 mg of alumina; 80 $^\circ\text{C}$; 24 h.

catalyst use (5 days). However, the pseudo-boehmite reflections slightly increase their intensities for recycled catalyst. In fact, bayerite formation is reported to be less favored than boehmite formation in the temperature range used in the catalytic epoxidations [18,19].

With respect to the morphology of the surface particles, the unused catalyst looks like flakes of microspheres (cycle 0, Fig. 2). On recycling the catalyst, these microspheres coalesce, and the surface becomes flatter. After the fifth cycle, several

small holes in the surface are found (cycle 5, Fig. 2), which may be formed by the O_2 evolved from the internal surface by decomposition of H_2O_2 .

Table 2 shows the changes of textural properties of the alumina surface during the recycling experiments. The surface area, average pore diameter, and volume show more significant decreases after the first cycle of the catalyst than in the subsequent recyclings. The pore system is also constantly altered during the recycling experiments (Fig. 3). Initially, the catalyst pore system was formed by nonstructural slits due to particle packing (type II isotherm, hysteresis H3), which are slowly transformed into ink bottle-like pores (type IV isotherm, hysteresis H2). The pore diameter distribution curves (Fig. 4) also indicate that smaller pores are created during catalyst recycling.

Previous studies [6,13,14] showed that γ - Al_2O_3 with non-structural pores, formed by slits between the particles (isotherm II, hysteresis H3) and having an open pore structure, show better performance in the alumina-catalyzed epoxidation. In addition, aluminas with ink bottle-like pores (type IV isotherm, hysteresis H2), are less active due to diffusion prob-

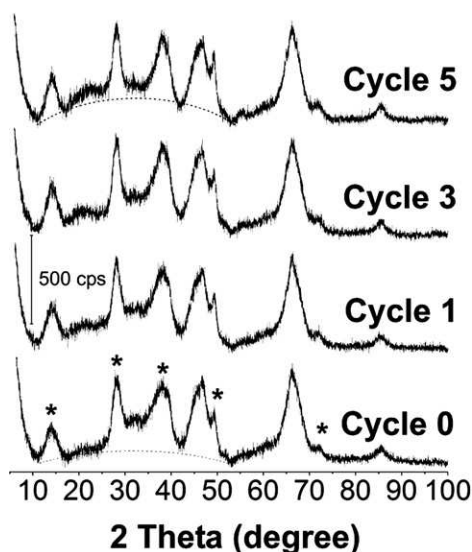


Fig. 1. XRD Patterns for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5). (★) Indicate the boehmite reflections and the dotted curves (cycles 0 and 5) indicate the amorphous halos.

Table 2

Textural properties of the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5)

Cycle	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Pore diameter (nm)	Pore volume ($cm^3 g^{-1}$)
0	367	22.1	2.1
1	326	19.1	1.6
3	325	17.6	1.5
5	313	15.7	1.3

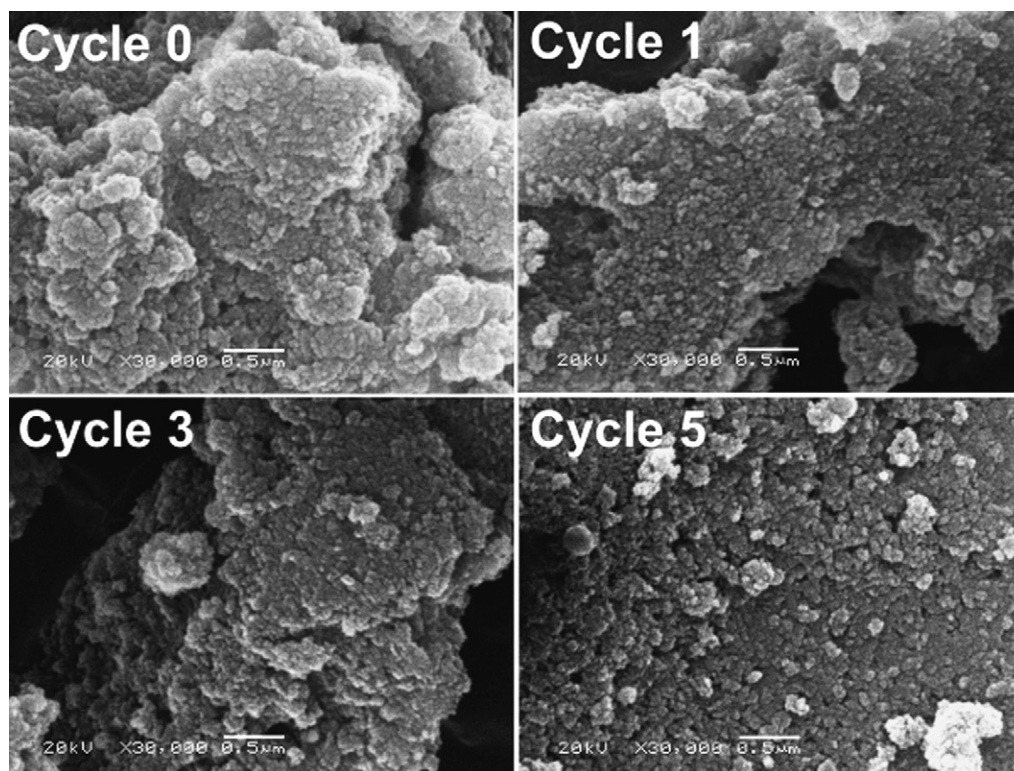


Fig. 2. SEM images for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5). The white bar corresponds to 0.5 μm and the micrograph magnification is 30,000 $\times$.

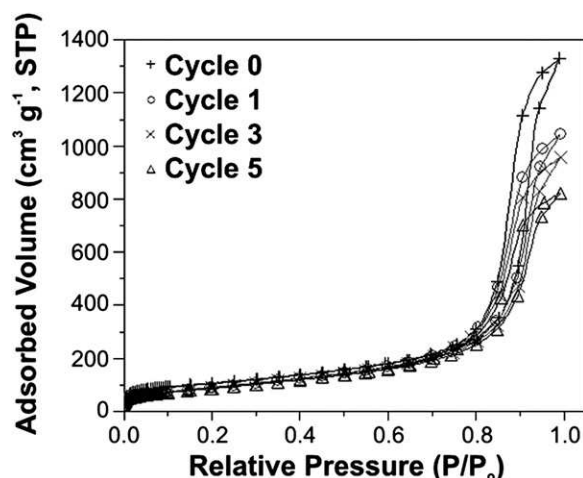


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5).

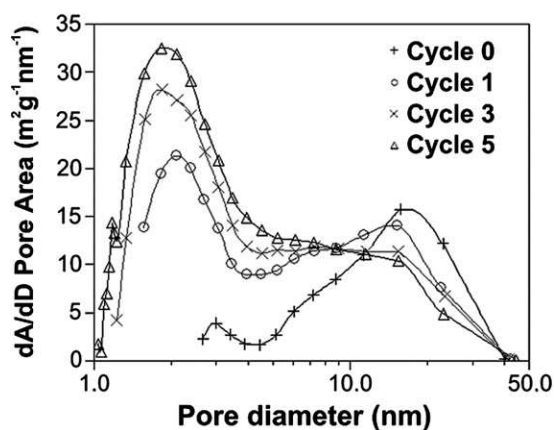


Fig. 4. Distribution of pore diameter calculated for the desorption branch of the nitrogen isotherms at 77 K for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5).

lems of the olefin through the hydrophilic pores, as well as being less selective in the epoxidation of highly reactive olefins, because the residence time of reagents and products inside these pores can be sufficiently long for further oxidation or ring-opening reactions [6]. Earlier, we reported that the higher activity of γ - Al_2O_3 with nonstructural pores was due to avoiding the entrapment of water in the porous system, which would make diffusion of the olefin to the active sites more difficult [14]. However, the present results provide new information on the increase of population of smaller pores when the catalyst is recycled (Fig. 4), which surely makes the diffusion of the olefin through the pore system more difficult. Therefore, this increase of population of smaller pores is a detrimental textural change to catalyst performance (activity and selectivity). ^{27}Al MAS NMR experiments were carried out to obtain more details on the structural transformations that happen during catalyst recycling (Fig. 5).

In the ^{27}Al MAS NMR spectra, at least four resonances are clearly present due to the AlO_6 (10 ppm), AlO_5 (50 ppm), and AlO_4 (60 and 70 ppm) sites. However, a broad shoulder centered in the region of -6 ppm, (AlO_6)-I, is discerned after

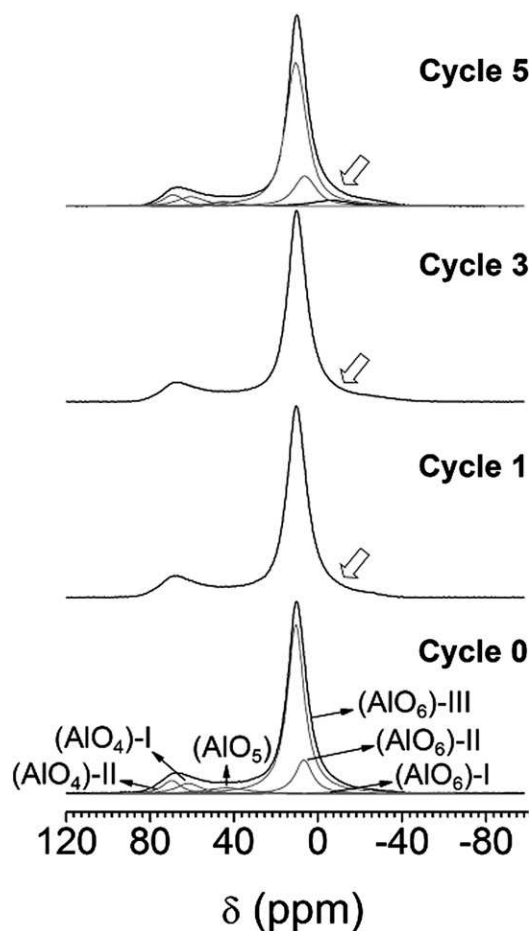


Fig. 5. ^{27}Al MAS NMR spectra for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5). Arrows show the shoulder attributed to a broad resonance centered around -6 ppm, (AlO_6)-I (see lower broad black line in spectrum of catalyst cycle 5).

consecutive catalyst recycling (Fig. 5). The resonance around 10 ppm assigned to the six-coordinated Al(III) ion is expected to comprise two signals, (AlO_6)-II and (AlO_6)-III, corresponding to the AlO_6 sites from boehmite and γ - Al_2O_3 , respectively [20]. Two populations of four-coordinated Al(III) ion exist in the bulk structure; these are assigned to resonances around 60 and 70 ppm, (AlO_4)-I and (AlO_4)-II, respectively, related to the γ - Al_2O_3 structure. Based on these arguments, the fitting of six signals in the simulation of the ^{27}Al MAS NMR spectra was done. The estimated parameters of the ^{27}Al MAS NMR spectra are shown in Table 3.

The ^{27}Al nucleus ($I = 5/2$) has a quadrupolar moment that allows it to interact with any electric field gradient originating from distortions in the geometry of the Al(III) coordination sphere, which may result in broad resonance lines due to second-order quadrupolar interaction and may make highly distorted sites “invisible” to ^{27}Al MAS NMR spectroscopy [21,22]. However, for aluminas [20], this problem is minimized or even avoided using high magnetic fields, thereby taking advantage of the inverse proportionality of the second-order quadrupole interaction with the magnetic field and also of the increase in chemical shift dispersion [23].

Table 3

Estimated parameters for the AlO_x sites of simulated and fitted ^{27}Al MAS NMR spectra of the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5)

Cycle	Amorphous phase (AlO_6)-I			Boehmite (AlO_6)-II			γ - Al_2O_3 (AlO_6)-III			AlO_5			(AlO_4)-I			(AlO_4)-II		
	δ (ppm)	w (Hz)	%	δ (ppm)	w (Hz)	%	δ (ppm)	w (Hz)	%	δ (ppm)	w (Hz)	%	δ (ppm)	w (Hz)	%	δ (ppm)	w (Hz)	%
0	−6	2450	1	7	1280	14	11	1250	66	44	3400	6	62	1920	6	70	1410	6
1	−7	2610	2	7	1470	13	11	1330	67	44	3250	5	62	2040	7	70	1500	6
3	−7	6170	7	7	1440	14	11	1260	63	45	3140	5	61	1910	6	69	1430	5
5	−6	4280	9	7	1370	19	11	1180	57	46	2630	4	61	1850	5	69	1290	6

The broadest signal, (AlO_6)-I, ($w \sim 4$ kHz) is expected to be related to a kind of amorphous aluminum trihydroxide formed during the recycling experiments (Table 3). The relative amount of (AlO_6)-I sites increases after consecutive catalyst recycling from 2 to 9% (Table 3), which is in agreement with the higher intensity of the amorphous halo in the XRD patterns of recycled alumina (Fig. 1). The relative amount of (AlO_6)-II, which is assigned to AlO_6 bulk sites of boehmite, corresponding to a boehmite content of 17 wt% in the initial sample, is in good agreement with the value determined using the TG curve (22 wt%). In addition, the relative amount of (AlO_6)-II sites also gradually increases for more recycled alumina, whereas the relative populations of the (AlO_6)-III, AlO_5 , and (AlO_4)-I sites, assigned to γ - Al_2O_3 , decrease. These results suggest that during catalyst recycling, γ - Al_2O_3 is converted to boehmite and an amorphous aluminum trihydroxide (Fig. 4). These phase transformations may be related to the deactivation of calcined alumina, because boehmite is clearly less active than γ - Al_2O_3 and other transition polymorphs [9,13]. In addition, the formation of boehmite and/or an amorphous aluminum trihydroxide is potentially related to the increase of the population of smaller pores, because these materials typically have smaller mesopores or even micropores [18].

Another important factor for catalyst deactivation is the chemisorption of molecules that poison the active sites [1,2]. The FTIR spectra of the unused catalyst (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5) show many bands between 1370 and 1600 cm^{-1} (Fig. 6), which are assigned to the formation of superficial carboxylates in many coordination modes [24]. In addition, a weak band at 1027 cm^{-1} , discerned for the used catalyst, is normally assigned to $\delta(\text{Al-OH})$ of aluminum trihydroxides [25], which is a confirmation of the formation of an amorphous aluminum trihydroxide during the recycling experiments. The hydroxyl region of the FTIR spectra was omitted in Fig. 6 because only a broad band could be observed due to the strong IR absorption of adsorbed water on the alumina surface (see the full spectra in supplementary materials). Due to problems in preparing samples without modifying them, neither FTIR or Raman spectroscopy was able to provide semiquantitative information on changes of hydroxyls on the γ - Al_2O_3 surface. However, the intensities of the Raman lines assigned to boehmite were strongly enhanced (see supplementary materials) for the used catalyst (cycle 5), indicating that the catalyst surface is being recovered by boehmite crystallites (in agreement with the XRD powder patterns and ^{27}Al MAS NMR spectra). This fact corroborates with the hypothesis that the decrease

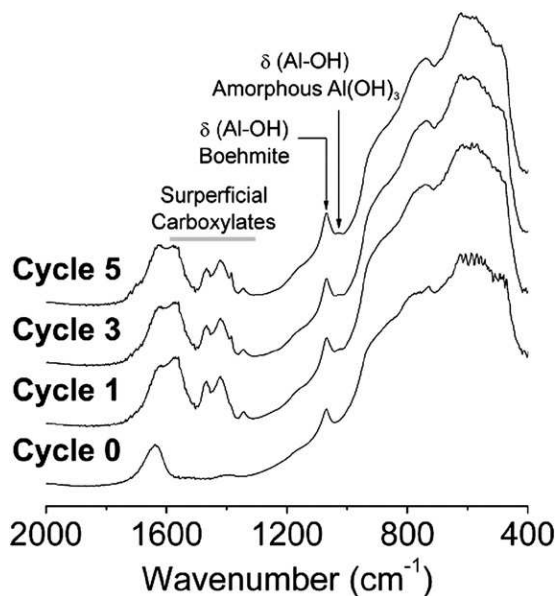
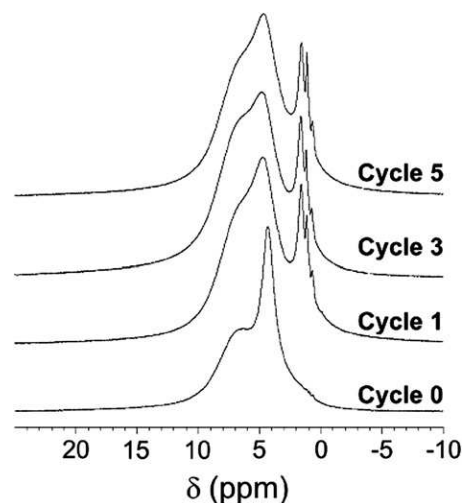


Fig. 6. FT-IR spectra for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5).

Fig. 7. ^1H MAS NMR spectra for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5).

of catalytic activity is also caused by the formation of lesser active (oxy)-hydroxide aluminum phases [9,13], due to the reactions of γ - Al_2O_3 with water [17].

The ^1H MAS NMR spectra of used catalysts (Fig. 7) show three narrow resonances between 1 and 3 ppm. This observa-

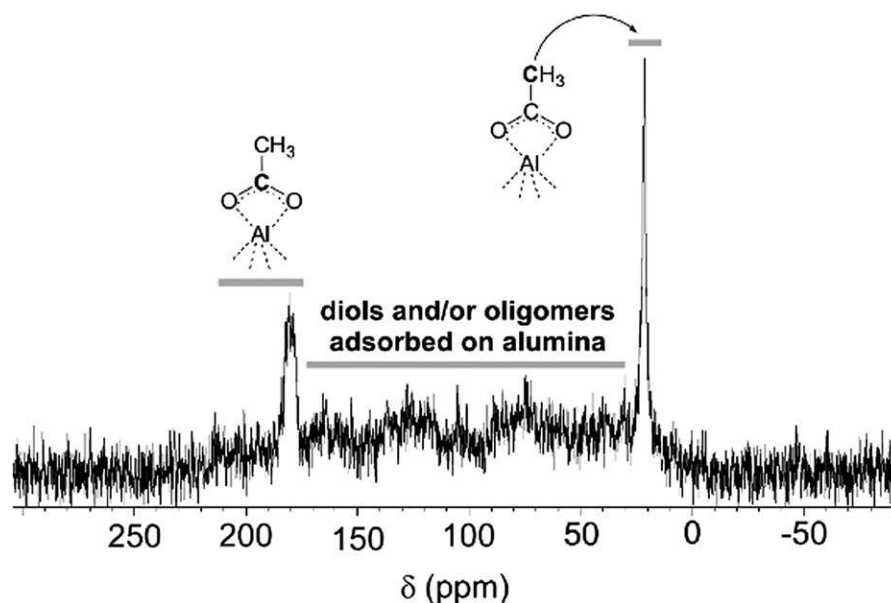


Fig. 8. $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR spectrum for a used alumina (cycle 5).

tion is interesting, because no further information other than broad resonances is usually expected for unused alumina due to the very strong ^1H – ^1H dipolar coupling (cycle 0, Fig. 7). The unused catalyst shows only a coalesced resonance at 6.5 ppm, assigned to Al–OH groups, and another at 4.6 ppm assigned to physisorbed water. Because molecular movement is restricted in the solid state, the overall dipolar coupling is large, which broadens the signals [21]. Consequently, the “narrow” resonances in the range of 1–3 ppm are related to groups with a high degree of freedom, such as the methyl groups. These methyl groups are attributed to acetate groups bonded to the alumina surface that originate from ethyl acetate hydrolysis and/or its direct reaction with loosely bonded hydroxyl groups on the alumina surface [12].

It is possible to have a more comprehensive idea of the molecules adsorbed on the alumina surface during the recycling experiments using $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS NMR (Fig. 8). The signal intensities of the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP MAS NMR spectrum are related not only to the amount of species adsorbed on the surface, but also to the efficiency of cross-polarization transfer. Therefore, these intensities should not be interpreted in a quantitative manner [21]. As shown in Fig. 8, other signals than those assigned to acetates bonded to the alumina surface can be seen in the range of 20–180 ppm and are assigned to other organic species on the alumina surface, such as diols and/or oligomers of cyclooctene oxide. These molecules are formed by acid-catalyzed epoxide ring opening. However, because cyclooctene oxide is relatively resistant to ring opening, there is no substantial loss of selectivity in the reactions (Table 1). On the other hand, for very sensitive epoxides, such as terpene epoxides, the selectivity and the mass balance of the reactions are usually in the range of 70–90% [6], but most of these byproducts remain strongly adsorbed on the catalyst surface, as indicated by the considerable increase in the carbon assay of the catalyst after the first use (ca. 10%) [26]. Typical byproducts are formed by epoxide rearrangement and ring opening [6]. Products in-

volving the oxidation of the allylic position due to radicalar processes were not observed, because the catalyzed epoxidation was carried out with ultra-pure alumina obtained by the sol–gel method [6,11,13,14].

But the question “what is the role of chemisorbed acetate and other organics in alumina catalyzed epoxidation?” may arise. The answer is not straightforward, because the chemisorption of organics has two opposing consequences: (i) poisoning of the labile type Ia Al–OH groups that are involved in the activation of H_2O_2 for epoxidation of nucleophilic olefins by formation of Al–OOH groups [12], and (ii) alteration of the hydrophilic/hydrophobic behavior of the surface, because the increasing hydrophobicity of the surface is what makes the approach of the olefin to the surface easier, thereby allowing the reaction to proceed faster [13,14]. Table 4 provides information on the trends of the carbon assay (determined by elemental analysis) and the pH of the aqueous suspension of catalyst before use (cycle 0) and after use (cycles 1, 3, and 5) to answer this question.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has multisite surface Al–OH groups with large differences of acidic strength. According to the Knözinger and Ratnasamy model for the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface [27], the hydroxyls at terminal configurations of the surface (types Ia and Ib) are less acidic and more labile, whereas the hydroxyls in bridging configurations (types IIa, IIb, and III) are sluggish and prone

Table 4

Carbon assay and pH of aqueous suspensions (5 wt%) of unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5)

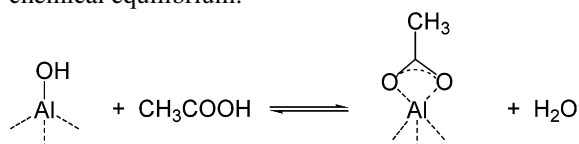
Cycle	Carbon assay (%)	pH of the catalyst aqueous suspension
0	0.2	7.9
1	3.3	4.6
3	3.4	4.7
5	3.5	4.8

to act as proton donors. For a liquid–solid interface, commonly found in aqueous suspensions of γ - Al_2O_3 , estimates indicate that the acidity difference between sites I and III is on the order of 10^8 . Regarding the sites Ia and Ib, this difference is also quite high, ca. 10^3 [28,29]. Thus, these labile Al–OH sites can be selectively poisoned during the reaction by adsorption of byproducts, as evidenced by the decrease of the pH of the aqueous suspension of the catalyst before use (7.9, cycle 0) and after use (4.6–4.8, cycles 1, 3, and 5). Moreover, it took 7 h for the pH of an unused catalyst suspension to reach equilibrium, whereas the equilibrium was reached in less than 1 h for the used catalyst samples. This fact also indicates that the unused catalyst has a greater heterogeneity of Al–OH surface sites than the used catalyst.

Recently, we assigned the roles of the different types of Al–OH sites of the alumina/ H_2O_2 catalytic system to their activities in epoxidation and H_2O_2 decomposition [12]. H_2O_2 activation on the alumina surface is proposed to occur by reaction of the weak type Ia Brønsted acid sites with H_2O_2 , giving the superficial hydroperoxides, Al–OOH, that are responsible for oxygen transfer to the olefin [12,30]. Moreover, we reported that the weakest and more abundant type Ib Al–OH sites have no role in the activation of H_2O_2 , because these sites are poisoned by preferential chemisorption of acetate on the alumina surface [12]. However, this site poisoning seems not related to catalytic deactivation, because the use of solvents that are not prone to form carboxylates, such as methanol, isopropanol, and tetrahydrofuran, in the alumina-catalyzed epoxidation of limonene gives much lower conversions than epoxidations carried out in ethylacetate or acetonitrile [7].

When the catalyst is recycled, the type Ib sites become less available, and the type Ia Al–OH sites start to be consumed, resulting in decreased catalyst productivity. Because the decomposition of H_2O_2 occurs in parallel on the surface, poisoning of the sites that activate H_2O_2 for epoxidation causes an increase in the consumption of H_2O_2 per epoxide formed, as observed for cycle 5 (Table 1).

Water present in the reaction mixture prolongs the lifetime of the catalyst, because using azeotropic distillation and/or anhydrous H_2O_2 in ethyl acetate does not allow more than three recyclings of the alumina [15]. The role of water in adsorption of organic molecules can be rationalized through the following chemical equilibrium:



The presence of water in the reaction mixture shifts the chemical equilibrium toward “conservation” of the active sites for epoxidation. Indeed, a band at around 210 nm seen by UV–vis spectroscopy in the aqueous suspension of used catalyst was increased (Fig. 9), possibly due to acetic acid desorption. We estimated the amount of desorbed acetate using the UV absorption at 210 nm. This approach showed that the equivalent carbon assay of the alumina could be as much as 15 wt% for alumina cycle 3. This result contrasts strongly with

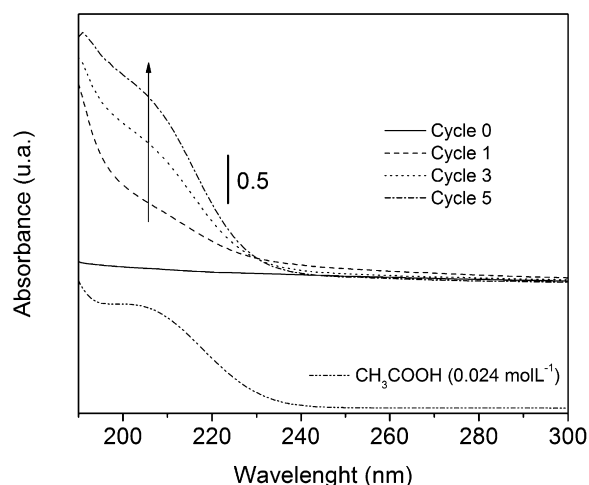


Fig. 9. UV–vis spectra of the aqueous phase from the catalyst suspension (cycles 0, 1, 3, and 5) and of a 0.024 mol L^{-1} acetic acid solution.

the carbon assay determined by elemental analysis (3.4 wt%, Table 4). Moreover, the pH of aqueous acetic acid at an equivalent concentration as that estimated by UV–vis spectroscopy is lower (3.3) than that observed for the aqueous suspension of used catalysts (4.6–4.8; Table 4), indicating that the origin of this discrepancy in the carbon assay is not only the desorption of acetic acid, but also the desorption of other molecules, producing the chromophores seen in this UV region. Indeed, direct injection electron-spray ionization mass spectroscopy (ESI-MS) demonstrated that several high-mass ions are present in the aqueous phase of the alumina cycle 3 suspension, which could be oligomers of cyclooctene oxide and mainly acetate-containing aluminum polycations. However, no catalytic reaction occurs after the catalyst is filtered off from the reaction mixture, demonstrating that these water-soluble species are not active for epoxidation.

The chemisorbed molecules (acetate, diols, and oligomers) are strongly bonded to the alumina surface, making them difficult to totally remove by calcination even at 400 – 500°C . Typically, alumina recalcined at 400°C is a yellow or gray solid, indicating the formation of carbonaceous compounds that partially block the alumina surface and thus deactivate the catalyst [11]. In the TG curves of the unused and used catalysts (Figs. 10 and 11), the weight losses between 110 and ca. 300°C are assigned mainly to the desorption of organic molecules. This is in agreement with the carbon content found by elemental analysis (Table 4). During recalcination, a small but significant fraction of these organic molecules is transformed into surface carbonaceous compounds that can be removed only at higher temperatures (ca. 600°C ; Fig. 11), where the catalyst loses its structural and textural properties necessary for epoxidation [13,14]. The successive increase of weight loss from 15 to 24% for the aluminas of cycle 1 to cycle 5 (Fig. 10) is not directly proportional to the amount of organic material adsorbed on the alumina surface, because the carbon assay is almost steady at ca. 3.5 wt% after the first reaction (Table 4). The increasing weight loss is also likely associated with an increased amount of pseudo-boehmite and amorphous aluminum hydrox-

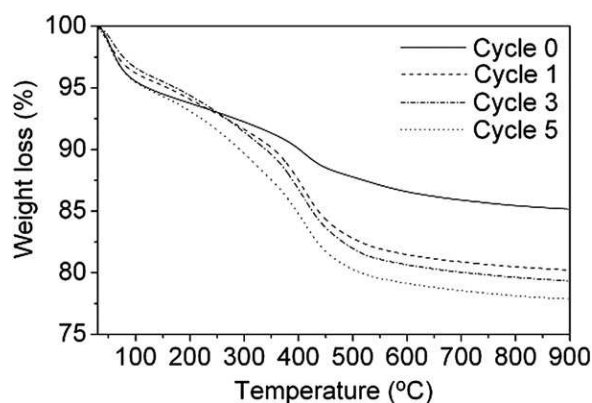


Fig. 10. TG curves for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5).

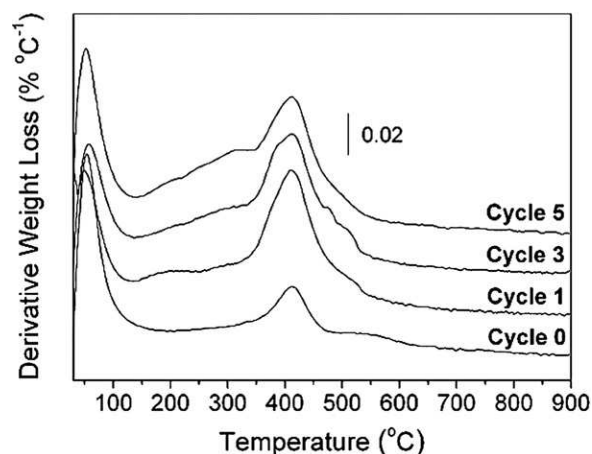


Fig. 11. Derivative TG curves for the unused (cycle 0) and used catalyst (cycles 1, 3, and 5). All curves are in the same scale.

ides formed during catalyst recycling, which are decomposed around 400 °C, giving γ -Al₂O₃, as shown by the increased peak height in the derivative TGA curve (Fig. 11).

4. Conclusion

The deactivation of γ -Al₂O₃ is not straightforward. Some chemical and physical changes associated with the deactivation of the alumina used for catalytic epoxidation with H₂O₂ are attributed to the presence of water in the reaction mixture and to the adsorption of organic molecules on the alumina surface. On the other hand, water plays an important role related to prolonging catalyst lifetime by shifting the equilibria of the adsorption of byproducts. The proposed roles for water in the chemical and physical changes of alumina are as follows:

1. Water causes deleterious changes in the textural properties of the catalyst, such as increasing the population of smaller pores closed at one end (ink bottle-shaped pores). These textural changes decrease the selectivity for highly reactive epoxides, because the residence time of reagents and products inside these pores can be sufficiently long for further oxidation or ring-opening reactions [6]. Moreover,

in smaller pores, diffusion of the reagents and products is more problematic.

2. Water causes structural changes in γ -Al₂O₃ due to the formation of less active (oxy)-hydroxides.
3. Water shifts the chemical equilibria of the adsorption of organic molecules (acetic acid, diols, and oligomers) preserving the type Ia Al–OH sites on γ -Al₂O₃, responsible for catalytic epoxidation. However, at higher concentrations, water also makes the approach of hydrophobic olefins to the alumina surface more difficult [13,14].
4. Small amounts of water are needed to minimize H₂O₂ decomposition [5]. Decomposition of H₂O₂ by alumina surfaces is not well understood, but it is clearly related to strong Brønsted acid sites, which may be poisoned by water or other byproducts to some extent [12], thus reducing their activity.

Acknowledgments

The authors are grateful to FAPESP and CNPq for financial support and to Peróxidos do Brasil (Solvay) for supplying the 70 wt% aqueous hydrogen peroxide (Interlox 70-10). The authors thank Professor Wanda de Oliveira (IQ/USP) for providing the Raman analyses and Professor Carol Collins for carefully reading the manuscript.

Supplementary material

FTIR spectra (400–4000 cm^{−1}) and Raman spectra of unused catalyst (cycle 0) and used catalyst (cycle 5).

Please visit [doi:10.1016/j.jcat.2006.11.011](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.011).

References

- [1] C.H. Bartholomew, Appl. Catal. A Gen. 212 (2001) 17.
- [2] P.G. Menon, Chem. Rev. 94 (1994) 1021.
- [3] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Appl. Catal. A Gen. 212 (2001) 175.
- [4] R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 485.
- [5] M.C.A. van Vliet, D. Mandelli, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, R.A. Sheldon, Green Chem. 3 (2001) 243.
- [6] J.M.S. Silva, F.S. Vinhado, D. Mandelli, U. Schuchardt, R. Rinaldi, J. Mol. Catal. A Chem. 252 (2006) 186.
- [7] M.A. Uguina, J.A. Delgado, A. Rodriguez, J. Carretero, D. Gomez-Diaz, J. Mol. Catal. A Chem. 256 (2006) 208.
- [8] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, Appl. Catal. A Gen. 219 (2001) 2001.
- [9] V.R. Choudhary, N.S. Patil, N.K. Chaudhari, S.K. Bhargava, J. Mol. Catal. A Chem. 227 (2005) 217.
- [10] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Top. Catal. 19 (2002) 133.
- [11] R.G. Cesquini, J.M.S. Silva, C.B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 911.
- [12] R. Rinaldi, F.Y. Fujiwara, W. Hölderich, U. Schuchardt, J. Catal. 244 (2006) 92.
- [13] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 236 (2005) 335.
- [14] R. Rinaldi, U. Schuchardt, J. Catal. 227 (2004) 109.
- [15] R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 281.
- [16] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, J. Mater. Chem. 9 (1999) 549.
- [17] G. Lefevre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fedoroff, Langmuir 18 (2002) 7530.

- [18] C. Misra, Industrial Alumina Chemicals, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1986.
- [19] B.C. Lippens, Structure and Texture of Aluminas, Ph.D. thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1961, 178 p.
- [20] J.J. Fitzgerald, G.P. Steven, F. Dec, M. Seger, G.E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 7832.
- [21] J.P. Amoureux, C. Fernandez, Solid State Nucl. Magn. Reson. 16 (2000) 339.
- [22] M.J. Duer, Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy, Blackwell Publishing, Oxford, 2004, p. 235.
- [23] U.G. Nielsen, J. Skibsted, H.J. Jakobsen, Chem. Commun. (2001) 2690.
- [24] C.C. Landry, N. Pappe, M.R. Mason, A.W. Apblett, A.N. Tyler, A.N. MacInnes, A.R. Barron, J. Mater. Chem. 5 (1995) 331.
- [25] H. Wijnja, C.P. Schulthess, Spectrochim. Acta Part A 55 (1999) 861.
- [26] J.M.S. Silva, Stereo and site selectivity in the epoxidation of terpenes with alumina obtained by the sol–gel process, M.Sc. Dissertation, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 2005, 82 p.
- [27] H. Knönzinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng. 17 (1978) 31.
- [28] M. Trueba, S.P. Trasatti, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3393.
- [29] T. Hiemstra, W.H. Vanriemsdijk, G.H. Bolt, J. Colloid Interface Sci. 133 (1989) 91.
- [30] J. Rebek, R. McCready, Tetrahedron Lett. 45 (1979) 4337.