



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

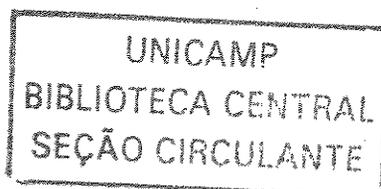
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"SÍNTESE DE ALUMINAS UTILIZANDO-SE O MÉTODO
SOL-GEL: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO"

ALUNO: RENATO GIOVANI CESQUINI

ORIENTADOR: PROF. DR. ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT

JUNHO DE 2004



***Dedico este trabalho aos meus pais, João e Neide,
à minha namorada Mariana,
à minha irmã Maristela, ao meu irmão Leonardo,
e aos meus avós.***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ulf Schuchardt pela orientação, paciência e compreensão.

Ao Prof. Jorge Sepúlveda (Professor da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Nacional Del Litoral, Argentina) pela ajuda e companheirismo.

À Prof. Regina Buffon pelas sugestões e ajuda neste trabalho.

À Juliana Martins, aluna de iniciação científica, que contribuiu muito para a execução deste projeto.

Ao Ícaro e Sérgio (Jordan) pela revisão do trabalho.

Aos colegas do grupo pela amizade e colaboração.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP.

À DuPont pela colaboração e apoio na execução deste projeto.

CURRICULUM VITAE

Renato Giovani Cesquini

Brasileiro, 26 anos, solteiro

Rua: Maria A. D. Bertho, 126, Jd. Sta Genebra, Campinas-SP, CEP13080210

Telefone: (019) 32082945

e-mail: rcesquini@bol.com.br, renatocesquini@yahoo.com.br

Formação

1- Bacharel em Química - Atribuições Tecnológicas – UNICAMP – Set/2000

Experiência profissional

1- DuPont Performance Coatings

Área de atuação: Vendas / Assistência Técnica

Cargo: Assistente Técnico

Período: Fev/2001 – Atual

2- Kodak Brasileira

Área de atuação: Laboratório Químico e Engenharia de Processos

Cargo: Estagiário

Período: Fev/2000 – Dez/2000

3- Henkel S.A. Indústrias Químicas / UNICAMP

Área de atuação: Laboratório de Desenvolvimento

Cargo: Estagiário / Aluno de iniciação científica

Período: Dez/1998 – Jan/2000

Artigos completos publicados

- 1- Cesquini R.G., Silva J.M., Woitiski C.B., Mandelli D., Rinaldi R., Schuchardt U., "Alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide: recycling experiments and activity of sol-gel alumina", *Advanced Synthesis and Catalysis*, **8**, 2002, 344.
- 2- H. Sales, R. Cesquini, S. Sato, D. Mandelli and U. Schuchardt, "Epoxidation of Soibean Oil Catalysed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2000, 1661.

Trabalhos completos publicados em anais de evento

- 1- Sepulveda J., Cesquini R., Rinaldi R., Schuchardt U., "Epoxidação Catalítica do Cicloocteno Utilizando Solução Aquosa 70% (v/v) de H_2O_2 e Alumina Preparada pelo Processo Sol-Gel" - *Anais do XI Congresso Brasileiro de Catálise*, 2003.
- 2- Rinaldi R., Cesquini R., Sepulveda J. Schuchardt U., "Importância dos Sítios Ácidos e Básicos na Epoxidação Catalítica do Cicloexeno utilizando Aluminas Sol-Gel" - *Anais do XI Congresso Brasileiro de Catálise*, 2003.
- 3- H. Sales, R. Cesquini, S. Sato, D. Mandelli and U. Schuchardt, "Epoxidation of Soibean Oil Catalysed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ", 12th Internacional Congress on Catalysis, Granada – Spain, 9-14 July, 2000.
- 4- H. Sales, R. Cesquini, S. Sato, D. Mandelli and U. Schuchardt, "Epoxidação de Óleo de Soja Catalisada por CH_3ReO_3 Heterogeneizado em Polímeros Orgânicos", XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto – Portugal, 16-21 July, 2000.

SÍNTESE DE ALUMINAS UTILIZANDO-SE O MÉTODO SOL-GEL: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

Autor: Renato Giovani Cesquini

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas, São Paulo, Brasil

Resumo

A alumina tem sido muito utilizada como catalisador ou suporte de catalisador em diversas áreas da química. Neste trabalho sintetizou-se aluminas pelo método sol-gel através da hidrólise de alcóxidos de alumínio e subseqüentes condensações em soluções ácidas. Foi utilizado como fonte de alumínio o tri(iso-propóxido) de alumínio e o tri(sec-butóxido) de alumínio, além dos ácidos nítrico e oxálico. Os materiais obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X, TGA, BET.

As aluminas sintetizadas, além da alumina comercial, foram testadas em alguns sistemas envolvendo epoxidação de cicloexeno e cicloocteno, utilizando-se peróxido de hidrogênio (aquoso e anidro em acetato de etila) como oxidante. Das aluminas sintetizadas, a alumina preparada com tri(sec-butóxido) de alumínio e ácido oxálico apresentou maior atividade catalítica, tanto para cicloexeno quanto para cicloocteno. Para uma análise detalhada desta alumina, foram feitos alguns testes variando-se a temperatura de calcinação (entre 70° e 1000°) e em seguida as amostras foram analisadas por XRD e BET.

Alguns fatores como efeito da água no meio reacional e reciclagem dos catalisadores também foram avaliados. Verificou-se que água no sistema favoreceu a formação de epóxidos além de permitir uma reciclagem mais eficiente, fazendo com que o catalisador se mantenha mais tempo ativo.

**ALUMINA SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD:
CHARACTERIZATION AND APPLICATION ON EPOXIDATIONS
REACTIONS**

Author: Renato Giovanni Cesquini

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

Abstract

Alumina has been used as a catalyst or a catalyst support in several areas of the chemistry. In this project the alumina was synthesized by the sol-gel method, which involves the hydrolysis of aluminum alkoxides and further condensation in acid solutions. Aluminum tri(*iso*-propoxide) and aluminum tri(*sec*-butoxide) were used as aluminum sources; nitric and oxalic acids were used as additives. The obtained materials were analyzed by IR spectroscopy, X-Ray Diffraction, TGA, BET.

The synthesized alumina and commercial alumina were tested in some systems involving epoxidation of cyclohexene and cyclooctene, using hydrogen peroxide (aqueous and anhydrous in ethyl acetate) as the oxidizing agent. The alumina prepared with aluminum tri(*sec*-butoxide) and oxalic acid showed higher catalytic activity, both for cyclohexene and cyclooctene. For a detailed analysis of this alumina, tests were performed under different calcination temperatures (from 70°C to 1000°C) and the samples were analyzed by XRD and BET.

The effect of water on the reaction system and catalyst recycle was also checked. Results showed that water in the system enhanced the epoxide formation and causes a more efficient recycle, making the catalyst active for a longer period.

Índice geral

1) Introdução.....	1
1.1) Alumina.....	1
1.1.1) Hidróxidos de alumínio.....	3
1.1.2) Aluminas Ativadas.....	5
1.1.3) Aluminas Calcinadas.....	5
1.1.4) Transformações de fases das aluminas.....	6
1.1.4.1) Trihidróxidos de alumínio [Al(OH) ₃].....	7
1.1.4.2) Óxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH).....	8
1.2) Método sol-gel.....	10
1.3) Síntese da Alumina pelo método sol-gel.....	12
1.4) Oxidação de hidrocarbonetos – Epoxidação.....	13
1.4.1) Sistemas catalíticos para epoxidações.....	14
2) Objetivos.....	17
3) Experimental.....	18
3.1) Preparação dos catalisadores.....	18
3.2) Caracterização dos catalisadores.....	21
3.2.1) Espectroscopia de IV.....	21
3.2.2) Difração de Raios-X.....	22
3.2.3) Propriedades físicas.....	22
3.2.4) Análise Termogravimétrica.....	22
3.3) Reações catalíticas.....	23
3.3.1) Preparação do peróxido anidro em Acetato de Etila (EtOAc).....	24
3.3.2) Reações de epoxidação.....	24
3.3.3) Monitoramento da reação (Cromatografia Gasosa).....	25
3.3.4) Reciclagem do catalisador.....	25
4) Resultados e discussão.....	26
4.1) Preparação das aluminas sol gel.....	26
4.1.1) Efeito do ácido durante a preparação das aluminas.....	26
4.1.1.1) Efeito da quantidade de ácido.....	27

4.1.1.2) Efeito do tipo de ácido usado.....	27
4.2) Análise Termogravimétrica.....	28
4.3) Difração de Raios-X.....	29
4.4) Infravermelho.....	32
4.5) Propriedades físicas dos materiais.....	34
4.6) Atividade Catalítica.....	37
4.6.1) Epoxidação usando Alumina R4.....	41
4.6.1.1) Efeito H ₂ O no meio reacional.....	41
4.6.1.2) Efeito da temperatura de calcinação.....	44
4.6.1.3) Reciclagem do catalisador R4.....	48
5) Conclusão.....	53
6) Bibliografia.....	54
7) Apêndice.....	56

Índice de tabelas

Tabela 1: Estrutura cristalina da alumina comercial e das diferentes aluminas sintetizadas e calcinadas a 400°C.....	30
Tabela 2: Estruturas cristalinas da alumina R4 nas diferentes temperaturas de calcinação.....	32
Tabela 3: Aluminas Sintetizadas e calcinadas a 400°C.....	35
Tabela 4: Alumina R4 a diferentes temperaturas de calcinação.....	36

Índice de figuras

Figura 1: Fluxograma de obtenção de compostos de alumínio à partir da bauxita.....	2
Figura 2: Classificação geral das várias modificações dos hidróxidos de alumínio.....	3
Figura 3: Estrutura dos hidróxidos de alumínio.....	4
Figura 4: Transições de fases das aluminas.....	9
Figura 5: Anel oxirânico.....	13
Figura 6: Equação de formação de epóxidos.....	15
Figura 7. Mecanismo proposto para epoxidação de olefinas.....	16
Figura 8 : Processo de preparação dos catalisadores R1, R2, R3 e R4.....	19
Figura 9 : Cella de vidro com janelas de CaF_2 para análise de IV.....	21
Figura 10: TGA alumina R4: A) Massa (%), B) Derivada massa (% / °C).....	29
Figura 11: Difrátogramas de raios-X das aluminas sintetizadas e calcinadas a 400°C.....	30
Figura 12: Difrátogramas de raios-X da Alumina R4 a diferentes temperaturas de calcinação.....	32
Figura 13: Espectro de FTIR da alumina R04.....	33

Figura 14: Isoterma de adsorção/desorção de N ₂ para a alumina R4 calcinada a 400°C.....	35
Figura 15: Resultados de Área superficial em função da temperatura de calcinação da alumina R4.....	36
Figura 16: Epoxidação de cicloexeno 500 mg de catalisador, H ₂ O ₂ anidro.....	37
Figura 17: Epoxidação de cicloocteno 100 mg catalisador, H ₂ O ₂ aquoso.....	38
Figura 18: Intensidade relativa de γ -alumina (pico em $2\theta = 67^\circ$).....	39
Figura 19: Alumina R1 calcinada a 400 e 450°C.....	40
Figura 20: Epoxidação de cicloocteno com H ₂ O ₂ aquoso e alumina R1 (100 mg) como catalisador.....	41
Figura 21: Efeito da H ₂ O no meio reacional para epoxidação de cicloocteno usando alumina R4 (100 mg).....	42
Figura 22: Efeito da H ₂ O no meio reacional para epoxidação de cicloexeno com alumina R4 (100 mg).....	43
Figura 23: Formação de sítios ácidos e básicos na superfície da alumina.....	44
Figura 24: Epoxidação de cicloexeno usando peróxido de hidrogênio aquoso 70% e catalisador R4 (100 mg) calcinado a diferentes temperaturas.....	44
Figura 25: Epoxidação de cicloexeno usando peróxido de hidrogênio anidro 24% e catalisador R4 (100 mg) calcinados a diferentes temperaturas.....	45

Figura 26: Epoxidação de cicloexeno com alumina R4 (100 mg) calcinada a diferentes temperaturas.....	46
Figura 27: Intensidade do pico em $2\theta = 67^\circ$ das aluminas R4 calcinadas a 400,520 e 600°C.....	47
Figura 28: Reciclagens da alumina R4 (100 mg) após reações de epoxidação de cicloexeno usando-se peróxido aquoso 70%.....	48
Figura 29: Reciclagens da alumina R4 (100 mg) após reações de epoxidação de cicloexeno usando-se peróxido 24%/Acetato.....	49
Figura 30: Reciclagens da alumina R4 (100 mg) após reações de epoxidação de cicloocteno usando-se peróxido aquoso 70%.....	50
Figura 31: Reciclagens da alumina R4 (100 mg) após reações de epoxidação de cicloocteno usando-se peróxido 24%/Acetato.....	51

1) Introdução

1.1) Alumina

O termo alumina abrange um grande número de produtos que apresentam propriedades e aplicações variadas. A descoberta de materiais ricos em alumínio, como o mineral bauxita em 1821, se tornou uma conveniente fonte de alumínio para a preparação de compostos deste metal. A produção industrial de hidróxido de alumínio puro, usado na fabricação de sulfato de alumínio, foi desenvolvida de acordo com o processo de sinterização de Le chatelier em 1875. A demanda por alumina pura aumentou drasticamente quando esta se tornou matéria-prima na manufatura do metal alumínio.¹

Seguindo esta tendência, Karl Joseph Bayer em 1888 desenvolveu o processo de refino de bauxita, que se tornou o processo mais conveniente e econômico para fornecimento de hidróxido de alumínio puro para a indústria química, em adição à principal função, a indústria metalúrgica. Desta forma, alumina passou a ser usada como adsorvente, catalisador, em materiais cerâmicos, abrasivos e refratários.¹

A bauxita propriamente dita tem algumas aplicações, mas a maior parte é refinada no processo Bayer, que consiste em remover impurezas como óxidos de ferro, titânio, e sílica, para se obter aluminas com pureza superior a 99%. Uma pequena quantidade de alumina é obtida pelo processo de sinterização, geralmente à partir de bauxita de qualidade inferior.¹

Na Figura 1 é mostrado o fluxograma de obtenção de compostos de alumínio à partir da bauxita:

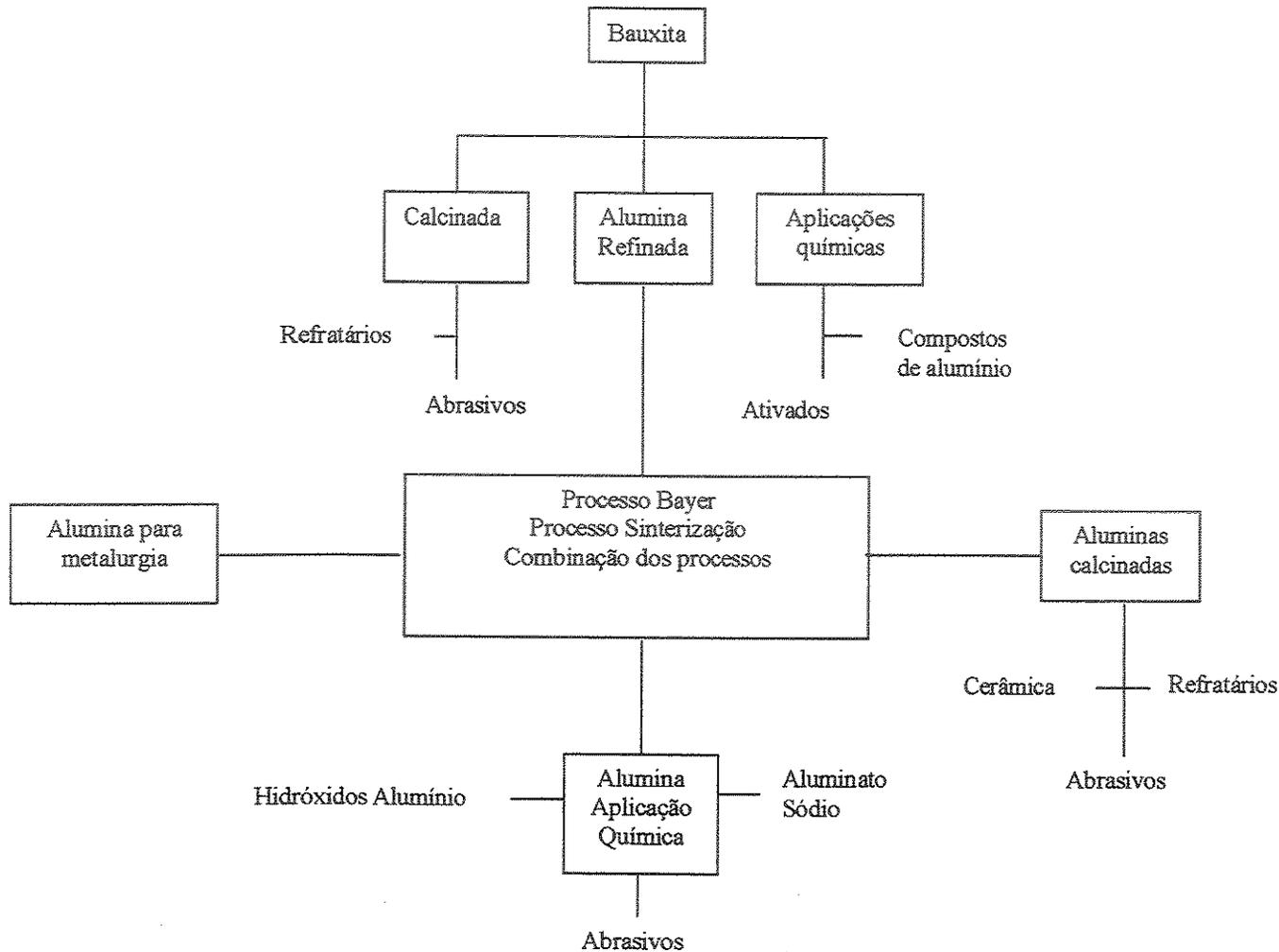


Figura 1: Fluxograma de obtenção de compostos de alumínio à partir da bauxita.

As aluminas podem ser divididas em 3 categorias: hidróxidos de alumínio, aluminas ativadas e aluminas calcinadas.¹

1.1.1) Hidróxidos de alumínio

Os hidróxidos de alumínio, particularmente os trihidróxidos de alumínio (gibbsita), obtidos pelo processo Bayer, têm grande aplicação industrial principalmente como material de partida na preparação de outros compostos de alumínio. Esses materiais são muito usados como cargas em sistemas poliméricos, na indústria de papel, cosméticos e farmacêuticos e indústria de vidros. Esses hidróxidos são matéria-prima na preparação de aluminas calcinadas e ativadas.¹

A existência de um grande número de hidróxidos de alumínio com características químicas e físicas variadas tem sido um fator chave no desenvolvimento de uma grande quantidade de produtos derivados de alumina disponíveis atualmente.

Uma classificação geral das várias modificações dos hidróxidos de alumínio está mostrada na Figura 2.

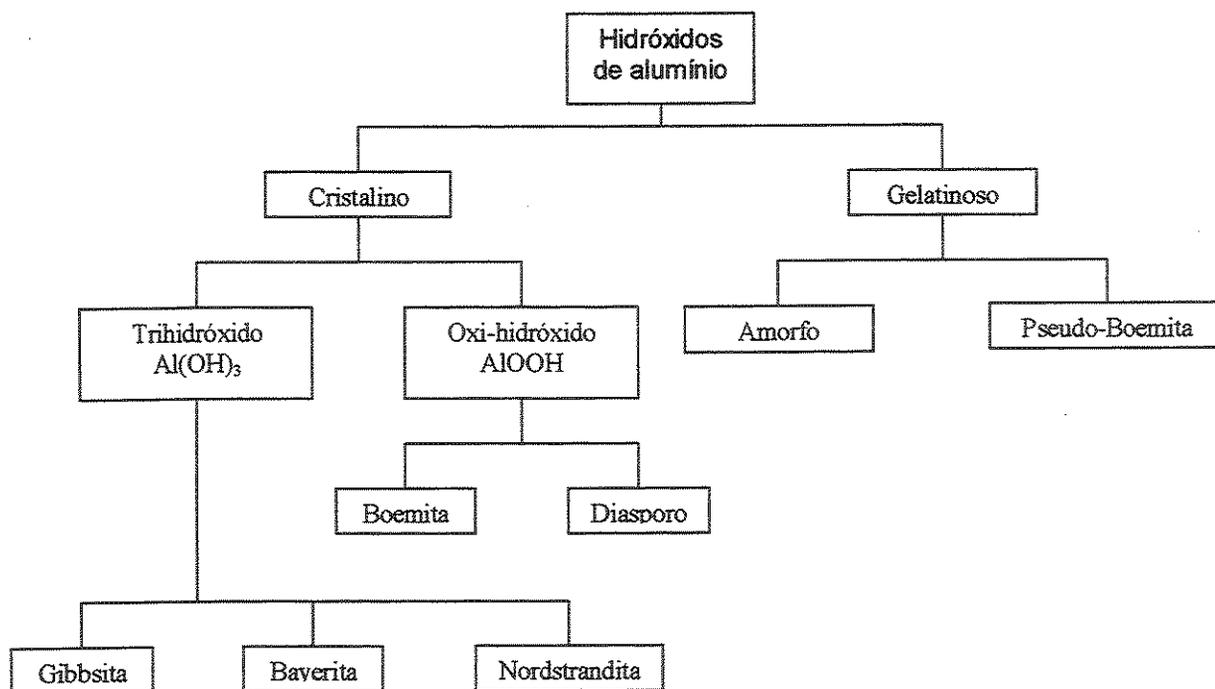


Figura 2: Classificação geral das várias modificações dos hidróxidos de alumínio.

Apesar de se obter vários materiais através do Hidróxido de Alumínio, apenas alguns apresentam estruturas cristalinas bem definidas. Entre elas se destacam a gibbsita $[(Al(OH)_3)]$, a bayerita e a nordstrandita. Ao lado dessas fases cristalinas, outras fases têm sido citadas na literatura mas estas estruturas ainda não foram claramente estudadas porque ainda há dúvidas se realmente são fases ou formas com redes distorcidas contendo água e impurezas adsorvidas ou interlamelares.¹

Dentre os trihidróxidos, a gibbsita, como a bayerita e a nordstrandita, são baseadas na dupla camada AB das hidroxilas *closed-packed* sendo $2/3$ do espaço octaédrico preenchidos pelos íons alumínio (Figura 3). A alternância entre os octaédros ocupados e vazios gera a estrutura que deverá ser deformada levemente e o octaédro vazio se torna menor do que o octaédro preenchido.

A bayerita tem uma estrutura pseudotrigonal e aproximadamente hexagonal no qual o arranjo das hidroxilas está distorcido pelos íons do metal, gerando sanduíches de O - Al - O similares aos da gibbsita.

A estrutura da nordstrandita está baseada na sequência AB das camadas de oxigênio que estão alinhadas às hidroxilas adjacentes nas quais estão opostas entre si. Esta configuração torna a nordstrandita intermediária entre gibbsita e bayerita.

A boemita e o diasporo (oxi-hidróxidos), apresentam estruturas organizadas em duas cadeias no qual os átomos de Al estão ligados por um oxigênio. A diferença entre as duas estruturas é devido a diferentes arranjos dos átomos.²

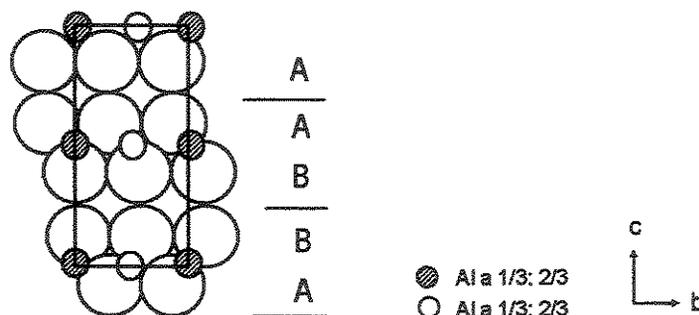


Figura 3: Estrutura dos hidróxidos de alumínio.

1.1.2) Aluminas Ativadas

Aluminas ativadas são obtidas pela desidratação térmica de diferentes hidróxidos de alumínio em temperaturas entre 250-800°C. O produto desidratado apresenta porosidade e alta área superficial, que são características desejáveis para a obtenção de materiais para serem usados como adsorventes, catalisadores e agentes secantes. A natureza física e química do hidróxido de partida e o tratamento térmico durante a desidratação, influenciam nas propriedades do produto final. Uma grande variedade de produtos é obtida pelo controle na preparação do hidróxido e no processo de desidratação. Desta forma, as propriedades físicas, a natureza química e a área superficial obtidas pelo processo de desidratação são importantes fatores que decidem as áreas de aplicação desses produtos. Tecnologias de formação dessas aluminas têm sido desenvolvidas para a produção de materiais com formatos e características mecânicas apropriadas para a aplicação industrial.¹

Na desidratação térmica dos hidróxidos de alumínio, a forma final anidra é a corundum (α - Al_2O_3) que é formada acima de 1100°C e na faixa intermediária de temperaturas, várias aluminas de transição são formadas. Essas aluminas de transição não são completamente anidras (sem hidroxilas) nem hidróxidos estáveis, razão pela qual existe dificuldades de classificação e identificação dessas fases.¹

1.1.3) Aluminas calcinadas

As aluminas calcinadas, obtidas pela calcinação de hidróxidos de alumínio a altas temperaturas, podem ser usadas na indústria de cerâmicas, refratários e abrasivos.¹

1.1.4) Transformações de fases das aluminas

As transformações entre as fases de alumina dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização. A alumina existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas (α - Al_2O_3).³ A boemita pode ser obtida calcinando-se oxi-hidróxidos de alumínio até 300°C e α - Al_2O_3 pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas acima de 1200°C. No entanto, as outras fases de alumina estão sempre misturadas, porque o intervalo de temperaturas de transição de fase entre elas é muito estreito.⁴ O aquecimento causa desidratação e rearranjo, gerando uma série de aluminas de transição até se obter α - Al_2O_3 .⁵

Na tentativa de classificar as fases das aluminas, Lippens e Steggerada⁶ determinaram 2 grupos de aluminas:

a) Aluminas a baixas temperaturas de calcinação: essas aluminas são obtidas pela desidratação a temperaturas até 600°C. Essas formas, também chamadas de grupo γ , incluem as fases ρ , χ e γ aluminas e são materiais de baixa cristalinidade.

b) Aluminas a altas temperaturas de calcinação: essas aluminas são obtidas pela desidratação a temperaturas entre 800 e 1000°C. Essas formas, também são conhecidas como grupo δ e incluem as fases κ , θ e δ . Essas formas são melhor ordenadas, portanto com maior cristalinidade.¹

1.1.4.1) Trihidróxidos de alumínio [Al(OH)₃]

A sequência de desidratação da gibbsita difere da bayerita e da nordstrandita. Existe também o efeito do tamanho das partículas: nas partículas grandes de gibbsita, aproximadamente 25% de boemita pode se formar com o cristal sob condições hidrotérmicas devido à pressão de vapor da água junto com o cristal durante o aquecimento. Relativamente uma pequena quantidade de boemita se forma quando os tamanhos dos hidróxidos são pequenos. A formação de boemita também é pequena como a bayerita e a nordstrandita devido ao pequeno tamanho dos cristais.¹

Se o tamanho dos cristais da gibbsita inicial for pequeno ($\leq 10 \mu\text{m}$) e a pressão de vapor da água na atmosfera em que as partículas são aquecidas também for baixo, formar-se-á a $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ aquecendo-se a gibbsita entre 250 e 350°C. Esta forma apresenta estrutura com camada hexagonal distorcida similar a original gibbsita pseudo-hexagonal. Se o aquecimento for continuado, a forma κ será formada com temperaturas aproximadas de 800°C e a estrutura também será hexagonal. A conversão de κ para corundum ocorrerá aproximadamente a 1100°C.¹

A desidratação da bayerita e da nordstrandita é diferente da gibbsita. Nestes casos a estrutura a baixa temperatura de transição é a $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se forma entre 200 e 350°C. Esta forma é convertida em θ -alumina a 850°C e finalmente a α -alumina (corundum) acima de 1000°C. Essas estruturas se apresentam na forma espinel com estrutura tetragonal deformada. A fase θ da alumina apresenta estrutura espinel com os íons alumínio ocupando predominantemente posições tetraédricas.¹

1.1.4.2) Óxi-hidróxidos de alumínio (AlOOH)

A γ - Al_2O_3 é formada pelo aquecimento da boemita entre 400 e 700°C aproximadamente⁷. A fase γ da alumina apresenta forma espinel distorcido com defeitos estruturais e contém acima de 0,2% de H_2O .¹

Leonard et al¹, sugeriu que as formas η e γ poderiam ser distinguidas do ponto de vista dos empacotamentos de seus oxigênios. Segundo alguns estudos, a distância média da ligação Al-O na γ - Al_2O_3 (1,820 - 1,818 Å) é menor do que na η - Al_2O_3 (1,838 - 1,825 Å), conseqüentemente o oxigênio de rede está mais densamente empacotado na fase γ do que na fase η . A distribuição de cátions também é sutilmente diferente nos dois casos, no entanto, os sítios octaédricos são preferencialmente ocupados mas as frações de cátions em posições tetraédricas é levemente maior na fase γ .¹

A fase δ livre de água ocorre próximo de 750-850°C. Alguns estudos reportaram o aparecimento da forma θ em torno de 1000°C antes da conversão da forma δ para a forma α , que ocorre aproximadamente a 1100°C. A estrutura da δ -alumina apresenta alguma similaridade com a θ -alumina e a célula unitária tetragonal é geralmente atribuída a esta forma. O processo de desidratação é fortemente afetado pela presença de impurezas e pelo grau de cristalinidade da boemita.¹

Tanto a η quanto a γ -aluminas são reportadas como produto da decomposição térmica da gelatinosa (pseudo) boemita a 450° e a seqüência de transição é similar à da bayerita.¹

Diasporo se decompõe diretamente para α - Al_2O_3 sem passar por qualquer estágio de transição. A temperaturas de aproximadamente 500°C, o produto exibe a linha de transição (mudança de diasporo para α - Al_2O_3) e alta área superficial. A recristalização para α - Al_2O_3 ocorre com prolongado aquecimento a altas temperaturas.¹

Devido a similaridade estrutural entre as redes empacotadas hexagonais do diasporo e do corundum, a transformação de fase requer pequenos arranjos nas posições dos alumínio e dos oxigênios.¹

O resumo das transições de fases é apresentado na Figura 4.

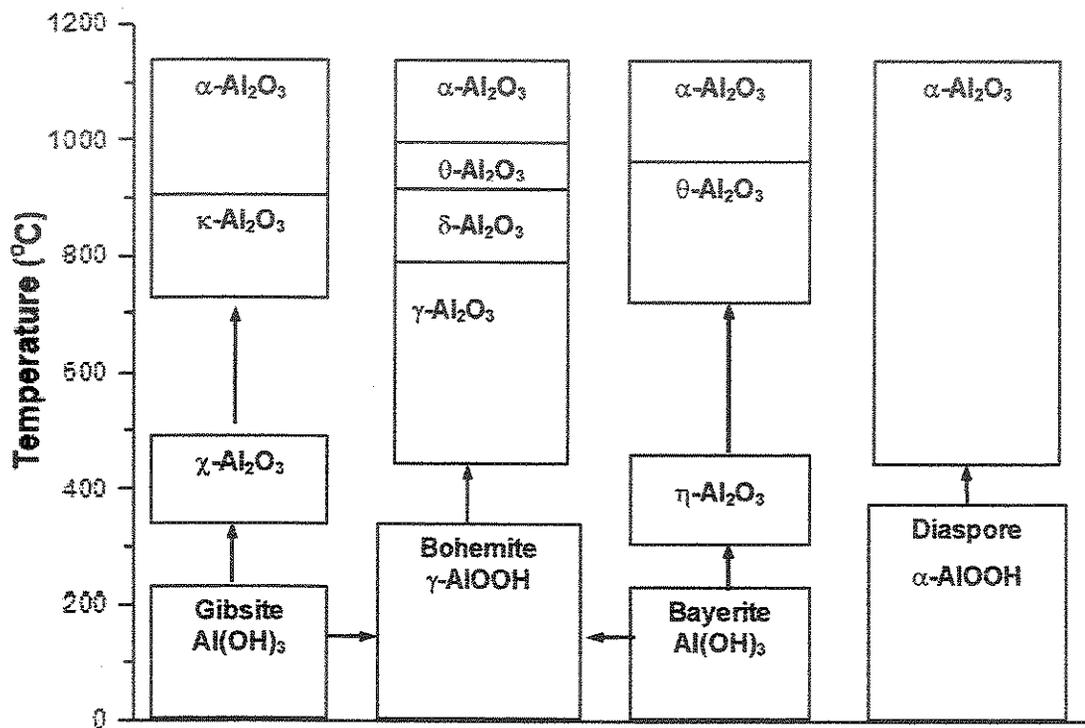


Figura 4: Transições de fases das aluminas.

1.2) Método sol-gel

O método sol-gel é uma técnica útil para a preparação de materiais amorfos, bem como materiais estruturalmente ordenados. Este método representa uma rota de preparo de sólidos com características específicas, ou seja, permite obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade, área superficial e polaridade superficial dos materiais.^{8,9}

O processo sol-gel é conhecido pelos químicos há mais de um século e sua primeira citação ocorreu em 1846 quando Ebelmen acidentalmente obteve sílica gel à partir da interação de sílica (na forma ácida) e umidade de ar.¹⁰ O processo sol-gel tem sido aplicado comercialmente desde os anos 30 pela *Schott Glass* para a produção de filmes óxidos com propriedades ópticas ou protetoras.¹¹ Após esta data este processo passou a ser usado em diversas áreas: materiais piezelétricos, sensores e biosensores, cerâmicas magnéticas, condutores, eletroquímica (eletrodos modificados, sólidos eletrolíticos, eletrocromismo), adsorventes cromatográficos e catalisadores.^{8, 12}

O processo sol-gel envolve primeiramente a formação de um sol seguida pela formação de um gel. Um sol, que é a suspensão de partículas sólidas, pode ser obtido pela hidrólise e condensação de um precursor como um sal inorgânico ou um alcóxido de metal. A etapa de condensação das partículas do sol em uma rede tridimensional produz o gel, que é um material bifásico com um sólido encapsulando um solvente. As características e vantagens deste processo são:

- habilidade de obter materiais de alta pureza (porque os materiais de partida são puros);
- habilidade para mudar características físicas como distribuição dos tamanhos e volumes de poros;
- habilidade para variar a homogeneidade em nível molecular;
- habilidade para preparar amostras a baixas temperaturas;
- facilidade para introduzir vários componentes em uma única etapa;
- habilidade para produzir amostras com diferentes formas físicas.

Esquemáticamente o processo sol-gel utilizando um alcóxido $[M(OR)_n]$ como precursor pode ser descrito em duas classes de reações, onde M é um metal e R uma cadeia alquílica:¹³

Hidrólise:



Condensação:



As espécies condensadas formadas guiam a formação de oxopolímeros e em seguida os óxidos hidratados, quando um excesso de água é adicionado. A descrição do processo sol-gel, apesar de simples, não explica porque aditivos químicos devem ser adicionados para controlar o crescimento de oxopolímeros inorgânicos.¹³

Na verdade, muitas das reações sol-gel envolvem espécies hidroxiladas e podem ser descritas como substituições nucleofílicas:¹⁴



onde X pode ser um metal ou outro grupo R, M é um metal e R um grupo alquílico. Essas reações podem ser descritas seguindo o mecanismo S_N2 .¹⁴

- 1) A adição nucleofílica de um grupo negativamente carregado $HO^{\delta-}$ em um átomo $M^{\delta+}$ positivamente carregado. Esta primeira etapa leva a um aumento do número de coordenação do metal no estado de transição.
- 2) Transferência, no estado de transição, do próton positivamente carregado para o grupo OR negativamente carregado.
- 3) Saída do alcóxido ligante ROH positivamente carregado.

Como resultado dessas reações, o grupo OR é substituído pelo grupo OX. A reatividade dos alcóxidos metálicos frente a hidrólise e condensação depende da carga positiva do metal (δ_M) e da sua habilidade para aumentar o número de coordenação.¹⁴

O efeito do solvente no método sol-gel apresenta grande importância, principalmente em um processo de substituição nucleofílica, no qual a velocidade de gelatinização é função da polaridade do solvente. Solventes polares próticos, como a água, têm a tendência de reduzir a velocidade de condensação pela desativação do nucleófilo $[(OH)_2-Al-O]$ através da interação de pontes de hidrogênio. Solventes polares apróticos, como o álcool isopropílico, não desativam o nucleófilo porque não apresentam hidrogênios capazes de formar pontes de hidrogênio¹⁵.

1.3) Síntese da Alumina pelo método sol-gel

A síntese de alumina pura via processo sol-gel tem sido estudada extensivamente nas últimas três décadas devido a grande importância tecnológica destes materiais e flexibilidade nas técnicas de síntese em baixas temperaturas.¹⁶

A alumina, principalmente na sua forma γ , é amplamente usada em catálise como suporte inerte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais porque é barato e estável, além de prover alta área superficial para muitas aplicações industriais. Como regra geral, a alumina usada em reações catalíticas geralmente requer o controle da distribuição de tamanho de poros. Devido à importância da alumina como catalisador, várias tentativas têm sido realizadas para sintetizar aluminas que apresentem mesoporos distribuídos uniformemente. Quando comparado com o método tradicional de preparação, o processo sol-gel tem se mostrado conveniente na preparação dos catalisadores no qual é possível controlar o tamanho de poros e a área superficial. Atualmente este processo tem sido muito usado na preparação de alumina. O mais citado processo de preparação de alumina sol, o precursor dos materiais de alumina, desenvolvido por Yoldas, consiste na hidrólise de tri(*iso*-propóxido) de alumínio ou tri(*sec*-butóxido) em excesso de água e presença de um ácido.^{17, 18}

Na síntese de alumina via sol-gel normalmente utiliza-se fontes de alumínio tais como tri(*iso*-propóxido) de alumínio ou tri(*sec*-butóxido) de alumínio.¹⁸ A obtenção de alumina por este método varia muito, mas pode ser dividida em dois

tipos: o primeiro tipo, desenvolvido nos anos 70, envolve a hidrólise de alcóxidos de alumínio em excesso de água e subsequente peptização em soluções ácidas.¹⁹ O segundo tipo utiliza agentes quelantes para modificar a reatividade dos precursores e controlar as velocidades de hidrólise e condensação, permitindo grande flexibilidade na obtenção de materiais com propriedades físico-químicas desejadas¹⁶.

As reações de hidrólise e condensação (gelatinização) quando se usa alcóxidos de alumínio como precursores estão esboçadas abaixo:

Hidrólise:



Condensação:



1.4) Oxidação de hidrocarbonetos - Epoxidação

A oxidação de hidrocarbonetos tem sido muito estudada nas últimas décadas. Esse tipo de reação leva à obtenção de produtos de grande aplicação industrial, como álcoois, cetonas e epóxidos, bem como produção de combustíveis e tomou-se uma das áreas mais atrativas da química moderna.²⁰ A epoxidação de olefinas é uma transformação chave tanto na química orgânica industrial quanto na química fina e farmacêutica. Os epóxidos são utilizados na produção de surfactantes, agentes anti-estáticos, anti-corrosivos, aditivos para detergentes lava-roupas, óleos lubrificantes, têxteis e cosméticos.^{21,22}

Epoxidação consiste na formação de espécies cíclicas de 3 membros (oxirana) e são caracterizados pelo seguinte grupo funcional (Figura 5):

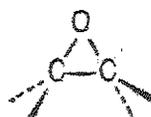


Figura 5: Anel oxirânico.

O grupo epóxi é altamente reativo e faz com que os epóxidos se tomem um importante grupo de intermediários orgânicos industriais.²³

A alta polaridade e a tensão do anel de três membros tomam esses compostos orgânicos bastante reativos, podendo ser convertidos em outros compostos como glicóis, ésteres e aminas através de um ataque nucleofílico seguido da abertura do anel oxirânico.²³

Como os outros éteres, os oxiranos podem sofrer abertura do anel sob condições ácidas, e neste caso o produto é um 1,2-diol, que como classe é chamado de glicol. Os glicóis são importantes compostos industriais e o mais simples deles é o etileno glicol, muito usado como anticongelante em radiadores automotivos.²³

As reações de epoxidação são estereoseletivas e olefinas com substituintes *cis* são transformadas em epóxidos com estruturas também *cis*, o mesmo ocorrendo para compostos *trans*.²⁴

A produção de epóxidos envolve a adição de oxigênio à olefina (Figura 6):

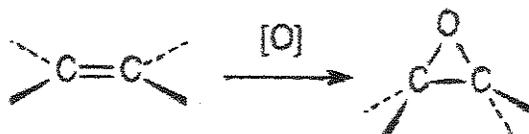


Figura 6: Equação de formação de epóxidos.

O agente nucleofílico pode ser tanto oxigênio molecular quanto oxigênio presente em perácidos orgânicos (ácidos percarbóxílicos), peróxido de hidrogênio ou alquil-hidroperóxidos.²³

1.4.1) Sistemas catalíticos para epoxidações

A alumina é usada em muitos processos catalíticos industriais como catalisadores ou suporte de componentes cataliticamente ativos. Fatores como

pureza, área superficial, velocidade de desativação, distribuição de tamanho e volume de poro influenciam na seletividade e performance do catalisador.^{25,26}

Vários trabalhos têm sido realizados no sentido de se desenvolver novos catalisadores ativos e seletivos para oxidação de compostos orgânicos utilizando-se processos que geram menores quantidades de subprodutos.

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. Contudo, um grande inconveniente destes catalisadores é a alta sensibilidade à água devido aos altos estados de oxidação dos metais de transição utilizados, exigindo assim a utilização de alquil-hidroperóxidos como oxidantes.²⁷

A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado na indústria para obtenção de epóxidos, sendo utilizado na epoxidação de α -olefinas, óleos vegetais, ésteres e ácidos insaturados, polímeros naturais e sintéticos. O principal inconveniente deste método é que para cada molécula de epóxido, também é produzida uma molécula de ácido carboxílico como subproduto. Uma alternativa que tem sido muito pesquisada é o uso de catalisadores homogêneos a base de metais de transição como Re²⁸, W²⁹ e Mn³⁰, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. As principais vantagens desses sistemas é a utilização do peróxido de hidrogênio, que apresenta a maior porcentagem de oxigênio ativo (maior relação estequiométrica) quando comparada a outros oxidantes e, além disso, não causa danos ambientais (o subproduto deste oxidante é a água, o que significa uma grande economia com relação ao tratamento de efluentes).^{31,32} Entretanto, a aplicação industrial desses sistemas é dificultada pelo custo dos catalisadores, bem como pela dificuldade de separá-los ao término da reação. Portanto, um dos grandes desafios da indústria química é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para epoxidação de olefinas utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Poucos sistemas são eficientes nestas reações, como por exemplo a Ti-silicalita, utilizada na epoxidação de propeno com peróxido de hidrogênio.³³

Leffler e Miller, em 1977, mostraram que diferentes tipos de Al_2O_3 reagem com peróxidos orgânicos gerando espécies Al-OOH na superfície das aluminas, que se decompõem em Al-OH , O_2 e ácidos carboxílicos. Estes mesmos autores também mostraram que H_2O_2 reage da mesma forma, mas ao invés de ácidos carboxílicos formam H_2O .³⁴

Em 1979, Rebek e McCready³⁵ mostraram que Al_2O_3 poderia ser utilizada como reagente de epoxidação, empregando-se grande excesso de alumina e de H_2O_2 (razão molar olefina/ H_2O_2 / Al =1/20/100).

Recentemente mostramos que Al_2O_3 comercial pode ser utilizada como catalisador para epoxidação de olefinas como cicloexeno e terpenos, utilizando-se peróxido de hidrogênio como oxidante e razões olefina/ H_2O_2 / Al muito maiores (até 20/20/1). Acredita-se que os epóxidos formados sigam o mecanismo proposto na Figura 7, no qual as espécies Al-OOH são as responsáveis pela transferência do oxigênio à olefina.³⁶

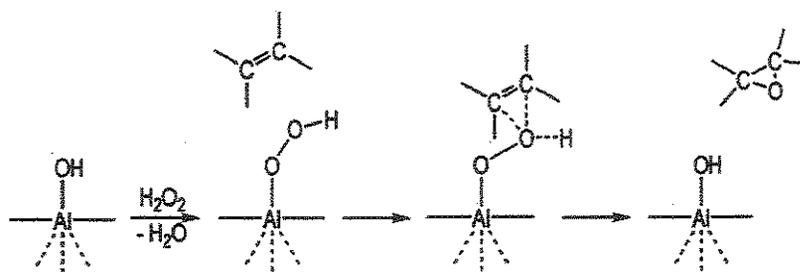


Figura 7. Mecanismo proposto para epoxidação de olefinas.

A vantagem de se usar alumina como catalisador para epoxidação de olefinas e peróxido de hidrogênio como oxidante, é que este catalisador é heterogêneo e, portanto, fácil de ser recuperado, e o oxidante é de baixo custo, gera como subproduto água e, além disso, não há problemas de contaminação do produto com metais de transição como Ti , Mn , W , Re .³³

2) Objetivos

- Síntese de aluminas pelo método sol-gel e caracterização por XRD, IV, BET.
- Aplicação das aluminas sintetizadas em reações de epoxidação de cicloexeno e cicloocteno, usando-se peróxido de hidrogênio aquoso e anidro (em acetato de etila) como oxidantes.
- Avaliar o efeito da água no meio reacional e o efeito da temperatura de calcinação da alumina na atividade catalítica.
- Reciclagem do catalisador para testes catalíticos.

3) Experimental

3.1) Preparação dos catalisadores

Os alcóxidos de alumínio (Aldrich), o ácido nítrico p.a. , o isopropanol p.a., o sec-butanol p.a. (Merck) e o ácido oxálico p.a. (Synth) foram utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas em água deionizada. A alumina comercial RC foi obtida da Fluka (tipo 507C, neutra, 100-125 mesh). Os materiais obtidos foram tratados termicamente da seguinte forma: 24 h a 100°C, 24 h a 200°C e 24 h a 400°C, sob fluxo de ar sintético.

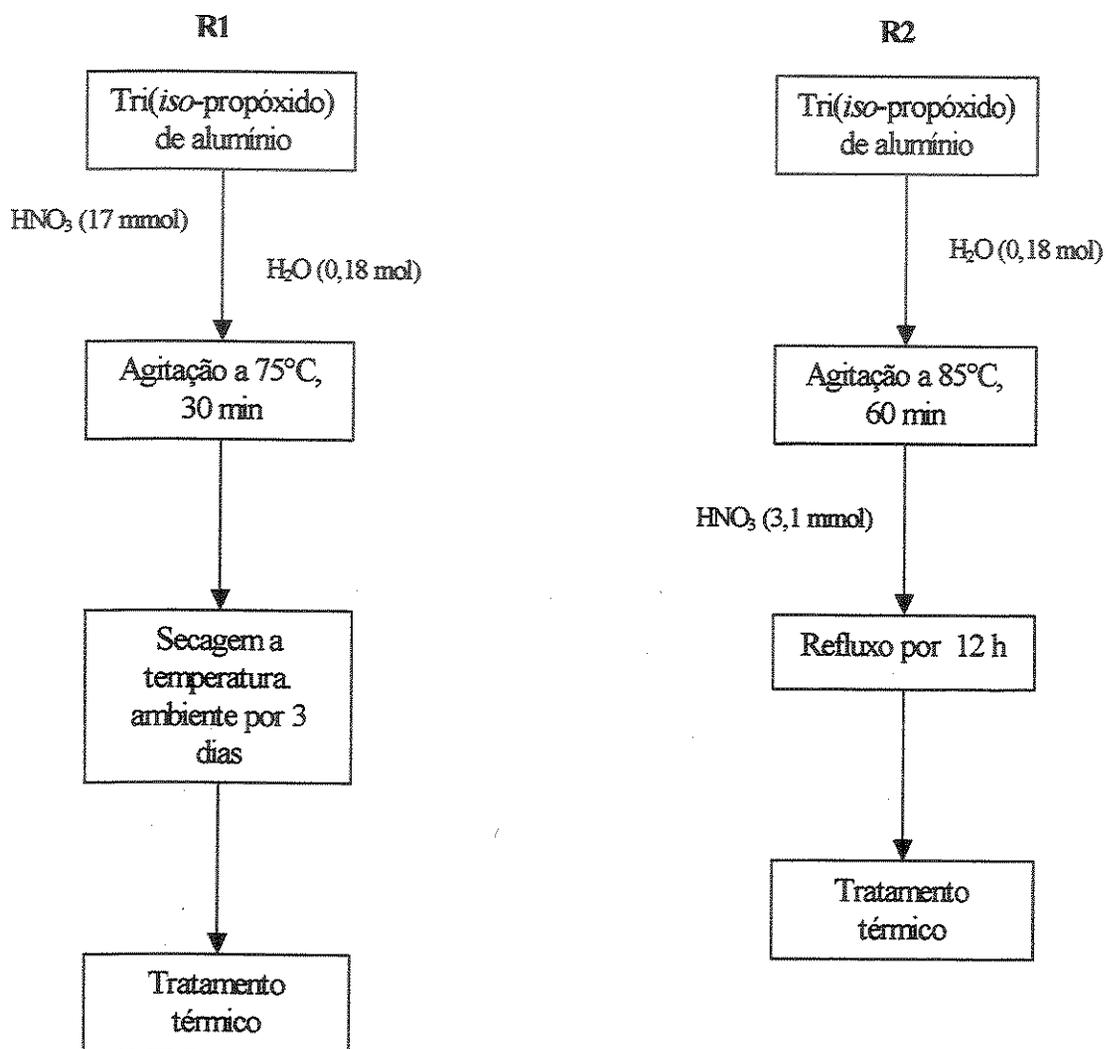
A alumina R1 foi preparada a partir de tri(*iso*-propóxido) de alumínio (9,39 g; 46,0 mmol) com uma solução de ácido nítrico (8,0 mol.L⁻¹; 2,2 mL; 17,6 mmol) e água (3,2 mL; 0,18 mol) a 75°C por 30 min. O material gelatinoso obtido foi seco durante 3 dias em temperatura ambiente. Este material foi submetido a tratamento térmico. Após tratamento térmico o material apresentou-se na forma de pó branco bem disperso.

A alumina R2³⁷ foi preparada pela hidrólise do tri(*iso*-propóxido) de alumínio (9,12 g; 45,0 mmol) em água (22,3 mL; 1,23 mol) a 85°C por 1 h. Em seguida, foi adicionado ácido nítrico (8,0 mol.L⁻¹; 0,39 mL; 3,1 mmol) para peptização. O sistema foi mantido sob refluxo por 12 h e em seguida este material foi submetido a tratamento térmico. Antes da calcinação o material apresentou-se na forma de gel transparente, porém levemente leitoso. Após calcinação o material apresentou-se como pó branco bem disperso.

A alumina R3⁴ foi preparada pela dissolução do tri(*iso*-propóxido) de alumínio (10,2 g; 50,0 mmol) em isopropanol (15,0 mL; 0,2 mol). Em seguida, foi adicionada uma solução aquosa de ácido oxálico (0,41 mol H₂O; 5,6 mmol ácido oxálico) e a mistura foi refluxada a 70°C por 3 h. O gel foi seco a 70°C e calcinado como descrito acima. Antes e após a calcinação a alumina apresentou-se na forma de pó branco disperso.

A alumina R4⁴ foi preparada usando o mesmo procedimento acima (R3), porém o tri(*iso*-propóxido) de alumínio foi substituído por tri(*sec*-butóxido) de

alumínio (10,0 g; 40,6 mmol) e o isopropanol por sec-butanol. Antes da calcinação a alumina R4 apresentou-se na forma de pedras grandes e de coloração branca. Após tratamento térmico a alumina apresentou-se na forma de pó branco finamente dividido. O processo de preparação dos catalisadores está ilustrado na Figura 8:



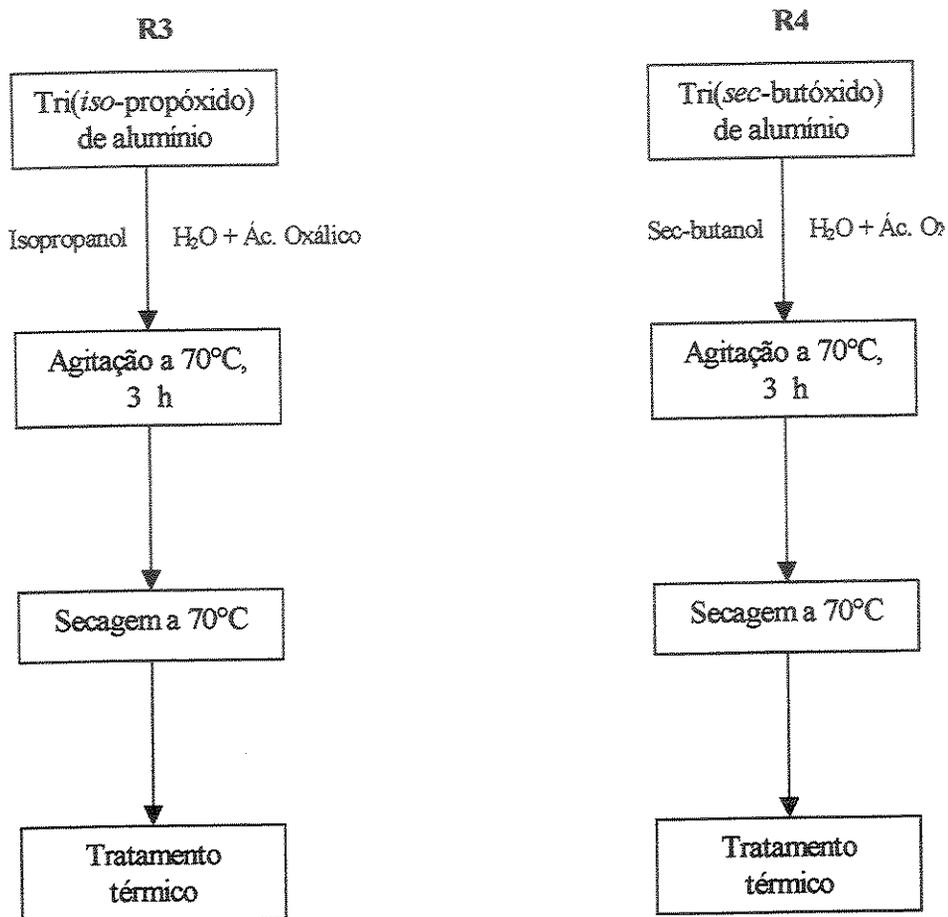


Figura 8: Processo de preparação dos catalisadores R1, R2, R3 e R4. Tratamento térmico a 400°C durante 24 h.

3.2) Caracterização dos catalisadores

3.2.1) Espectroscopia de IV

As aluminas, após o processo de síntese e secagem, foram prensadas em um pastilhador e a pastilha obtida foi colocada em uma cela de vidro com janelas de CaF_2 para análise de infravermelho. As aluminas (15 mg) foram prensadas a 7 ton por 2 min. A pastilha auto-suportada foi calcinada dentro da cela a 520°C por 12 h sob vácuo. O equipamento usado foi o Nicolet 520 FTIR Spectrometer. A cela de vidro está representada abaixo (Figura 9)⁴.

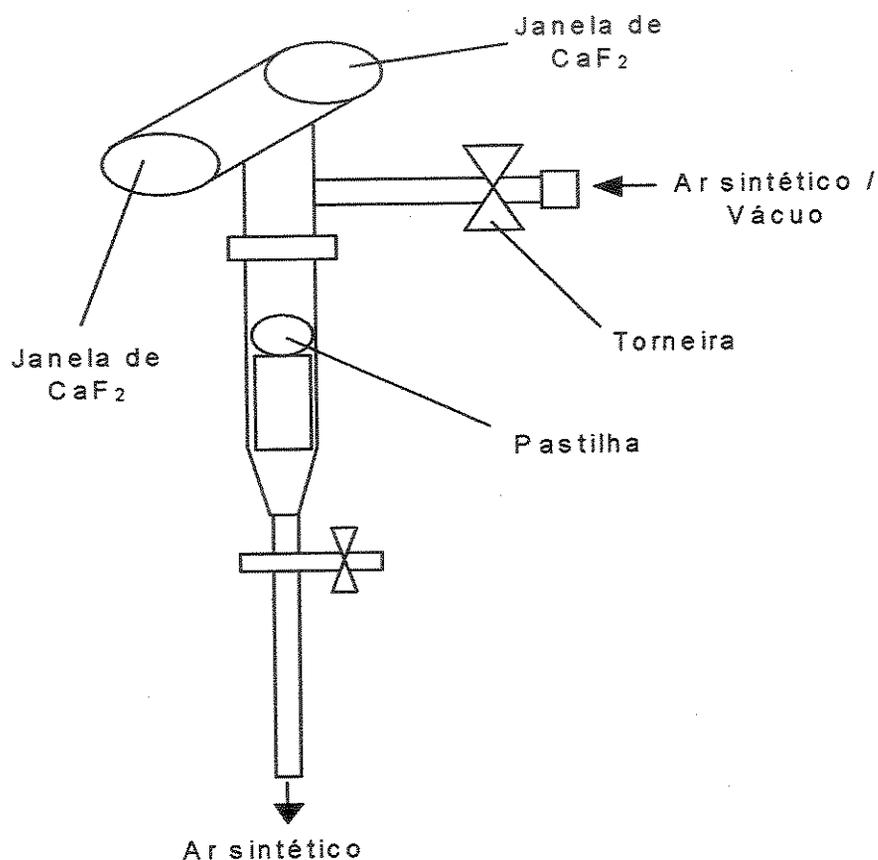


Figura 9: Cela de vidro com janelas de CaF_2 para análise de IV

3.2.2) Difração de Raios-X

As aluminas foram previamente trituradas em um almofariz de quartzo e os difratogramas de raios-X das aluminas sol-gel calcinadas foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, radiação da linha $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), escala de varredura (em 2θ) de $10\text{-}110^\circ$, tamanho de passo de $0,02^\circ$ e tempo de medida de cada ponto de $1,03 \text{ s}$.

3.2.3) Propriedades físicas

A área superficial (A_{BET}) foi obtida pelo método de BET utilizando como molécula de prova N_2 a 77 K em um equipamento Micrometrics ASAP 2010. O diâmetro médio e volume de poros foram determinados até pressão relativa (P/P_0) de 1 usando-se o método Horvath-Kawazoe.

3.2.4) Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TA Instruments modelo 2050. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de 25 a 1000°C .

3.3) Reações catalíticas

A) Reação de epoxidação de ciclohexeno:



B) Reação de epoxidação de cicloocteno:



Condições de reação:

Temperatura: 78-80°C

Pressão: 1 atm

Solvente: Acetato de Etila

Agente Oxidante: H₂O₂ (anidro e Hidratado)

Catalisador: Alumina

Padrão Interno: Éter dibutílico

Condições padrão:

Massa Catalisador: 100 mg

Volume solvente: 20 mL

Padrão interno: 10 mmol

Substrato: 20 mmol

H₂O₂: 40 mmol

3.3.1) Preparação do peróxido anidro em Acetato de Etila (EtOAc)

As soluções de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila foram preparadas através do método Dean-Stark^{36,38} (24% v/v). Todos os outros reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Aqueceu-se (banho de óleo a 100°C) 188 mL de EtOAc e 22 mL de H₂O₂ aquoso 70% em um balão de 250 mL acoplado a um frasco Dean-Stark^{36,38} contendo uma torneira no tubo de coleta. As primeiras frações coletadas no Dean-Stark apresentaram duas fases: água e acetato de etila. As últimas frações eram homogêneas, constituídas de uma mistura azeotrópica de água em acetato de etila. O resíduo que não destilou a essa temperatura continha uma solução anidra de H₂O₂/EtOAc. Esta solução foi padronizada por iodometria.³⁹

3.3.2) Reações de epoxidação

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 20 mmol de cicloexeno (Acros) ou cicloocteno (Acros), 40 mmol de peróxido de hidrogênio (solução anidra 24% v/v ou solução aquosa 70% v/v, Peróxidos do Brasil) e 10 mmol de dibutil-éter (padrão interno, Merck). O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida, sob agitação magnética, em banho de óleo a 78-80°C. Após 15 min coletou-se uma alíquota do meio reacional para ser analisado em um cromatógrafo a gás. Em seguida, adicionou-se 100 mg de alumina e foram coletadas alíquotas para monitoramento da reação.

Para a quantificação dos produtos foi utilizada uma curva de calibração obtida com soluções padrões de óxido de cicloexeno (Aldrich) e óxido de cicloocteno (Aldrich).

3.3.3) Monitoramento da reação (Cromatografia Gasosa)

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás HP 5890 Series II equipado com um detector por ionização em chama (FID) e usou-se uma coluna capilar HP-5 (25,00 m x 0,20 mm x 0,33 μ m).

Condições de análise:

Temperatura Injetor: 200°C; Temperatura Detector: 220°C; Pressão N₂: 8 psi; Split: 15 mL/min; Atenuação: 2; Volume Injetado: 1,00 μ L

3.3.4) Reciclagem do catalisador

Após cada reação catalítica o catalisador era lavado com acetato de etila, filtrado e secado a 110°C por 4 h na estufa. Após esse processo a alumina foi submetida a nova reação catalítica.

4) Resultados e discussão

4.1) Preparação das aluminas sol-gel

O processo de preparação das aluminas sol-gel envolve 4 etapas básicas: 1) hidrólise do alcóxido de alumínio, 2) peptização do hidróxido (formação de um sol transparente), 3) formação do gel (determinado pelo aumento súbito na viscosidade), 4) pirólise do material.¹⁸

A primeira etapa deve ser seguida cuidadosamente para garantir que as outras etapas tenham sucesso, ou seja, deve-se prevenir a formação de trihidróxidos ou bayerita que podem interferir na formação homogênea do gel.

Quando os alcóxidos de alumínio são hidrolisados com água quente (em torno de 75°C) forma-se um monohidróxido cristalino (AlOOH) estável, resultando em cristais de boemita fibrilares. No entanto, quando se usa água fria o monohidróxido resultante se torna amorfo, irregular e pode se converter em trihidróxidos e bayerita. Apenas os monohidróxidos podem ser peptizados.¹⁸

Neste projeto, todas as reações se processaram a 80°C para que a boemita pudesse se formar e à partir dela produzir materiais mais estruturados através da calcinação.

4.1.1) Efeito do ácido durante a preparação das aluminas

Durante a preparação das aluminas pelo método sol-gel há a necessidade de adição de ácido no meio reacional para que a formação do gel se processe. Desta forma, o ácido empregado é indispensável durante o processo e alguns fatores devem ser levados em consideração, como a quantidade e o tipo de ácido usado. Deve-se mencionar que a utilização isolada do ácido não permite o processo de peptização, sendo necessário para isso o aquecimento durante a preparação.¹⁸

Neste trabalho, foram usados 2 tipos de ácido para a síntese das aluminas: nítrico (inorgânico) que é o ácido comumente usado em síntese sol-gel e o ácido

oxálico (orgânico) que foi selecionado porque Wang et al⁴ utilizou com sucesso este material.

4.1.1.1) Efeito da quantidade de ácido

A concentração do ácido utilizado na peptização irá determinar o tamanho e o formato das partículas. Altas concentrações de ácido tomam as partículas longas, oblíquas e não uniformes.³⁶

A quantidade mínima de ácido adicionado para que a peptização ocorra deve ser de 0,03 mol de ácido por mol de alcóxido. Completa peptização não é obtida abaixo desta concentração e acima desta aumenta-se a velocidade de formação do gel e este se torna claro (quase transparente).^{16,36}

Para ácidos inorgânicos a razão ácido/alcóxido deve ser de 0,03 ~ 0,1 mol ácido/mol de alcóxido.³⁶

Para a alumina R1 a razão ácido nítrico/alcóxido foi de 0,38 e o gel obtido apresentou-se transparente; já para a alumina R2 esta razão foi de 0,068 e o material obtido apresentou-se na forma de pó branco.

No caso de ácidos orgânicos, esta razão pode ser aumentada para mais de 0,25, provavelmente porque esses ácidos são eletrólitos fracos com baixa constante de dissociação.³⁶

Para as aluminas sintetizadas com ácido orgânico (R3 e R4), as razões ácido:alcóxido foram bem maiores que 0,25: R3 foi de 8,2 e R4 foi de 10,1. Em ambos os casos foram obtidos sólidos brancos e opacos, ao contrário do que se esperava.

Sabe-se também que quanto maior a relação ácido:alcóxido, menor o volume de poro e menor a área superficial.³⁷

4.1.1.2) Efeito do tipo de ácido usado

Alguns requisitos devem ser atendidos quando se escolhe um determinado tipo de ácido. Esses requisitos são:

- O ânion dos ácidos não devem formar complexos (ou devem ser pouco complexantes) com os íons de alumínio, desta forma, por exemplo, os ácidos fluorídricos e sulfúrico não devem ser usados neste sistema.¹⁷

- O ácido deve ser suficientemente forte para produzir o efeito de carga necessário, mesmo em baixas concentrações em relação à quantidade de alumínio.¹⁸

4.2) Análise Termogravimétrica

Na Figura 10, pode-se observar a perda de massa da alumina R4 em função da temperatura em uma atmosfera oxidante. Observam-se 3 zonas de perda de massa (aproximadamente 35%). A primeira zona, de 25°C até 170°C, pode ser atribuída à dessorção de água e moléculas orgânicas fisicamente adsorvidas. A dessorção de moléculas de água e grupos orgânicos quimissorvidos ocorre entre 170°C e 240°C. A perda de massa observada entre 240°C e 500°C refere-se à dehidroxilação do material durante transformação de boemita para γ -alumina⁴. Este resultado indica que esta boemita contém uma grande quantidade de moléculas de água com diferentes energias de ligação na superfície e entre camadas da boemita. Este resultado está de acordo com o estudo de *Tsukada et al.*¹⁹

Vários artigos têm mencionado a presença de água ou grupos OH na estrutura cristalina das aluminas de transição. *Soled*⁴⁰ postulou que as aluminas de transição apresentam grupos OH que compensam a vacância do cátion nas estruturas de espinélio: $Al_{2.5}\square_{0.5}O_{3.5}(OH)_{0.5}$ ou $Al_2\square_{0.4}O_{2.8}(OH)_{0.4}$, onde \square representa a vacância. Mais tarde a fórmula foi estendida para: $[Al_2\square][O_{3-v/2}(OH)_v\square_{1-v/2}]$. Neste caso, quando $v=0$, a fórmula não contém OH e a alumina corresponde à α - Al_2O_3 . Quando $v=2$, a estrutura corresponde à boemita.

*Tsukada et al.*¹⁹ assumiu que a boemita contém água adsorvida, entre camadas e na superfície, e dois tipos de grupos OH, um que se desidrata durante a conversão de boemita para γ -alumina em aproximadamente 500°C e outro se

mantém na estrutura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e se perde gradualmente conforme o aquecimento.¹⁹

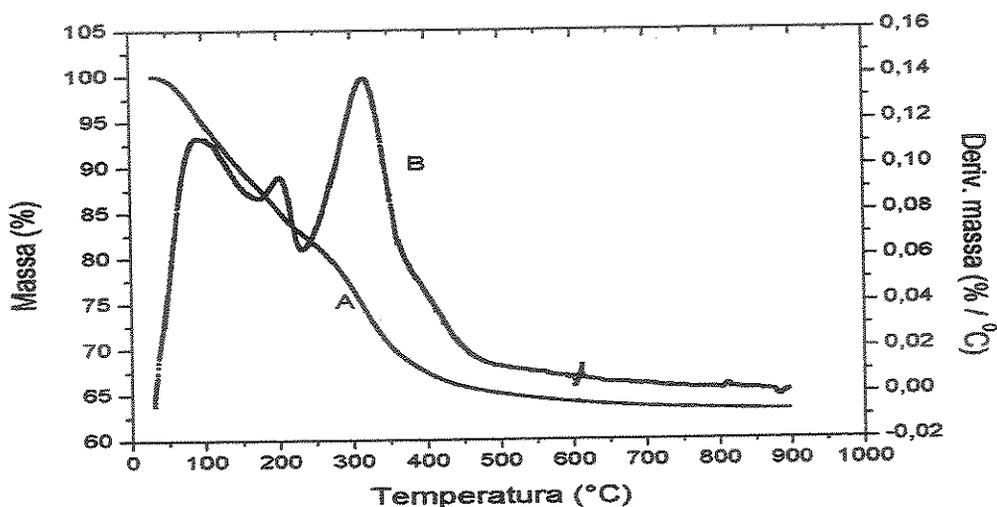


Figura 10: TGA alumina R4: A) Massa (%), B) Derivada massa (% / °C)

A alumina R4 foi escolhida para um estudo detalhado porque apresentou melhor resultado catalítico.

4.3) Difração de Raios-X

Com os difratogramas da literatura obtidos através do software PCPDFWIN versão 2.0 foi possível determinar as estruturas cristalinas das aluminas comparando-as com os difratogramas obtidos experimentalmente (Tabelas 1 e 2). De acordo com estes dados verifica-se que das aluminas sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas a 400°C (Figura 11), apenas a R4 apresentou estrutura bastante característica de γ -alumina. A alumina R2 também apresentou estrutura de γ -alumina mas a intensidade desta fase é menor quando comparada a alumina R4. A estrutura de boemita também estava presente em algumas aluminas e o

perfil dos difratogramas desta fase está de acordo com alguns artigos já publicados.^{4,9}

Tabela 1: Estrutura cristalina da alumina comercial e das diferentes aluminas sintetizadas e calcinadas a 400°C.

Alumina	Fase
R1	Boemita + γ -alumina
R2	γ -alumina
R3	Boemita + γ -alumina
R4	γ -alumina
RC	Boemita + γ -alumina

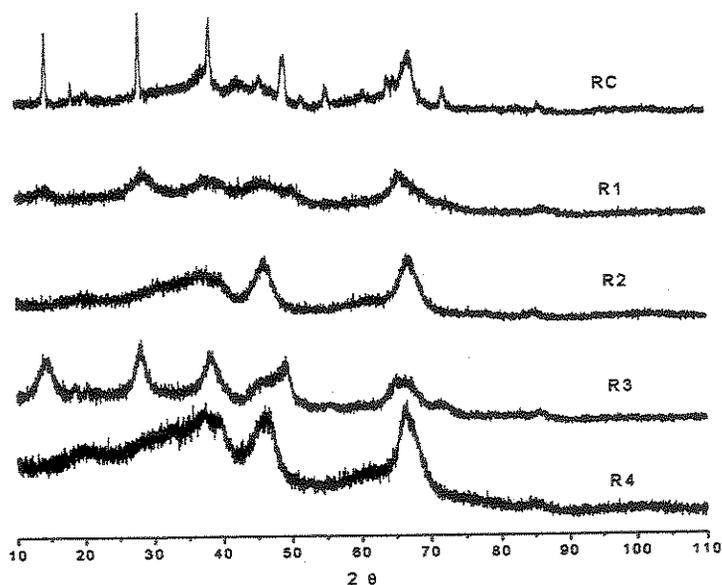


Figura 11: Difratogramas de raios-X das aluminas sintetizadas e calcinadas a 400°C

Observando-se os difratogramas da Figura 11, verificamos que a alumina comercial (RC) é a única alumina que apresenta estrutura mais definida, ou seja, mais cristalina, porque as bandas são mais estreitas que as demais. As aluminas

R4, R1 e R2 apresentam estruturas amorfas, indicando cristaltos maiores. A alumina R3 também mostrou-se amorfa, porém, menos amorfa que as demais e menos cristalina que a RC.

A alumina R4 quando calcinada a diferentes temperaturas (Figura 12) apresentou estruturas variadas e em alguns casos houve mistura de fases. Os resultados obtidos estão, em parte, de acordo com os resultados obtidos por Wang *et al.*⁴ Neste artigo, quando a alumina sintetizada foi calcinada acima de 250°C, a amostra foi desidroxilada e as camadas de hidroxila da boemita foram destruídas. Neste processo, 1/4 do total de átomos de oxigênio foi perdido e o esqueleto da gama alumina foi formado. Durante a transformação de boemita para γ -alumina, a estrutura original com arranjo hexagonal dos oxigênios (ABABABA) foi convertida para o arranjo cúbico (ABCABCABC).^{1,8}

A boemita desapareceu quando o material foi aquecido acima de 400°C e formou-se a gama alumina, que está em concordância com os resultados obtidos por Wang, porém a fase delta da alumina começou a surgir em torno de 800°C mas esta fase não estava presente no estudo de Wang⁴, que denominou a estrutura nesta temperatura como θ -alumina. Apesar desta discordância, já houve citação na literatura, onde verificou-se que após a fase gama tem-se a fase delta e em seguida a fase θ da alumina^{1,9}.

Essas diferenças podem ocorrer porque o método sol-gel, principalmente quando se usa aditivos, pode interferir nas temperaturas de transição e nas próprias fases, gerando estruturas em temperaturas mais baixas que o usual (ou mais altas) e em alguns casos causando a supressão de alguma fase, por exemplo na transformação de γ -alumina para α -alumina, sem passar pelas fases δ ou θ quando se usa ácidos carboxílicos durante a preparação do sol.³

No caso da alumina R4 calcinada a 1000°C, a estrutura observada foi a δ -alumina, que está de acordo com o software e no trabalho de Elaloui, Pierre e Pajonk⁴¹, que também obtiveram esta fase quando a alumina foi calcinada a 900°C. Neste caso a alumina foi preparada com sec-butóxido de alumínio e acetoacetato de etila como aditivo.

Tabela 2: Estruturas cristalinas da alumina R4 nas diferentes temperaturas de calcinação.

Fase	Alumina R4
Bayerita	Sem calcinação
Boemita	200 e 300°C
Gama	400, 520, 600 °C
Gama + Delta	800°C
Delta	1000°C

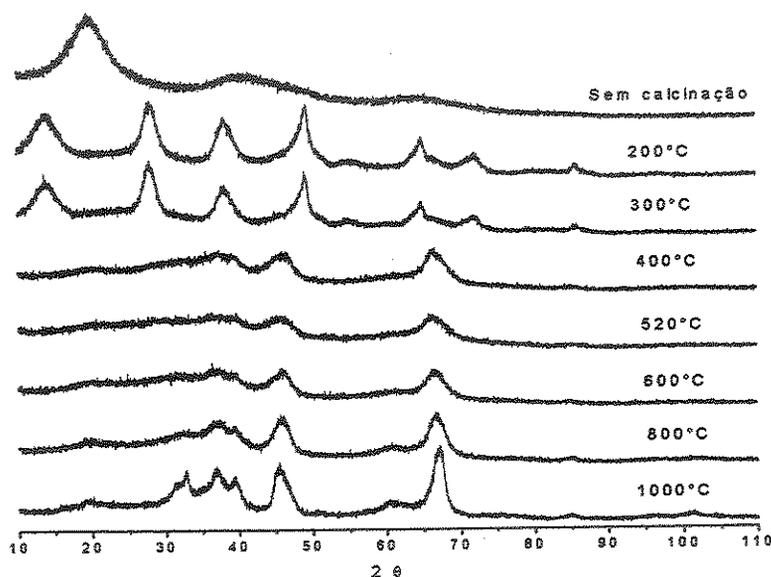


Figura 12: Difractogramas de raios-X da Alumina R4 a diferentes temperaturas de calcinação.

4.4) Infravermelho

Inicialmente houve tentativa de caracterizar as aluminas sintetizadas identificando as 5 possíveis hidroxilas presentes nesses materiais, e em seguida tentar relacionar a atividade catalítica com essas hidroxilas. Para que fosse

possível identificar os grupos OH, foi necessário a eliminação total de umidade, que poderia interferir na análise devido às próprias bandas de OH presentes na água (a umidade encobriria as hidroxilas da alumina). Para isso foi desenvolvido uma cela especial que foi usada como suporte do catalisador dentro do calcinador, sob fluxo de ar sintético.

Mesmo assim houve grande dificuldade para se preparar as amostras de aluminas auto-suportadas, devido a pequena espessura da pastilha (quebravam com facilidade). A pequena espessura era necessária porque as pastilhas de alumina deveriam ser transparentes o suficiente para que o feixe de IV as atravessasse. Após muitas tentativas foi possível obter uma pastilha da alumina R4; para as aluminas R1, R2, R3 e RC não possível prensá-las. O espectro de FTIR da alumina R4 é mostrado na Figura13:

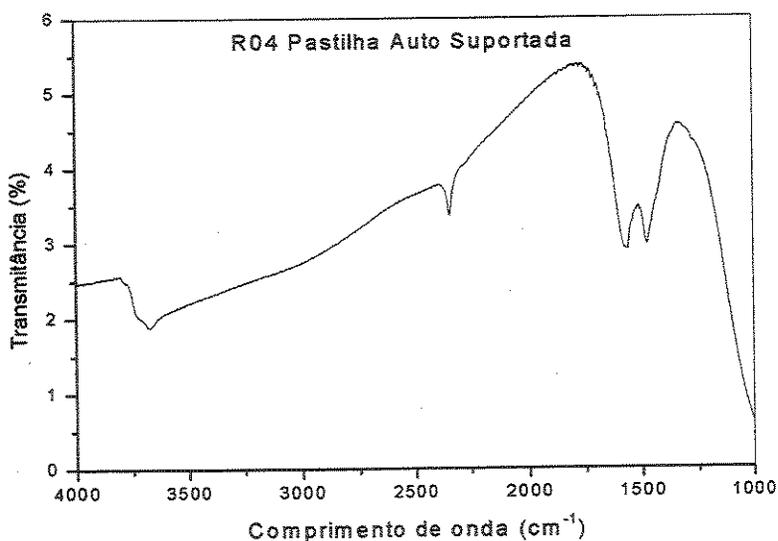


Figura 13: Espectro de IV da alumina R04 calcinada a 400°C.

Pode se verificar que no espectro da Alumina R4 auto-suportada não foi possível observar bandas definidas na região das hidroxilas (em torno de 3000 cm^{-1}), reforçando a dificuldade de observação dos grupos OH, mesmo na ausência de umidade. A presença de Bandas em torno de 1500 cm^{-1} referem-se

provavelmente ao tri(sec-butóxido) de Alumínio. Este resultado está de acordo com o artigo do *Wang et al.* ⁴

4.5) Propriedades físicas dos materiais

A Figura 14 mostra a isoterma da adsorção/desorção de N₂ da alumina R4, que de acordo com a nomenclatura da IUPAC corresponde a uma isoterma do tipo III, ou seja, um material não poroso. ⁴² A Tabela 3 apresenta os resultados para todas as aluminas sintetizadas juntamente com a área superficial, volume de poro e diâmetro de poro.

Em função de sua temperatura de calcinação as aluminas mudam de estrutura e de propriedades físicas, então, a determinação da sua área e estrutura é muito importante para sua posterior relação com a atividade catalítica.

De acordo com os resultados de atividade catalítica (item 3.4) foi selecionada a alumina R4 para um estudo mais completo. A Tabela 4 apresenta os resultados de área superficial da alumina R4 calcinada entre 70-1000°C. Somente os materiais calcinados a 800 e 1000°C apresentaram uma apreciável diminuição de área. Nas aluminas calcinadas a 300 e 400°C, as áreas superficiais foram significativamente maiores que as observadas na alumina comercial. Este parâmetro tem grande importância na eficiência catalítica desse tipo de óxido. Na tentativa de relacionar as áreas superficiais com resultados de epoxidação, foi observado que as aluminas R1 e R2 foram menos ativas que a alumina comercial RC. A alumina R3 foi tão ativa quanto a comercial. A alumina R4 apresentou uma atividade catalítica superior à alumina comercial. Quanto a alumina R4, quando calcinada a 200 e 1000°C, os resultados de área superficial se apresentaram diferentes porém as atividades catalíticas são próximas. Aparentemente, as propriedades texturais das aluminas não são as responsáveis pela sua atividade catalítica nas reações de epoxidação, uma vez que não há nenhuma relação clara entre a área superficial e a presença de sistema poroso no material. A Figura 15 compara graficamente as áreas superficiais da alumina R4 calcinada em diferentes temperaturas.

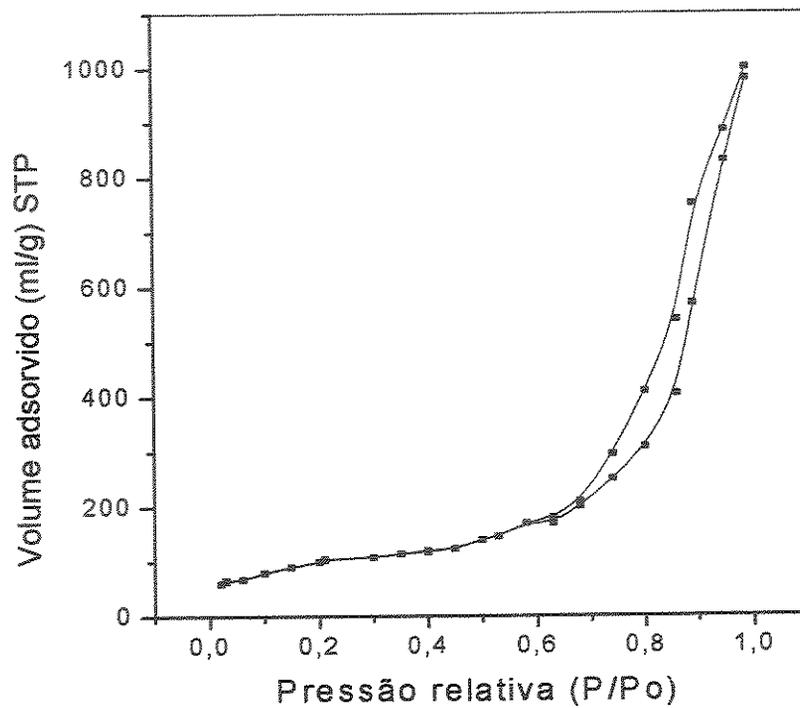


Figura 14: Isotherma de adsorção/desorção de N_2 para a alumina R4 calcinada a $400^\circ C$.

Tabela 3: Aluminas Sintetizadas e calcinadas a $400^\circ C$.

	R1	R2	R3	R4	RC
BET Área Superficial (m^2/g)	180	292	290	346	195
Volume de poro (cm^3/g)	-	0,26	-	-	0,20
Diâmetro médio de poro (nm)	Não porosa	3,45	Não porosa	Não porosa	5,10

Tabela 4: Alumina R4 a diferentes temperaturas de calcinação.

Temperatura Calcinação	70°C	200°C	300°C	400°C	520°C	600°C	800°C	1000°C
Área superf. (m ² /g)	332	262	415	346	317	258	186	126

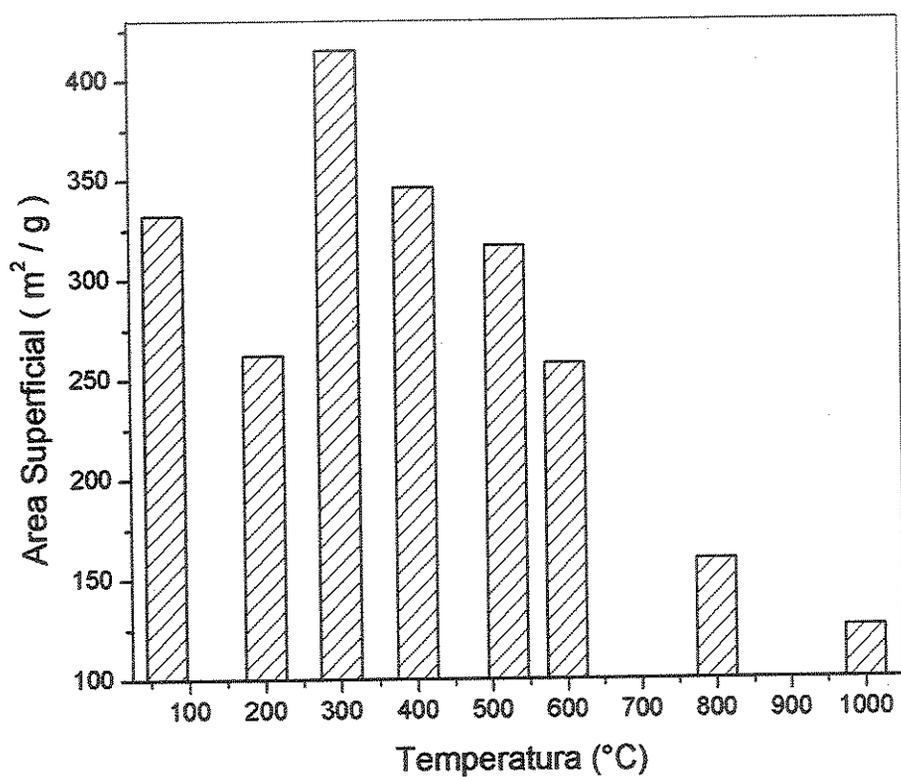


Figura 15: Resultados de Área superficial em função da temperatura de calcinação da alumina R4.

4.6) Atividade Catalítica

As atividades catalíticas das aluminas R1 a R4 foram comparadas com a alumina Fluka. Todos os catalisadores utilizados foram calcinados a 400°C. A Figura 16 mostra a conversão de cicloexeno em função do tempo de reação para H₂O₂ anidro. As aluminas R1 e R2 foram menos ativas que RC e R3, as quais tiveram atividade similar. A alumina R4 apresentou uma atividade superior em relação às outras aluminas testadas.⁴³ Este efeito foi observado também na epoxidação de cicloocteno H₂O₂ aquoso (Figura 17). Inicialmente as reações catalíticas foram processadas com 500 mg de catalisador e, após otimização, as reações puderam ser feitas com 100 mg sem alteração na eficiência da reação.

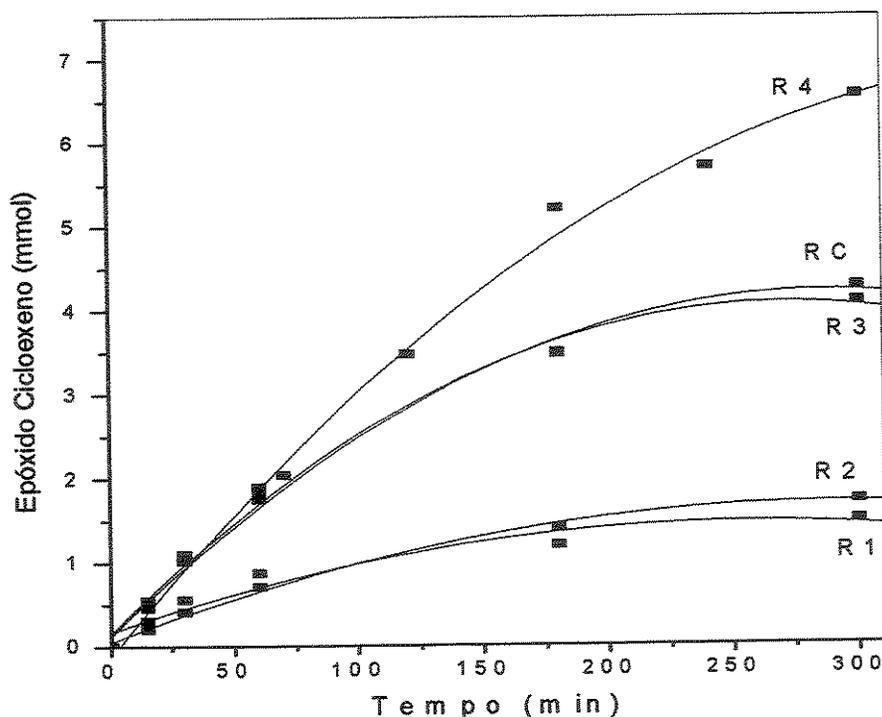


Figura 16: Epoxidação de cicloexeno, 500 mg de catalisador calcinado a 400°C, H₂O₂ anidro.

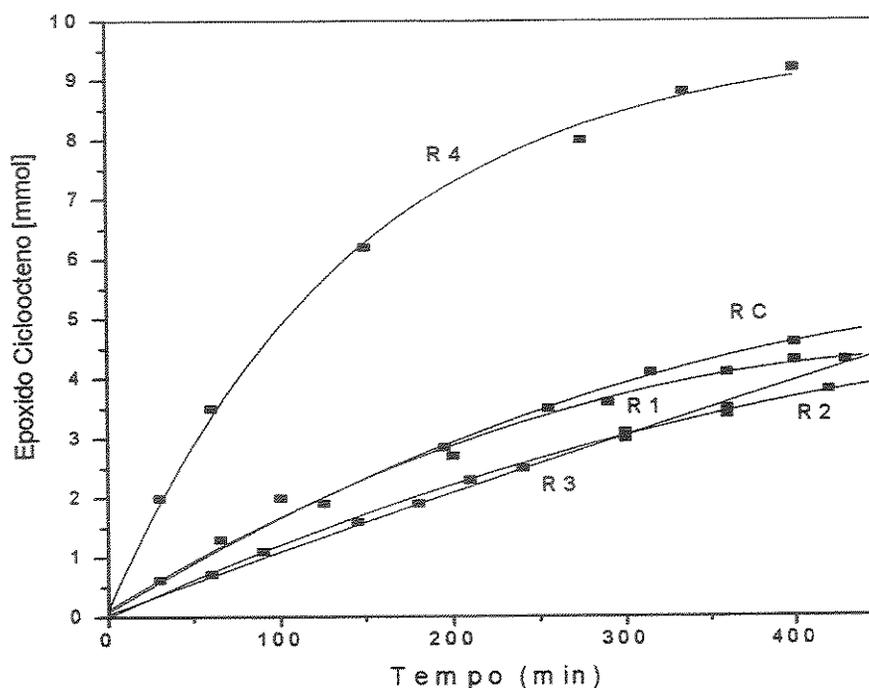


Figura 17: Epoxidação de cicloocteno, 100 mg catalisador calcinado a 400°C, H₂O₂ aquoso.

Inicialmente parte do substrato era perdido durante as reações catalíticas porque as altas temperaturas, e o constante manuseio para coleta de amostras, favoreciam a diminuição do rendimento da reação.

Na tentativa de relacionar as estruturas cristalinas das aluminas com a atividade catalítica, foi feita comparação entre os difratogramas tomando-se como referência o pico que mais caracteriza γ -alumina, ou seja, o pico em $2\theta = 67^\circ$. Desta forma, observando-se a Figura 18, verificou-se que a alumina R4 apresenta este pico com maior intensidade em relação às outras aluminas sintetizadas, que por sua vez apresentam picos de intensidade relativamente semelhantes.

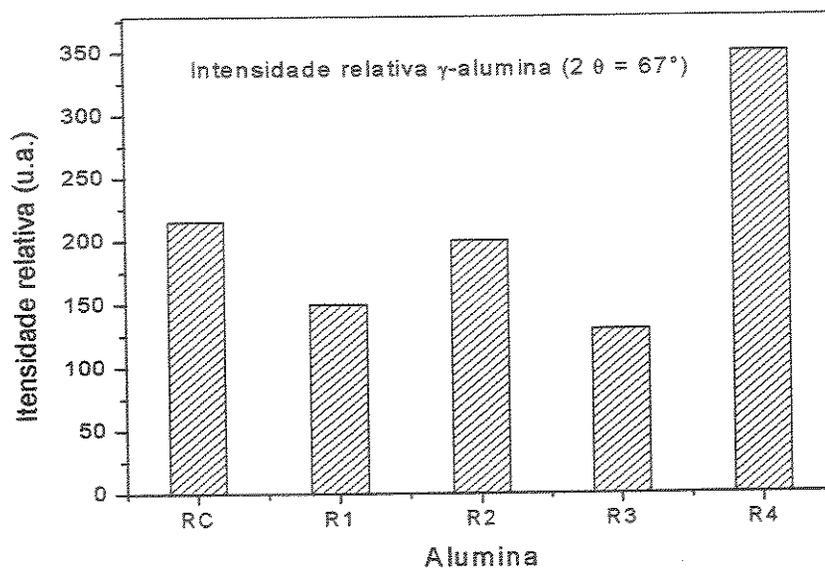


Figura 18: Intensidade relativa de γ -alumina (pico em $2\theta = 67^\circ$).

Para se confirmar a hipótese de que a intensidade de fase γ da alumina está diretamente relacionada à atividade catalítica, a alumina R1 foi calcinada (que apresentou estrutura de boemita + γ -alumina) à temperatura de 450°C (R1*) com o intuito de se obter maior quantidade de fase γ . Após calcinação, a alumina R1 apresentou estrutura de γ -alumina (Figura 19).

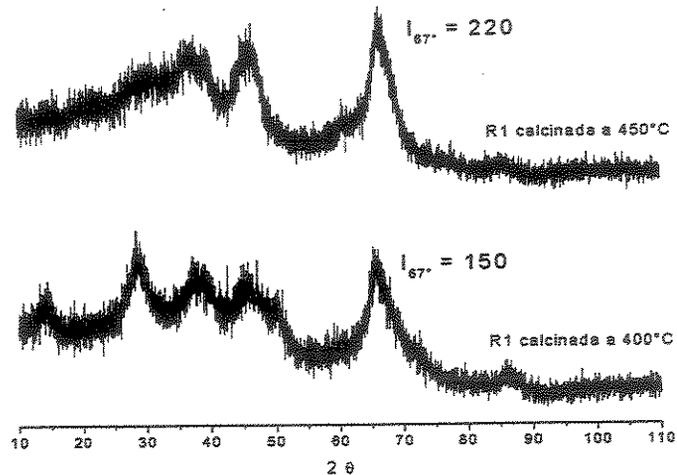


Figura 19: Alumina R1 calcinada a 400 e 450°C.

As intensidades relativas dos picos em $2\theta = 67^\circ$ das aluminas R1 e R1* apresentaram diferenças: R1* apresentou pico de maior intensidade, como observado na Figura 18. Esta diferença foi suficiente para melhorar a atividade catalítica da alumina R1, comprovando a hipótese de que a quantidade de fase cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está relacionada à atividade (Figura 20).

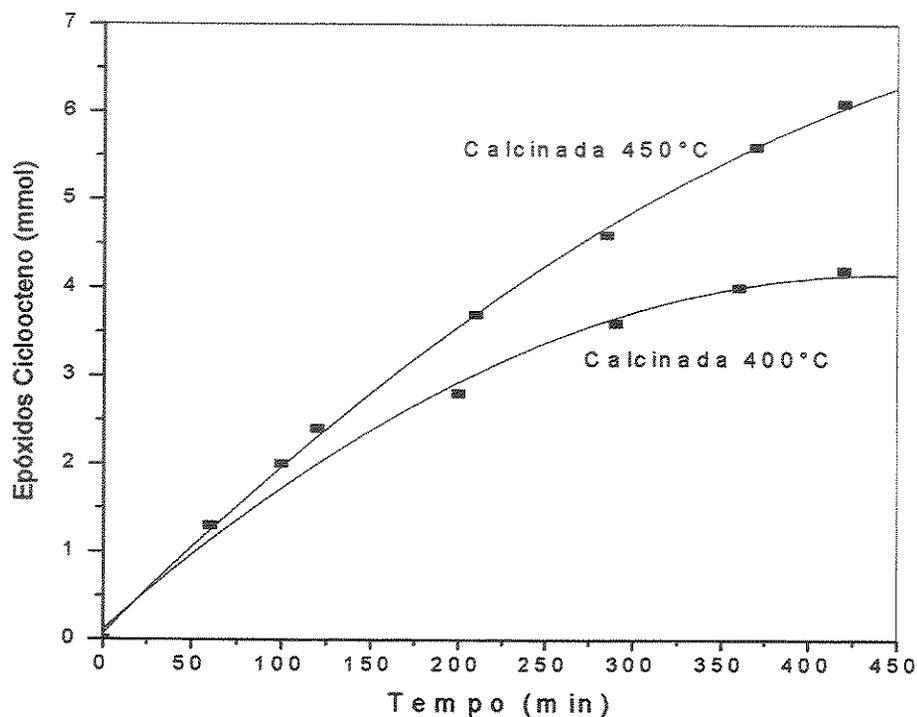


Figura 20: Epoxidação de cicloocteno com H_2O_2 aquoso e alumina R1 (100 mg) como catalisador.

4.6.1) Epoxidação usando Alumina R4

4.6.1.1) Efeito H_2O no meio reacional

Anteriormente, acreditava-se que a água, em qualquer quantidade, poderia ligar-se aos sítios ativos da alumina de tal forma que impediria a catálise da reação devido ao aumento da hidrofiliabilidade da superfície, o que dificultaria a aproximação do substrato hidrofóbico. Contudo, realizando-se a epoxidação catalítica com solução aquosa a 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio foi observado o contrário, uma vez que a alumina apresentou atividade superior

àquela observada quando se usou solução anidra 24% (v/v) de peróxido de hidrogênio. Entretanto, epoxidações com peróxido de hidrogênio a 30% (v/v) apresentaram atividade catalítica significativamente menores, indicando que a hipótese acima é válida para maiores porcentagens de água (Figuras 21 e 22).

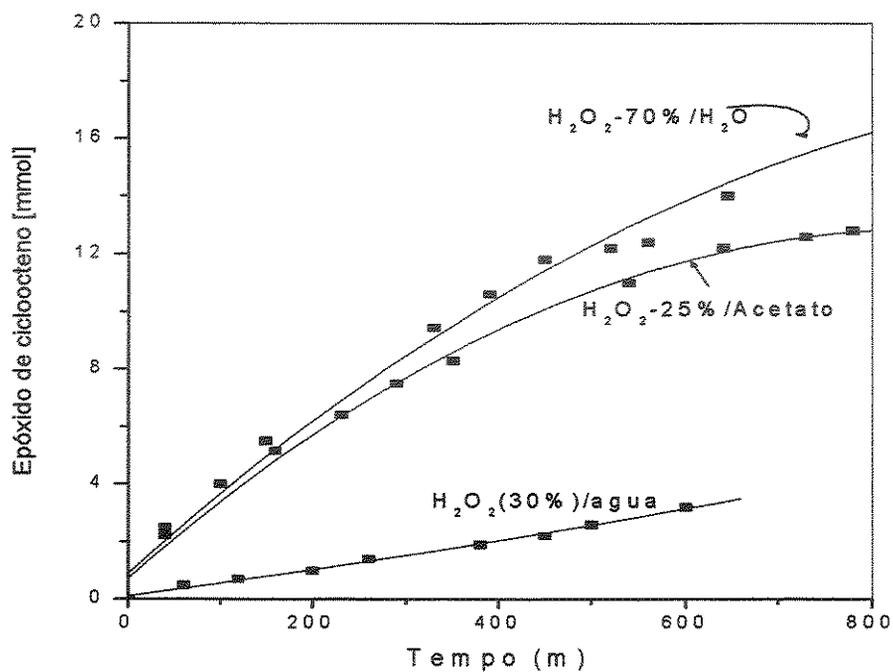


Figura 21: Efeito da H₂O no meio reacional para epoxidação de cicloocteno usando alumina R4 (100 mg).

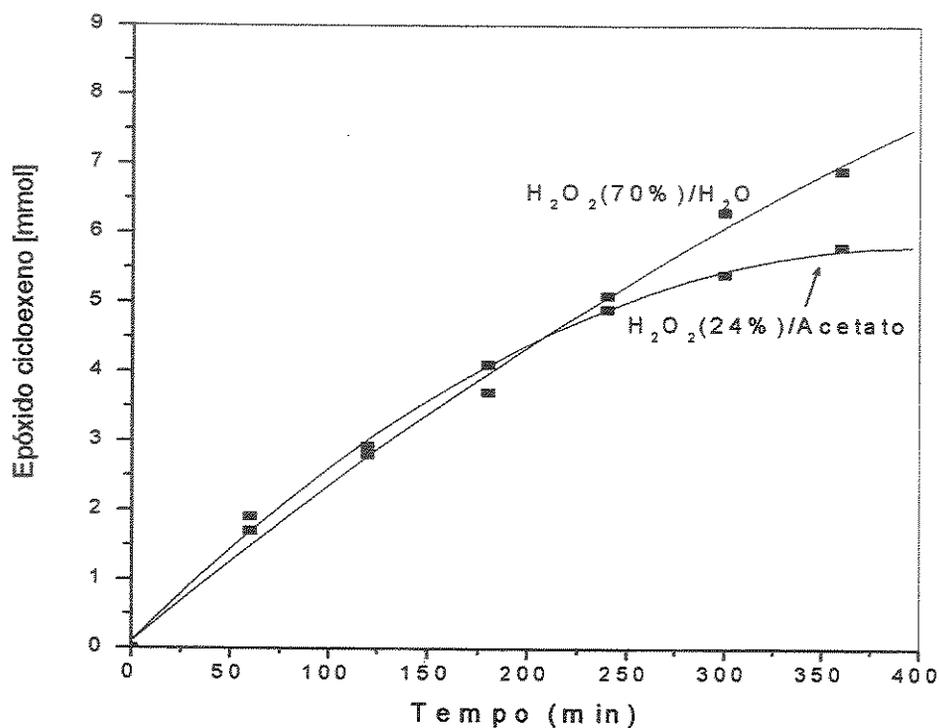


Figura 22: Efeito da H_2O no meio reacional para epoxidação de cicloexeno com alumina R4 (100 mg).

O aumento da atividade catalítica pode ser explicado pela re-hidratação da superfície da alumina que atua provavelmente regenerando os sítios ácidos de Brønsted (Al-OH). Estes sítios reagem com o peróxido de hidrogênio formando espécies superficiais Al-OOH, que acredita-se serem os responsáveis pela transferência de oxigênio à olefina, formando o epóxido. A formação de sítios ácidos e básicos na superfície da alumina encontra-se na Figura 23.

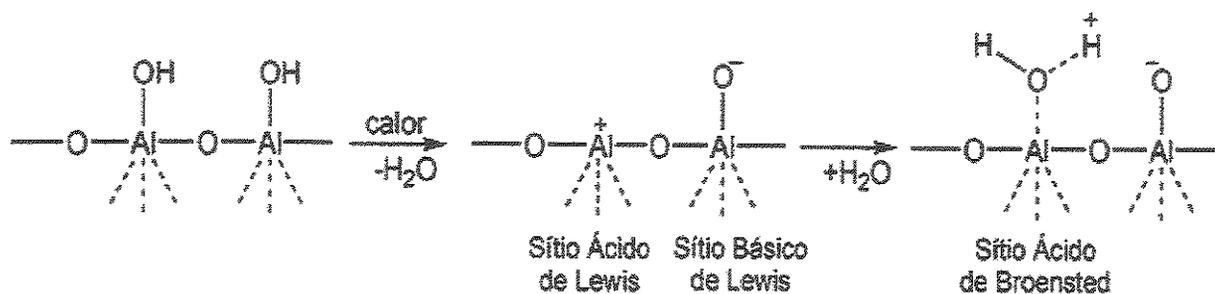


Figura 23: Formação de sítios ácidos e básicos na superfície da alumina.

4.6.1.2) Efeito da temperatura de calcinação

Avaliou-se o efeito da temperatura de calcinação da alumina R4 nas reações de epoxidação com peróxido de hidrogênio aquoso e anidro como oxidantes e cicloexeno como substrato (Figuras 24 e 25).

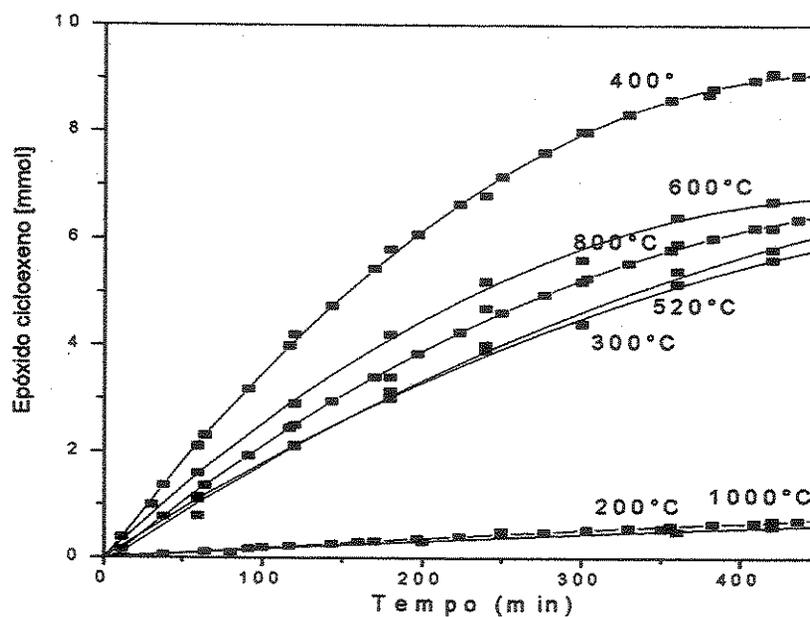


Figura 24: Epoxidação de cicloexeno usando peróxido de hidrogênio aquoso 70% e catalisador R4 (100 mg) calcinado a diferentes temperaturas.

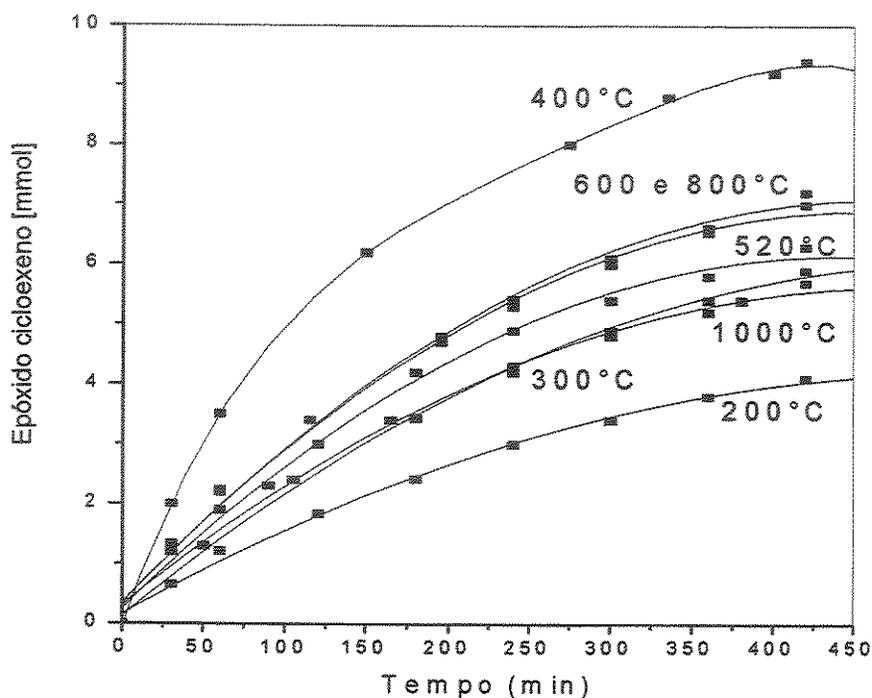


Figura 25: Epoxidação de cicloexeno usando peróxido de hidrogênio anidro 24% e catalisador R4 (100 mg) calcinados a diferentes temperaturas.

Observando-se a Figura 26 podemos verificar que a utilização de oxidante anidro ou aquoso não influenciou a atividade catalítica para as aluminas calcinadas entre 300 e 800°C. Para as aluminas calcinadas a 200 e 1000°C, apesar dos perfis das curvas serem os mesmos, as quantidades de epóxido obtidos foram bem distintas. Nas temperaturas de 200 e 300°C a alumina R4 se apresenta como boemita e a grande quantidade de grupos hidroxila na superfície do catalisador faz com que a água se ligue a esses pontos por ligações de hidrogênio, impedido a chegada do substrato hidrofóbico. As aluminas R4 calcinadas a 400, 520 e 600°C apresentam estrutura de γ -alumina e a atividade pode ser explicada pelo intensidade desta fase, conforme Figura 27. A hipótese da intensidade da fase gama da alumina e a desidratação da superfície, que ocorre com o aumento da temperatura de calcinação, não são suficientes pra explicar a atividade catalítica porque a partir de 600° a alumina R4 não mais se apresenta

como γ -alumina mas a atividade da alumina calcinada a 800°C ainda é considerável. Ao redor de 700°C (segundo máximo) a alumina está perdendo sua estrutura de γ -alumina para cristalizar-se na forma de δ -alumina. Deste modo, o número de defeitos na estrutura são maximizados criando sítios ácidos de Lewis, que quando hidratados fornecem sítios de Brønsted muito ativos para epoxidação. A baixa atividade da alumina calcinada a 1000°C pode ser explicada pela quase total desidratação da superfície.

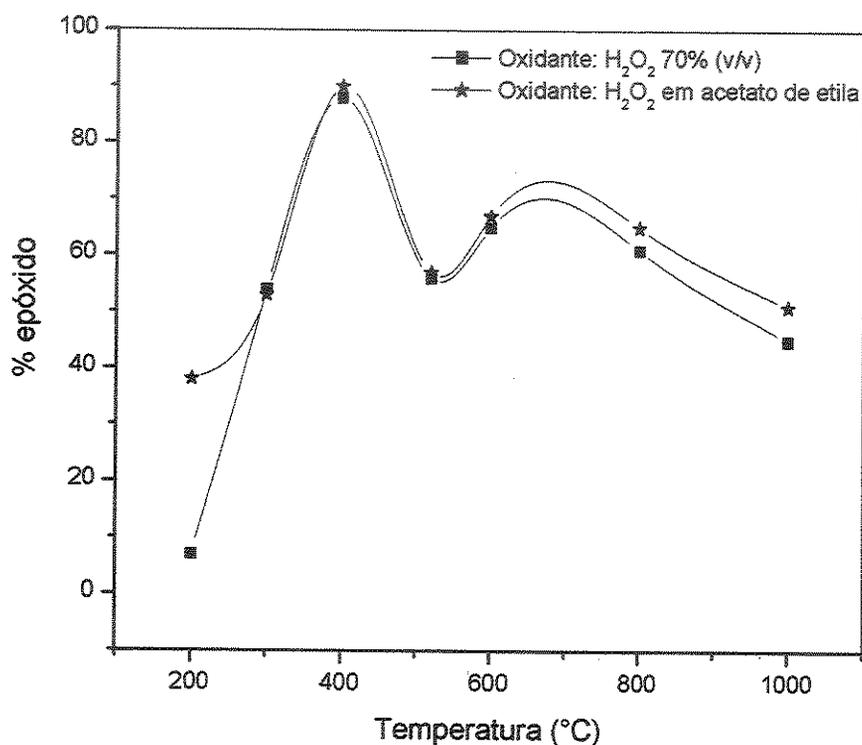


Figura 26: Epoxidação de cicloexeno com alumina R4 (100 mg) calcinada a diferentes temperaturas.

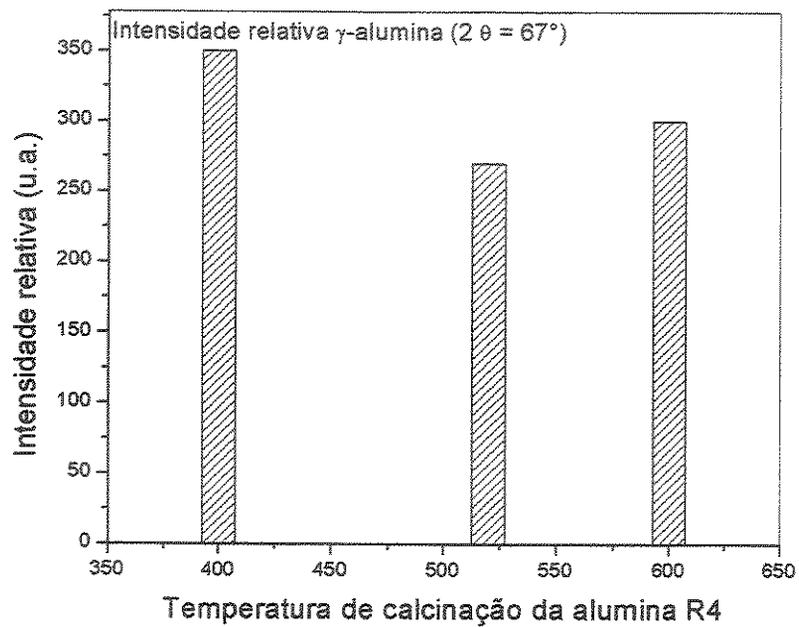


Figura 27: Intensidade do pico em $2\theta = 67^\circ$ das aluminas R4 calcinadas a 400, 520 e 600°C.

4.6.1.3) Reciclagem do catalisador R4

As Figuras 28 a 31 mostram os resultados obtidos na reciclagem do catalisador R4 calcinado a 400°C:

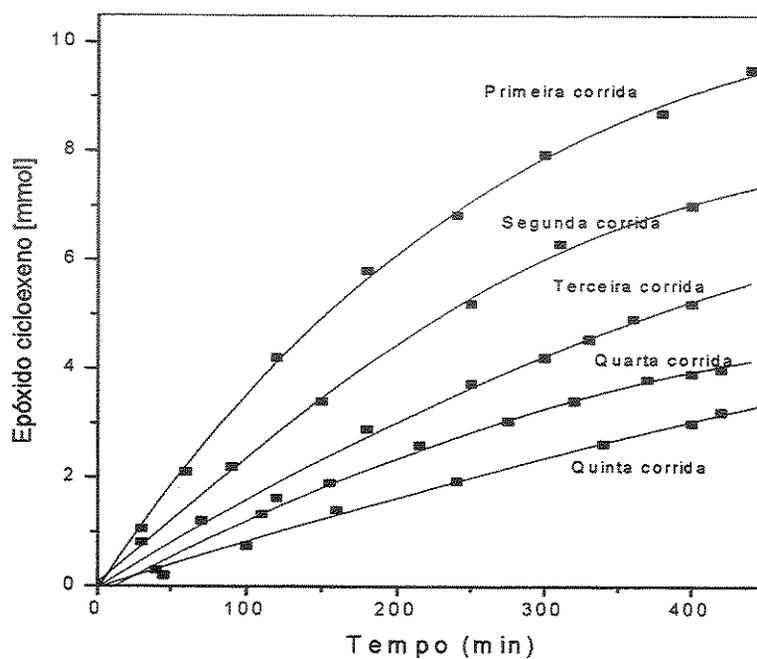


Figura 28: Reciclagens da alumina R4 calcinada a 400°C (100 mg) após reações de epoxidação de cicloexeno usando-se peróxido aquoso a 70%.

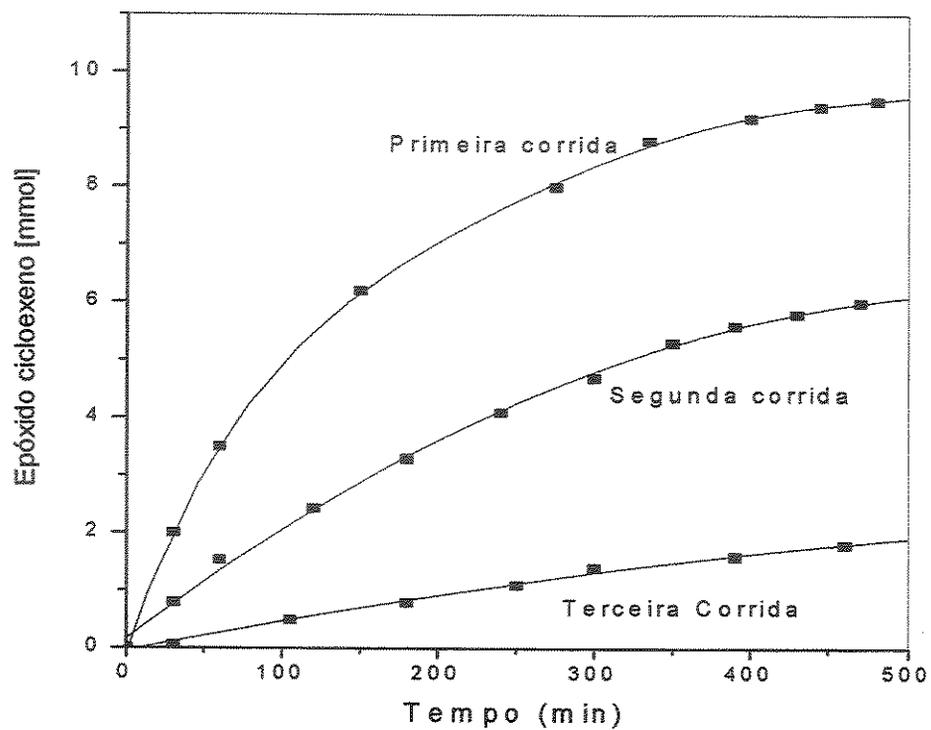


Figura 29: Reciclagens da alumina R4 calcinada a 400°C (100 mg) após reações de epoxidação de cicloexeno usando-se peróxido 24%/Acetato.

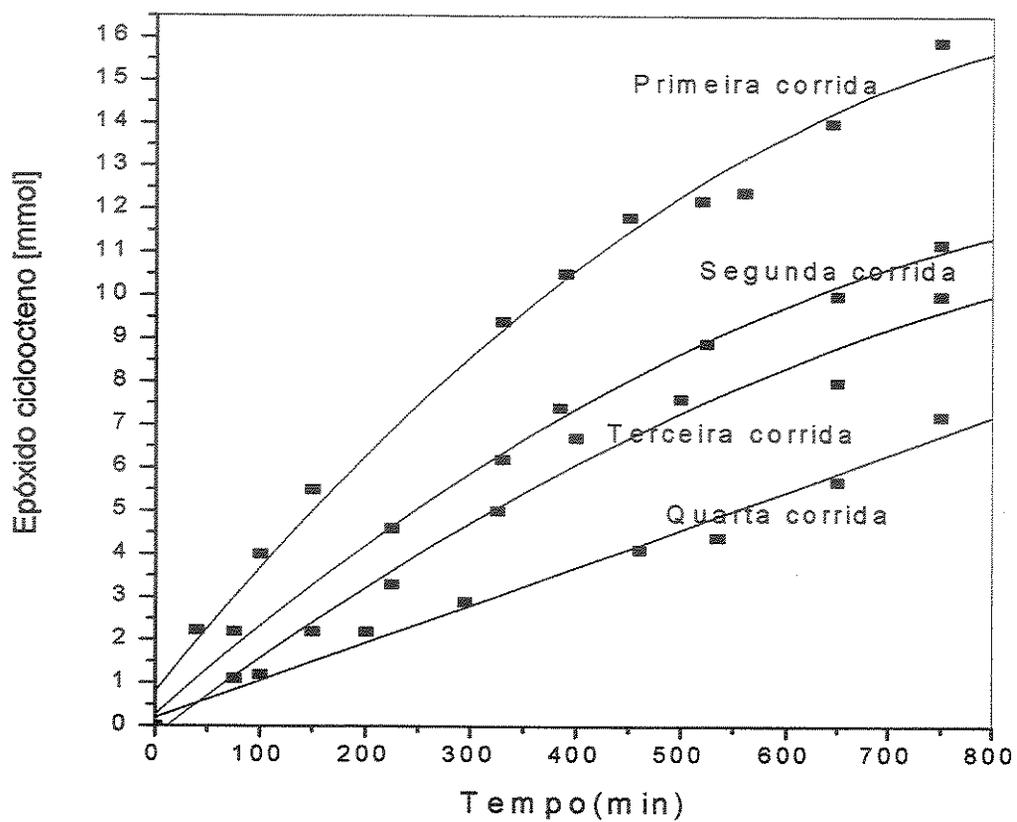


Figura 30: Reciclagens da alumina R4 calcinada a 400°C (100 mg) após reações de epoxidação de cicloocteno usando-se peróxido aquoso 70%.

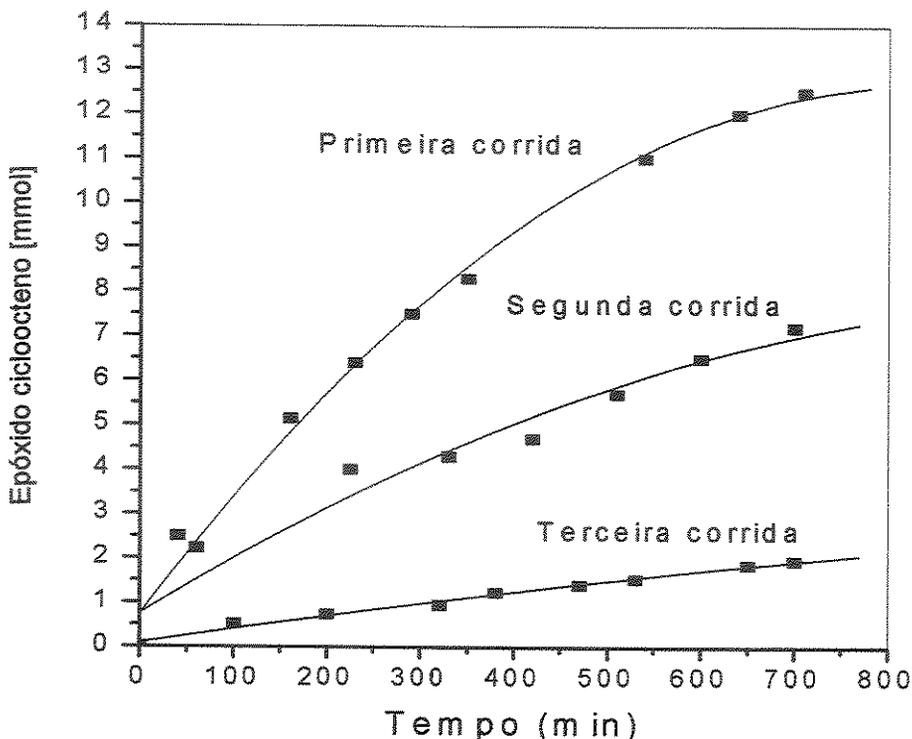


Figura 31: Reciclagens da alumina R4 calcinada a 400°C (100 mg) após reações de epoxidação de cicloocteno usando-se peróxido 24%/Acetato.

Pode-se verificar que tanto para o cicloexeno quanto para cicloocteno a reciclagem da alumina R4, utilizando-se peróxido de hidrogênio aquoso, é mais eficiente. Utilizando-se o oxidante aquoso e cicloexeno como substrato foi possível reciclar o catalisador 4 vezes e obteve-se rendimento de 29 g de epóxido de cicloexeno/g de catalisador e 15 g de epóxido de cicloexeno/g de catalisador usando oxidante anidro, com duas reciclagens a menos. Para o cicloocteno, o oxidante aquoso rendeu 57 g de epóxido /g de catalisador com 3 reciclagens, enquanto com o oxidante anidro o rendimento foi de 28 g de epóxido/g de catalisador e duas reciclagens.

Este efeito deve-se à re-hidratação da superfície da alumina gerando sítios de Brønsted que, conforme foi mencionado, são os responsáveis pela epoxidação. Para se comprovar a geração de sítios ácidos de Brønsted, foi feito tratamento da

alumina RC com ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o objetivo de neutralizar os sítios básicos e converter os sítios ácidos de Lewis em sítios de Brønsted (Al-OH), e a alumina comercial teve sua atividade catalítica aumentada em 40%.

5) Conclusão

Aluminas sintetizadas pelo método sol-gel mostraram-se ativas para epoxidação de olefinas. Das aluminas sintetizadas, a R4, preparada à partir de sec-butóxido de alumínio e ácido oxálico apresentou melhor atividade catalítica e foi usada para o estudo de parâmetros como temperatura de calcinação, efeito da água no meio reacional e reciclagem. A partir de dados de difração de Raios-X foi possível determinar as fases das aluminas e conseqüentemente relacionar a estrutura com resultados de catálise; mostrando que a intensidade de γ -alumina está relacionada com a atividade. A utilização de peróxido de hidrogênio aquoso como oxidante mostrou-se bastante viável pois além de ser ecologicamente favorável, atua regenerando os sítios de Brønsted devido a presença de água, fazendo com que a alumina continue ativa mesmo após algumas reciclagens.

6) Bibliografia

- ¹ Misra C., *Industrial Alumina Chemical*, Alcoa Technical Center, 1986.
- ² Wade K., Banister A. J., *The Chemistry of Aluminium, Galium, Indium and Thallium*, 1973, 1032.
- ³ Bahlawane N., Watanabe T., *J Am Ceram Soc*, **83**, 2000, 2324.
- ⁴ Wang J. A., Bokhimi X., Morales A., Novaro A., *J Phys Chem B*, **103**, 1999, 299.
- ⁵ Augustine R. L., *Heter Catal Synth Chem*, New York, 1996, 161.
- ⁶ Lippens B., Steggerada J., *J Phys Chem Aspects Adsorb and Catal*, 1970, 171.
- ⁷ Zhang Z., Hicks R., Pauly T., Pinnavaia T., *J Am Chem Soc*, **124**, 2002, 1592.
- ⁸ C.J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Sci*, Academic Press, New York, 1990.
- ⁹ Assih T., Ayrat A., Abenzoza M., Phalippou J., *J Mater Sci*, **23**, 1988, 3326.
- ¹⁰ Pajonk G.M., *Heter Chem Rev*, **2**, 1995, 129.
- ¹¹ Geffcken W., Berger E., *German Patent*, 1939, 736411.
- ¹² Ying J.Y., *Chem Mater*, **9**, 1997.
- ¹³ Ward D.A., Ko E.I., *Ind Eng Chem Res*, **34**, 1995, 421.
- ¹⁴ Livage J., Sanchez C., *J Non-Cryst Sol*, **145**, 1992, 11.
- ¹⁵ Bosco R., Kamath B., Rao K., Krishnamurthy K., *Stud Surf Sci Catal*, **113**, 596
- ¹⁶ Ji L., Lin J., Tan K.L., Zeng H.C., *Chem Mater*, **12**, 2000, 931.
- ¹⁷ Yao N., Xiong G., Zhang Y., He M. Yang W., *Catal Today*, **68**, 2001, 97.
- ¹⁸ Yoldas E. B., *Owens-Illinois Technical Center*, Toledo, Ohio, **54**, 1975, 289.
- ¹⁹ Tsukada T., Segawa H., Yasumori A., Okada K., *J Mater Chem*, **9**, 1999, 549.
- ²⁰ Chang J., Labinger J. A., Gray H. B., *Inorg Chem*, **36**, 1997, 5927.
- ²¹ Sielen, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K.T.; *Epoxides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, versão eletrônica, 6ª ed., VCH, 2001.
- ²² K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., **9**, 1980, 251.
- ²³ Sielen G., Rieth R., Rowbottom K., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **9**, 1987, 531.
- ²⁴ Streitwieser A., Heathcock C., Kosower E., *Introduction to Organic Chemistry*, 4ª ed., **1992**, 235.
- ²⁵ G. Franz, R.A. Sheldon, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. **A1**, 5ª ed. B. Elvers, S. Hawkins and G. Schulz (VCH, Weinheim), 1991, 591.
- ²⁶ Fitzgerald J. J., Piedra G., Dec. S. F., Seger M., Maciel G. E., *J Am Chem Soc*, **119**, 1997, 7832.
- ²⁷ Arends I. W. C. E.; Sheldon R. A.; *Top Catal*, **19**, 2002, 133.
- ²⁸ Sales. H.J., Cesquini R., Mandelli D., Sato. S, Schuchardt U., *Stud Surf Sci Catal*, **130**, 2000, 1661.
- ²⁹ Venturello C., D'Aloisio R., *J Org Chem*, **53**, 1988, 1553.
- ³⁰ De Vos D.E., Sels B.F., Reynaers M., Rao Y. V. S., Jacobs P.A., *Tetr Lett*, **39**, 1998, 3221.
- ³¹ Strukul G., em "Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant", ed. G. Strukul, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, 6.
- ³² Oyama S. T., Hightower J.W., *Catalytic Selective Oxidation*, ACS Symposium Series, 523, 1992.
- ³³ R. Sheldon, "Synthesis of Oxiranes" in "Appl Homog Catal with Organometallic Compounds", Ed. Cornils, B e Hermann, W. A., VCH, 1997.

-
- ³⁴ Leffler J.E., Miller D.W., *J Am Chem Soc*, **99**, 1977, 480.
- ³⁵ J. Rebek, R. McCready, *Tetr Lett*, **45**, 1979, 4337.
- ³⁶ D. Mandelli, M. Van Vliet, R. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl Catal A: General*, **219**, 2001, 209.
- ³⁷ Buelna G., Lin Y.S., *Micr and Mes Mater*, **30**, 1999, 359.
- ³⁸ M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon, *Green Chem*, **3**, 2001, 243.
- ³⁹ Baccan N., Andrade J.C., Godinho O.E.S., Barone J.S., *Química Analítica Qualitativa Elementar*, 1979, 86.
- ⁴⁰ Soled S., *J Catal*, **8**, 1983, 252.
- ⁴¹ Elaloui E., Pierre A.C., Pajonk G. M., *J Catal*, **166**, 1997, 340.
- ⁴² Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure Appl Chem*, **57**, 1985, 603.
- ⁴³ Cesquini R.G., Silva J.M., Woitiski C.B., Mandelli D., Rinaldi R., Schuchardt U., *Adv Synth Catal*, **8**, 2002, 344.

7) Apêndice

Estruturas cristalinas da Alumina, obtidos através do software PCPDFWIN versão 2.0

