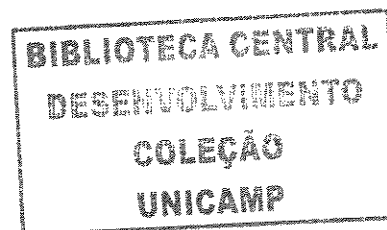


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização de [Nb]-MCM-41 e
 $\text{Nb}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -Montmorilonita e Aplicações em Catálise
Redox e Ácida

Jean Marcel Ribeiro Gallo



Orientação: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

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

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	UNICAMP
	G137s
V	EX
TOMBO BC/	66362
PROC.	26-20008605
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	24/11/05
Nº CPD	

ii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP

f ID 373925

G137s Gallo, Jean Marcel Ribeiro
Síntese e caracterização de [Nb] -MCM-41 e $Nb_xO_y(OH)_z$ -
montmorilonita e aplicações em catálise redox e ácida / Jean
Marcel Ribeiro Gallo. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Ulf F. Schuchardt.

Co-orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. MCM-41. 2. Montmorilonita. 3. Nióbio. 4. Catálise.
I. Schuchardt, Ulf F. II. Pastore, Heloise de Oliveira.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
IV. Título.

Título em inglês: Synthesis and characterization of [Nb] -MCM-41 and $Nb_xO_y(OH)_z$ -
montmorillonite and its applications in redox and acid catalysis

Palavras-chaves em inglês: MCM-41, Montmorillonite, Niobium, Catalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt (Orientador), Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Wolfgang Friedrich Hoelderich (TU Aachen-Alemanha), Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias (1. Suplente), Prof. Dr. Paulo José Samenho Moran (2. Suplente)

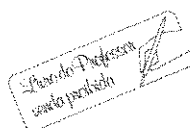
Data de defesa: 22/09/2005

Dedico esse trabalho ao meu pai.
 Pela garra, coragem, força e amor com que nos criou.
 Espero, um dia, escrever coisas ainda melhores, para que ele possa se orgulhar.

Carmo Gallo Netto

QUÍMICA

básica



As meu grande Amigo
 JANGUINA (JEAN MARCEL),
 certo de que em dia você
 escreverá coisas muito melhores.

E eu vou ficar muito
 orgulhoso disso.

1

com
 28
 32
 89

QUÍMICA GERAL

“Só consegui chegar até aqui graças ao orgulho
que minha família sente por mim.
Não podia decepcioná-los.”
Jabu Ali-Med

Agradecimentos

À minha irmã, pelo coração de ouro que tem. Pela paciência e pelas conversas. Ao Richard que entrou na nossa família há 1 ano e vem fazendo bem a minha irmã.

À minha mãe e ao Antônio Carlos pelo incentivo, apoio e paciência. Pelas conversas, almoços, viagens e companhia.

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt que me orienta desde 2000, quando entrei no grupo sem nem saber o que era um “peixinho”.

Ao Ulf pelo apoio, confiança, paciência e incentivo. Por me ensinar que tipo de orientador eu quero ser. Por respeitar minhas decisões, mesmo quando discordava.

À Profa. Heloise de Oliveira Pastore, pela co-orientação, paciência, apoio e incentivo. Pela força que tem me dado na minha ida para a Itália.

À Profa. Regina Buffon pelas horas e horas de conversa desde o início da minha graduação. Por ter se tornado minha amiga, embora tenha me dado 9,2 e 9,3 em 2 relatórios PERFEITOS que fiz com o Bio no laboratório de QG564.

Ao Prof. José Augusto que, talvez sem perceber, foi uma pessoa muito importante na minha formação como químico e pesquisador.

Todos esses professores contribuíram para me fazer ter certeza que o que eu quero para minha vida é ser um professor pesquisador.

À Professoras Elisabeth e Wanda de Oliveira do IQ-USP pelas análises de ICP.

À FAPESP por fomentar o meu projeto de mestrado.

Às técnicas: Claudia (UV-Vis), Raquel (difração de raios-X), Vanessa (ASAP) Sônia (RMN) e Fabiana (TGA) pela ajuda no decorrer dos últimos 5 anos.

À Carol com quem dividi 4 anos e meio da minha vida e que foi a mulher que mais amei. Por ter me ensinado muito sobre família. Por ter, junto com meu pai, me ajudado a superar o momento mais difícil da minha vida.

Aos meus amigos Bob, Bio, Marquinhos, Carlão e Fabrício. Minha turma inseparável durante a graduação. Pelos 4 anos estudando juntos e por me ajudarem a ser alguém melhor.

Ao Bio por me passar em Física 3.

À Pipoca, ao Pinhal e ao Jordan, por serem meus grandes amigos desde que entrei no Laboratório Phoenix.

À Camila, ao Chiquinho (dizem que o nome dele é Leoberto) e ao Rafa, grandes amigos e companheiros de noite.

Ao Ruy, Valeta, Dirso e Jilian, amigos que vejo pouco, mas que tenho certeza que são para sempre.

Ao Roberto Rinaldi pela amizade.

Ao Icaro, que foi meu co-orientador na IC. Por ter me ensinado tanto, pelas broncas e pela amizade.

Mais uma vez ao Jordan, pelos trabalhos em conjunto durante parte do meu mestrado.

Ao Michel, meu amigo há 10 anos e ao Fernando e ao Rogério meus amigos e irmãos de tanto tempo que nem me lembro mais! Pelos papos, conselhos e paciência.

A toda essa moçada pelas cervejas, pingas, vodcas, whisky, vinhos... (chega, se não vou ficar bêbado).

Currículo

1. Dados pessoais

Nome: Jean Marcel Ribeiro Gallo

Sexo: Masculino

Nascimento: 29/04/1981

Estado Civil: Solteiro

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Março de 2000 até Novembro de 2003 - Bacharelado em Química na Universidade Estadual de Campinas

3. Produção científica

3.1. Bolsas obtidas

Março de 2004 – Mestrado em Química Inorgânica, Bolsa FAPESP. Orientação: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt, Co-Orientação: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore.

Agosto de 2002 até novembro de 2003 – Iniciação Científica, Bolsa FAPESP. Orientação: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt.

Agosto de 2001 até Julho de 2002 – Iniciação Científica, Bolsa CNPq/SAE. Orientação: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt.

3.2. Trabalhos científicos apresentados em congressos

- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Pastore, Heloíse de Oliveira; Schuchardt, Ulf. “Epoxidação de Cis-Cicloocteno Usando Terc-Butilidroperóxido Catalisada por Nb-MCM-41 Silanizada”. In: 13º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise, 2005, Foz do Iguaçu. Anais do 13º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise, 2005.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Pastore, Heloíse de Oliveira; Schuchardt, Ulf. “Estudo do Efeito do Hidróxido, Fonte de Sílica, Fonte de Nióbio e Temperatura na Síntese da Nb-MCM-41”. In: 13º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise, 2005, Foz do Iguaçu. Anais do 13º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise.
- Teixeira, Sergio; Garcia, Camila Martins; Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Schuchardt, Ulf. “Estudo da Atividade de Argilas Montmorilonita Modificadas na Abertura de Epóxidos Derivados de Óleos Vegetais” In: 13º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise, 2005, Foz do Iguaçu. Anais do 13º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Pastore, Heloíse de Oliveira; Schuchardt, Ulf. “Silylation Of Nb-MCM-41 As An Efficient Tool To Improve Epoxidation Activity And Selectivity”, 12th International Symposium on Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Florença, Itália, 17/07/2005.

- Teixeira, Sergio; Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Garcia, Camila Martins; Schuchardt, Ulf. "Alcoholysis Of Epoxidized Methyl Oleate, Catalysed By Heteropolyacid In Homogeneous Phase And Heterogeneized On A Montmorillonite Clay" 12th International Symposium on Homogeneous and Heterogeneous Catalyst, Florença, Italia, 17/07/2005
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Cyclooctene Epoxidation Using Nb-MCM-41 Synthesized At Room Temperature". In: 14th International Zeolite Conference, 2004, Cidade do Cabo. Abstracts Of 14th International Zeolite Conference. 2004. P. 1009-1010.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Síntese de nanotubos Mesoporosos de Sílica Com Atividade Catalítica". In: Oficina de Nano Ciência e Tecnologia, 2003, Campinas. Resumos da Oficina de Nano Ciência e Tecnologia. 2003. P. 45-46.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Epoxidação de Cis-Cicloocteno Catalisada por Nb-MCM-41 Sintetizada a Temperatura Ambiente". In: 12º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise, 2003, Angra dos Reis. Anais do 12º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise. 2003. V. 1, P. 6-10.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Epoxidação de Cicloocteno Catalisada por Nb-MCM-41". In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2003. V. Ct-046.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Epoxidação de Cicloocteno Catalisada por Nb-MCM-41 Sintetizada a Temperatura Ambiente". In: XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2003, Campinas. CD de Resumos do XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Síntese de Ti-MCM-41 À Temperatura Ambiente Usando $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ". In: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2002. V. CT-056.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Epoxidação de Terpenos Catalisada por Peneiras Moleculares Mesoporosas Contendo Titânio". In: X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2003, Campinas. CD de Resumos do X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Epoxidação de Terpenos Catalisada por Peneiras Moleculares Mesoporosas Contendo Titânio". In: IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2003, Campinas. CD de Resumos do IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP

3.3. Publicação

3.3.1. Artigo publicado

- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio; Schuchardt, Ulf. "Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature". *Appl. Catal. A-Gen.*, 266 (2004) 223.
- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Paulino, Icaro Sampaio Schuchardt, Ulf. "Cyclooctene Epoxidation using Nb-MCM-41 Synthesized at Room Temperature". *Stud. Surf. Sci.Catal.*, 154 (2004) 2945.

3.3.2. Artigo submetido

- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Teixeira, Sergio; Schuchardt, Ulf. "Synthesis and Characterization of Niobium Modified Montmorillonite and Application as Acid Catalyst in the Synthesis of Beta-Hydroxyethers" *Applied Catal. A: Gen.*, submetido.

3.3.3. Livros e/ou Capítulos de Livros

- Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Jannini, Marcelo José Della Mura; Schuchardt, Ulf. "Vanadium, Dioxobis(Pyrazine-2-Carboxylate), Tetrabutylammonium" *Electronic Encyclopedia Of Reagents For Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltda., Ed. Prof. PI Fuchs, In Press.
- Jannini, Marcelo José Della Mura; Gallo, Jean Marcel Ribeiro; Schuchardt, Ulf. "Vanadium, Diaquaooxoperoxy(2-Pyridinecarboxylate)" *Electronic Encyclopedia Of Reagents For Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltda., Ed. Prof. PI Fuchs, In Press.

4. Outros

4.1. Premiações acadêmicas.

- Menção Honrosa no Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, UNICAMP 2003.

Síntese e Caracterização de [Nb]-MCM-41 e $\text{Nb}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -Montmorilonita e Aplicações em Catálise Redox e Ácida.

Autor: Jean Marcel Ribeiro Gallo

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

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

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas-SP.

RESUMO

Otimizamos a síntese da Nb-MCM-41 à temperatura ambiente, variando a base, as fontes de sílica e nióbio e a ordem de adição da fonte de nióbio. Os materiais, antes e após a calcinação, foram caracterizados por difração de raios-X e reflectância difusa na região do UV-Vis. A Nb-MCM-41 com o melhor resultado foi silanizada e caracterizada por espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), análise termogravimétrica (TGA), adsorção-desorção de nitrogênio, ressonância magnética nuclear no ângulo mágico (RMN-MAS) de ^{29}Si , análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). As Nb-MCM-41 calcinada e a silanizada foram testadas na epoxidação de *cis*-cicloocteno com *terc*-butil-hidroperóxido (TBHP) 69,4 % em cicloexano obtendo após 48 h, 46,6 e 62,2 % de conversão e 77 e 94 % de seletividade, respectivamente. Usando peróxido de hidrogênio 70 % em água obtivemos após 5 h, 8 % de conversão e 80 % de seletividade para a amostra calcinada e 13 % de conversão e 70 % de seletividade para a silanizada. Nas reações usando peróxido de hidrogênio aquoso, este foi todo consumido nas 10 primeiras horas, mostrando que o nióbio decompõe facilmente o peróxido de hidrogênio.

Montmorilonita K-10 foi trocada com polihidroxi-nióbio e caracterizada por difração de raios-X, TGA, adsorção-desorção de nitrogênio e ICP-OES. O material foi então calcinado a 300, 500 e 900 °C para se obter a montmorilonita pilarizada com nióbio que foi caracterizada por difração de raios-X. Observando que mesmo quando a argila é calcinada a 900 °C mantém-se a microporosidade, o que é surpreendente, pois a maioria das argilas pilarizadas com óxidos metálicos perde sua microporosidade a cerca de 600 °C. A montmorilonita K10 pura, a trocada com nióbio e a pilarizada foram testadas como catalisadores ácidos nas reações de abertura do anel oxirano do oleato de metila epoxidado, usando metanol como nucleófilo, para se obter o β -hidroxiéter correspondente. A argila trocada com nióbio foi mais ativa que as demais, mostrando que a incorporação de nióbio realmente aumenta a acidez de Brønsted. As amostras calcinadas eram menos ativas quanto maior a temperatura de calcinação.

Synthesis and Characterization of [Nb]-MCM-41 and $\text{Nb}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -Montmorillonite and Its Applications in Redox and Acid Catalysis.

Author: Jean Marcel Ribeiro Gallo

Supervisor: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Co-supervisor: Prof. Dr. Heloise de Oliveira Pastore

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas-SP.

Summary

Nb-MCM-41 synthesis was optimized at room temperature varying the hydroxide, the silica and niobium sources and the order of addition of the niobium source. The materials, before and after the calcinations, were characterized by XRD and UV-Vis diffuse reflectance. The Nb-MCM-41 with best results was silylated and characterized by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) to quantify the niobium, thermogravimetric analysis (TGA), adsorption-desorption of nitrogen, magic angle spinning nuclear magnetic resonance (RMN-MAS) of ^{29}Si , elementary analysis of carbon, hydrogen and nitrogen (CHN) and infrared spectroscopy (FTIR). The calcined and the silylated Nb-MCM-41 were used in the epoxidation of cyclooctene with *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) 69,4 % in cyclohexane obtaining after 48 h, 46,6 and 62,2 % of conversion and 77 and 94 % of selectivity, respectively. Using hydrogen peroxide 70 % in water it was obtained after 5 h, 8% of conversion and 80 % of selectivity for the calcinated sample and 13 % of conversion and 70 % of selectivity for the silylated. When using hydrogen peroxide all the peroxide was decomposed after 10 h, showing that niobium decompose easily hydrogen peroxide

Montmorillonite K10 was ion-exchanged with polyhydroxyniobium characterized by XRD, TGA, adsorption-desorption of nitrogen and ICP. Then the material was calcined at 300, 500 e 900 °C to obtain the Nb-pillared montmorillonite. These materials were characterized by XRD, and even when calcined at 900 °C the microporosity is maintained, which is surprising since most of metal oxide pillared clays lose the microporosity at temperatures around 600 °C. The montmorillonite K10 pure, niobium exchanged and Nb-pillared were used as acid catalysts in the oxirane ring-opening reactions of the epoxidized methyl oleate with methanol as nucleophile, to obtain the correspondent β -hydroxyether. The ion-exchanged clay was more active than the pure clay, proving that niobium incorporation improves Brønsted acidity. The calcined samples were less active the higher was the calcination temperature.

Índice

Lista de Abreviaturas	xvi
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Figuras	xviii

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Importância Econômica do Nióbio para o Brasil.....	2
1.2 MCM-41.....	3
1.2.1 <i>Catálise Heterogênea e Suportes para Catalisadores</i>	6
1.2.2 <i>Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos.</i>	8
1.2.3 <i>Separação e Processos Adsorptivos</i>	8
1.2.4 <i>Hospedeiro Molecular</i>	9
1.3 Oxidação Catalítica	9
1.4 [Nb]-MCM-41.....	11
2. OBJETIVO	14
3. METODOLOGIA	14
3.1 Síntese da [Nb]-MCM-41.....	14
3.2 Silanização da [Nb]-MCM-41.....	15
3.3 Epoxidação de cis-cicloocteno sem solvente usando terc-butil- hidroperóxido	16
3.4 Epoxidação de cis-cicloocteno usando peróxido de hidrogênio 70 % em água	16
3.5 Difractometria de Raios-X	16
3.6 Espectroscopia de Absorção Eletrônica por Reflectância Difusa	17
3.7 Análise Elementar de CHN.....	17
3.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	17

3.9	Análise Termogravimétrica (TGA)	17
3.10	Análise Elementar Quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	17
3.11	Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN-MAS).....	18
3.12	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	18
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1	Síntese da [Nb]-MCM-41.....	18
5.	CARACTERIZAÇÃO.....	26
5.1	Difração de Raios-X	26
5.2	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	28
5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	30
5.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	31
5.5	Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si	34
5.6	Oxidação de cis-Cicloocteno	35
6.	CONCLUSÃO	41
7.	BIBLIOGRAFIA.....	41

Capítulo 2

1.	INTRODUÇÃO	2
1.1	Importância Econômica do Nióbio para o Brasil.....	2
1.2	MCM-41.....	3
1.2.1	<i>Catálise Heterogênea e Suportes para Catalisadores.....</i>	<i>6</i>
1.2.2	<i>Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos.</i>	<i>8</i>
1.2.3	<i>Separação e Processos Adsorptivos.....</i>	<i>8</i>
1.2.4	<i>Hospedeiro Molecular.....</i>	<i>9</i>
1.3	Oxidação Catalítica	9
1.4	[Nb]-MCM-41	11
2.	OBJETIVO	14
3.	METODOLOGIA	14

3.1	Síntese da [Nb]-MCM-41	14
3.2	Silanização da [Nb]-MCM-41	15
3.3	Epoxidação de cis-cicloocteno sem solvente usando terc-butil- hidroperóxido	16
3.4	Epoxidação de cis-cicloocteno usando peróxido de hidrogênio 70 % em água	16
3.5	Difratometria de Raios-X	16
3.6	Espectroscopia de Absorção Eletrônica por Reflectância Difusa	17
3.7	Análise Elementar de CHN	17
3.8	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	17
3.9	Análise Termogravimétrica (TGA)	17
3.10	Análise Elementar Quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	17
3.11	Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN-MAS)	18
3.12	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	18
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1	Síntese da [Nb]-MCM-41	18
5.	CARACTERIZAÇÃO	26
5.1	Difração de Raios-X	26
5.2	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	28
5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	30
5.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	31
5.5	Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si	34
5.6	Oxidação de cis-Cicloocteno	35
6.	CONCLUSÃO	41
7.	BIBLIOGRAFIA	41

Lista de Abreviaturas

THBP = *terc*-butilidroperóxido

2,6-DTBP = 2,6-*diterc*-butilfenol

UV-Vis = ultravioleta-visível

CTMABr = brometo de cetiltrimetilamônio

TEOS = tetraetilortossilicato

TMOS = tetrametilortossilicato

TGA = análise termogravimétrica

RMN = ressonância magnética nuclear

Mont = montmorilonita K10

Nb-Mont = montmorilonita K10 contendo cátions poli-hidroxinióbio por troca iônica.

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1. Reserva e Produção Mundial de Nióbio. ¹	2
Tabela 2. Métodos de síntese da [Nb]-MCM-41	15
Tabela 3. Valores de 2θ observados para cada plano de Miller e os valores calculados de d_{hkl} e a_0 para as amostras obtidas pelos métodos Met 2.	27
Tabela 4. Propriedades das amostras de [Nb]-MCM-41 calcinada e silanizada obtidas pelo método Met 2.	29
Tabela 5. Conversão e frequência de <i>turnover</i> para a reação de epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com TBHP 69,4 % em cicloexano ($1,2 \times 10^{-5}$ mol de nióbio por g de [Nb]-MCM-41).	37
Tabela 6. Conversão e frequência de <i>turnover</i> para a reação de epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com peróxido de hidrogênio 70 % em água ($1,2 \times 10^{-5}$ mol de nióbio por g de [Nb]-MCM-41).	39
Tabela 7. Atividade de alguns catalisadores, recentemente reportados na literatura, na epoxidação do <i>cis</i> -cicloocteno. Resultados após 24 h de reação.....	40

Capítulo 2

Tabela 1. Características da montmorilonita K10.....	49
Tabela 2. Relação entre a distância basal e a intensidade do pico 26,9°.	62

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1. Esquema estrutural dos poros da MCM-41	3
Figura 2. Mecanismo cooperativo proposto por Stucky <i>et al.</i> (adaptado das ref. 6-8)	5
Figura 3. Difrátogramas de raios-X da MCM-41	6
Figura 4. Esquema da acidez de Brønsted de uma $[M^{+3}]$ -MCM-41.	7
Figura 5. Epoxidação de alkenos e reações consecutivas catalisadas por ácidos	10
Figura 6. Representação esquemática da espécie $Nb-O^-$	13
Figura 7. Silanização da MCM-41 com HMDS	13
Figura 8. Espectros na região do Infravermelho do CTMABr, niobato de potássio e do precipitado obtido.	20
Figura 9. Difrátogramas de raios-X das $[Nb]$ -MCM-41 não-calcinadas sintetizadas com TMAOH.....	21
Figura 10. Difrátogramas de raios-X das $[Nb]$ -MCM-41 não calcinadas sintetizadas com NH_4OH	22
Figura 11. Espectro de reflectância difusa das $[Nb]$ -MCM-41 não-calcinadas sintetizadas com TMAOH.....	23
Figura 12. Espectro de reflectância difusa das $[Nb]$ -MCM-41 não-calcinadas sintetizadas com NH_4OH	23
Figura 13. Difrátogramas de raios-X das $[Nb]$ -MCM-41 calcinadas.	24
Figura 14. Espectros de reflectância difusa das $[Nb]$ -MCM-41 calcinadas.....	25
Figura 15. (a) Difração de raios-X e (b) reflectância difusa na região do UV-vis da $[Nb]$ -MCM-41 (Met 2) silanizada	26
Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da $[Nb]$ -MCM-41 Met 2 calcinada.	28
Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da $[Nb]$ -MCM-41 Met 2 silanizada.....	28

Figura 18. Espectros na região do infravermelho das [Nb]-MCM-41 não calcinada, calcinada e silanizada.	31
Figura 19. Degradação de Hoffmann.....	32
Figura 20. Análise térmica da [Nb]-MCM-41 Met 2 não calcinada.....	32
Figura 21. Análise térmica da [Nb]-MCM-41 Met 2 calcinada.....	33
Figura 22. Análise térmica da [Nb]-MCM-41 Met 2 silanizada.....	33
Figura 23. Espectro de RMN-MAS da [Nb]-MCM-41 Met 2 calcinada (a) como obtido e (b) após deconvolução.....	34
Figura 24. Espectro de RMN-MAS da [Nb]-MCM-41 Met 2 silanizada.....	35
Figura 25. Mecanismo radicalar para a epoxidação de cicloocteno.....	36
Figura 26. Mecanismo não-radicalar para a epoxidação de cicloocteno.....	36
Figura 27. Acompanhamento das reações de epoxidação de cicloocteno com TBHP.....	37
Figura 28. Acompanhamento das reações de epoxidação de cicloocteno com H ₂ O ₂	38

Capítulo 2

Figura 1. Esquema da estrutura da montmorilonita.....	48
Figura 2. Esquema de troca iônica seguida da pilarização da montmorilonita.....	49
Figura 3. Mecanismo de abertura de epóxido com um álcool via catálise ácida.....	53
Figura 4. Ponto crítico para a instabilidade dos óleos vegetais.....	54
Figura 5. Difração de raios-X da Mont e Nb-Mont.....	58
Figura 6. Análise de TGA da Mont e Nb-Mont.....	59
Figura 7. Isoterma de adsorção-dessorção da Nb-Mont.....	60
Figura 8. Esquema da argila trocada e pilarizada com poli-hidroxinióbio.....	61
Figura 9. Difratoograma de raios-X da Nb-Mont e Nb-Mont calcinada a 300, 500 e 900 °C.....	62
Figura 10. Reação de epoxidação e abertura de epóxido do oleato de metila.....	63

Figura 11. Reação de síntese do β -Hidroxiéter usando metanol em refluxo.	64
Figura 12. Reação de síntese do β -Hidroxiéter usando metanol a 60 °C.	64
Figura 13. Reação de síntese do β -Hidroxiéter usando metanol em refluxo com Nb-Mont e Nb-Mont calcinada.	65

**Capítulo 1: Síntese da Peneira Molecular [Nb]-MCM-41,
sua caracterização e aplicação em catálise de óxido-
redução**

1. INTRODUÇÃO

1.1 Importância Econômica do Nióbio para o Brasil

O Brasil tem cerca de 90 % das reservas mundiais de nióbio e é responsável por 94 % da produção mundial deste metal, como pode ser visto na **Tabela 1**. Para se ter uma idéia, no ano de 2000, destinou 95 % da produção para o mercado externo, totalizando 14630 ton de nióbio contido na liga FeNb, resultando em US\$ 194 bilhões em divisas para o país, um resultado 66 % maior do que no ano anterior.¹

Tabela 1. Reserva e Produção Mundial de Nióbio.¹

DISCRIMINAÇÃO	RESERVAS ⁽²⁾ (10 ³ t)		PRODUÇÃO ⁽¹⁾ (t)	
	2001 ^(r)	(%)	2001 ^(p)	(%)
Países				
Brasil	5.200	91,1	41.772	94,3
Canadá	400	7,0	2.300	5,2
Nigéria	90	1,6	30	0,1
Austrália	16	0,3	200	0,5
TOTAL	5.706	100,0	44.302	100,0

(1) Dados referentes ao Nb₂O₅ contido no minério.

(2) Reservas medida e indicada.

(p) Preliminar.

(r) Revisado.

As indústrias extratoras de nióbio no Brasil têm convênios com universidades e centros de pesquisa para desenvolvimento de novas aplicações para o metal. Isso mostra o grande interesse na ampliação da gama de utilidades do nióbio.

A decisão de estudar o comportamento do nióbio heterogeneizado em MCM-41 nas reações de epoxidação tem como objetivo principal tentar desenvolver uma química no Brasil para o Brasil.

1.2 MCM-41

No início da década de 1990, pesquisadores da *Mobil Research and Development* publicaram os primeiros resultados sobre uma família de peneiras moleculares mesoporosas denominada M41S. Os membros dessa família podem apresentar estruturas hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50). O material de fase hexagonal com canais uniformes recebeu o nome de MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) (Figura 1).^{2,3}

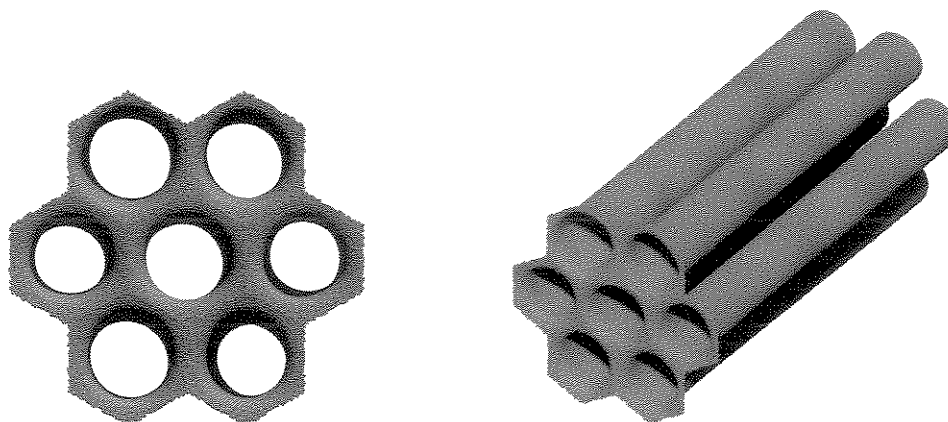


Figura 1. Esquema estrutural dos poros da MCM-41

A MCM-41 é um dos materiais mesoporosos sintéticos mais profundamente estudados até hoje. Isso acontece devido à sua simplicidade estrutural e à facilidade de modulação de suas propriedades físico-químicas. Devido a uniformidade de seus canais, a MCM-41 também é considerada como o adsorvente mesoporoso mais indicado para o estudo de algumas características fundamentais de adsorção, como o efeito de tamanho de poros, histerese, entre outros.⁴ As características mais importantes da MCM-41 são: poros de formas bem definidas; distribuição estreita do diâmetro de poro; quantidade desprezível de poros bloqueados ou canais interligados; alto grau de ordenamento dos poros em escala micrométrica; possibilidade de ajuste do tamanho dos poros (1,5-20 nm); volumes de poro com altos volumes ($> 0,6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$); alta capacidade de sorção (64 % em massa de benzeno à 50 Torr e 25 °C); alta área superficial ($700\text{-}1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$); grande quantidade de grupos silanol internos (40-60%); superfície reativa e facilmente modificável;

possibilidade de ser sintetizada sem alumínio (apenas sílica); alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica.⁴

Na síntese da MCM-41, um surfactante é usado como agente direcionador de estrutura (normalmente brometo de cetiltrimetilamônio, CTMABr), o qual é retirado posteriormente por calcinação ou por extração com solvente. Inicialmente, a formação desta peneira molecular era relacionada a um mecanismo no qual o surfactante estava na concentração de cristal líquido, de modo que os silicatos se depositavam sobre os agregados de surfactante já na estrutura desejada.² Posteriormente, novas sínteses nas quais o surfactante era utilizado na concentração micelar crítica (CMC) mostraram que o mecanismo inicialmente proposto não era o único válido. Propôs-se, desta forma, um novo mecanismo que sugere um efeito cooperativo entre o silicato e as micelas do surfactante, no qual as interações eletrostáticas entre os íons inorgânicos e os íons do surfactante têm um papel essencial na determinação da morfologia da mesofase obtida.⁵ Segundo esse mecanismo, antes da adição dos precursores inorgânicos, os monômeros do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando a sílica é adicionada, ânions silicato multivalentes deslocam os ânions originais do surfactante (brometo no caso do CTMABr), promovendo o crescimento das micelas, o qual seria consequência direta da diminuição da repulsão entre as mesmas.⁶⁻⁸ O mecanismo foi proposto a partir de analogias com o efeito promovido por alguns ânions,⁹ como o brometo,¹⁰ o nitrato¹⁰ e o silicato,¹¹ no parâmetro de empacotamento de colóides de associação catiônicos.¹² Stucky *et al.*⁶⁻⁸ propuseram que os arranjos de monômeros do surfactante governam a formação das M41S, mas tão logo a polimerização dos silicatos tenha iniciado, o processo passa a ser controlado pela estrutura inorgânica. O mecanismo cooperativo é mostrado na **Figura 2**.

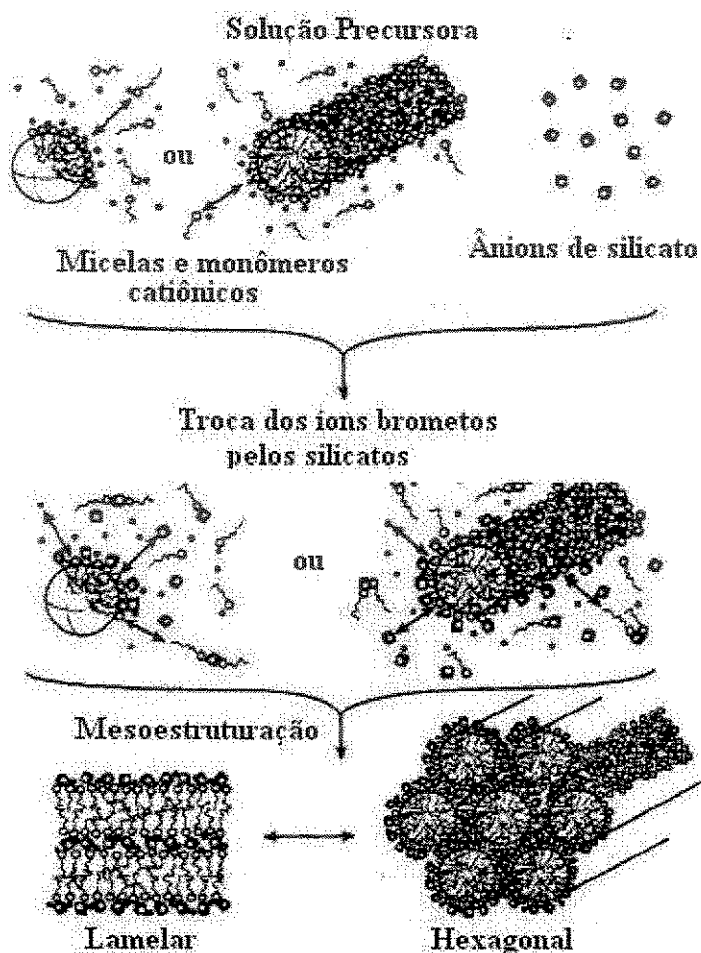


Figura 2. Mecanismo cooperativo proposto por Stucky *et al.* (adaptado das ref. 6-8)

O difratograma padrão de raios-X da MCM-41 apresenta 4 picos, sendo o primeiro e mais intenso em aproximadamente $2\theta = 2^\circ$ (100) e as demais reflexões na faixa de $3^\circ < 2\theta < 10^\circ$ (110), (200) e (210) (**Figura 3**). Esses 4 picos podem ser indexados a uma célula unitária hexagonal ($a = 2d_{100} / (3)^{1/2}$).⁴ Após a calcinação para remoção do agente direcionador, dois efeitos são comumente observados no difratograma de raios-X da MCM-41: o deslocamento dos picos para um valor maior de 2θ , indicando uma redução na cela unitária e o desaparecimento ou redução do pico do plano de difração (210), devido à redução no ordenamento estrutural⁴ (**Figura 3**).

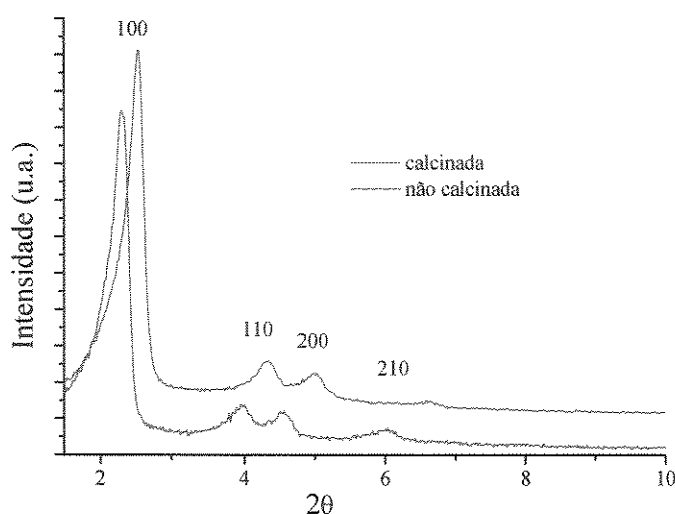


Figura 3. Difratogramas de raios-X da MCM-41¹³

1.2.1 Catálise Heterogênea e Suportes para Catalisadores

Atualmente, a rigidez da regulamentação ambiental e a legislação que restringe o uso e armazenamento excessivo de produtos químicos nocivos têm sido temas centrais das preocupações da indústria química. Existe, também, a crescente restrição ao uso das reações estequiométricas tradicionais e dos catalisadores homogêneos convencionais devido aos seus problemas inerentes, como custo, separação, manipulação, descarte, entre outros. Tudo isso tem tornado cada vez mais atrativo o uso dos catalisadores heterogêneos, os quais oferecem vantagens como separação e recuperação simples, reuso e redução dos descartes, além da possibilidade de operar tanto em sistemas líquidos quanto gasosos. O desenvolvimento de catalisadores sólidos ecologicamente corretos e recicláveis para a produção de química fina, síntese de *building blocks* para a química farmacêutica e a agroquímica é uma área de grande interesse.¹⁴⁻¹⁶ A Si-MCM-41 é constituída por uma rede neutra (sem cargas), o que limita sua aplicação em catálise, porém, apresenta utilização como adsorvente, peneira molecular e suporte para catalisadores. Por outro lado, este material pode ser facilmente modificado pela incorporação de heteroátomos (durante ou após a síntese), criando sítios ativos para

catálise.¹⁷⁻²⁰ Sítios ácidos de Brønsted são gerados pela substituição isomórfica do silício em posições tetraédricas por cátions trivalentes (como boro, alumínio, gálio e ferro), como mostrado na **Figura 4**.¹⁷⁻²⁰ Com a incorporação desses cátions, a rede da $[M^{3+}]$ -MCM-41 passa a ter carga negativa, o que permite a inserção de outros cátions através de troca iônica. Esse procedimento confere novas características ao material. Um exemplo é a troca iônica com cézio, que dá um caráter de base de Lewis à $[M^{+3}]$ -MCM-41, originalmente um ácido de Brønsted.^{21,22}

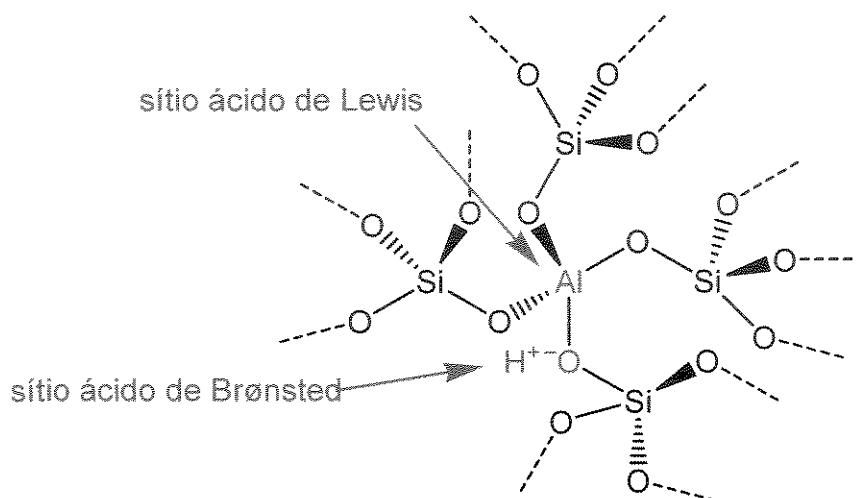


Figura 4. Esquema da acidez de Brønsted de uma $[M^{+3}]$ -MCM-41.

Por outro lado, a incorporação de cátions tetravalentes como titânio, vanádio, zircônio e estanho forma $[M^{4+}]$ -MCM-41 neutras, que são catalisadores redox e podem ser utilizadas na oxidação seletiva.²³⁻²⁵ A MCM-41 também pode ser usada como suporte de catalisadores mono- e bimetálicos, bem como de certas fases cataliticamente ativas como polioxometalatos, aminas, complexos de metais de transição e óxidos metálicos.²⁶⁻²⁹ Os catalisadores suportados em MCM-41 apresentam aplicações catalíticas em hidrogenação,³⁰ hidrocrackeamento,³¹ hidrodesulfurização,^{31,32} hidrogenitrogenação,³¹ hidroxilação,²⁵ redução do óxido nítrico,²⁸ oxidação do monóxido de carbono²⁹ e polimerização.^{26,31,32}

1.2.2 Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos.

A presença de grande quantidade de grupos silanol na MCM-41 provê o material com sítios de ancoramento convenientes, nos quais catalisadores homogêneos, como complexos inorgânicos e organometálicos, podem ser ligados quimicamente ou imobilizados.^{21,22,33-35} Esse processo isola os sítios cataliticamente ativos e nível molecular, levando à tão conhecida *heterogeneização de catalisadores homogêneos*. Nesta situação, a espécie ativa se fixa dentro dos mesoporos, os quais restringem a entrada dos reagentes e permitem que a reação ocorra com maior seletividade no interior das cavidades. Schuchardt *et al.*^{36,37} imobilizaram ciano complexos de ferro e cobre e guanidinas em MCM-41. Os catalisadores metálicos foram usados como catalisadores na oxidação de cicloexano e os guanidínicos na aldólise de benzaldeído com acetona.

1.2.3 Separação e Processos Adsorptivos

O grande volume dos poros e a flexibilidade do tamanho dos poros da MCM-41 podem ser amplamente explorados na adsorção seletiva de íons e moléculas. Muitos trabalhos já testaram as propriedades sortivas da MCM-41 com nitrogênio, argônio, oxigênio, água, álcoois, benzeno, ciclopentano, tolueno e tetracloreto de carbono, bem como hidrocarbonetos menores.⁴ Foi demonstrado que a capacidade adsorvente de materiais mesoporosos é mais de uma ordem de grandeza maior que a dos sorventes convencionais. A MCM-41 é, portanto, promissora como um adsorvente seletivo na separação por cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia de fluido supercrítico.³⁸⁻⁴⁰ Além disso, a substituição dos grupos silanol por grupos trimetilsilil tornam a MCM-41 mais hidrofóbica, reduzindo a capacidade de sorção de moléculas polares. A MCM-41 ainda oferece a capacidade de recuperação de íons de metais pesados como mercúrio, chumbo e prata em solução.⁴ Por exemplo, a MCM-41 tratada com tris-(metoxi/etoxi)mercaptopropilsilano se torna funcionalizada com tiol na superfície, esse sólido mostrou uma notável habilidade de adsorver íons de metais pesados de água contaminada.⁴

1.2.4 Hospedeiro Molecular

A MCM-41 é promissora como material hospedeiro devido a sua estrutura mesoporosa. Portanto, é considerada uma candidata ideal para carregar ou encapsular vários metais, óxidos metálicos, *clusters* de semicondutores e nanofios.⁴ A formação de fios de grafite ou polianilinas nos canais da MCM-41 foi uma revolução na Química de Materiais.⁴ Também podem ser encapsulados dentro dos mesoporos da MCM-41 polímeros orgânicos e inorgânicos, fotocatalisadores, colóides com atividade química, nanopartículas de semicondutores, *clusters* luminescentes de silício, fios condutores de carbono, fulerenos, enzimas, organometálicos e uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.⁴

1.3 Oxidação Catalítica

Devido a recentes imposições legais e sociais, a indústria química tem investigado novos materiais e procedimentos que substituam os processos "clássicos" de oxidação, os quais utilizam sais à base de cromo e manganês (geradores de grande quantidade de resíduos), por sistemas catalíticos (designados por *tecnologia limpa*) que reduzam os custos, a quantidade de subprodutos e conseqüentemente o impacto ambiental.⁴¹ Nesse sentido, sistemas que utilizam metais de transição heterogeneizados como catalisadores e oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio como oxidantes têm sido considerados uma alternativa bastante interessante.

Atualmente, observa-se um grande aumento nos estudos de sistemas catalíticos envolvendo metais heterogeneizados,⁴²⁻⁴⁵ sobretudo titânio incorporado em peneiras moleculares, como por exemplo titânio-silicalita TS-1,^{46,47} zeólito Ti- β ⁴⁸ e Ti-MCM-41 com peróxido de hidrogênio como oxidante.^{49,50} Segundo Mantegazza *et al.*,⁴⁶ TS-1 com conteúdos de TiO₂ que variaram de 0,97 a 3,45 % em massa, apresenta relação direta entre a quantidade de titânio incorporado e a atividade catalítica na epoxidação de propileno por H₂O₂ (conversões de até 80 % foram obtidas com conteúdos de 2,25 % em TiO₂). Tal fato é atribuído a dois fatores: a)

aumento do diâmetro dos poros com o aumento da quantidade de titânio, e *b*) presença de diferentes espécies de titânio na rede estrutural.

Para catalisadores do tipo zeólito Ti-Al- β , uma baixa seletividade foi observada quando do seu uso na epoxidação de olefinas. A presença de átomos de alumínio nesse material origina sítios ácidos de Brønsted, responsáveis pela ocorrência de reações consecutivas (**Figura 5**).⁵¹ A desaluminação da estrutura da Ti-Al- β , não elimina, no entanto, a ocorrência de reações consecutivas.⁴⁸ O caráter ácido de Lewis apresentado pelos sítios de titânio pode promover a coordenação de moléculas de álcool originando ácidos fracos de Brønsted.⁵² Porém, Corma *et al.*⁵³ e van der Waal *et al.*⁴⁸ relatam que o uso de bases fracas (acetonitrila) reduz a acidez suficientemente para permitir alta seletividade a epóxidos.

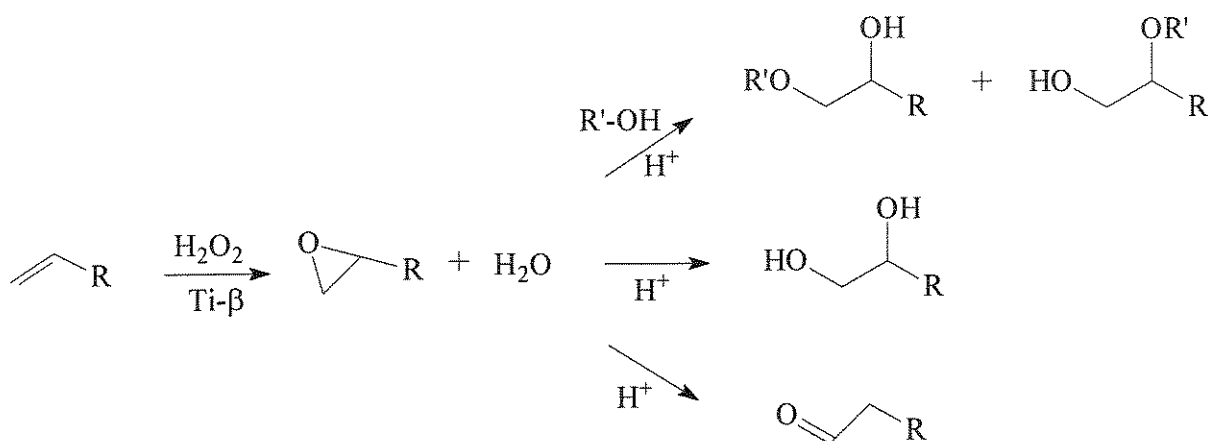


Figura 5. Epoxidação de alcenos e reações consecutivas catalisadas por ácidos

Titanossilicalitas com estruturas do tipo TS-1 ou TS-2 já foram investigadas como catalisadores na epoxidação de olefinas.⁵⁴ Embora zeólitos como o TS-1 tenham mostrado alta atividade e seletividade na catálise, são apenas efetivos para moléculas pequenas. Moléculas grandes, como o cicloexeno, apresentam baixa conversão devido ao pequeno tamanho de poro da TS-1 (0,53 x 0,55 nm). Conseqüentemente, uma considerável quantidade de pesquisadores se dedicou a comparar zeólitos de poros grandes contendo titânio. A síntese do zeólito Ti- β com

estrutura BEA permite a epoxidação de olefinas alifáticas de cadeias longas. Para usar substratos de cadeias ramificadas e volumosas, foi necessário desenvolver peneiras moleculares mesoporosas. Corma *et al.*⁵⁵ prepararam pela primeira vez a Ti-MCM-41 enquanto Tanev *et al.*⁵⁶ sintetizaram a Ti-HMS. Estudo comparando as atividades catalíticas da Ti-MCM-41, zeólito Ti- β e TS-1 mostrou que a TS-1 tem a maior atividade e a Ti-MCM-41 a menor, quando H_2O_2 é usado como oxidante. Em contrapartida, na oxidação de olefinas maiores como o α -terpineol e cicloexeno com TBHP, a Ti-MCM-41 é a peneira molecular mais ativa e a TS-1 a menos ativa.⁵⁷ Na oxidação da 2,6-diterc-butilfenol (2,6-DTBP) usando Ti-HMS, a conversão foi maior do que usando a Ti-MCM-41.⁵⁶ Os autores sugerem que a mesoporosidade textural excepcionalmente alta da Ti-HMS a torna menos afetada pela difusão dos reagentes do que no caso da MCM-41, sendo assim mais ativa na epoxidação de compostos orgânicos volumosos.

Estudos adicionais da oxidação seletiva de moléculas orgânicas volumosas foram feitos por Reddy *et al.*⁵⁸ usando a MCM-41 contendo vanádio. Esse catalisador apresenta alta atividade e seletividade para a oxidação parcial do ciclododecano e 1-naftol com H_2O_2 como oxidante.⁵⁷ O mesmo grupo de pesquisa preparou e testou a V-HMS⁵⁹ na oxidação do 2,6-DTBP com H_2O_2 e TBHP. Comparado com o Ti-HMS descrito anteriormente,⁵⁶ o V-HMS mostrou maior atividade catalítica nesta reação. Gontier e Tuel⁶⁰ usaram materiais mesoporosos contendo metais (Ti e V) na oxidação da anilina em fase líquida. Embora a TS-1 e ZSM-48 exibam boa atividade, a reação é limitada pela difusão dos reagentes nos poros. Usando materiais com poros ultra-grandes, como a M-MCM-41, o problema de difusão é minimizado e a atividade aumenta. Tuel *et al.*⁶¹ sintetizaram a MCM-41 contendo zircônio, que mostrou atividade silimililar à Ti-MCM-41 na oxidação da anilina, embora tenha sido mais seletiva para o álcool na epoxidação do norboneno.

1.4 [Nb]-MCM-41

A síntese da [Nb]-MCM-41 foi publicada pela primeira vez em 1997 pelos grupos das professoras Ziolk^{62,63} e Ying.⁶⁴ Ziolk *et al.*⁶² compararam a acidez das

MCM-41 contendo alumínio ou nióbio por espectroscopia na região do infravermelho. A análise das amostras com piridina adsorvida mostrou que a [Al]-MCM-41 tem maior acidez de Brønsted e menor acidez de Lewis. Já os dados de acidez de Lewis da [Nb]-MCM-41 não são confiáveis, uma vez que havia grande quantidade de óxido de nióbio disperso nos poros do material. Neste mesmo trabalho, a [Al]- e [Nb]-MCM-41 na forma ácida foram usadas na decomposição do isopropanol e no craqueamento do cumeno, sendo que a Al-MCM-41 se mostrou mais ativa, confirmando o resultado sobre a quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Em um artigo seguinte, Ziolk e Nowak⁶³ caracterizaram a [Nb]-MCM-41, a qual apresentava baixo ordenamento estrutural; não foi realizada nenhuma análise que mostrasse as espécies de nióbio presentes.

Zhang e Ying⁶⁴ obtiveram uma [Nb]-MCM-41 com bom ordenamento estrutural e mostraram por reflectância difusa na região do UV-Vis que o nióbio estava substituído isomorficamente na rede da MCM-41. O grupo não continuou com a pesquisa em torno da [Nb]-MCM-41, de modo que esse material não foi testado em qualquer reação catalítica. É importante citar que o nióbio está sempre em estado de oxidação +5 quando na forma de óxido ou na rede da MCM-41.

Ziolk *et al.*⁶⁵ também estudaram as propriedades oxidativas da [Nb]-MCM-41 e concluíram que o material é ativo na oxidação de tioéteres com H_2O_2 , desde que haja a presença da espécie Nb-O^- , formada pela desidratação da [Nb]-MCM-41, como mostrado na **Figura 6**. Esse mesmo grupo realizou a epoxidação do cicloexeno usando uma [Nb]-MCM-41 contendo 6 % de nióbio em massa e peróxido de hidrogênio 34 % em acetonitrila, obtendo 45 % de conversão após 11 h a 45 °C (frequência de *turnover* de $2,45 \text{ h}^{-1}$).⁶⁵ Em artigo comparando as atividades da Nb- e Ti-MCM-41 na oxidação de *cis*-cicloocteno, foi mostrado que a [Nb]-MCM-41 com 1,5 % em massa de nióbio e *terc*-butil-hidroperóxido 69,4 % em cicloexano, forma o epóxido de cicloocteno com 18,9 % de conversão após 10 h (frequência de *turnover* de 9 h^{-1}).⁶⁶

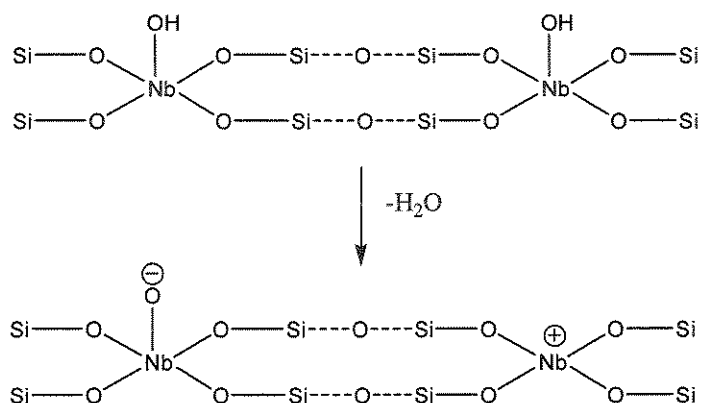


Figura 6. Representação esquemática da espécie $\text{Nb}-\text{O}^-$.

Vetrivel e Pandurangan⁶⁷ mostraram que a [Nb]-MCM-41 obtida por incorporação do nióbio pós-síntese é ativa na oxidação da *meta*-toluidina com oxigênio molecular obtendo 41,1 % de conversão com seletividade de 55,5 % para o ácido *meta*-amino benzóico e 41,6 % para o *meta*-amino benzaldeído a 250 °C.

Corma *et al.*⁶⁸ mostraram que a Ti-MCM-41 silanizada com hexametildisilazano (HMDS) apresenta maior atividade catalítica em relação à amostra calcinada. A silanização consiste na substituição dos grupos $-\text{OH}$ da superfície da MCM-41 por grupos $-\text{OSiR}_3$, o que torna o material mais hidrofóbico, tendo assim mais afinidade pelo substrato (alceno) do que pelos produtos (epóxido, diol, cetona) das reações de oxidação. O mecanismo da silanização é mostrado na Figura 7.

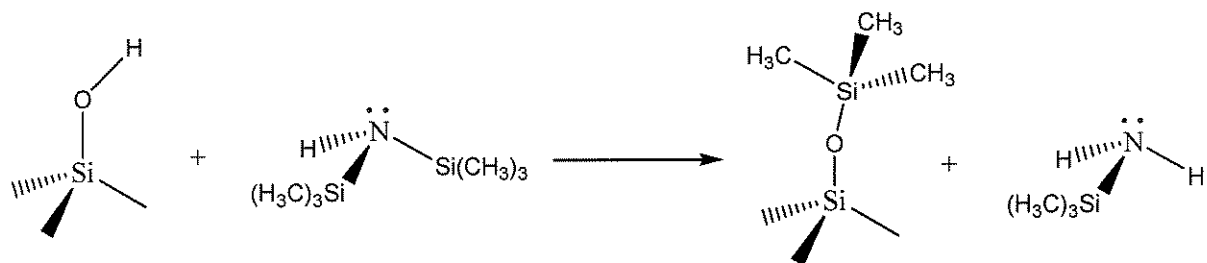


Figura 7. Silanização da MCM-41 com HMDS

2. OBJETIVO

Esse capítulo do trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades da [Nb]-MCM-41 em reações de óxido-redução, notadamente a epoxidação do *cis*-cicloocteno. Nestas reações utilizou-se *terc*-butil-hidroperóxido 69,4 % em cicloexano ou peróxido de hidrogênio 70 % em água como oxidantes, na presença de peneiras moleculares silanizadas e não silanizadas como catalisadores.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese da [Nb]-MCM-41

As sínteses foram realizadas da seguinte maneira: 0,50 g (1,37 mmol) de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, agente direcionador, Vetec) foi dissolvido em uma mistura de 2,50 mL (7 mmol) de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25 % em água, Aldrich) e 100,00 mL de água destilada ou em uma mistura de 51,25 mL (0,45 mol) de hidróxido de amônio (28-30 % em água, Synth) e 67,50 mL de água destilada. Em seguida foram adicionados 2,50 mL (11 mmol) de tetraetilortossilicato (TEOS, Aldrich) ou 1,70 mL (11 mmol) de tetrametilortossilicato (TMOS, Aldrich) como fonte de silício. Oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$, CBMM, 0,0570 g (0,15 mmol)) ou niobato de potássio ($\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$, CBMM, 0,1771 g (0,15 mmol)), foi adicionado antes ou depois da fonte de silício. As composições molares finais das misturas foram:

- SiO_2 : 0,06 (CTMA) $_2\text{O}$: 4,875 (TMA) $_2\text{O}$: 485,76 H_2O : 0,075 Nb_2O_5
- SiO_2 : 0,06 (CTMA) $_2\text{O}$: 69 NH_4OH : 450 H_2O : 0,075 Nb_2O_5 .

A mistura reacional foi mantida sob constante agitação mecânica à temperatura ambiente por 24 h ou, alternativamente, agitada por 30 min à temperatura ambiente e então submetida ao tratamento hidrotérmico a 110 °C por 24 h. O sólido formado foi filtrado, lavado exaustivamente até que o pH da água de lavagem ficasse próximo de 7 e submetido ao procedimento de remoção da matéria orgânica por calcinação, sendo aquecido até 500 °C (taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1}) sob fluxo de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e, então, mantido por 15 h sob fluxo de

ar (100 mL min^{-1}). Os métodos de síntese realizados e suas variações são mostrados na **Tabela 2**, onde foi usada a abreviação Met para os métodos nos quais TMAOH é usado como fonte de hidróxido e NH_3Met para os métodos nos quais NH_4OH é usado nesta função.

Tabela 2. Métodos de síntese da [Nb]-MCM-41.

Método	TMAOH	NH_4OH	Oxalato Amoniacal de Nióbio	Niobato de Potássio	TEOS	TMOS	Nb adicionado antes da Sílica	Nb adicionado depois da Sílica
Met 1	X		X		X		X	
Met 2	X		X		X			X
Met 3	X			X	X		X	
Met 4	X			X	X			X
Met 5	X		X			X	X	
Met 6	X		X			X		X
Met 7	X			X		X	X	
Met 8	X			X		X		X
$\text{NH}_3\text{Met 1}$		X	X		X		X	
$\text{NH}_3\text{Met 2}$		X	X		X			X
$\text{NH}_3\text{Met 3}$		X		X	X		X	
$\text{NH}_3\text{Met 4}$		X		X	X			X
$\text{NH}_3\text{Met 5}$		X	X			X	X	
$\text{NH}_3\text{Met 6}$		X	X			X		X
$\text{NH}_3\text{Met 7}$		X		X		X	X	
$\text{NH}_3\text{Met 8}$		X		X		X		X

3.2 Silanização da [Nb]-MCM-41

Para a silanização, 1,0 g de [Nb]-MCM-41 previamente calcinada foi mantida sob vácuo a 250°C por 12 h. Em seguida, sob atmosfera inerte, foi dispersa em 15 mL de uma solução 5 % em massa de hexametildisilazano (HMDS, Aldrich) em

tolueno seco. A dispersão foi agitada por 7 h à 120 °C. Por fim, o sólido foi filtrado e lavado com 100 mL de tolueno seco seguido de 200 mL de etanol anidro.

3.3 Epoxidação de *cis*-cicloocteno sem solvente usando *tert*-butil-hidroperóxido

A reação foi feita sob refluxo em banho de óleo usando um balão de vidro. Adicionou-se 1,16 g (10 mmol) de *cis*-cicloocteno (Aldrich), 0,325 g (2,5 mmol) de éter butílico (padrão interno, Aldrich), 1,95 g (15 mmol) de *tert*-butil-hidroperóxido (TBHP, Nitrocarbano S.A.) 69,4 % em cicloexano e 100 mg da [Nb]-MCM-41 ($1,20 \times 10^{-2}$ mmol de nióbio, valor analisado). A reação foi mantida sob agitação por 48 h a 80 °C.

3.4 Epoxidação de *cis*-cicloocteno usando peróxido de hidrogênio 70 % em água

A reação foi feita sob refluxo em banho de óleo usando um balão de vidro de duas bocas. Adicionou-se 10 mmol de *cis*-cicloocteno (Aldrich), 0,325 g (2,5 mmol) de éter butílico (padrão interno, Aldrich), 1,46 g (30 mmol) de peróxido de hidrogênio 70 % em água (Peróxidos do Brasil), 10 mL de acetato de etila (Merck) e 100 mg da [Nb]-MCM-41 ($1,20 \times 10^{-2}$ mmol de nióbio, valor analisado). A reação foi mantida sob agitação por 24 h a 80 °C.

3.5 Difractometria de Raios-X

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite. A região analisada foi de $2\theta = 1,5$ a 10° numa velocidade de 2° min^{-1} . As fendas de divergência e espalhamento eram de $0,5^\circ$ e a recepção de 0,3 mm.

3.6 Espectroscopia de Absorção Eletrônica por Reflectância Difusa

Os espectros de absorção eletrônica por reflectância difusa das amostras em forma de pó foram obtidas em um espectrofotômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645, na região de 200 a 800 nm, usando BaSO₄ como branco.

3.7 Análise Elementar de CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas no aparelho CHN S/O Analyser 2400, Serie II da Perkin Elmer.

3.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrômetro Bomen MB-Series, a partir de pastilhas contendo uma mistura mecânica da amostra com KBr. A resolução utilizada foi de 4 cm⁻¹. As amostras foram preparadas com 1 % de concentração, sendo feitas 32 varreduras.

3.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas em uma balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 25 a 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de argônio ou ar.

3.10 Análise Elementar Quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A determinação da quantidade de nióbio nas amostras de [Nb]-MCM-41 foi feita pela Prof^a. Elisabeth de Oliveira do IQ-USP, em um espectrômetro de emissão atômica Spectroflame Modula da Spectro Co. Germany, no comprimento de onda de 309,418 nm. As amostras foram digeridas com ácido fluorídrico a quente e três gotas de ácido sulfúrico para evitar a hidrólise. A solução obtida foi levada a ebulição adicionando pequenas quantidades de uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ para eliminar

todo o HF da solução. A solução obtida foi então diluída à 100 mL usando uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl.

3.11 Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN-MAS)

Os espectros de RMN com rotação de angula mágico de ²⁹Si foram obtidos em um equipamento Bruker AC 300/P. As amostras foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de zircônia com pausa entre pulsos de 10 s e usando tetrametilsilano (TMS) como referência. As medidas foram realizadas com desacoplamento de prótons.

3.12 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a -196 °C usando um aparelho Micrometrics ASAP 2010. As amostras foram tratadas com alto vácuo a 150 °C por 12 h antes das medidas serem realizadas. As medidas de área superficial específica, volume de poro e diâmetro médio de poro foram obtidas utilizando o método BET.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese da [Nb]-MCM-41

Existem algumas rotas de síntese da [Nb]-MCM-41 descritas na literatura, as quais usam silicato de sódio ou tetraetilortossilicato (TEOS) como fontes de sílica, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador e oxalato de nióbio, pentacloreto de nióbio ou pentóxido de nióbio como fontes do metal. Todas as sínteses são realizadas em meio aquoso e em temperaturas superiores a 80 °C.^{63,64,69} Publicamos recentemente um novo método de síntese da [Nb]-MCM-41 utilizando TEOS como fonte de sílica, CTMABr como agente direcionador e oxalato amoniacal de nióbio, NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].3H₂O, como fonte de nióbio.⁶⁶ Além da fonte de nióbio, a grande novidade deste método foi a possibilidade de fazer a

síntese à temperatura ambiente e obter uma [Nb]-MCM-41 com bom ordenamento estrutural e todo nióbio substituído isomorficamente na rede da peneira molecular. Devido a esses resultados promissores, fizemos nesse trabalho um estudo do efeito da variação da natureza da base, da temperatura, das fontes de sílica e nióbio e suas respectivas ordens de adição. Nas sínteses realizadas, fizemos as seguintes variações:

- 1) hidróxido de amônio ou de tetrametilamônio (TMAOH) para manter o pH da síntese por volta de 11,5;
- 2) tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMOS) como fontes de silício;
- 3) oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ou niobato de potássio, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ como fontes de nióbio;
- 4) ordem de adição da fonte de nióbio: antes ou depois da fonte de silício;
- 5) temperatura da reação: as reações foram todas testadas à temperatura ambiente ou a 110 °C em autoclave.

Para cada uma das variações feitas, obtivemos as seguintes observações:

1) Tendo em vista que hidróxido de tetrametilamônio é uma base mais forte que o hidróxido de amônio, uma quantidade muito menor deste primeiro foi usado na síntese. Portanto, para o uso do TMAOH a quantidade de água teve de ser aumentada a fim de manter a relação CTMABr/ H_2O .

2) O TMOS se hidrolisa muito mais rápido que o TEOS.

3) Nos Métodos Met 3 e Met 7 (vide **Tabela 2** na parte experimental), observamos que ao adicionarmos o niobato de potássio, um sólido branco precipitava, mesmo sendo o niobato de potássio solúvel em meio aquoso alcalino. O sólido foi filtrado, lavado e analisado por espectroscopia na região do infravermelho. Percebemos, então, que o niobato de potássio reagiu com o CTMABr formando um complexo do tipo $[\text{K}_{8-x}(\text{CTMA})_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$, como mostram os espectros de infravermelho na **Figura 8**.

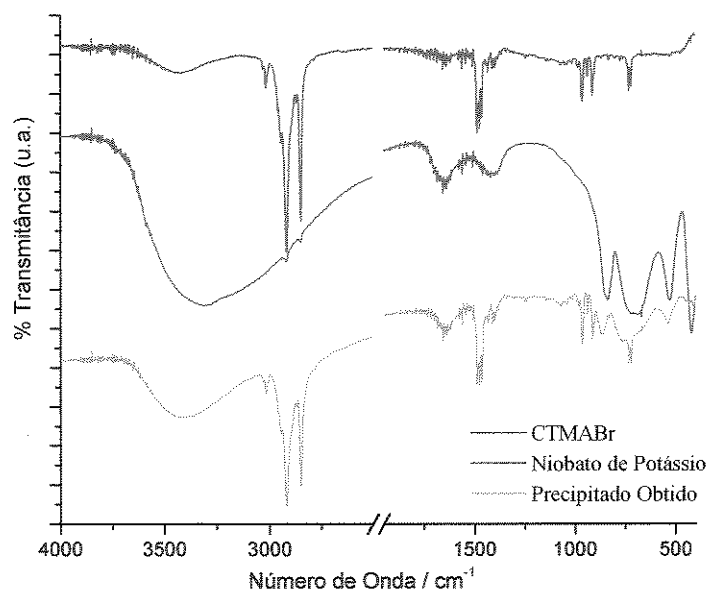


Figura 8. Espectros na região do Infravermelho do CTMABr, niobato de potássio e do precipitado obtido.

4) Quando as fontes de nióbio são dissolvidas no meio reacional (água, CTMABr, fonte de hidróxido) antes da adição da fonte de silício, a velocidade de condensação e o rendimento são mais baixos. Acreditamos que a própria fonte de nióbio tenha influência na velocidade e rendimento da síntese por se complexar com o alcóxido de silício, formando um composto do tipo $X-Nb-O-Si(OC_zH_y)_3$.

5) Nenhum dos métodos em autoclave levou à formação da [Nb]-MCM-41, portanto não serão mais comentados nessa dissertação.

Para facilitar a discussão, vamos dividir as amostras em dois grupos: as sintetizadas usando TMAOH e as sintetizadas usando NH_4OH como base. Os difratogramas de raios-X obtidos das amostras não-calcinadas para o grupo do TMAOH são mostrados na **Figura 9** e para o grupo do NH_4OH na **Figura 10**. Como pode ser observado nas figuras, os difratogramas dos métodos Met 1, Met 2, Met 5 e NH_3Met 1, NH_3Met 2, NH_3Met 3, NH_3Met 5, NH_3Met 6, NH_3Met 7 (vide **Tabela 2**) apresentam os 4 picos indexados a ângulos de Miller referentes a planos de Bragg bem definidos, indicando que ocorreu um bom arranjo estrutural. A ausência de

algum(s) dos 4 picos no difratograma de raios-X dos outros métodos não significa necessariamente que não houve a formação da MCM-41, mas que esta se formou com um arranjo estrutural menos organizado.⁴ O importante é que em todos os difratogramas, o pico indexado ao ângulo de Bragg referente ao plano de Miller 100 está presente e este caracteriza a presença da mesoporosidade.

De forma geral, os métodos usando NH_4OH formam um número maior de amostras de [Nb]-MCM-41 mais estruturadas. Podemos observar, também, que os métodos que utilizam TMAOH como fonte de hidróxido formam peneiras moleculares mais ordenadas quando a fonte de nióbio é o oxalato amoniacal. Nos métodos que utilizam NH_4OH como fonte de hidróxido, quando o niobato de potássio é adicionado após a fonte de sílica, obtêm-se peneiras moleculares muito desordenadas. Possivelmente, os íons niobato deslocam os íons silicatos já arranjados em torno das micelas do CTMA⁻. Quando o niobato de potássio é adicionado antes da fonte de sílica há, imediatamente, a formação do complexo $[\text{K}_{8-x}(\text{CTMA})_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ e a subsequente adição da fonte de sílica deve fazer os íons silicatos se condensarem sobre o complexo, formando uma [Nb]-MCM-41 bem ordenada e facilitando a incorporação do nióbio na rede, já que os sítios do metal estão obrigatoriamente próximos aos silicatos em condensação.

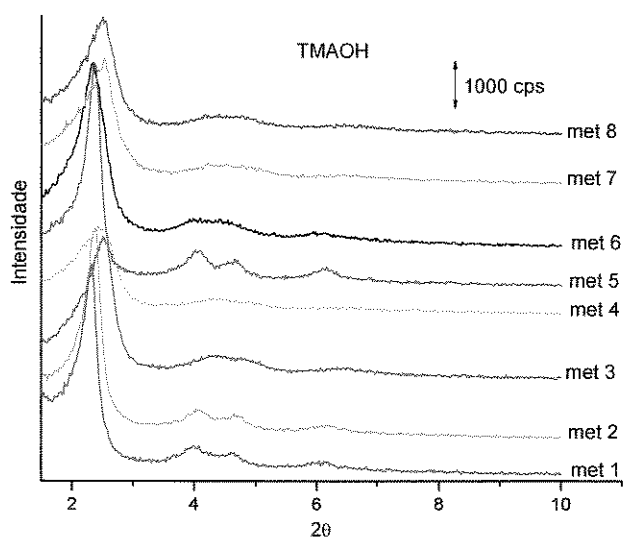


Figura 9. Difratogramas de raios-X das [Nb]-MCM-41 não-calcinadas sintetizadas com TMAOH.

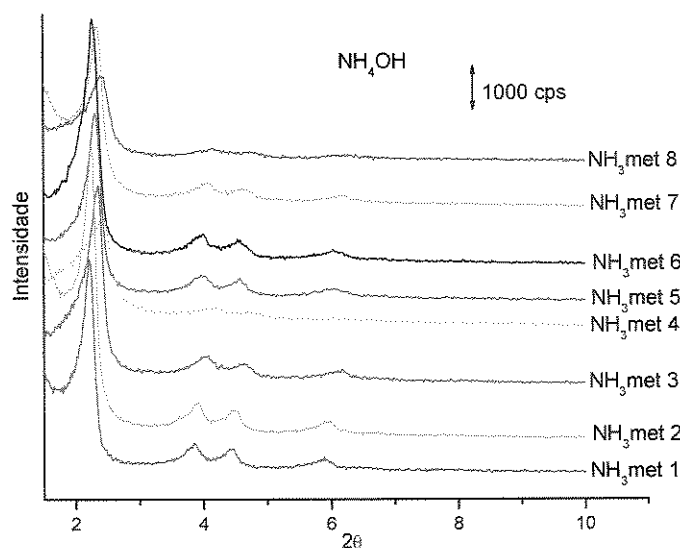


Figura 10. Difratomogramas de raios-X das [Nb]-MCM-41 não calcinadas sintetizadas com NH_4OH .

Após a verificação estrutural é necessário saber se os átomos de nióbio foram incorporados na rede da MCM-41 e para isso foi utilizado a espectroscopia na região do UV-Vis com a técnica de reflectância difusa. Segundo Prakash e Kevan⁷⁰ o espectro de reflectância difusa na região do UV-vis de nióbio (0,1%) coordenado à rede da peneira molecular apresenta uma banda em 220 nm. Tanaka *et al.*⁷¹ atribuem essa mesma banda ao Nb_2O_5 em baixa concentração (0,1%) disperso na peneira molecular sendo que para Nb_2O_5 em alta concentração (5 e 10%) a banda se desloca para 350 nm. Isso mostra que há informações contraditórias sobre a interpretação do espectro eletrônico a respeito da incorporação do nióbio. Em artigo publicado pelo nosso grupo⁶⁶ atribuímos a banda em 235 nm ao nióbio substituído em sítios isolados na rede e a banda em 290 nm à formação de *clusters* de Nb_2O_5 dentro ou fora da rede. Comprovamos, de forma empírica em reações de oxidação de olefinas, que a espécie de nióbio que reflete no comprimento de onda de 235 nm é ativo na oxidação de *cis*-cicloocteno.

Os resultados das análises de UV-Vis das peneiras moleculares não-calcinadas sintetizadas com TMAOH e NH_4OH são mostrados na **Figura 11** e **Figura 12**.

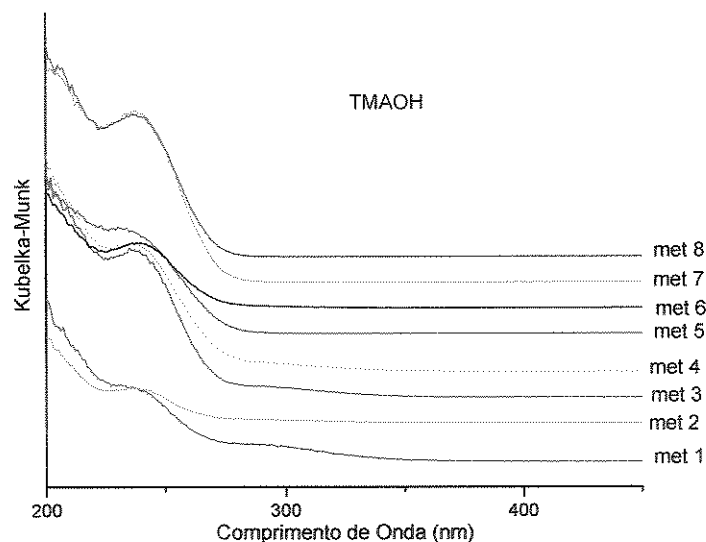


Figura 11. Espectro de reflectância difusa das [Nb]-MCM-41 não-calcinadas sintetizadas com TMAOH.

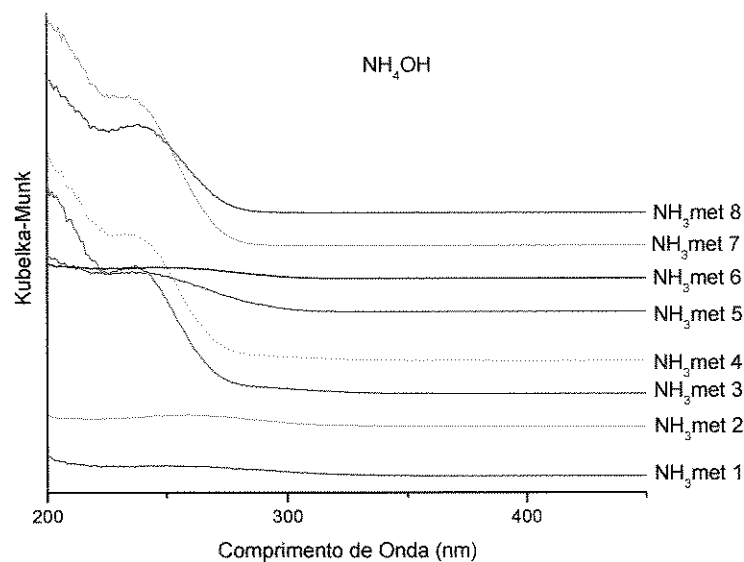


Figura 12. Espectro de reflectância difusa das [Nb]-MCM-41 não-calcinadas sintetizadas com NH_4OH

Em todos os métodos foi observada a incorporação do nióbio na rede da MCM-41, embora nos métodos NH₃Met 1, NH₃Met 2, NH₃Met 5 e NH₃Met 6 a incorporação tenha sido pequena, gerando sinais de baixa intensidade.

Levando em conta os difratogramas de raios-X e os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis, selecionamos as amostras obtidas pelos métodos Met 1, Met 2, Met 5, NH₃Met 3 e NH₃Met 7 para continuar o trabalho, já que essas foram obtidas com bom arranjo estrutural e com as maiores quantidade de nióbio incorporado na rede. As amostras selecionadas foram calcinadas à 500 °C e os difratogramas de raios-X são mostrados na **Figura 13** e os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis na **Figura 14**.

Após a calcinação observamos que os métodos Met 1 e Met 5, usando oxalato amoniacal de nióbio adicionado antes da fonte de sílica, são menos resistentes termicamente que o Met 2, no qual o oxalato amoniacal de nióbio é colocado depois da fonte de sílica (TEOS). Sendo que a diferença de síntese do Met 1 para o Met 5 é a fonte de sílica (TEOS e TMOS, respectivamente), podemos concluir que o material sintetizado com TMOS apresenta maior resistência térmica. Essa afirmação se confirma quando comparados o NH₃Met 3 e NH₃Met 7, pois os 2 métodos diferem apenas na fonte de sílica e o NH₃Met 7 se mostrou mais resistente termicamente.

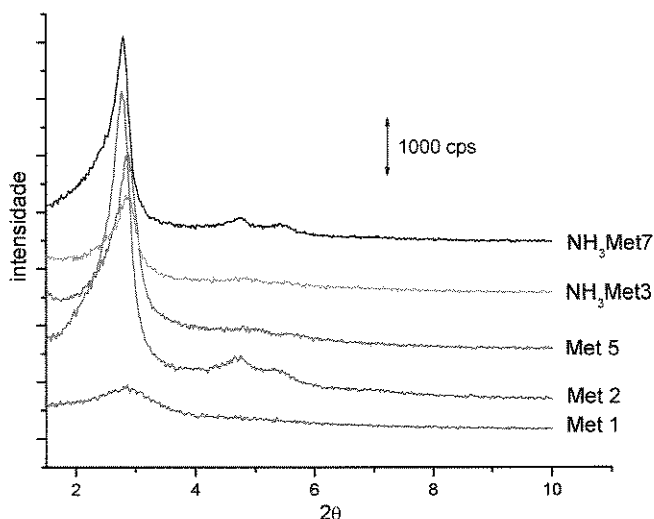


Figura 13. Difratogramas de raios-X das [Nb]-MCM-41 calcinadas.

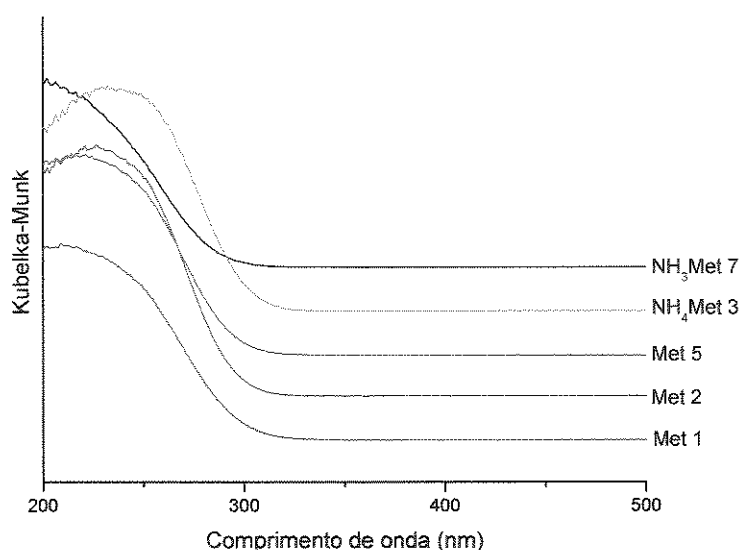


Figura 14. Espectros de reflectância difusa das [Nb]-MCM-41 calcinadas.

Apenas as peneiras moleculares obtidas pelos métodos Met 2 e NH₃Met 7 mantiveram o bom ordenamento estrutural. Como pode ser observado na **Figura 14** a banda de reflectância difusa do nióbio permaneceu inalterada para o material obtido pelo Met 2. Para o material do NH₃Met 7 a banda perdeu a definição, provavelmente porque a fonte de nióbio estava ligada ao surfactante (como mostrado na **Figura 8**), o nióbio pode ter sido extraído junto com a fase orgânica. Portanto, escolhemos o material do método Met 2 para realizar os testes catalíticos. Essa peneira molecular teve suas superfícies modificadas pela silanização com hexametildisilazano (HMDS). A silanização ocorre pela reação das hidroxilas da superfície da MCM-41 com o HMDS, tornando assim a MCM-41 mais apolar (ver **Figura 7**). O difratograma de raios-X e o espectro eletrônico de reflectância difusa da amostra silanizada são mostrados na **Figura 15** e mostram que a [Nb]-MCM-41 silanizada permanece bem estruturada e com o nióbio substituído isomorficamente na rede. A análise de ICP-OES desse material mostrou que há $1,0 \times 10^{-4}$ mol de nióbio por g de MCM-41.

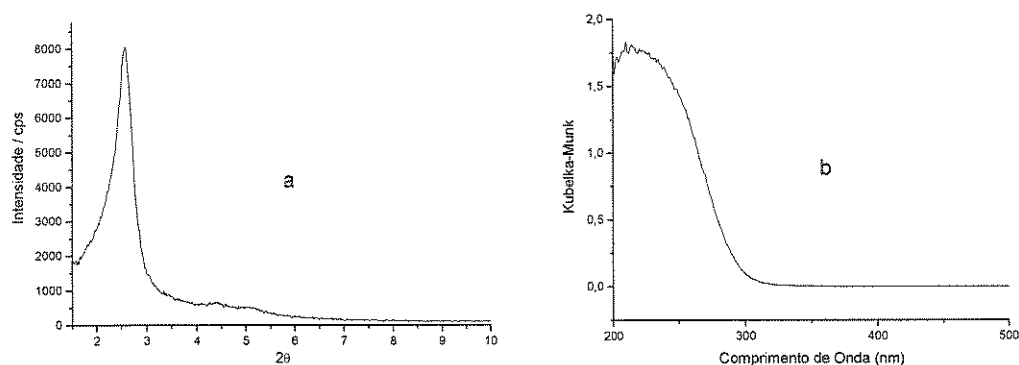


Figura 15. (a) Difração de raios-X e (b) reflectância difusa na região do UV-vis da [Nb]-MCM-41 (Met 2) silanizada

5. CARACTERIZAÇÃO

5.1 Difração de Raios-X

Através dos difratogramas de raios-X e da equação de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) é possível calcular o valor de d (distância entre os planos). Com os valores de d referentes a cada plano de Miller é possível construir um gráfico d vs. $[3/4(h^2 + k^2 + hk)]^{1/2}$ para se obter, através da coeficiente linear da reta, o valor do parâmetro da cela unitária (a_0). Os valores de 2θ observados para cada plano de Miller e os valores calculados de d_{hkl} e a_0 são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores de 2θ observados para cada plano de Miller e os valores calculados de d_{hkl} e a_0 para as amostras obtidas pelos métodos Met 2.

Amostra	hkl	2θ observado / °	d_{hkl} / nm	Parâmetro da cela unitária a_0 / nm
Met 2	100	2,36	3,74	4,89
	110	4,07	2,17	
	200	4,69	1,88	
	210	6,18	1,43	
Met 2 calcificada	100	2,60	3,40	4,57
	110	4,45	1,98	
	200	5,15	1,72	
	210	—	—	
Met 2 Silanizada	100	2,60	3,40	4,57
	110	4,40	2,01	
	200	5,12	1,69	
	210	—	—	

Observando os resultados da **Tabela 3** percebe-se que após a calcinação, os picos do difratograma de raios-X se deslocam para um valor maior de 2θ , o que significa uma redução da distância entre planos e, conseqüentemente, a contração da cela unitária. Essa situação permanece após a silanização. No difratograma de raios-X das amostras silanizadas há o desaparecimento dos picos referentes aos planos de Miller 110 e 200, o que significa uma perda da simetria a longa distância, ou seja, o material continua mesoporoso, mas os canais deixam de ser paralelos.⁴

5.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio podemos obter informações sobre o tipo de porosidade de uma amostra. As isotermas das [Nb]-MCM-41 Met 2 calcinada e silanizada são mostradas nas **Figura 16** e **Figura 17**.

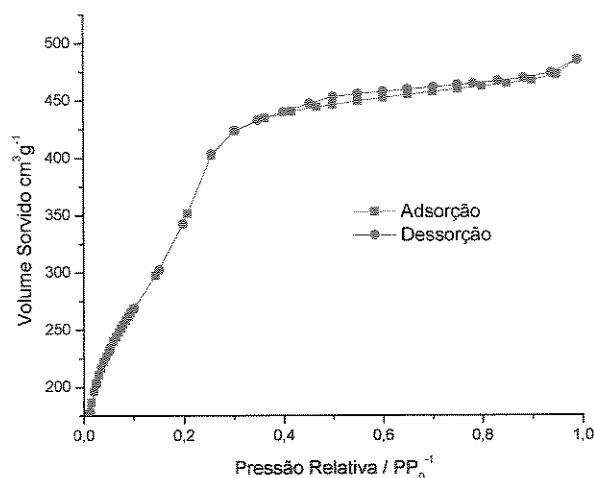


Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da [Nb]-MCM-41 Met 2 calcinada.

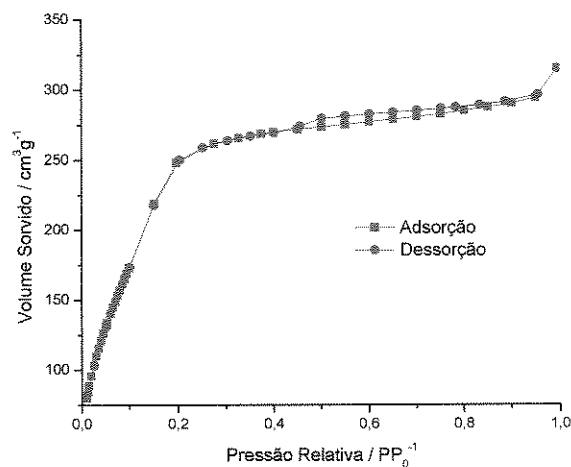


Figura 17. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da [Nb]-MCM-41 Met 2 silanizada.

Utilizando o tratamento matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET), foram calculados, através dos resultados de adsorção e dessorção de nitrogênio, os

valores de volume de poro específico, área superficial e diâmetro de poro. O valor da espessura da parede de sílica que separa os poros foi calculado subtraindo-se o diâmetro do poro do valor da cela unitária (a_0) obtido através do difratograma de raios-X. Esses valores são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Propriedades das amostras de [Nb]-MCM-41 calcinada e silanizada obtidas pelo método Met 2.

Amostra	Volume de poro específico / cm^3g^{-1}	Área superficial específica / m^2g^{-1}	Diâmetro médio de poro / nm	Espessura da parede / nm
Met 2 calcinada	0,75	1157	2,60	2,26
Met 2 Silanizada	0,48	923	2,11	2,46

Na isoterma da amostra calcinada podemos observar três estágios de adsorção e dessorção de nitrogênio: (1) uma adsorção à baixa pressão relativa correspondendo à adsorção de monocamadas na parede dos poros; (2) um leve ponto de inflexão a pressão relativa intermediária, que é devido à condensação capilar dentro dos poros; (3) um platô a pressão relativa maior, associado com a adsorção de multicamadas sobre a superfície do material.⁷² Na isoterma da amostra silanizada, a segunda etapa é bem mais sutil. Usualmente, as isotermas apresentadas por materiais mesoporosos são do Tipo-IV, como definido pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Nos materiais obtidos nesse trabalho, a segunda etapa da isoterma (ponto de inflexão) é muito discreta, de modo que as isotermas podem ser consideradas uma mistura do Tipo-IV e do Tipo-I. Segundo Biz e Ocelli, a diminuição do ponto de inflexão é diretamente proporcional a um estreitamento dos tamanhos de poro.⁷² Essa diminuição de poros é esperada porque a pilarização preenche os poros com grupos orgânicos, diminuindo diâmetro e volume de poro e aumentando a espessura da parede. A inflexão em PP_0^{-1} altas

em ambas as amostras indica formação de poros de agregados de cristais. Esse efeito também é mais importante para a amostra pilarizada.

Em ambas isotermas se observa histerese em $PP_0^{-1} > 0,4$. Em geral esses efeitos na dessorção indicam poros com formato de entradas mais estreitas dos quais é mais difícil a dessorção dos gases. Os resultados mostram que esse formato de poro já existia na amostra calcinada e se tornou ligeiramente mais acentuado na amostra pilarizada, devido aos volumosos grupos trimetilsilil.

5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A silanização pode ser confirmada por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros das [Nb]-MCM-41, em geral, possuem bandas largas em aproximadamente 3400 e 1630 cm^{-1} referentes ao estiramento e deformação da ligação O-H da água, respectivamente (**Figura 18**).⁷³ Nos espectros da amostra não calcinada, observamos as bandas em 2921 e 2852 cm^{-1} relativas aos estiramentos C-H de grupos CH_3 e CH_2 do agente direcionador, além da banda em 1488 cm^{-1} da deformação H-C-H dos ramos orgânicos.⁷³ Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} as bandas são referentes às vibrações fundamentais da rede da MCM-41, que têm como principais bandas os estiramentos assimétricos e simétricos das ligações Si-O-Si em 1050 cm^{-1} e 800 cm^{-1} e estiramento Si-O em grupos Si-OH em 950 cm^{-1} .⁷⁴ A banda em 457 cm^{-1} é característica de estruturas que contêm sílica e corresponde à deformação O-Si-O.⁷⁵ Uma banda muito pouco intensa em 574 cm^{-1} é referente às estruturas de silício ordenadas,⁷⁵ reafirmando o que o difratograma de raios-X mostra, pois essa banda diminui na amostra calcinada e silanizada. A silanização da superfície da [Nb]-MCM-41 foi confirmada pela presença de bandas em 2962 , 1488 e 846 correspondentes ao estiramento assimétrico C-H do grupo metila, deformação C-H-C e vibração do grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, respectivamente.⁷⁶ Os espectros na região do IV de [Nb]-MCM-41 não-calcinada, calcinada e silanizada são mostrados na **Figura 18**.

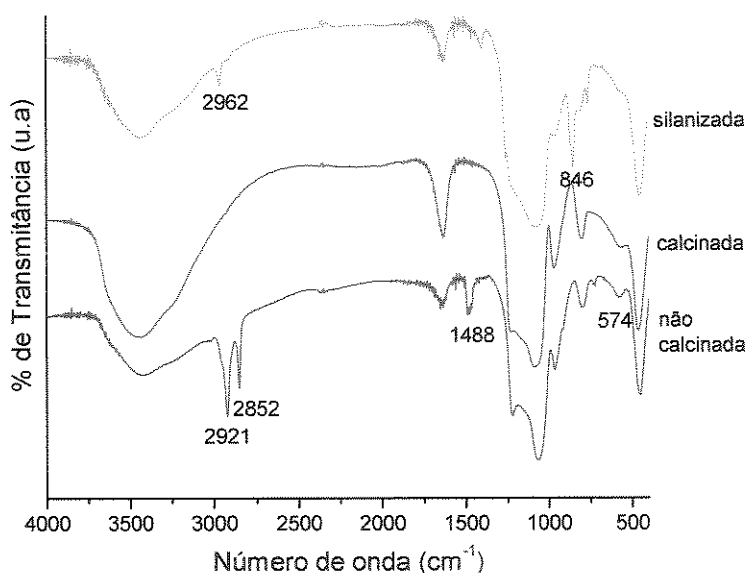


Figura 18. Espectros na região do infravermelho das [Nb]-MCM-41 não calcificada, calcificada e silanizada.

5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Como já é conhecido,⁷² a MCM-41 perde entre 40-60 % de sua massa pela remoção do *template* (CTMABr) após a calcinação. No processo de calcinação, a amostra é aquecida até 500 °C sob fluxo de nitrogênio. Observamos que entre 200 e 300 °C, um odor muito forte é exalado do material e após alcançar 500 °C a amostra apresenta uma coloração marrom. Na análise termogravimétrica da [Nb]-MCM-41 Met 2 não calcificada, observamos uma primeira perda de massa que ocorre abaixo de 120 °C que é referente à perda de água (cerca de 2,3 %). Entre 150 e 414 °C há uma perda acentuada (cerca de 39 %) de massa que é devido à degradação de Hoffmann do CTMABr, como mostra a **Figura 19**.⁷⁷ Como pode ser observado na **Figura 20**, há uma perda total de aproximadamente 44 % quando a amostra está em 500 °C, dos quais 41,7 % (o que representa 88 % do total) são referentes a extração do *template*. Sabendo que na [Nb]-MCM-41 obtida pelo Met 2, 51 % da massa é referente ao surfactante (dado obtido por TGA em atmosfera oxidante, o qual não é mostrado), concluímos que a grande maioria do *template* é extraída sob fluxo de

nitrogênio obtendo uma amostra marrom devido à matéria orgânica degradada que permanece oclusa nos canais. A [Nb]-MCM-41, por conseguinte, foi calcinada com ar para remoção dos resíduos orgânicos.

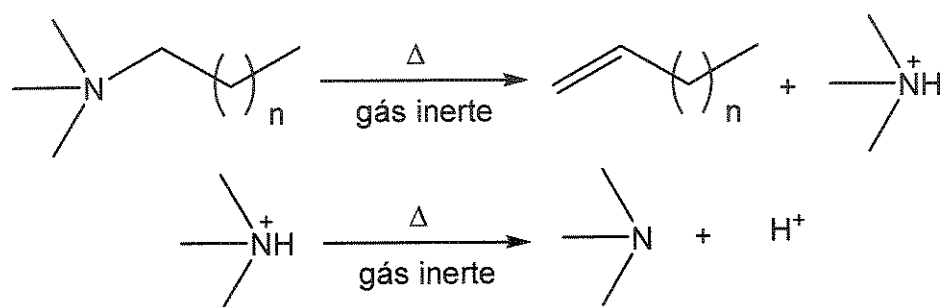


Figura 19. Degradação de Hoffmann

Em publicações da década de 1990 eram comuns trabalhos nas quais a calcinação era realizada apenas com fluxo de ar, e o material obtido apresentava uma perda estrutural muito grande após a calcinação. Isso se deve ao fato de que a calcinação libera cerca de 1 mol de água por mol de carbono calcinado e essa grande quantidade de vapor d'água é responsável pelo colapso da estrutura. Usando fluxo com nitrogênio até 500 °C deixa-se pequena quantidade de matéria orgânica para ser oxidada pelo ar, tornando o processo muito menos drástico.

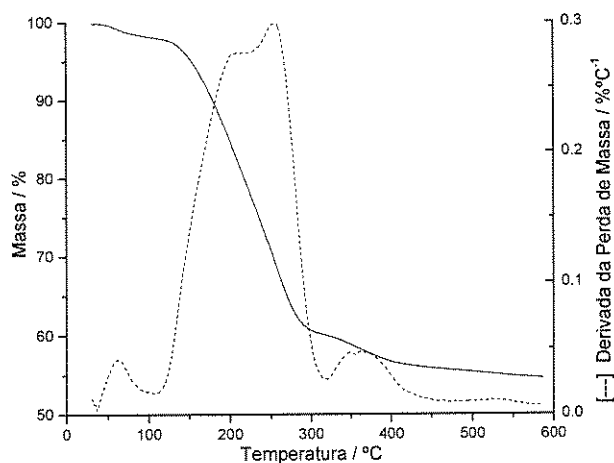


Figura 20. Análise térmica da [Nb]-MCM-41 Met 2 não calcinada.

A análise térmica da amostra calcinada (**Figura 21**) mostra a perda de cerca de 14 % da massa pela dessorção de moléculas de água até aproximadamente 110 °C, isso se deve ao fato de que a amostra calcinada é muito hidrofílica, portanto adsorve água rapidamente. A amostra silanizada tem uma perda de massa de aproximadamente 1,6 % até 400 °C e depois uma perda acentuada até 600 °C devido a degradação dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**Figura 22**). Com a análise térmica pudemos verificar que a amostra silanizada é muito mais hidrofóbica que a amostra calcinada.

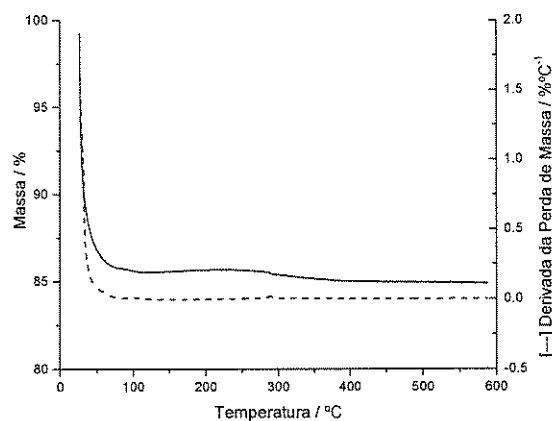


Figura 21. Análise térmica da [Nb]-MCM-41 Met 2 calcinada.

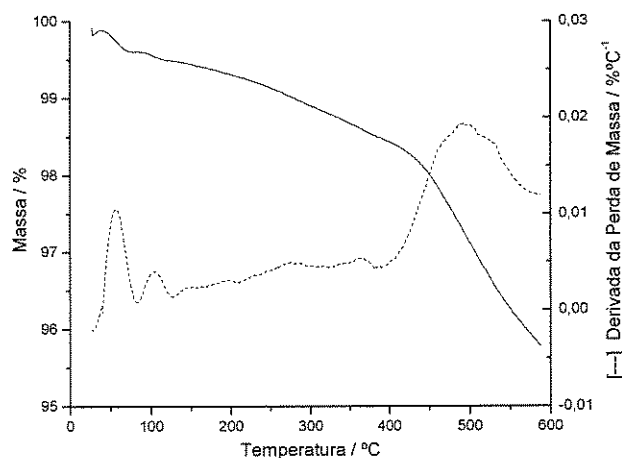


Figura 22. Análise térmica da [Nb]-MCM-41 Met 2 silanizada.

5.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

O RMN com rotação no ângulo mágico de ^{29}Si de amostras sólidas (RMN-MAS) nos permite distinguir entre as espécies e as quantidades relativas dos átomos de silício presentes na amostra, na forma de $(\text{SiO})_4\text{Si}$ (chamados de Q^4 , com deslocamento químico em aproximadamente -110 ppm, em relação ao TMS), $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ (Q^3 , -100 ppm) e $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (Q^2 , -90 ppm).⁷⁸

O espectro de RMN-MAS da amostra calcinada (**Figura 23**) apresenta 2 picos, um mais intenso com deslocamento químico de -109 ppm, referente ao silício Q^4 e o outro com deslocamento químico de -102 ppm referente ao silício Q^3 . A razão Q^3/Q^4 é de 0,55. O pico referente ao silício Q^2 , normalmente presente em baixa intensidade, não foi observado pois, provavelmente se misturava ao ruído do espectro.⁷⁸

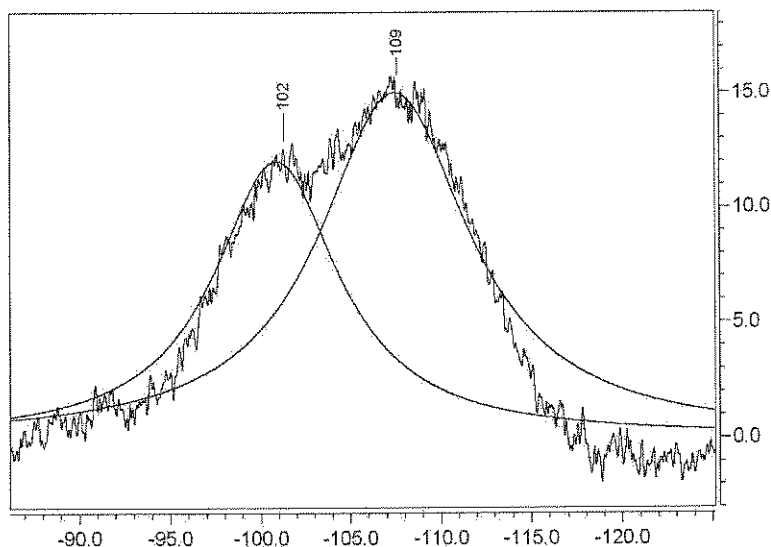


Figura 23. Espectro de RMN-MAS da [Nb]-MCM-41 Met 2 calcinada (a) como obtido e (b) após deconvolução.

No espectro de RMN-MAS da amostra silanizada (**Figura 24**), o pico referente ao silício Q^3 não pode mais ser observado, já que na reação de silanização ele é transformado em silício Q^4 . É possível que nem todas as espécies Q^3 tem sido consumidas, mas a intensidade do pico deve ter se tornado tão pequeno que não se

distingue do ruído do espectro ou foi sobreposto pelo pico do silício Q⁴.⁷⁸ Em contraponto, um novo pico com deslocamento químico de aproximadamente 14 ppm referente aos núcleos de Si em grupos Si(CH₃)₃ aparece no espectro confirmando que a reação de silanização teve sucesso.⁷⁸

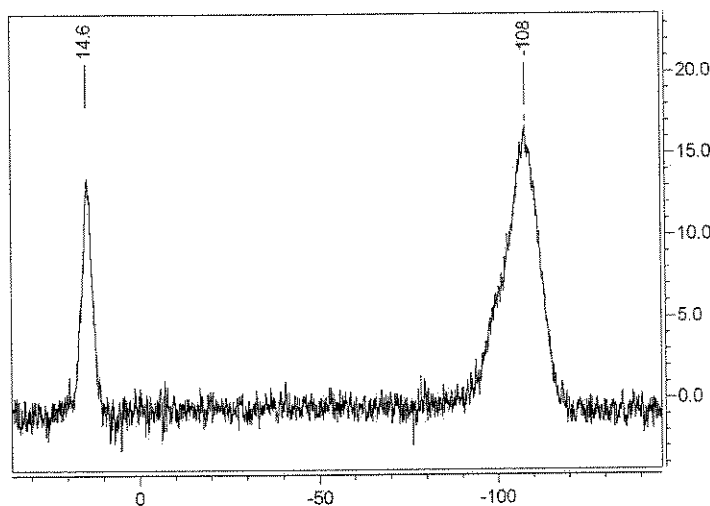


Figura 24. Espectro de RMN-MAS da [Nb]-MCM-41 Met 2 silanizada.

5.6 Oxidação de *cis*-Cicloocteno

Em trabalhos publicados recentemente,^{66,79} estudamos o efeito da temperatura na epoxidação sem solvente de *cis*-cicloocteno usando [Nb]-MCM-41 como catalisador e *tert*-butil-hidroperóxido (TBHP) como oxidante, o que nos levou a escolher a temperatura de 80 °C para fazer as reações desta etapa. Neste trabalho comparamos a atividade catalítica da [Nb]-MCM-41 (Met 2) calcinada e silanizada. São conhecidos dois mecanismos principais para a epoxidação de olefinas com titânio suportado em matriz de sílica: o radicalar (Figura 25) e o não-radicalar (Figura 26).⁸⁰ Propusemos aqui que algo semelhante ocorre com o nióbio.

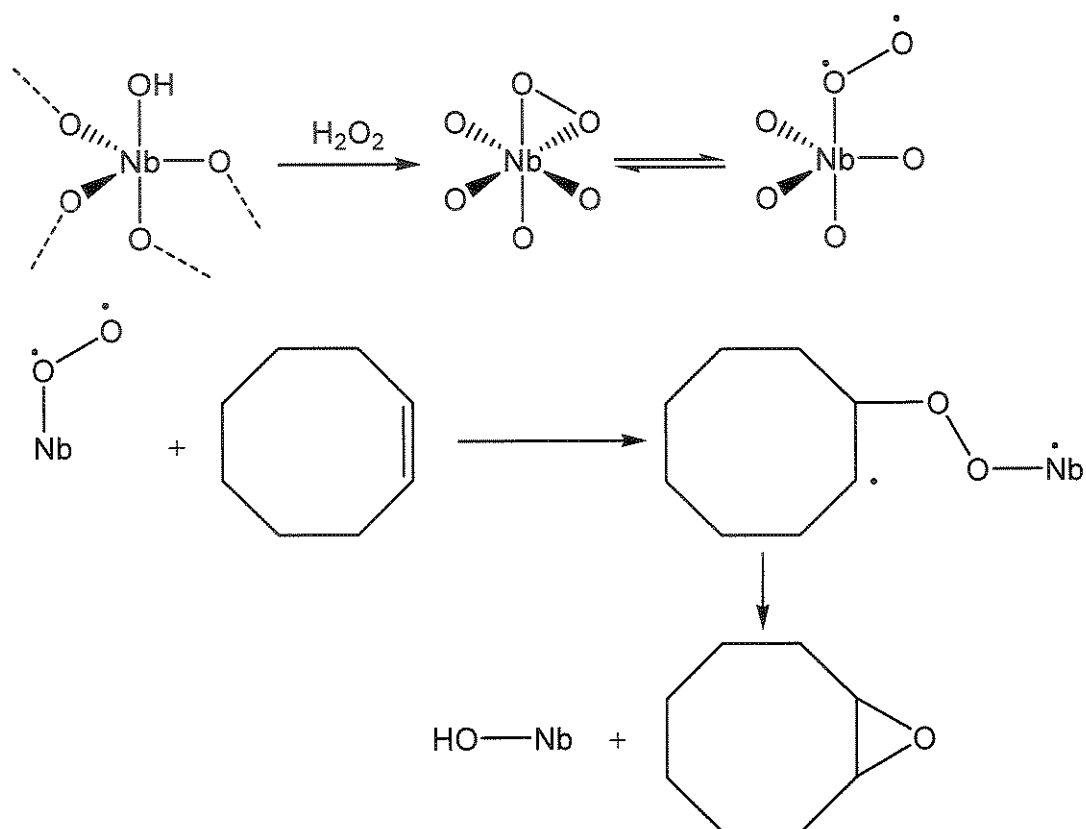


Figura 25. Mecanismo radicalar para a epoxidação de cicloocteno.

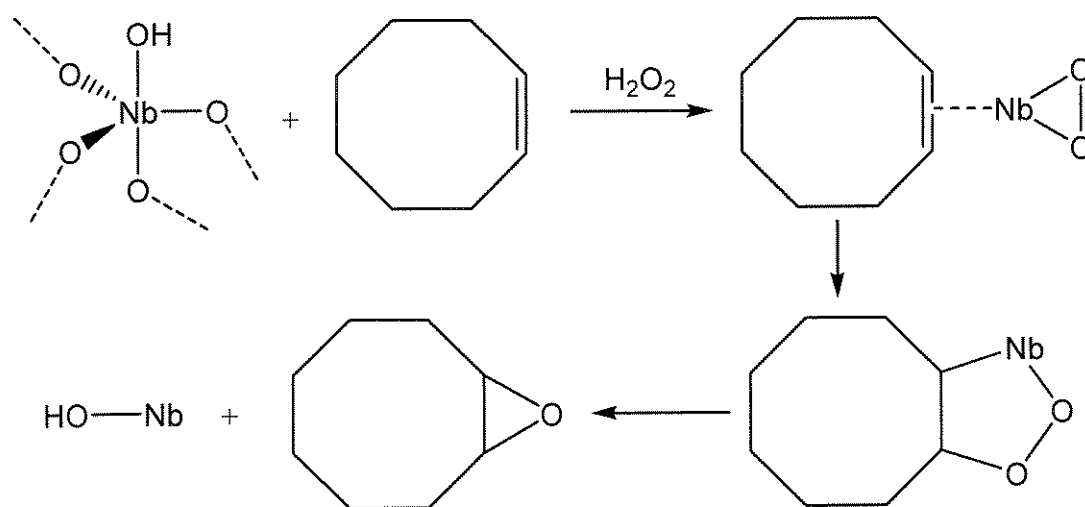


Figura 26. Mecanismo não-radicalar para a epoxidação de cicloocteno.

Como pode ser observado na **Tabela 5** e **Figura 27**, o rendimento aumenta quando utilizamos a [Nb]-MCM-41 silanizada. Isso é esperado, pois o meio reacional é apolar e deste modo, quando a olefina é oxidada nos canais da [Nb]-MCM-41 calcinada (não silanizada), ela tem mais afinidade com a superfície da peneira molecular (que é polar) do que com o meio reacional, dificultando a sua saída.

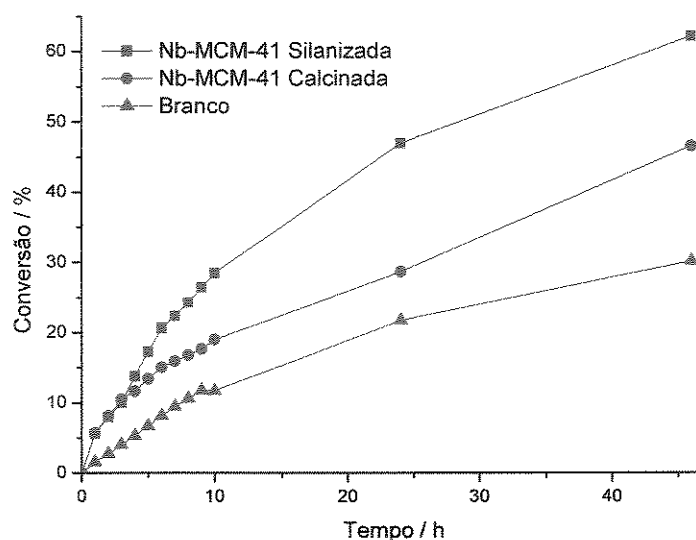


Figura 27. Acompanhamento das reações de epoxidação de cicloocteno com TBHP.

Tabela 5. Conversão e frequência de *turnover* para a reação de epoxidação de *cis*-cicloocteno com TBHP 69,4 % em cicloexano ($1,2 \times 10^{-5}$ mol de nióbio por g de [Nb]-MCM-41).

	Conversão / %						Freq. <i>Turnover</i> inicial / h ⁻¹
	1 h	3h	5h	10h	24h	48h	
Sem Catalisador	1,6	4,6	6,7	11,7	21,8	30,2	11
[Nb]-MCM-41	5,7	10,5	13,4	19,0	28,7	46,6	20
[Nb]-MCM-41 Silanizada	5,6	10	17,3	28,5	47	62,2	26

A seletividade para o epóxido das reações foi de 85% para o branco, 77% para a [Nb]-MCM-41 calcinada e 94% para a [Nb]-MCM-41 silanizada. Esses dados reiteram a afirmação anterior de que na [Nb]-MCM-41 calcinada o epóxido fica mais tempo dentro dos poros do catalisador, facilitando reações paralelas. Nas 3 primeiras horas de reação a conversão foi essencialmente igual usando as amostras calcinadas e silanizadas. Após esse período a [Nb]-MCM-41 calcinada tem uma significativa diminuição na atividade que deve ser causada ao envenenamento dos sítios catalíticos pelo subproduto diol. O mesmo não ocorre com a amostra silanizada devido a sua alta seletividade para o epóxido.

Os resultados da epoxidação do *cis*-cicloocteno usando peróxido de hidrogênio 70 % em água e acetato de etila como solvente são mostrados na

Tabela 6 e na **Figura 28**.

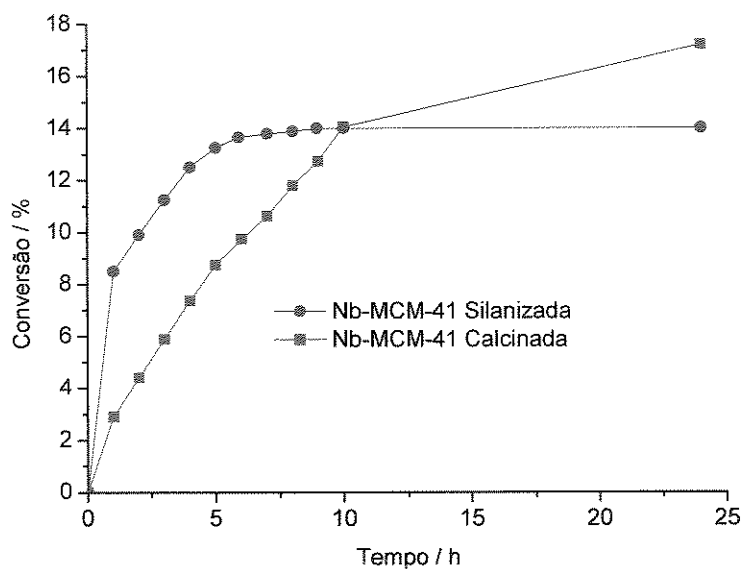


Figura 28. Acompanhamento das reações de epoxidação de cicloocteno com H_2O_2 .

Tabela 6. Conversão e freqüência de *turnover* para a reação de epoxidação de cis-cicloocteno com peróxido de hidrogênio 70 % em água ($1,2 \times 10^{-5}$ mol de nióbio por g de [Nb]-MCM-41).

	Conversão / %					Freq. <i>Turnover</i>
	1 h	3h	5h	10h	24h	inicial / h ⁻¹
[Nb]-MCM-41	2,9	5,9	8,0	14,1	16	15
[Nb]-MCM-41 Silanizada	8,5	10,2	13	13,2	14	50

A [Nb]-MCM-41 silanizada é mais ativa que a [Nb]-MCM-41 nas 10 primeiras horas de reação usando peróxido de hidrogênio 70 % em água, alcançando seletividades para o epóxido de 70 e 80 %, respectivamente. Nesse tipo de reação, o peróxido de hidrogênio é muito rapidamente consumido pelo nióbio, de modo que após 10 h para a [Nb]-MCM-41 calcinada e 5 h para a [Nb]-MCM-41 silanizada quase não há mais peróxido de hidrogênio na mistura reacional (titulação iodométrica). A amostra silanizada degrada mais rapidamente o peróxido, provavelmente devido a presença de amônia ou aminas que são subprodutos do agente silanizador e degradam o peróxido de hidrogênio. A menor seletividade do material silanizado após 10 h pode ser atribuída à abertura de epóxido com água, já que não há mais peróxido de hidrogênio. Uma observação interessante é que nas 3 primeiras horas, a reação usando H_2O_2 foi mais ativa que a usando TBHP, ao contrário do que acontece na amostra calcinada.

Comparando os catalisadores descritos neste trabalho com catalisadores recentemente reportados (Tabela 7), podemos verificar que para reações usando TBHP como oxidante a Nb-MCM-41 silanizada tem conversões comparáveis às de catalisadores de titânio, alumínio, manganês e zircônio. Nas reações utilizando peróxido de hidrogênio aquoso, embora a Nb-MCM-41 silanizada tenha uma freqüência de turnover inicial relativamente alta, ela decompõe

rapidamente o H_2O_2 , de modo que a conversão final acaba sendo baixa quando comparado com outros catalisadores de titânio descritos na literatura (**Tabela 7**).

Tabela 7. Atividade de alguns catalisadores, recentemente reportados na literatura, na epoxidação do *cis*-cicloocteno. Resultados após 24 h de reação.

Catalisador	Oxidante	Temperatura / °C	Conversão / %	Seletividade / %	TON / h ⁻¹
Ti-SBA (8×10^{-5} mol de Ti) ⁸¹	TBHP (70 %)	70	98	100	-
	H_2O_2 (30 % aq.)	70	50	100	-
Ti-SiO ₂ (0,2 g) ⁸²	H_2O_2 (30 % aq.)	80	36	100	4,2
Ti-MCM-41 ⁶⁶	TBHP (69,4 %)	80	79,1	100	101
OMS-2 (50 mg) ⁸³	TBHP (70 %)	60	59	100	1,97
Al ₂ O ₃ (50 mg) ⁸⁴	TBHP (88 %)	80	43	100	-
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (50 mg) ⁸⁴	TBHP (88 %)	80	37	100	-
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (50 mg) ⁸⁴	TBHP (88 %)	80	54	100	-
ZrO ₂ -TiO ₂ (50 mg) ⁸⁴	TBHP (88 %)	80	41	100	-
Nb-MCM-41	TBHP	80	62	94	26
silanizada	H_2O_2	80	14	70	50

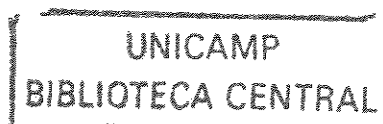
6. CONCLUSÃO

Dos 16 métodos realizados à temperatura ambiente, apenas um deles levou a [Nb]-MCM-41 bem ordenada após a calcinação (TEOS e oxalato amoniacal de nióbio adicionado depois da fonte de sílica).

Após a calcinação e a silanização a peneira molecular mantém a mesoposidade. Tanto o material silanizado como o não silanizado foram caracterizados e usados na oxidação de *cis*-cicloocteno usando *terc*-butil-hidroperóxido 69,4 % em cicloexano ou peróxido de hidrogênio 70 % em água como agente oxidante. Com os dois oxidantes, a amostra silanizada se mostrou mais ativa que a calcinada na epoxidação do *cis*-cicloocteno, formando epóxido com maior seletividade. Porém, na reação usando peróxido de hidrogênio aquoso, este é decomposto rapidamente pela [Nb]-MCM-41, sendo quase totalmente consumido após 5 h para o material silanizado e 10 h a não silanizado.

7. BIBLIOGRAFIA

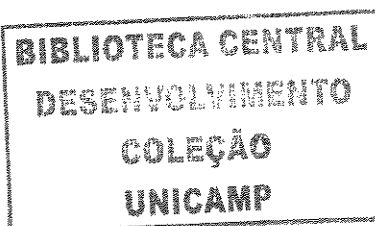
1. DNPM-DIRIN, Mineral Commodity Summaries – 2002.
2. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KP, Chu CTW, Olson DH, Sheppard EW, McCullen SB, Higgins JB, Schlenker JL; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
3. Kresge CT, Leonowicz ME, Vartuli JC, Beck JS; *Nature* **359** (1992) 710.
4. Selvam P, Bhatia SK, Sonwane CG; *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 3237.
5. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Demuth DG, Feng P, Gier TE, Sieger P, Firouzi A, Chmelka BF, Schüth F, Stucky GD; *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
6. Firouzi A, Kumar D, Bull LM, Besier T, Sieger P, Huo Q, Walker AS, Zasadzinski JA, Glinka C, Nicol J, Margolese DI, Stucky GD, Chmelka BF; *Science* **267** (1995) 1138.
7. Monnier A, Schüth F, Huo Q, Kumar D, Margolese DI, Maxwell RS, Stucky GD, Krishnamurth M, Petroff P, Firouzi A, Janicke BF, Chmelka BF; *Science* **261** (1993) 1299.
8. Firouzi A, Atef F, Oertli AG, Stucky GD, Chmelka BF; *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3596.
9. Pastore HO, Rippel MM, Munsignatti M, Bittencourt D; *Microp. Mesop. Mater.* **32** (1999) 211.
10. Gamboa C, Sepúlveda L; *J. Colloid. Interface Sci.* **113** (1986) 566.
11. Nagarajan R, Shah KM, Hammond S; *Colloids Surf.* **4** (1982) 147.
12. Israelachvili J, Mitchel J, Ninham Bw; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72** (1976) 1525.

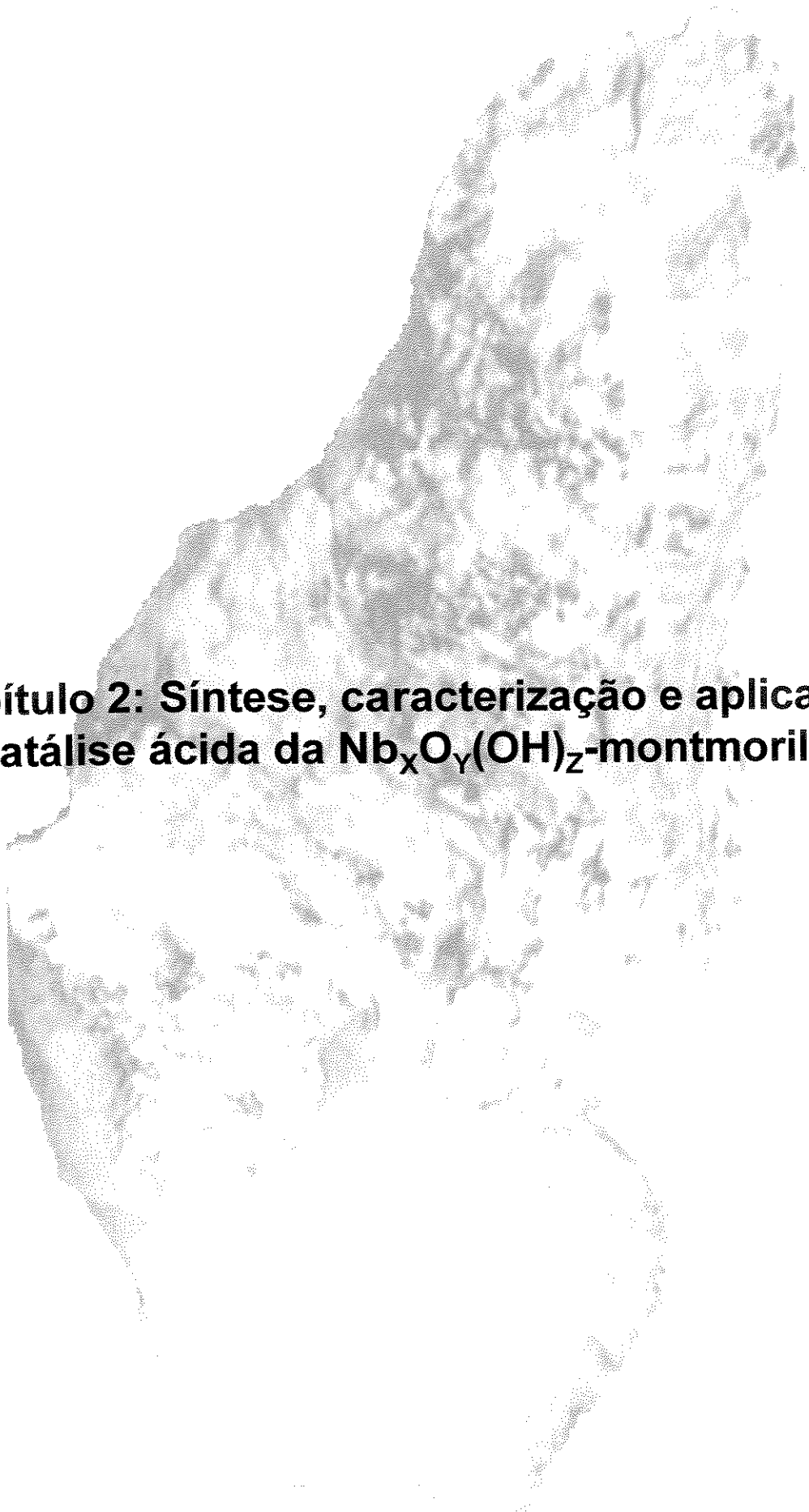


13. Paulino IS, Schuchardt U; *Stud Surf. Sci. Catal.* **141** (2002) 93.
14. Corma A; *Chem. Rev.* **97** (1997) 2373.
15. Corma A, Kumar D; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **117** (1998) 201.
16. Sheldon RA; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1** (1996) 101.
17. Kim GJ, Shin JH; *Catal. Lett.* **63** (1999) 205.
18. Badamali SK, Sakthivel, Selvam P; *Catal. Lett.* **65** (2000) 153.
- Corma A, Fornes V, Navarro MT, Perez-Pariente J; *J. Catal.* **148** (1994) 569.
19. Sakthivel, Badamali SK, Selvam P; *Microporous Mesoporous Mater.* **39** (2000) 457.
20. Corma A, Fornes V, Navarro MT, Perez-Pariente J; *J. Catal.* **148** (1994) 569.
21. Kloetstra KR, van Laren M, van Bekkum M; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 1211.
22. Rao YVS, De Vos DE, Jacobs PA; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 2661.
23. Corma A, Navarro MT, Perez-Pariente J; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147.
24. Tanev PT, Chibwe M, Pinnavaia TJ; *Nature* **368** (1994) 321.
25. Mahalingam RJ, Badamali SK, Selvam P; *Chem. Lett.* (1999) 1141.
26. Kozhevnikov IV, Sinnema A, Jansen RJJ, Pamin K, van Bekkum H; *Catal. Lett.* **30** (1995) 241.
27. Selvam P, Badamali SK, Murugesan M, Kuwano H; "Superparamagnetic Particles in Mesoporous FeMCM-41 Molecular Sieves. Recent Trends in Catalysis", Eds.; Narosa: New Delhi, 1999; p 545.
28. Long R, Yang RT; *Catal. Lett.* **52** (1998) 91.
29. Junges U, Jacobs W, Giogt-Martin I, Krutzsch B, Schuth F; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2283.
30. Schüth F; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1306.
31. Corma A, Martinez A, Martinez-Soria V, Monton JB; *J. Catal.* **153** (1995) 25.
32. Reddy KM, Wei B, Song C; *Catal. Today* **43** (1998) 261.
33. Walker JV, Morey M, Carlsson H, Davidson A, Stucky GD, Butler A; *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6921.
34. Zhou XG, Yu XQ, Huang JS, Li LS, Che CM; *Chem. Commun.* (1999) 1789.
35. Shyu SG, Cheng SW, Tzou DL; *Chem. Commun.* (1999) 2337.
36. Carvalho WA, Wallau M, Schuchardt U; *J. Mol. Catal. A: Gen.* **144** (1999) 91.
37. Sercheli R, Vargas RM, Sheldon RA, Schuchardt U; *J. Mol. Catal. A: Gen.* **148** (1999) 173.
38. Grün M, Kurganov AA, Schacht S, Schüth F, Unger KK; *J. Chromatogr. A* **740** (1996) 1.
39. Grün M, Lauer I, Unger KK; *Adv. Mater.* **9** (1997) 254.
40. Raimondo M, Sinibaldi PM, De Stefanis A, Tomlinson AAG; *Chem. Commun.* (1997) 1343.
41. Sheldon RA; *Chemtech* (1991) 566.
42. Fraile JM, Garcia JI, Mayoral JÁ, Figueras F; *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 5995.
43. Aramendia MA, Borau V, Jiménez C, Luque J, Marinas JM, Romero FJ, Ruiz JR, Urbano FJ; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 1667.

44. Pizzio LR, Vázquez PG, Blanco MN, Cáceres CV, Thomas HJ, Herrero ER, Casuscelli SG, Fernández JD, Perez CF, Crivello M; *Actas do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise*; Porto, Portugal (2000) pag. 565.
45. Villa AL, De Vos DE, Montes CC, Jacobs PA; *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 8521.
46. Mantegazza MA, Petrini G, Spanò G, Bagatin R, Rivetti F; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **146** (1999) 223.
47. Wang XS, Guo XW; *Catal. Today* **51** (1999) 177.
48. van der Waal JC, Rigutto MS, van Bekkum H; *App. Catal. A: Gen.* **167** (1998) 331.
49. Kapoor MP, Raj A; *App. Catal. A: Gen.* **203** (2000) 311.
50. Chen LY, Chuah GK, Jaenicke S; *Catal. Lett.* **50** (1998) 107.
51. Corma A, Cambor MA, Esteve P, Martínez A, Pérez-Pariente J; *J. Catal.* **145** (1994) 151.
52. Bordiga S, Boscherini F, Coluccia S, Genoni F, Lamberti C, Leofanti G, Marchese L, Petrini G, Vlaic G, Zecchina A; *Catal. Lett.* **26** (1994) 195.
53. Corma A, Esteve P, Martínez A; *J. Catal.* **161** (1996) 11.
54. Arends IWCE, Sheldon RA, Wallau M, Schuchardt U; *Angew. Chem. Int. Ed.* **109** (1997) 1190.
55. Corma A, Navarro MT, Perez Pariente J; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 147.
56. Tanev PT, Chibwe M, Pinnavaia TJ; *Nature* **368** (1994) 321.
57. Blasco T, Corma A, Navarro MT, Parientes JP; *J. Catal.* **156** (1995) 65.
58. Reddy KM, Moudrakovski I, Sayari A; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1059.
59. Reddy JS, Sayari A; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2231.
60. Gontier S, Tuel A; *J. Catal.* **157** (1995) 124.
61. Tuel A, Gontier S, Teissier R; *Chem. Commun.* (1996) 651.
62. Ziolek M, Nowak I, Lavalley JC; *Catal. Lett.* **45** (1997) 259.
63. Ziolek M, Nowak I; *Zeolite* **18** (1997) 356.
64. Zhang L, Ying JY; *Aiche J.* **43** (1997) 2793.
65. Nowak I, Kilos B, Ziolek M, Lewandowska A; *Catal. Today* **78** (2003) 487.
66. Gallo JMR, Paulino IS, Schuchardt U; *Appl. Catal. A: Gen.* **266** (2004) 223.
67. Vetrivel S, Pandurangan A; *Catal. Lett.* **99** (2005) 2005.
68. A. Corma; M. Domine; J.A. Gaona; J.L. Jorda; M.T. Navarro; F. Rey; J. Perez-Pariente; J. Tsuji; B. McCulloch; L.T. Nemeth *Chem. Commun.* **1998**, 2211.
69. Xin J, Suo JS, Zhang XM, Zhang ZR; *New J. Chem.* **24** (2000) 569.
70. Prakash AM, Kevan L; *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 13148.
71. Tanaka T, Nojima H, Yoshida H, Nakagawa H, Funabiki T, Yoshida S; *Catal. Today* **16** (1993) 297.
72. Biz S, Occelli ML; *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **40** (1998) 329.
73. Alba MD, Luan Z, Klinowski J; *J. Phys. Chem. Commun.* **100** (1994) 2178.
74. Centi G, Perathoner S, Trifirò F, Aboukais A, Aissi CF, Guelton M; *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2617.
75. Trasferetti BC, Davanzo CU, Bica de Moraes MA; *Macromolecules* **37** (2004) 459.
76. Eufinger S, van Ooij WJ, Connors KD; *Super. Inter. Anal.* **24** (1996) 841.

77. Fonseca A, Nagy Jb, Asswad Jea, Mostowicz R, Crea F, Testa F; *Zeolite* **15** (1995) 259.
78. Koyano KA, Tatsumi T, Tanaka Y, Nakata S; *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9436.
79. Gallo JMR, Paulino IS, Schuchardt U; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 2945.
80. Huybrechts DRC, Le Bruyher L, Jacobs PA; *J. Mol. Catal A: Gen.* **71** (1992) 184.
81. Chiker F, Launay F, Nogier JP, Bonardet JL; *Green Chem.* **5** (2003) 318.
82. Fraile JM, Garcia JI, Mayoral JA, Vispe E; *J. Catal.* **189** (2000) 40
83. Ghosh R, Son YC, Makwana VD, Suib SL; *J. Catal.* **224** (2004) 288
84. Farias RF, Arnold U, Martinez L, Schuchardt U, Jannini MJDM, Airoidi C; *J. Phys. Chem. Solid.* **64** (2003) 2385.





Capítulo 2: Síntese, caracterização e aplicação em catálise ácida da $\text{Nb}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ -montmorilonita

1. INTRODUÇÃO

1.1 Argilas

Argilas têm sido úteis à humanidade desde os primórdios da civilização. Há dez mil anos o homem já produzia utensílios domésticos e adornos de barro.¹ Argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais.² Existem evidências de aplicação das argilas como catalisadores em vários processos naturais, como a formação do petróleo, transformações químicas em solos e reações com aminoácidos ligadas à origem da vida.³

Linus Pauling, em 1930, propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos.⁴ Esse modelo postula que tetraedros de SiO_4 , unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. (phyllos do grego, significa 'folha').⁵

As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 , numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo metálico (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio.⁶

Entre as lamelas podem existir moléculas de água de hidratação e cátions de compensação, que são passíveis de troca iônica. As argilas também têm a propriedade de se expandir, ou sofrer intumescimento, através da introdução de mais água ou de outros solventes na região interlamelar. Os primeiros experimentos de catálise utilizando argilas faziam uso dessa propriedade de intumescimento.⁷ O substrato se difunde no solvente usado para intumescer a argila até encontrar os sítios catalíticos nas superfícies das lamelas. Como se pode esperar, essa técnica apresenta vários problemas, dentre os quais, a falta de reprodutibilidade e pouca resistência térmica do sistema.

A difratometria de raios-X fornece as informações básicas importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A questão principal que a difratometria de

raios-X esclarece é se a microporosidade foi ou não afetada pela modificação no material. Além disso, pode-se obter o valor da distância basal para a difração 001, que indica a distância entre planos basais sucessivos. Numa esmectita, por exemplo, a espessura de uma camada é igual a 0,96 nm. Tipicamente, dois tipos de picos são encontrados no difratograma de uma argila: (a) reflexões basais (001), que são influenciadas pelo estado de hidratação e pela natureza do íon metálico encontrado no espaço interlamelar; e (b) reflexões $hk0+hkl$, que dependem da natureza da argila. Nas argilas há grande variação na distância basal, de acordo com o número de monocamadas de água presentes, dessa forma, pode-se medir a variação do espaço interlamelar.⁵

1.2 Montmorilonita

A montmorilonita, um tipo de bentonita, tem composição geral $[(OH)(Al,Mg,Fe)(Si_2O_5)]_4xH_2O$ e é um alumino-silicato na qual há substituições isomórficas de Al^{3+} em posições octaédricas por Mg^{2+} e Fe^{2+} e, menos freqüentemente, substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em posições tetraédricas, gerando cargas negativas.⁸ Essas cargas são estabilizadas, normalmente, por íons de sódio ou cálcio, embora comercialmente as montmorilonitas cálcicas sejam transformadas em sódicas através de tratamento com carbonato de sódio.^{8,9} Um esquema da montmorilonita é mostrado na Figura 1.

Há na história da humanidade indícios da utilização de argilas do tipo montmorilonita pelas civilizações egípcia, grega e romana.¹⁰ No limiar do século XVIII, nos Estados Unidos, foi descoberta uma nova variedade de argila que possuía a capacidade de absorver grande quantidade de água, formando uma massa volumosa idêntica a uma gelatina. Essa propriedade passou a ser estudada com detalhes e em 1897, W.C. Knight publicou um estudo sobre este material, já denominado bentonita, pois a ocorrência localizava-se próxima a Fort Benton, na região de Rock Creek, estado de Wyoming, EUA.¹⁰

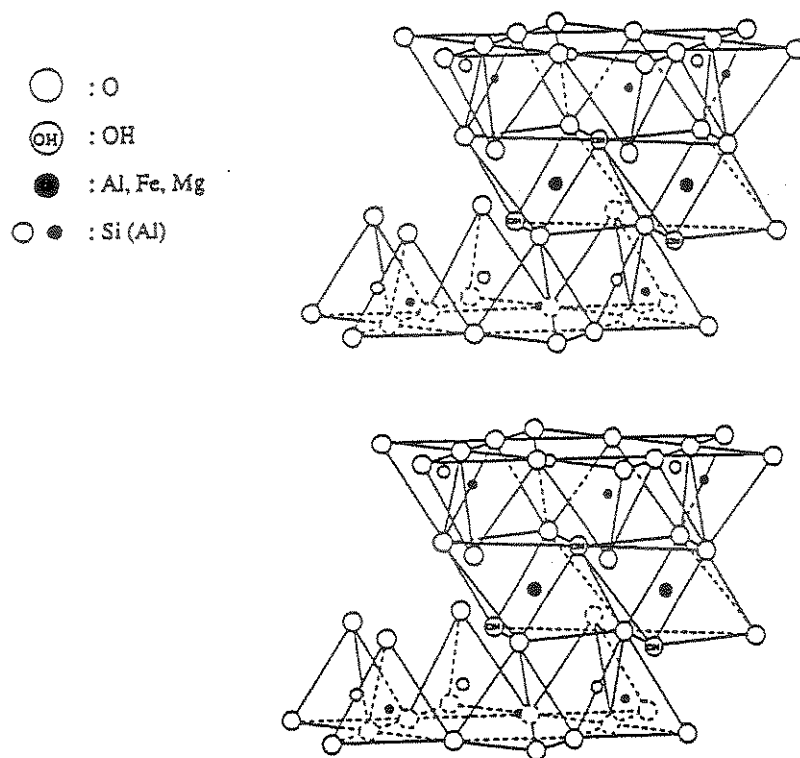


Figura 1. Esquema da estrutura da montmorilonita.

No Brasil, as bentonitas são encontradas nas regiões de José Artur, Brigadão, Ponte Alta, Jundiaí, Perobas, Franca, Pirapora e Vale do Paraíba, sendo esta última a maior produtora e de onde saem as argilas montmoriloníticas com maior capacidade de troca iônica.^{8,10}

A bentonita tem aplicativos específicos, mas as indústrias de fundição, petróleo e pelotização de minério de ferro garantem uma demanda se não crescente, pelo menos constante. A produção nacional de 300.000 ton/ano deverá ter crescimento natural. No cenário mundial temos 3 % das reservas e 3 % do consumo. Em 2000, o Brasil importou 84.600 ton e exportou 243 ton. O preço médio da bentonita beneficiada oscila em torno de R\$ 1000/ton, enquanto a bentonita ativada alcança R\$ 4400/ton.¹⁰ O mercado é dominado pelos EUA e nosso maior fornecedor é a Argentina.¹⁰

A montmorilonita K10 é uma argila lamelar com alta capacidade de troca iônica cuja composição e área superficial são mostradas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Características da montmorilonita K10.¹¹

Composição Química (% de massa)									Área superficial (m ² g ⁻¹)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	
73	14	3,2	1,3	3,9	0,2	1,8	0,5	0,14	200

A troca dos cátions sódio por cátions poli-hidroximetálicos (alumínio,¹² titânio,¹² zircônio¹² e ferro¹³) já mostrou aumentar a acidez de Brønsted da montmorilonita. Se a argila trocada for calcinada, os poli-hidroximetálicos são convertidos em óxidos que agem como um “pilar” para as camadas lamelares da argila, aumentando assim sua estabilidade térmica (**Figura 2**). Em contrapartida, as argilas pilarizadas têm uma diminuição da acidez de Brønsted e um aumento daquela de Lewis.⁵

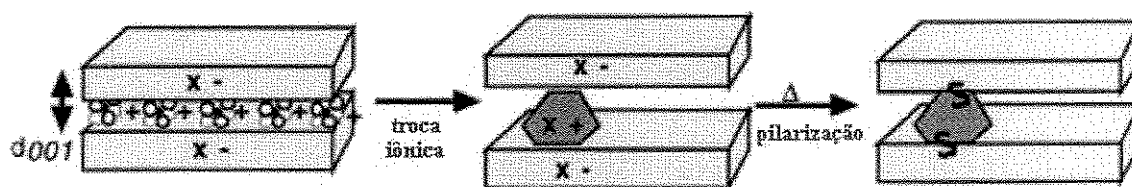


Figura 2. Esquema de troca iônica seguida da pilarização da montmorilonita.¹⁴

Várias reações envolvendo montmorilonita K10 pura, trocada ou pilarizada como catalisador já foram descritas. Gautier *et al.*¹⁵ usaram a montmorilonita K10 na conversão de vários substratos de aldóis e cetais em grupos carbonílicos, mas concluíram que era necessária uma grande quantidade do catalisador (entre 0,25 e 1,00 g por mmol do substrato) para se obter boas conversões (> 90%) em um tempo aceitável (até 1 h).

Loh e Li¹⁶ mostraram que a montmorilonita K10 é ativa na catálise da aldólise de Mukaiyama de aldeídos com éteres sililénóicos em água, obtendo conversões moderadas a boas, embora com baixas estereosseletividades. Mostraram ainda, que a montmorilonita precisa ser ativada por 1 h a 120 °C, embora quando tratada a 140 °C sua atividade é reduzida significativamente.

Bahulayan *et al.*¹⁷ mostraram que a montmorilonita K10 é ativa na catálise de formação de cetonas α - e β -acetomidas usando um aldeído, uma cetona e acetonitrila, atingindo conversões boas e excelentes. Iqbal *et al.*¹⁸ mostraram que indóis reagem com compostos carbonílicos insaturados em refluxo de CH₂Cl₂ na presença de montmorilonita K10 (de origem não especificada) para levar ao produto da adição de Michael em conversões que variaram de 15 a 90 %, dependendo da natureza do composto carbonílico. No caso da metilvinilcetona, a conversão foi de 75 %.

Poupaert *et al.*¹⁹ repetiram a reação usando metilvinilcetona e montmorilonitas de várias origens, mas chegaram a uma conversão máxima de 45 %. Esse mesmo grupo ainda fez essa mesma reação utilizando etanol como promotor e montmorilonita K10 trocada com cátions de alumínio, ferro e zircônio como catalisador, obtendo conversões mais altas em relação à montmorilonita K10 pura.¹⁹ A montmorilonita trocada com cátions de ferro foi largamente explorada em reações de acilação de sulfamidas com ácidos carboxílicos anidros,²⁰ *terc*-butilação de fenóis usando *terc*-butanol²¹ e na degradação de 4-nitrofenol com H₂O₂²² com resultados excelentes, além da oxidação de álcoois com resultados bons.²³ Titânio e alumínio em montmorilonita têm suas atividades catalíticas descritas na literatura, mas são menos estudados que a montmorilonita/Fe. Em contrapartida, o titânio e o alumínio, assim como o cromo, são tão estudados quanto o ferro quando o assunto é montmorilonita pilarizada e inúmeras reações utilizam esses materiais como catalisadores.²⁴

1.3 Compostos de Nióbio Como Catalisadores Ácidos

É bem conhecido que o ácido nióbídico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) calcinado à temperaturas entre 100 – 300 °C tem caráter ácido, embora se torne mais neutro quando calcinado a 600 °C. Esse material foi usado como catalisador em reações de esterificação de ácido acético com etanol e de metilmetacrilato com metanol para se obter, respectivamente, o acetato de etila e o metilmetacrilato de metila com altas conversões e seletividades. Além de ter sido usado com conversões consideráveis em reações de isomerização *cis/trans*.²⁵

O ácido nióbídico também já foi descrito como ativo na desidratação de álcoois como 2-propanol, 2-butanol, ciclopentanol e cicloexanol. Quando tratado com ácido fosfórico, o ácido nióbídico se mostra ativo não apenas na desidratação intramolecular mas também na intermolecular como na conversão de metanol a dimetiléter e na síntese do éter metil *terc*-butil a partir de metanol e *terc*-butanol. Este mesmo catalisador tem alta atividade na conversão de álcool benzílico durante a benzilação do anizol.

$\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ apresentou conversão mais alta do que dos catalisadores convencionais na desidrogenação de *n*-heptano. Niobato de níquel (NiNb_2O_6) suportado em SiO_2 mostrou uma frequência de *turnover* similar ao $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ na desidrogenação do cicloexeno para obtenção de benzeno.

Na desidrogenação oxidativa do etano para obtenção de eteno, o óxido misto contendo molibdênio, vanádio e nióbio mostrou atividade e seletividade maior que a de outros óxidos mistos (Mo-V, Mo-Mn, Mo-Ti, etc). Além disso, o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ foi reportado como ativo na desidrogenação do butano para se obter 1-buteno, *cis*-2-buteno, *trans*-2-buteno e isobuteno na razão 1,0 : 1,3 : 2,0 : 4,0.

1.4 β-Hidroxiéteres de Oleato de Metila

A química de modificação de óleos vegetais é uma rota importante para a obtenção de produtos industriais usando uma matéria prima renovável. Há ainda, potencial de desenvolvimento de novas rotas reacionais eficientes e

ambientalmente corretas, que levam a novos produtos ou novas aplicações para produtos já existentes. Esse tipo de pesquisa é importante para diminuir a dependência dos produtos provindos de fontes não renováveis naturais, principalmente o petróleo.

Das aproximadamente 100 milhões de ton de gorduras e óleos produzidos no mundo em 1998, a grande maioria foi usada em alimento humano e aproximadamente 14 milhões de ton foram usadas na indústria oleoquímica.²⁶ Os óleos de côco e palmiste têm sido largamente utilizados na síntese de surfactantes devido à suas grandes quantidades de ácidos graxos de cadeias curtas (principalmente entre C12 e C14). Óleos de dendê, soja, colza e girassol contêm principalmente ácidos graxos de cadeia longa (C18) e são usados como matéria prima para polímeros e lubrificantes.²⁷

Para a maioria dos usos de óleos e gorduras há divisão entre materiais de base para a indústria oleoquímica (ésteres metílicos graxos, ácidos graxos, glicerol) e produtos de hidrogenação.²⁷ Os principais produtos derivados dos glicerídeos, ácidos graxos ou ésteres graxos são os surfactantes, emulsificantes, emolientes, matéria-prima para polímeros e lubrificantes.^{28,29}

O ácido oléico é um ácido graxo linear com 18 carbonos com uma insaturação entre os átomos de carbono 9 e 10. Este ácido pode ser encontrado, principalmente, nos óleos de oliva (80 %), soja (21,9 %), amendoim (51,8 %), canola (59,5 %), girassol (26,5 %) dendê (40 %) e babaçu (14,5 %).³⁰ A insaturação presente no ácido oléico possibilita que sua estrutura seja modificada. A epoxidação da dupla ligação do éster metílico do ácido oléico permite que seja inserido no carbono 9 ou 10 um nucleófilo usando catálise ácida ou um eletrófilo usando catálise básica. Na abertura de epóxido por catálise ácida (a qual estudaremos nesse trabalho) o nucleófilo ataca o epóxido protonado pelo lado oposto ao grupo oxirano (**Figura 3**). O carbono que é atacado leva à inversão da configuração quando é o caso. A nova ligação C-O é sempre formada do lado oposto ao epóxido original pois a reação acontece pelo mecanismo de reação S_N2 .

A catálise ácida assiste à reação de abertura de epóxido tornando o oxigênio um melhor grupo de saída. Esse tipo de catálise é importante especialmente se o nucleófilo usado é fraco, como no caso de álcoois e água.

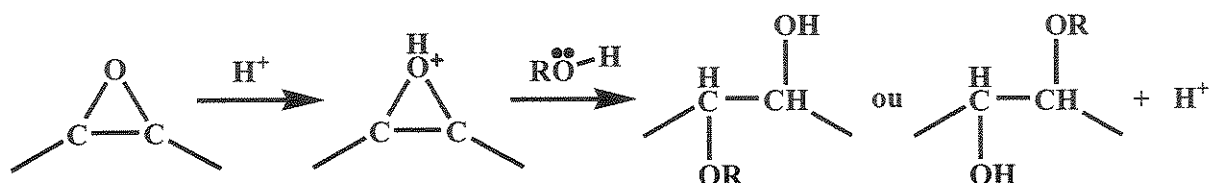


Figura 3. Mecanismo de abertura de epóxido com um álcool via catálise ácida.

É importante citar ainda, o efeito estérico que exerce um efeito fundamental na velocidade de reação e no caminho da reação, como será mostrado na discussão dos resultados.

Na abertura do grupo oxirano do epóxido de oleato de metila usando álcoois, são formados dois β -hidróxiéteres, um do ataque do nucleófilo no carbono 9 e outro no carbono 10. Os dois produtos formados não podem ser separados numa coluna comum de cromatografia gasosa. Esse produto tem aumentada sua estabilidade hidrolítica e oxidativa, em relação ao oleato de metila, o que permite seu uso como lubrificante. Essa reação já foi estudada usando vários álcoois como nucleófilos por Hoelderich e colaboradores.^{11,26}

1.5 Lubrificantes²⁶

É estimado que algo em torno de 12 a 17 milhões de ton/ano de lubrificantes sejam jogados no meio ambiente,²⁶ o que é extremamente preocupante, pois a maior parte desse lubrificante (cerca de 80 %) não é biodegradável.³¹

Três diferentes grupos de substâncias são viáveis para serem usadas como fluidos-base para a formulação de lubrificantes e fluidos operacionais biodegradáveis: fluidos miscíveis em água, óleos vegetais e óleos sintéticos. No caso dos óleos vegetais, eles são muito rapidamente biodegradados, por outro

lado, têm uma baixa estabilidade à oxidação e temperatura, o que limita sua aplicação na lubrificação. A razão para essas instabilidades está nas duplas ligações da cadeia carbônica dos ácidos graxos, que são altamente reativas, e no hidrogênio do grupo β -CH do glicerol, que é facilmente removido, levando a divisão da molécula em olefina e o ácido carboxílico. Um exemplo de estrutura de óleo vegetal está mostrado na **Figura 4**.³²

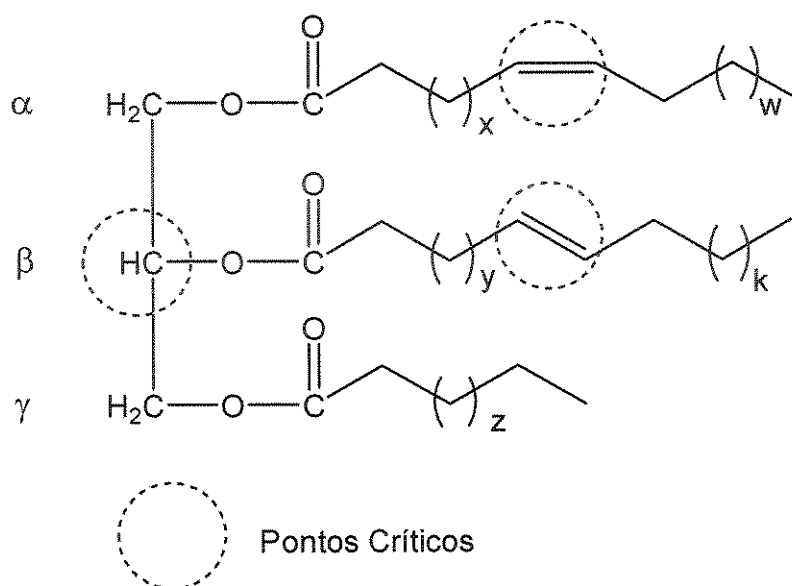


Figura 4. Ponto crítico para a instabilidade dos óleos vegetais.

A transesterificação dos óleos para ésteres graxos elimina o problema do hidrogênio do grupo β -CH do glicerol. A dupla ligação pode ser substituída quimicamente a fim de inserir uma função orgânica mais estável. Neste trabalho estudamos uma rota para síntese de um derivado do ácido oléico que pode ser utilizado como lubrificante e componente de poliuretanas, além de apresentar boa estabilidade térmica e à oxidação.

2. OBJETIVO

Apesar do caráter ácido do nióbio, não há estudo na literatura sobre montmorilonita/Nb obtidos por troca iônica ou pilarizada. Neste trabalho nós caracterizamos e testamos a montmorilonita/Nb obtida por troca iônica, em

reações de abertura do anel oxirânico do oleato de metila epoxidado, usando álcoois como nucleófilos.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese da montmorilonita trocada com nióbio (Nb-Mont)

A 2,5 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foram adicionados lentamente 2,70 g (10 mmol) de NbCl_5 (Aldrich). Em seguida, adicionou-se gota a gota 8,9 mL de água destilada e agitou-se por 24 h. Então, 1 g de montmorilonita K10 (Süd-Chemie) foi adicionado à solução, que foi agitada por mais 24 h. O sólido foi filtrado e lavado exaustivamente até não haver mais íons cloreto na água de lavagem (teste com nitrato de prata) e seca por uma noite a 100°C . Parte do sólido foi reservado e outra parte foi calcinada à 300, 500 ou 900°C .

3.2 Epoxidação do Oleato de Metila

Em um balão com 3 bocas (500 mL) acoplado a um condensador de bolas, um funil de adição e um agitador KPG foram adicionados 200 g (0,88 mol) de oleato de metila (Aldrich) e 300 mL de hexano. Em seguida, sob forte agitação e refluxo, adicionaram-se 40,5 g (0,88 mol) de ácido fórmico (Vetec). À dispersão obtida adicionou-se, gota a gota, 42,8 mL (0,88 mol) de peróxido de hidrogênio 70 % em água (Peróxidos do Brasil). A reação foi mantida nestas condições por 8 h. A mistura obtida foi resfriada até a temperatura ambiente e a fase aquosa removida. A fase orgânica foi então lavada sequencialmente com solução saturada de NaCl, seguida por uma solução 5 % de Na_2CO_3 (até um valor de pH próximo de 7,5) e, finalmente 2 vezes com água destilada. Após a remoção da fração aquosa, o produto foi mantido por 1 noite sob sulfato de magnésio, filtrado e concentrado em um rotaevaporador.

3.3 Reações de abertura de epóxido com álcoois

3,75 g (12 mmol) do oleato de metila epoxidado, 120 mmol (3,88 g) de metanol, 0,5 g (1,8 mmol) de palmitato de metila como padrão interno e 0,25 g de montmorilonita K10 foram mantidos sob agitação em refluxo por 4 h.

3.4 Difratometria de Raios-X

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite. A região analisada foi de $2\theta = 1,5$ a 50° numa velocidade de 2° min^{-1} . As fendas de divergência e espalhamento eram de $0,5^\circ$ e a recepção de 0,3 mm.

3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas em uma balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 25 a 600°C e taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} , sob fluxo de argônio.

3.6 Análise Elementar Quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A determinação da quantidade de nióbio nas amostras Montmorilonita/Nb foi feita pela Prof. Elisabeth de Oliveira do IQ-USP, em um espectrômetro de emissão atômica Spectroflame Modula da Spectro Co., no comprimento de onda de 309,418 nm. As amostras foram abertas com ácido fluorídrico quente e três gotas de ácido sulfúrico foram adicionadas para evitar a hidrólise. A solução obtida foi levada a ebulição adicionando pequenas quantidades de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a fim de eliminar todo o HF da solução. A solução obtida foi então diluída à 100 mL com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando um Micrometrics ASAP 2010. As amostras foram tratadas sob alto vácuo a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h antes das medidas serem realizadas. As medidas de área superficial específica e volume de poro foram obtidas utilizando o método BET.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese

Christiano *et al.*³³ tentaram nos anos de 1980, fazer a troca iônica de nióbio em montmorilonita e pilarizá-la. Eles usaram o *cluster* $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$ ($n = 2$ ou 3), e concluíram que este método não era eficaz devido à alta sensibilidade do *cluster* à hidrólise pela umidade e oxidação pelo ar.

No presente trabalho, cloreto de nióbio foi dissolvido em uma solução aquosa de ácido clorídrico para se obter o nióbio na forma de um cátion polihidroximetálico (estrutura desconhecida, como os compostos análogos de outros metais³⁴), assim como observado para o alumínio, zircônio e titânio.³⁵ Este policátion pode substituir os contra-íons da montmorilonita (normalmente sódio ou cálcio).

Inicialmente usamos 10 mmol de nióbio por grama de montmorilonita K10, mas pelas análise de ICP-OES percebemos que apenas 0,7 mmol de nióbio foi trocado por g de montmorilonita K10 (6,5 % em massa de nióbio), o resto do nióbio foi eliminado durante a lavagem da argila. Portanto, é muito importante lavar bem a montmorilonita K10 após a reação de troca iônica, pois parte do nióbio não trocado pode ficar oclusos no espaço interlamelar, sendo liberado durante a reação na qual a argila é usada.

4.2 Caracterização da Montmorilonita Trocada com Nióbio

Os difratogramas de raios-X da montmorilonita K10 (Mont) e montmorilonita K10 trocada com nióbio (Nb-Mont) apresentam seus respectivos picos em $2\theta =$

8,90° e 8,94°. Esses picos são referentes a reflexão basal (plano 001)³⁶ e através da equação de Bragg ($d = \lambda / 2\sin\theta$) a distância basal (como mostrado na **Figura 2**) pode ser determinada: 0,993 nm para a Mont e 0,988 nm para a Nb-Mont (**Figura 5**). Os picos em aproximadamente 20° e 35° são atribuídos aos planos hk.³⁶ No difratograma da Nb-Mont, um novo pico a 26,9° aparece, e pode ser atribuído ao poli-hidroxinióbio. Na **Figura 5** também é possível observar que no difratograma da Nb-Mont o pico referente ao plano 001 aumenta de intensidade, enquanto os picos atribuídos aos planos em duas dimensões diminuem. Isso mostra que após a troca iônica, a microporosidade da argila continua intacta.³⁷

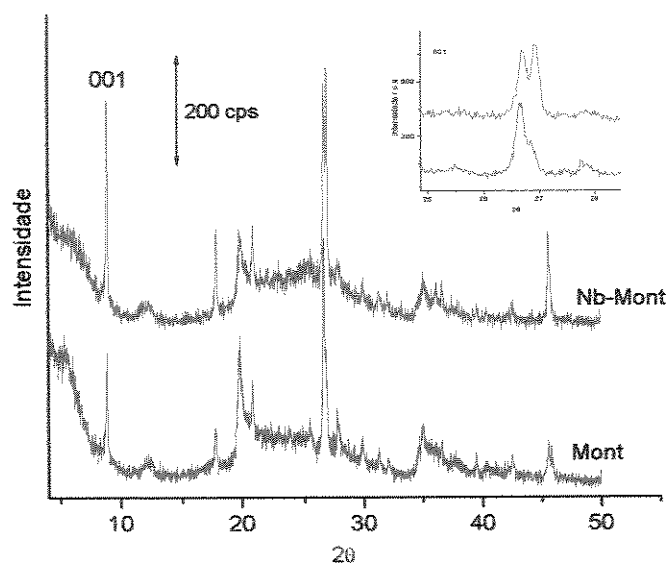


Figura 5. Difração de raios-X da Mont e Nb-Mont.

Na análise termogravimétrica da argila, Xie *et al.*³⁸ explicam que geralmente a temperaturas de até 180 °C é observada a dessorção de água e gases e entre 250 e 500 °C perda de massa por eliminação de moléculas orgânicas. Em contrapartida, Marinkovic-Neducin *et al.*³⁹ reportaram que até 220 °C a perda de massa é devida a liberação de água adsorvida e entre 220 e 420 °C devido a remoção de água estrutural. Esses resultados são endossados pelo

trabalho de Ding and Frost⁴⁰ que usaram um análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas (TGA-MS) e observaram que apenas água era eliminada da argila em temperaturas entre 25 e 1000 °C.

No TGA da **Figura 6** pode ser observado que a Nb-Mont tem menos água adsorvida fisicamente e mais água estrutural que a Mont. A maior quantidade de água estrutural na Nb-Mont pode ser causada pelos grupos poli-hidroxinióbio que sofrem desidroxilação. Além disso, a diminuição na quantidade de água adsorvida fisicamente pode ser devido à inserção de cátions volumosos no lugar do cátion sódio.

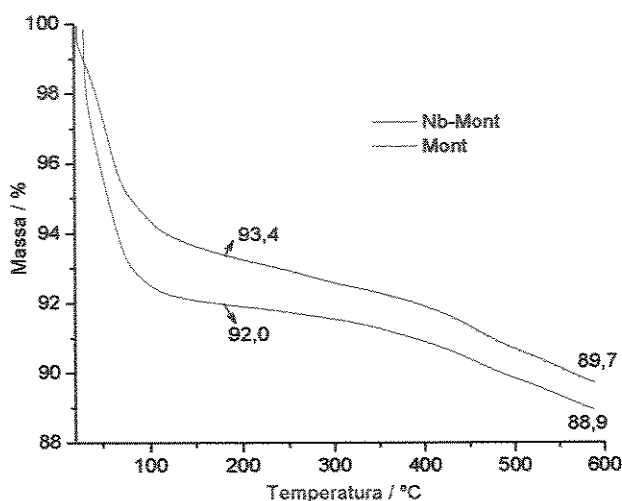


Figura 6. Análise de TGA da Mont e Nb-Mont.

Na **Figura 7** é mostrada a isoterma de adsorção-dessorção da Nb-Mont, a qual pode ser classificada como uma isoterma do Tipo-I na classificação de Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) à baixas temperaturas.⁴¹ Além disso, a isoterma de dessorção apresenta uma certa mesoporosidade e um *loop* tipo H4 na classificação da IUPAC.⁴² A área superficial BET foi de 252 m²g⁻¹ e o volume de poro foi de 0,28 cm³g⁻¹.

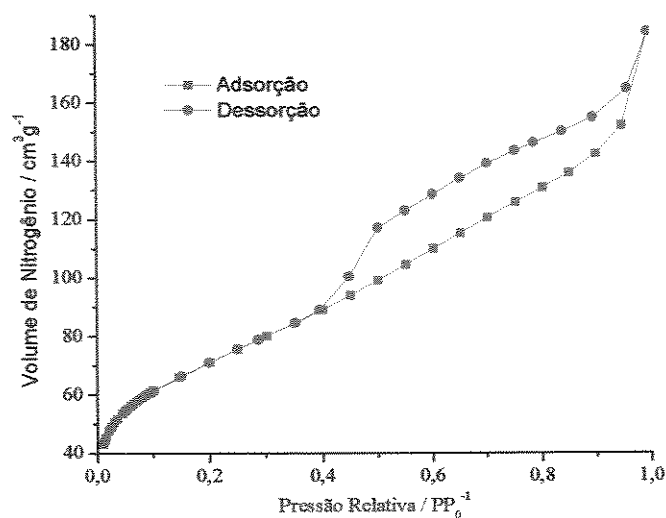


Figura 7. Isotherma de adsorção-dessorção da Nb-Mont.

4.3 O efeito da Calcinação na Estrutura da Nb-Mont

A calcinação da argila lamelar trocada com cátions metálicos gera paredes de óxido de metal que funcionam como pilares,³⁴ mantendo as lamelas separadas e aumentando a distância interlamelar: este processo é chamado pilarização inorgânica e é mostrado na **Figura 8**.

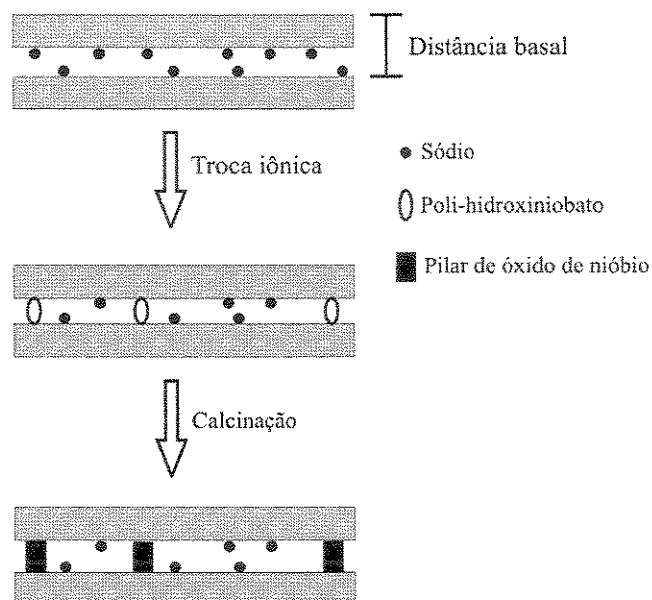


Figura 8. Esquema da argila trocada e pilarizada com poli-hidroxiníobio.

A Nb-Mont foi calcinada a 300, 500 e 900 °C e os difratogramas de raios-X são mostrados na **Figura 9**. É observado que em temperaturas de calcinação maiores, houve uma diminuição progressiva no pico referente ao plano 001, mas, mesmo quando calcinada a 900 °C o pico se manteve. Este resultado é surpreendente, pois na literatura é reportado que em várias M-argilas ($M = \text{Ti},^{43} \text{Zr},^{44} \text{Si},^{45} \text{Al},^{39} \text{AlFe},^{39} \text{e AlCu}^{39}$) este pico desaparecia na calcinação a 600 °C. Desta maneira, a Nb-Mont pilarizada por calcinação mostra alta resistência térmica. Adicionalmente, a temperaturas maiores de calcinação, a distância basal aumenta, bem como o pico em 26,9° vai gradualmente diminuindo até 900 °C, quando desaparece, mostrando uma total desidroxilação do poli-hidroxiníobio. Isso pode ser explicado pela conversão dos poli-hidroxiníobios em pilares de óxido de níbio. Os valores de distância basal e intensidade do pico em 26,9° são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Relação entre a distância basal e a intensidade do pico 26,9°.

Temperatura de Calcinação / °C	Distância Basal / Å	Intensidade do pico em 26.9° / Cps
Não trocada	9,93	-
Não calcinada	9,88	386
300	9,89	259
500	9,91	186
900	9,95	0

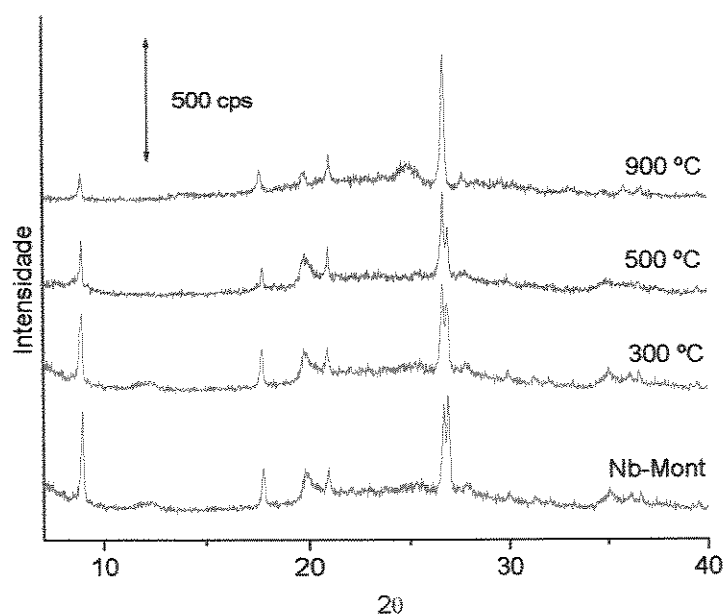


Figura 9. Difratoograma de raios-X da Nb-Mont e Nb-Mont calcinada a 300, 500 e 900 °C.

4.4 Síntese de β -Hidroxiéter pela Reação de Abertura de Anel Oxirânico com Metanol

A reação de epoxidação e abertura de epóxido do oleato de metila epoxidado é mostrado na Figura 10.

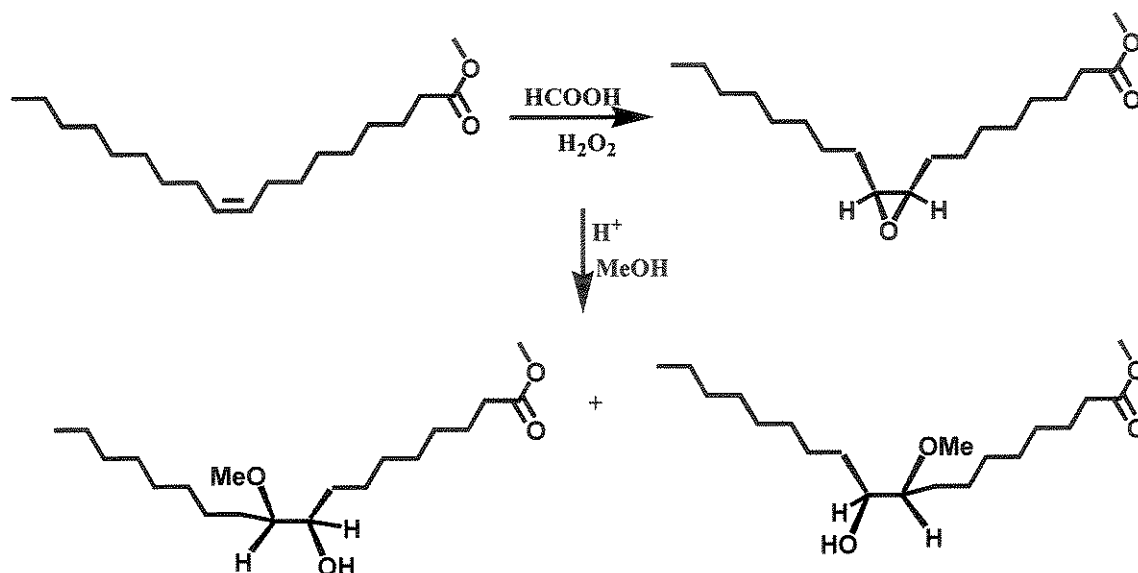


Figura 10. Reação de epoxidação e abertura de epóxido do oleato de metila.

Na Figura 11 e Figura 12 é comparada a atividade da Mont com a da Nb-Mont como catalisador ácido na reação da abertura do anel oxirânico com metanol para a síntese de β -hidroxiéter usando metanol como nucleófilo. A 60°C é observado que a reação usando Nb-Mont alcança $> 99\%$ de conversão após 60 min enquanto a Mont necessita de 240 min para completar a reação. Em metanol sob refluxo, a Nb-Mont alcança $> 99\%$ de conversão após 30 min e a Mont após 90 min. Em todas as reações a seletividade foi de $> 99\%$. Estes resultados mostram que a incorporação de nióbio em montmorilonita K10 aumenta sua acidez de Brønsted. Reciclando a Nb-Mont 3 vezes, nenhuma perda de atividade ou seletividade foi observada, provando que a Nb-Mont é termoestável e que não há lixiviação.

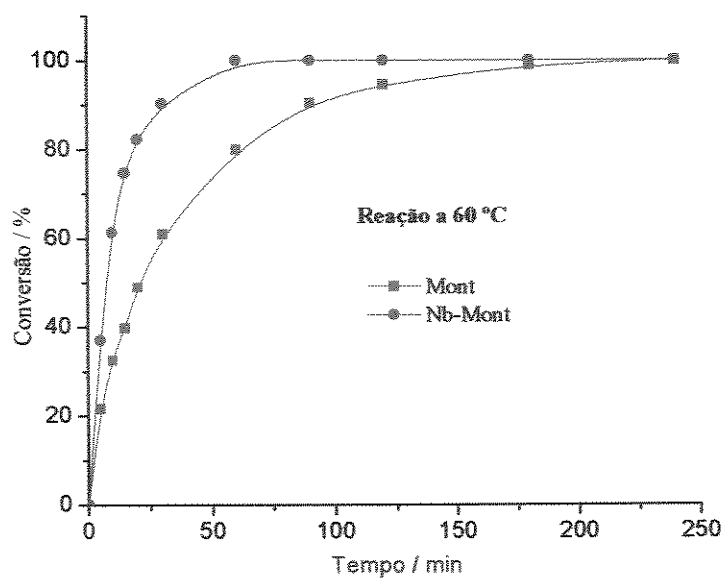


Figura 11. Reação de síntese do β -Hidroxiéter usando metanol em refluxo.

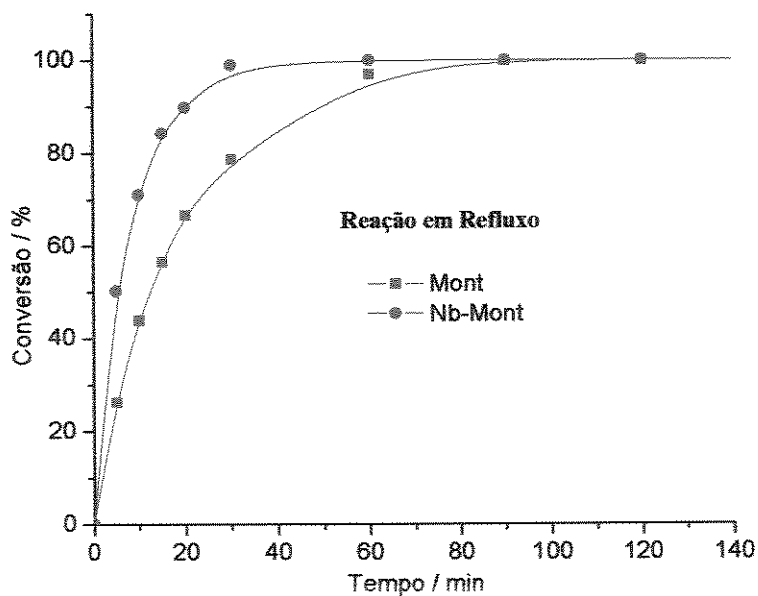


Figura 12. Reação de síntese do β -Hidroxiéter usando metanol a 60 °C.

A **Figura 13** compara os resultados da Nb-Mont com as Nb-Mont calcinadas a 300, 500 e 900 °C na reação de síntese do β -hidroxiéter. Como

observado na figura, quanto maior a temperatura de calcinação, menor a acidez de Brønsted e, portanto, menor a atividade da argila. Relacionando esses resultados com os obtidos nos difratogramas de raios-X da **Figura 9**, podemos concluir que a intensidade do pico da difração de raios-X em $26,9^\circ$ está diretamente relacionada com a acidez de Brønsted do catalisador, e este pico é realmente relacionado com o poli-hidroxinióbio.

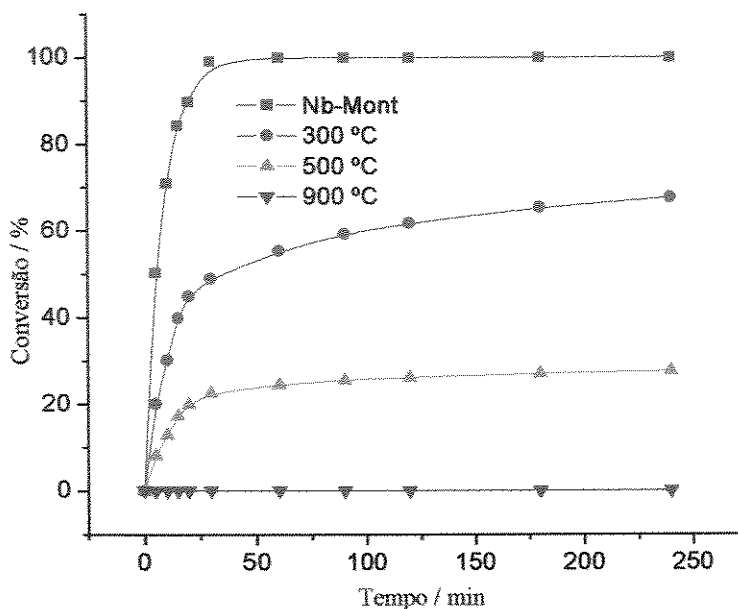


Figura 13. Reação de síntese do β -Hidroxiéter usando metanol em refluxo com Nb-Mont e Nb-Mont calcinada.

5. CONCLUSÃO

Pela primeira vez a montmorilonita trocada com nióbio (Nb-Mont) e pilarizada com óxido de nióbio foram sintetizadas. A troca iônica com nióbio aumenta a acidez de Brønsted da argila. Isso foi provado usando a Nb-Mont como catalisador ácido para a síntese do β -hidroxiéter por reação de abertura do anel oxirânico com metanol. A reação de metanólise foi 4 vezes mais rápida a 60°C e 3 vezes mais rápida em refluxo usando Nb-Mont em comparação com a reação usando montmorilonita pura.

Além disso, o poli-hidroxinióbio mostrou ser um excelente precursor para

a montmorilonita pilarizada com nióbio, sendo que mesmo calcinada a 900 °C a argila mantém sua microporosidade enquanto a maioria das argilas pilarizadas com metais, descritas na literatura, perdem a microporosidade quando calcinadas a 600 °C. Por outro lado, a montmorilonita pilarizada com nióbio perde progressivamente a acidez de Brønsted em maiores temperaturas de calcinação.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Phelps GW, Watchman JB; [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª ed., A6, Gerhartz, W., Ed.; VCH Publishers, Nova Iorque, 1986; p 5.
2. Pinnavaia TJ; *Science* **220** (1983) 365.
3. Grim RE, Keller WD; [in] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. ed., vol. 6, Grayson, M., Ed.; John Wiley, Nova Iorque, 1979, p 190.
4. Pauling L; *Proc. Nat. Acad. Sci U. S.* **16** (1930) 123.
5. Luna FJ, Schuchardt U; *Quimica Nova* **22** (1999) 104.
6. Mott CJB; *Catal. Today* **2** (1988) 199.
7. Clark JH, Kybett AP, Macquarrie DJ, Barlow SJ, Landon P; *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1989) 1353.
8. Santos OS, "Tecnologia das Argilas", Edgard Blucher, São Paulo, vol 2, 1975, pág. 584-607.
9. Clews FH, "Heavy Clay Technology", 2º Ed., Academic, Londres-UK, 1969, pags. 12-13, 178-179.
10. Reis E, "Levantamento da Situação e das Carências Tecnológicas dos Minerais Industriais Brasileiros Com Enfoque na Mineração de: Argilas para cerâmica, Barita, Bentonita, Caulim para carga, Talco / Agalmatolito e Vermiculita" Relatório preparado para o ministério da Ciência e Tecnologia, PNUD – Contrato 2001/002915.
11. Rios LA, Weckes PP, Schuster H, Hausmann H, Hölderich WF; *Appl. Catal. A: Gen.* **253** (2003) 487.
12. Chae HJ, Nam IS, Hong SB; *Catal. Today* **68** (2001) 31.
13. Singh DU, Singh PR, Samant SD; *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 4805.
14. Lambert JF, Poncelet G; *Topics in Catalysis* **4** (1997) 43.
15. Gautier ECL, Graham AE, McKillop A, Standen SP, Taylor RJK; *Tetrahedron Lett.* **38** (1997) 1881.
16. Loh TP, Li XR; *Tetrahedron* **55** (1999) 10789.
17. Bahulayan D, Das SK, Iqbal J; *J. Org. Chem.* **68** (2003) 5735.
18. Iqbal Z, Jackson AH, Rao KRN; *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2577.
19. Poupaert JH, Bukuru J, Gozzo A; *Monat. Chemie* **130** (1999) 929.
20. Singh DU, Singh PR, Samant SD; *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 4805.
21. Shinde AB, Shrigadi NB, Samant SD; *Appl. Catal. A: Gen.* **276** (2004) 5.

22. Chirchi L, Ghorbel A; *Appl. Clay Sci.* **21** (2002) 271.
23. Pillai UR, Demessie ES; *Appl. Catal. A: Gen.* **245** (2003) 103.
24. Ding Z, Klopogge JT, Frost RL, Lu GQ, Zhu HY; *J. Porous Mat.* **8** (2001) 273.
25. Nowak I, Ziolk M; *Chem. Rev.* **99** (1999) 3603.
26. Rios LA, "Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols", Tese de doutorado, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2000.
27. Baumann H, Bühler M, Fochen H, Hirsinger F, Zoebelen H, Falbe J; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 41.
28. Pages X, Alfos C; *OCL-Oleagineux Corps Gras Lipides* **8** (2001) 122.
29. Hedman B, Piispanen P, Alami EO, Norin T; *J. Surfact. Deter.* **6** (2003) 47.
30. Gunstone FD, Harwood JL, Padley O; "The lipid handbook", 2^o ed., Chapman and Hall, London, 1994.
31. Legrand J, Durr K; *Agro-Food-Industry Hi-Tech* **9/5** (1998) 16.
32. Wagner H, Luther R, Mang T; *App. Catalysis A: Gen.* **221** (2001) 429.
33. Christiano SP, Wang J, Pinnavaia TJ; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1222.
34. Swarnakar R, Brandt KB, Kydd RA; *Appl. Catal. A: Gen.* **142** (1996) 61.
35. Klopogge JT, Duong LV, Frost RL; *Environ. Geol.* **47** (2005) 967.
36. Chae HJ, Nam IS, Ham SW, Hong SB; *Catal. Today* **68** (2001) 31.
37. Pérez-Santano A, Trujillano R, Belver C, Gil A, Vicente MA; *J. Colloid Interf. Sci.* **284** (2005) 239.
38. Xie W, Xie R, Pan WP, Hunter D, Koene B, Tan LS, Vaia R; *Chem. Mater.* **14** (2002) 4837.
39. Marinkovic-Neducin RP, Kiss EE, Cukic TZ, Obadovic DZ; *J. Thermal Anal. Calorim.* **78** (2004) 307.
40. Ding Z, Frost RL; *Thermochimica Acta* **416** (2004) 11.
41. Gregg SJ, Sing KSW (Eds.), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1991, Ch. 1.
42. Gil A, Massinon A, Grange P; *Microp. Mat.* **4** (1995) 369.
43. Valverde JL, Dorado F, Romero A, Garcia PB, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 2955.
44. Chaabene SB, Bergaoui L, Ghorbel A; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **251** (2004) 109.
45. Sampieri A, Fetter G, Bosch P, Bulbulian S, *J. Porous Mat.* **11** (2004) 157.

CYCLOOCTENE EPOXIDATION USING Nb-MCM-41 SYNTHESIZED AT ROOM TEMPERATURE

J.M.R. Gallo, I.S. Paulino, U. Schuchardt

Instituto de Química, UNICAMP, PO Box 6154, 13084-971, Campinas - SP – Brazil
ulf@iqm.unicamp.br

ABSTRACT

An efficient and simple method for preparing Nb-MCM-41 has been developed. The mesoporous material Nb-MCM-41 was synthesized at room temperature using tetraethoxysilane (TEOS), tetramethylammonium hydroxide (TMAOH), cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template and $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, as the niobium source. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR and diffuse reflectance UV-vis spectroscopies. The characterization showed that most of the niobium was incorporated into the framework of MCM-41. Nb-MCM-41 was tested in the epoxidation of *cis*-cyclooctene using *t*-butyl hydroperoxide as oxidant and a catalyst:cyclooctene molar ratio of 1:1000. The activity of Nb-MCM-41 increases with the temperature of the reaction. Cyclooctene oxide was obtained with 50% yield after 24 h at 333 K, without formation of any by-products.

Keywords: Nb-MCM-41, epoxidation, *cis*-cyclooctene.

INTRODUCTION

Since its discovery, MCM-41 has drawn increasing attention of the scientific community. It presents well-defined pores that make it potentially useful as a selective catalyst or catalyst support for the production of chemical compounds on a large, scale as well as for producing fine chemicals [1,2]. The molecular sieve MCM-41 has good thermal and hydrothermal stability. When modified by the incorporation of different metals, it shows good activity in catalytic oxidation reactions [3].

Catalysts containing niobium have recently been studied, but not many references could be found in the literature [4]. The most important reactions using niobium as catalyst are dimerization and oligomerization of olefins [5], oxidative dehydrogenation of ethane [6], alkylation of benzene [7], oxidation of methanol [8,9], dehydration and dehydrogenation of alcohols [10,11] and polycondensation reactions [12]. Surprisingly, niobium compounds have not been used in the epoxidation of olefins.

Due to recent legal and social requirements, industry has investigated new materials and procedures that substitute "classic" oxidation processes, which use chromium and manganese salts (generating large amounts of residues), by catalytic systems that could reduce costs, the amount of by-products and, consequently, the environmental impact (green chemistry) [13]. Thus, catalytic systems with heterogeneized transition metals, such as niobium, have been considered an interesting alternative. Moreover, the development of niobium chemistry for catalysis has economic importance for Brazil, as it holds approximately 90% of the worldwide reserves of this metal, and is responsible for 92.4% of all niobium compounds produced in the world [14].

Industrially there are only two methods widely used for the epoxidation of propene and higher olefins. They differ in the hydrocarbon (isobutane or ethylbenzene) precursor and the nature of the hydroperoxide used. ARCO operates the two processes, using a homogeneous molybdenum catalyst. Shell operates only the ethylbenzene process, using titanium supported on silica as catalyst. More recently, ENICHEM developed titanium silicalite (TS-1), which contrary to Ti/SiO_2 (Shell), has a hydrophobic surface and, therefore, can be used in reactions with 30% hydrogen peroxide in water as oxidant [15]. In this way, the study of the catalytic activity of niobium in the epoxidation of olefins is important to create a viable alternative for industrial processes that use only titanium or molybdenum.

EXPERIMENTAL

Nb-MCM-41 Synthesis

Nb-MCM-41 was synthesized at room temperature, as described by Paulino and Schuchardt [16] for MCM-41. Cetyltrimethylammonium bromide, 0.50 g, was dissolved in a mixture of 2.50 mL of tetramethylammonium hydroxide (25 % aqueous solution), 100.00 mL of water and 0.593 g of ammonium niobium oxalate. Tetraethyl orthosilicate, 2.50 mL, was added drop by drop. The gel composition was: 1 Si : 0.12 CTMABr : 9.75 TMAOH : 485.76 H₂O : 0.0065 Nb₂O₅. The mixture was stirred at 298 K for 20 h. The pH of the reaction medium was maintained at 11.5 and, when necessary, corrected with TMAOH. The solid obtained was filtered, washed with water and calcined at 813 K for 4 h under a nitrogen flow and subsequently for 12 h under an air flow.

Nb-MCM-41 characterization:

- The X-ray diffractograms were recorded on a Shimadzu XRD6000 diffractometer using Cu-K α radiation generated under 40 kV, 30mA. Diffraction data were recorded between 1.5° and 10° (2 θ) using steps of 0.02°, with a scanning rate of 1° min⁻¹.
- Diffuse reflectance UV-vis spectra (200 to 800 nm) were obtained on a UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 series 1645 spectrometer, using BaSO₄ as a blank.
- The FTIR spectra were obtained on a Perkin Elmer 1600 M-80 spectrometer between 400 and 4000 cm⁻¹ in the transmission mode, using KBr pellets. Sixteen scans were accumulated at 4 cm⁻¹ resolution;

cis-Cyclooctene Epoxidation

The reactions were carried out without precautions against moisture and oxygen, using a glass tube placed in a thermostated oil bath and fitted with a reflux condenser. Cyclooctene (Aldrich, 95%) was used as received. In a typical experiment a mixture of 10 mmol of olefin, 15 mmol of tert-butyl hydroperoxide (TBHP, 69% in cyclohexane; Nitrocarbano S.A.), 100 mg of catalyst (1 x 10⁻⁵ mol Nb) and 2.5 mmol of dibutylether (Aldrich, 99%, internal standard for gas chromatography) was magnetically stirred at the indicated temperature for 24 h. The course of the reactions was monitored by taking aliquots from the reaction mixtures at different reaction times. The samples were analysed using an Hewlett Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an HP Ultra 2 capillary column (50 m x 0.2 mm x 0.33 μ m film thickness; crosslinked 5% phenyl methyl silicone) and a flame ionization detector (FID). Products were quantified using calibration curves obtained with standard solutions. Unknown products were separated and identified using the same CG coupled to an HP 5970 Series mass selective detector (MSD).

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis

Although the synthesis of Nb-MCM-41 has already been described in the literature [17-19], a room temperature synthesis, developed in our laboratory, was used in order to achieve incorporation of niobium in the molecular sieve.

We first used ammonium hydroxide to maintain the pH at 11.5, but since ammonia complexes with niobium, the incorporation of niobium in the structure was inhibited. Then, we changed to TMAOH and observed that it works reasonably well despite low yield. By increasing the amount of water in the synthesis gel (approximately 1.7 times), it was possible to get yields comparable to those previously described [16].

X-ray Diffraction (XRD)

MCM-41 materials present typical diffratograms, containing a main peak at a low angle (around 2 θ =2°). The other peaks have lower intensities and occur below 2 θ = 10°; no diffractions were seen at higher angles. The peaks of the diffratograms can be indexed to a P₆ symmetry with Miller indexes 100, 110, 200 and 210. According to Chenite *et al.* [20], the pores of the material assume a hexagonal conformation, in order to achieve a constant thickness of the walls and to maximize the interaction surfactant:silicate. The X-ray diffratograms of calcined and as-synthesized Nb-MCM-41 are shown in Figure 1.

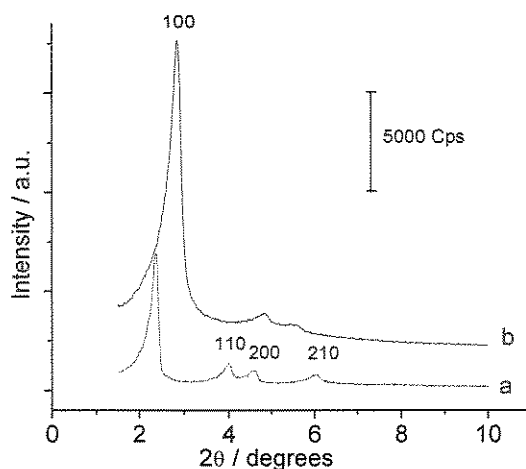


Figure 1: X-ray diffratogram of Nb-MCM-41 (a) as-synthesized (b) calcined.

After calcination, the peak intensities were reduced and their positions were displaced to higher values, indicating a contraction of the unit cell. Furthermore, the peak corresponding to the (210) reflection vanished. This process is due to template removal from the channels and condensation of the silanol groups in the walls. The disappearance of the peak ascribed to Miller index 210 is due to reduction of the structural organization during calcination. Niobium is incorporated in the framework of MCM-41 in octahedral geometry with the oxidation number +5, since it was not reduced, possibly binding to four siloxane groups, one hydroxyl and one water molecule. Calcination causes the dehydration of this species, leading to the formation of a niobyl group ($\text{Nb}=\text{O}$), which assumes tetrahedral geometry. This process was already observed for vanadosilicates [21]. The process is shown in Figure 2.

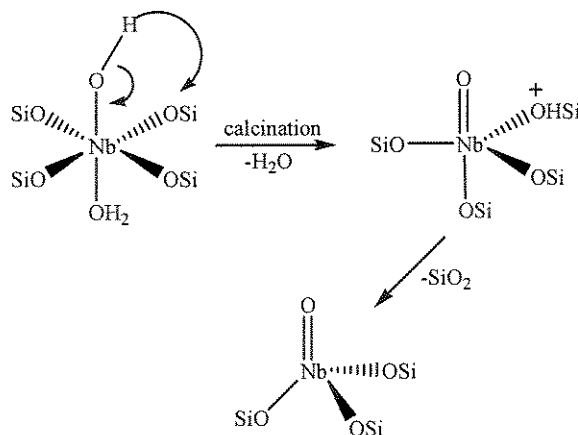


Figure 2: Change in the niobium coordination sphere during calcination.

Due to lack of regularity in the coordination sphere, niobium can also bind to three siloxanes, one water molecule and two hydroxyl groups. After calcination two silanol groups are formed. The niobium attached to the molecular sieve by only one siloxane easily leaches from the structure. This process is shown in Figure 3. The same leaching process was already observed for Fe-MCM-41 [3].

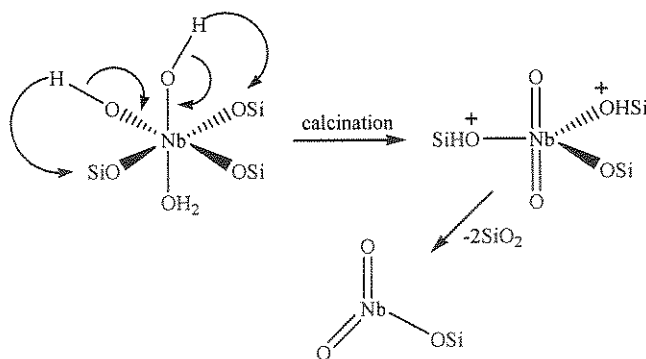


Figure 3: Change in the niobium coordination sphere during calcination.

Diffuse Reflectance in the UV-vis Region

UV-vis spectroscopy with diffuse reflectance was used to verify if there is niobium incorporation in the molecular sieve or formation of niobium oxide on the surface. The spectrum of the as-synthesized Nb-MCM-41 (Figure 4) presents an intense band at 235 nm that we assign to niobium-incorporated MCM-41. After the calcination process, the band at 235 nm remains, but a new wide band at 290 nm is also observed. This latter band may be assigned to Nb_2O_5 produced by leaching of niobium from the framework.

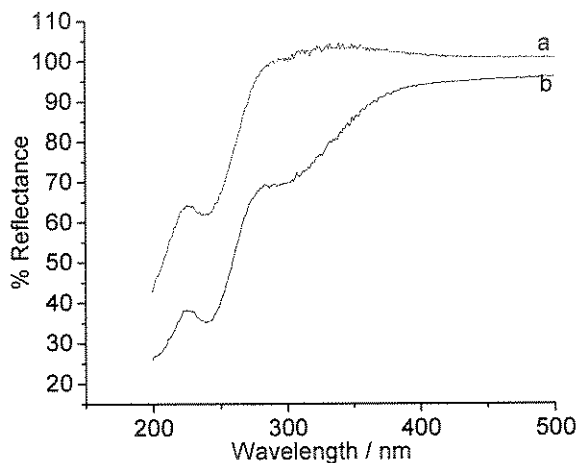


Figure 4: Diffuse reflectance UV-vis spectra of Nb-MCM-41 (a) as-synthesised (b) calcined.

According to Prakash and Kevan [22], the spectrum of niobium coordinated to the framework of the molecular sieve presents a minimum of reflectance (or maximum of absorption) in 220 nm. Tanaka *et al.* [23] attribute the same band to a low concentration of Nb_2O_5 (0.1%) dispersed in the molecular sieve. However, we found the Nb_2O_5 band at a higher wave length.

Infrared Spectrometry

The FTIR spectra of the MCM-41 materials (Figure 5) show bands between 1400 and 450 cm^{-1} due to the fundamental vibrations of the framework and a band at $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ relative the O-H bond deformation. The spectra also present a large band around 3000 cm^{-1} , relative to O-H stretching, which hampers the visualization of the silanol groups. Bands at 1489, 2844 and 2916 cm^{-1} , due to the surfactant, were also observed for the as-synthesized samples and disappear upon calcination.

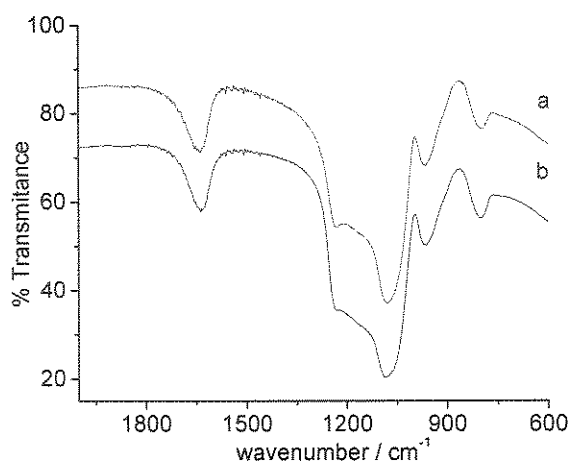


Figure 5: Infrared spectra of calcined (a) Nb-MCM-41 (b) MCM-41.

cis-Cyclooctene Epoxidation

The Nb-MCM-41 is active in the epoxidation of *cis*-cyclooctene without solvent and with a molar ratio Nb:cyclooctene of 1:1000. Table 1 shows the conversion of cyclooctene and the selectivity for cyclooctene oxide after 24 h at 333 K, using Nb-MCM-41, compared with other catalysts described in the literature [24]. Nb-MCM-41 presents higher conversion than most other silicates tested, and higher selectivity for cyclooctene oxide.

Table 1: Comparison of the conversion of the Nb-MCM-41 (catalyst:cyclooctene molar ratio 1:1000) in the epoxidation of cyclooctene with other metal catalysts supported on silicates.^a

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)
Zr-SiO ₂ ^b	8	36
Mn-SiO ₂ ^b	5	81
Ti-SiO ₂ ^b	10	88
V-SiO ₂ ^b	35	73
Cr-SiO ₂ ^b	43	76
Mo(acac)-SiO ₂ ^b	57	95
Nb-MCM-41 ^c	50	> 99

a. 10 mmol de cyclooctene, 15 mmol of TBHP, 2.5 mmol of dibutyl ether, 333 K and 24 h.

b. 1% of metal in the catalyst.

c. 1.8% of metal in the catalyst.

The effect of the temperature on the activity of Nb-MCM-41 was investigated in the range of 333 to 363 K for a reaction time of 5 h. The results are shown in Table 2 and Figure 6. The highest turnover frequencies (TOF) were obtained at 363 K (35.1 h⁻¹), giving a yield of 1.6 mmol after 5 h. However, the catalyst is still active, allowing higher yields at longer reaction times (5 mmol after 24 h). In a blank experiment using MCM-41 without metal no significant conversion was observed.

Table 2: Values of TOF at different temperatures.

Temperature (K)	TOF (h ⁻¹) ^a
333	11.0
343	18.4
353	23.4
363	35.1

a. mol_{product} / (mol_{niobium} x time)

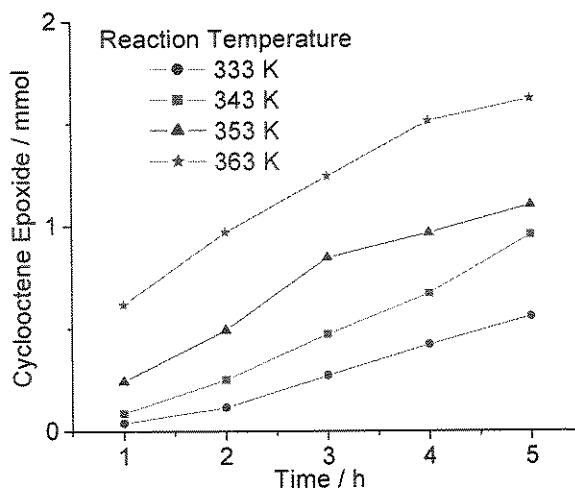


Figure 6: Quantity of cyclooctene oxide as a function of time, using Nb-MCM-41 as catalyst.

CONCLUSIONS

Nb-MCM-41 was obtained with good structural order and with the metal incorporated in the structure. It was efficient in the epoxidation of *cis*-cyclooctene, mostly when used at higher temperatures. Nb-MCM-41 presents a great potential for future development, mainly for Brazil, which has the largest worldwide production of this metal.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank FAPESP for financial support, CBMM for the niobium salts and especially Prof. Heloise de O. Pastore for presenting this paper at the 14th International Zeolite Conference.

REFERENCES

- [1] Feig, A.L., Lippard, S.L., Chem. Rev., 94 (1994), 759-805.
- [2] Venuto, P.B., Stud. Surf. Sci. Catal., 105 (1997), 811-851.
- [3] Carvalho, V.A., Varaldo, P.B., Wallau, M., Schuchardt, U., Zeolites, 18 (1997), 408-416.
- [4] Tanabe, K., Okazaki S., Appl. Catal., 133 (1995) 191-218.
- [5] Morikawa, A., Togashi, A., Catal. Today, 16 (1993), 333-339.
- [6] Desponds, O., Keiski, R.L., Somarjai, Catal. Lett., 19 (1993), 17-32.
- [7] Okazaki, S., Wada, N., Catal. Today, 16 (1993), 349-359.
- [8] Jehng, J.M., Wachs, I.E., Catal. Today, 8 (1990), 37-46.
- [9] Jehng, J.M., Wachs, I.E., Catal. Today, 16 (1993), 417-426.
- [10] Okazaki, S., Okuyama, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 56 (1983), 2159-2160.
- [11] Nishimura, M., Asakura, K., Iwasawa, Y., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 15 (1986) 1660-1661.
- [12] Kushimoto, T., Ozawa, Y., Baba, A., Matsuda, H., Catal. Today, 16 (1993), 571-578.
- [13] Sheldon, R.A., Chemtech, (1991), 566-576.
- [14] DNPM-DIRIN, Mineral Commodity Summaries – 2001.
- [15] Sheldon, R.A., in Aspects of Homogeneous Catalysis, B. Cornils, W.A. Herrmann, Eds., VCH, Weinheim, Vol. 1 (1996), 411-423.
- [16] Paulino, I.S., Schuchardt, U., Stud. Surf. Sci. Catal., 141 (2002), 93-100.
- [17] Ziolk, M., Nowak, I., Zeolites, 18 (1997), 356-360.
- [18] Ziolk, M., Nowak, I., Lavallet, J.C., Catal. Lett., 45 (1997), 259-265.
- [19] Gao, X.T., Wachs, I.E., Wong, M.S., Ying, J.Y., J. Catal., 203 (2001), 18-24.
- [20] Chenite, A., Lepage, Y., Sayari, A., Chem. Mater., 7 (1995), 1015-1019.

- [21] Anpo, M., Higashimoto, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001), 123-131.
- [22] Prakash, A.M., Kevan, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 13148-13155.
- [23] Tanaka, T., Nojima, H., Yoshida, H., Nakagawa, H., Funabik, T., Yoshida, S., *Catal. Today*, 16 (1993), 297-307.
- [24] Arnold U., da Cruz R.S., Mandelli D., Schuchardt U., *J. Mol. Catal.* 165, (2001) 149-158.



Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature

Jean Marcel R. Gallo, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt*

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

Received in revised form 4 February 2004; accepted 12 February 2004

Available online 2 April 2004

Abstract

An efficient and simple method for preparing titanium or niobium containing MCM-41 has been developed. The mesoporous materials were synthesized at room temperature using tetraethoxysilane (TEOS), cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template and $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ or $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ as metal source. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopies, which showed that most of the metal was incorporated into the framework of MCM-41. Ti and Nb containing MCM-41 were tested in the solvent-free epoxidation of *cis*-cyclooctene using *tert*-butyl hydroperoxide as oxidant and a catalyst:cyclooctene molar ratio of 1:1000. After 24 h of reaction using Ti-MCM-41 and Nb-MCM-41 as catalyst, we obtained 82 and 65% yields of cyclooctene oxide, respectively, without formation of any by-products.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Epoxidation; Ti-MCM-41; Nb-MCM-41; *tert*-Butyl hydroperoxide; Cyclooctene

1. Introduction

MCM-41 presents a well-defined pore structure that makes it potentially useful as a selective catalyst or catalyst support for the production of chemicals in a large scale, as well as for producing fine chemicals [1]. When modified by the incorporation of different metals, MCM-41 shows good thermal and hydrothermal stability, as well as good activity in catalytic oxidation reactions [2].

Ti-MCM-41 was first reported by Corma et al. [3] in 1994 and has had since then great impact shown by a considerable number of papers published on its structural and catalytic characteristics [4]. Catalysts containing niobium have recently been studied, but not many references can be found in the literature [5]. The most important reactions using niobium as catalyst are dimerization and oligomerization of ethene [6], oxidative dehydrogenation of ethane [7], alkylation of benzene [8], oxidation of methanol [9,10], dehydration and dehydrogenation of alcohols [11] and polycondensation of terephthalic acid with ethylene glycol [12]. The development of niobium chemistry for catalysis has

economic importance for Brazil, as it holds approximately 90% of the world-wide reserves of this metal, and is responsible for 92.4% of all world-wide niobium compounds produced [13].

The synthesis of redox metal containing MCM-41 at room temperature has been described in the literature ($\text{M} = \text{Cu}$ [14], CuZn [14], V [15], Mo [16], W [16], and Nb [17]) but the X-ray diffraction (XRD) pattern show that the peaks referring to the Miller index 200 and sometimes to index 110 disappeared, what means that the samples lost structure regularity. Most of the papers published on Nb-MCM-41 [17–19] do not show the diffuse reflectance spectra which would elucidate if niobium is in the framework or dispersed as oxide. On the other hand, publications on Ti-MCM-41 [20–25] normally report the diffuse reflectance spectra, which show besides the band at 210 nm, attributed to titanium in the MCM-41 framework, a band at 260 and/or 330 nm which is attributed to octahedral titanium or anatase disperse on the framework. We wish to report here our results on the simplified room temperature synthesis of Ti- and Nb-MCM-41 and its use in the epoxidation of cyclooctene. Although catalytic epoxidations in the presence of Ti-MCM-41 are well known, there are no reports in the literature for the solvent-free epoxidation with Nb-MCM-41.

* Corresponding author. Tel.: +55-19-3788-3099;
fax: +55-19-3788-3023.
E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

2. Experimental

2.1. Catalyst synthesis

The molecular sieve MCM-41 was prepared using a method developed in our laboratory [26]. In the synthesis of Ti-MCM-41, 0.50 g of cetyltrimethylammonium bromide (1.37×10^{-3} mol, Aldrich) was dissolved in a mixture of 51.25 ml of concentrated ammonium hydroxide (0.76 mol, Synth) and 67.50 ml of water. Tetraethyl orthosilicate (2.50 ml, 0.011 mol, Aldrich) was added drop by drop. When the reaction mixture began to muddle, 0.030 g of ammonium hexafluorotitanate (1.51×10^{-4} mol, Aldrich) in 2 ml of water was slowly added. The gel composition was: 1 Si: 0.125 CTMABr: 69 NH_4OH : 450 H_2O : 0.0137 TiO_2 .

In the Nb-MCM-41 synthesis, 0.50 g of cetyltrimethylammonium bromide (1.37×10^{-3} mol, Aldrich) was dissolved in a mixture of 2.50 ml of tetramethylammonium hydroxide (25% aqueous solution, 7.0×10^{-3} mol, Aldrich), 100.00 ml of water and 0.0593 g of ammonium niobium oxalate ($\text{NH}_4[\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$, 1.51×10^{-4} mol, CBMM). Tetraethyl orthosilicate (2.50 ml 0.011 mol, Aldrich) was added drop by drop. The gel composition was: 1 Si: 0.125 CTMABr: 0.64 TMAOH: 505 H_2O : 0.0068 Nb_2O_5 .

The mixtures were stirred at 298 K for 20 h maintaining the pH at 11.5 by addition of the respective hydroxide. The solids obtained were filtered, washed with water, dried and calcined at 813 K for 4 h under a flow of nitrogen (100 ml min^{-1}) and subsequently for 12 h under a flow of air (100 ml min^{-1}).

The materials were characterized by X-ray diffraction, recorded on a Shimadzu XRD 6000 diffractometer, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation generated at 40 kV and 30 mA. Diffraction data were recorded between 1.5 and 10° (2θ) using steps of 0.02° , with a scanning rate of 1 min^{-1} . Diffuse reflectance UV-Vis spectra (200–800 nm) were obtained with a UV-Vis/NIR Perkin-Elmer Lambda-9 series 1645 spectrometer, using BaSO_4 as blank. The FTIR spectra were obtained in the transmission mode with a Perkin-Elmer 1600 M-80 spectrometer between 400 and 4000 cm^{-1} , using KBr pellets. Sixteen scans were accumulated at a 4 cm^{-1} resolution.

2.2. Catalytic reactions

Epoxidations were carried out without precautions against moisture and oxygen, using a glass flask placed into a thermostated oil bath and fitted with a reflux condenser. In a typical experiment, a mixture of 1.10 g of cyclooctene (10 mmol, Aldrich), 1.96 g of *tert*-butyl hydroperoxide 69% in cyclohexane (15 mmol, Nitrocarbonyl S.A.), 100 mg of Nb-MCM-41 (1.04×10^{-5} mol of Nb) or 50 mg of Ti-MCM-41 (9.43×10^{-6} mol of Ti) and 0.325 g of dibutylether (2.5 mol, Aldrich, internal standard for gas chromatography) was magnetically stirred at the indicated temperature for 24 h. The reactions were moni-

tored by analyzing aliquots taken at different reaction times, using an Hewlett Packard HP 5890 Series II gas chromatograph equipped with an HP Ultra 2 capillary column (50 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μm film thickness; cross-linked 5% phenyl methyl silicone) and a flame ionization detector (FID). Unknown products were identified using an HP 5970 Series mass selective detector (MSD) coupled to the same gas chromatograph. The turnover frequencies (TF) were calculated using Eq. (1)

$$\text{TF} = \frac{\text{amount of epoxide formed (mmol)}}{\text{total amount of metal (mmol)} \times \text{time (h)}} \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

The Ti- and Nb-MCM-41 materials present typical X-ray diffractograms, containing a main peak at a low angle (around $2\theta = 2^\circ$). The other peaks have lower intensities and occur below $2\theta = 10^\circ$; no diffractions were seen at higher angles. The peaks of the diffractograms can be indexed to a P_6 symmetry with the Miller indexes 100, 110, 200 and 210. According to Chenite et al. [27], the pores of the material assume a hexagonal conformation, in order to achieve a constant thickness of the walls and to maximize the interaction surfactant:silicate. The X-ray diffractograms of the as-synthesized and calcined Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 are shown in Fig. 1.

Nowak et al. [17] have described a Nb-MCM-41 synthesis at room temperature, however, the X-ray diffractogram of this material showed a very wide first peak (Miller index 100) with low intensity and the others peaks did not appear. Fig. 1 shows that our materials are well organized even after calcination. The XRD peaks of the calcined materials are displaced to higher values, indicating a contraction of the unit cell. This effect is more evident for Nb-MCM-41. The disappearance of the peak ascribed to the Miller index 210 in the calcined samples, is due to reduction of the structural organization during calcination.

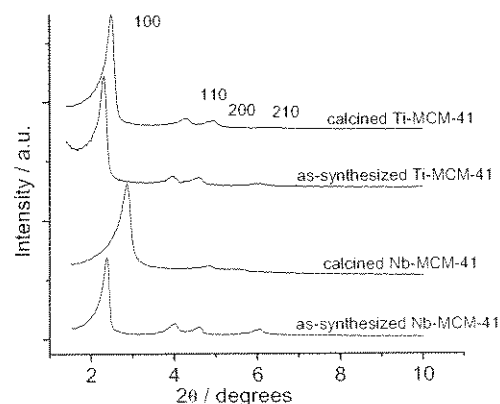


Fig. 1. XRD patterns of as-synthesized and calcined Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41.

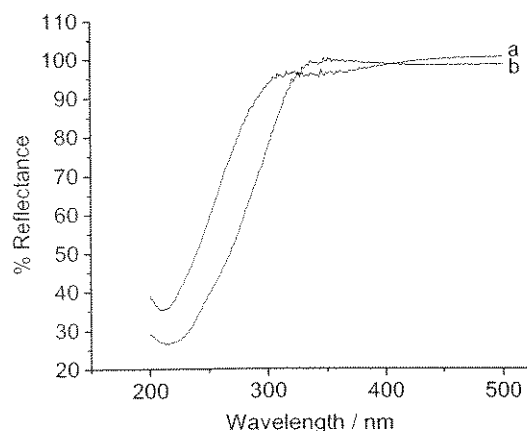


Fig. 2. Diffuse reflectance UV-Vis spectra of Ti-MCM-41: (a) as-synthesised; (b) calcined.

Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy was used to verify if the metals are incorporated in the molecular sieves or if oxide formation on the surfaces occurred. In the as-synthesised Ti-MCM-41 spectrum, we observe an intense band at 210 nm, indicating isolated titanium atom in tetrahedral coordination [28]. However, after the calcination we observe a wider band for Ti-MCM-41 (Fig. 2), which may indicate that some of the titanium atoms left the tetrahedral MCM-41 framework.

The spectrum of the as-synthesised Nb-MCM-41 (Fig. 3) presents an intense band at 235 nm which Nishimura et al. [11] assigned to tetrahedral niobium linked to a silica surface. After calcination the band at 235 nm remains, but a new band at 290 nm is also observed, which may be assigned to octahedral Nb_2O_5 produced by leaching of niobium from the framework. Nishimura et al. [11] had attributed a band at 310 nm for octahedral Nb_2O_5 .

On the other hand, Prakash and Kevan [29] reported that niobium incorporated in the framework of a molecular sieve presents a minimum of reflectance (or maximum of absorption) at 220 nm. Tanaka et al. [30] attributed the same band to a low concentration of Nb_2O_5 (0.1%) dispersed on

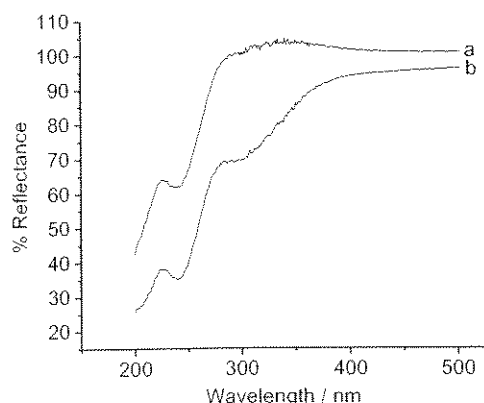


Fig. 3. Diffuse reflectance UV-Vis spectra of Nb-MCM-41: (a) as-synthesised; (b) calcined.

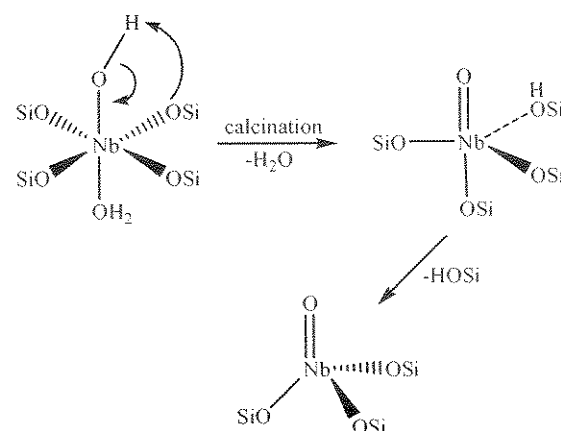


Fig. 4. Change in the coordination sphere of niobium bond to one hydroxyl group during calcination.

the molecular sieve. However, we believe that the attribution of Nishimura et al. [11] is correct and that the band at 235 nm has to be assigned to mononuclear tetrahedral niobium linked to MCM-41.

We assume that niobium with the oxidation number +5 is incorporated in the framework of MCM-41 with octahedral geometry. Since it is not reduced, it is possibly bound to four siloxane groups, one hydroxyl and one water molecule. Calcination causes the dehydration of this species, leading to the formation of a niobyl group ($\text{Nb}=\text{O}$), which assumes tetrahedral geometry and which we believe is the active species in the epoxidation. The same process was already observed for vanadosilicates [31] and is shown in Fig. 4.

Due to lack of regularity in the coordination sphere, niobium can also bind to three siloxanes, one water molecule and two hydroxyl groups. After calcination two silanol groups are formed and the niobium stays attached to the molecular sieve by only one siloxane. This process is shown in Fig. 5 and explains why some of the niobium leaches during calcination. A similar leaching process was already observed for Fe-MCM-41 [2].

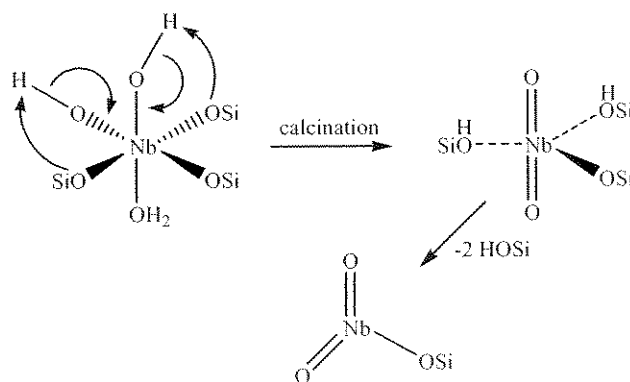


Fig. 5. Change in the coordination sphere of niobium bond to two hydroxyl groups during calcination.

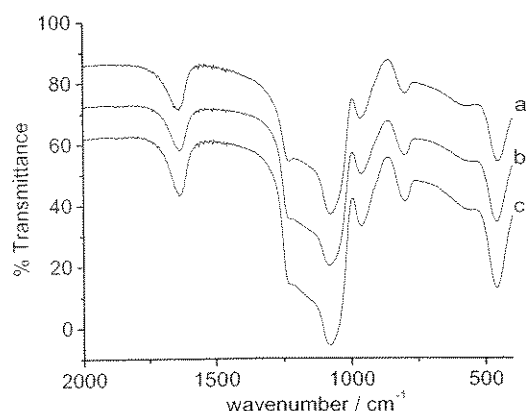


Fig. 6. Infrared spectra of calcined: (a) MCM-41; (b) Ti-MCM-41; and (c) Nb-MCM-41.

This process happens less frequently for metals incorporated into the framework of MCM-41 with tetrahedral geometry, such as titanium. This would explain why as-synthesized Ti and Nb containing MCM-41 show similar XRD, whereas after calcination Ti-MCM-41 presents better defined peaks and suffers less contraction of the unit cell.

The FTIR spectra of the MCM-41 materials (Fig. 6) show bands between 1400 and 400 cm^{-1} due to fundamental vibrations of the framework. A large band around 3000 cm^{-1} and a band at $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ have to be assigned to the absorption of surface O–H groups. Bands at 1489, 2844 and 2916 cm^{-1} , due to the surfactant, were also observed for the as-synthesized samples and disappear upon calcination. On the other hand, the Ti and Nb content of the catalysts (approximately 1.4%) is too small to cause any changes of the FTIR spectra for these sieves. The band at around 960 cm^{-1} is observed for all samples before and after calcination and has to be assigned to silanol groups.

3.2. *cis*-Cyclooctene epoxidation

Ti-MCM-41 and Nb-MCM-41 are active catalysts for the epoxidation of *cis*-cyclooctene using a metal:cyclooctene molar ratio of 1:1000. Although a small amount of cyclohexane (0.6 g, solvent for *tert*-butyl hydroperoxide) and dibutylether (0.325 g, internal standard) is present in the reaction mixture, the system should be considered solvent-free. The effect of the temperature on the activity of Ti-MCM-41 and Nb-MCM-41 was investigated in the temperature range of 333–363 K for a reaction time of up to 24 h. The results are given in Table 1 for Ti-MCM-41 and in Table 2 for Nb-MCM-41, showing that Ti-MCM-41 is more active than Nb-MCM-41. However, both catalysts are very selective in giving cyclooctene oxide as the only product. TiO_2 and Nb_2O_5 are not soluble in the reaction mixture and show no catalytic activity under these conditions. Blank experiments using MCM-41 without metal showed no significant conversion and filtering-off of the catalyst under reaction conditions immediately stopped the reaction.

Table 1

Cyclooctene conversion and turnover frequency for Ti-MCM-41 at different reaction temperatures^a

Ti-MCM-41 (K)	Conversion (%)					Turnover (h^{-1})
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	
333	1.7	6.0	11.3	24.9	69.4	18
343	2.6	7.4	15.3	30.5	73.0	28
353	9.5	31.1	41.6	60.1	79.1	101
363	10.4	31.3	44.6	73.2	82.0	110

^a 9.43×10^{-6} mol of titanium in the catalyst.

Table 2

Cyclooctene conversion and turnover frequency for Nb-MCM-41 at different reaction temperatures^a

Nb-MCM-41 (K)	Conversion (%)					Turnover (h^{-1})
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	
333	0.9	4.7	9.6	18.9	30.2	9
343	1.2	4.7	9.8	19.5	43.2	12
353	2.4	8.5	11.0	21.9	50.5	23
363	6.2	12.4	16.2	31.2	64.8	60

^a 1.04×10^{-5} mol of niobium in the catalyst.

At 333 and 343 K the initial turnover frequencies for Ti-MCM-41 are very low. They, however, increase during the reactions reaching values of 26 and 32 h^{-1} after 10 h, respectively. At these temperatures the reactions are not finished even after 24 h. At 353 and 363 K, Ti-MCM-41 shows good turnover frequencies above 100 h^{-1} reaching a final conversion of approximately 80% of cyclooctene. The catalytic activity of Nb-MCM-41 is low at 333, 343 and 353 K and shows the same increase of the turnover frequencies during the reaction, as observed for Ti-MCM-41 at lower temperatures. However, at 363 K Nb-MCM-41 shows good catalytic activity and a linear growth of the oxidation products reaching a total conversion of 65% after 24 h.

4. Conclusions

As expected, Ti-MCM-41 shows good activity for the solvent-free epoxidation of cyclooctene with *tert*-butyl hydroperoxide. Nb-MCM-41 is less active, however, also shows a good conversion of cyclooctene at 363 K, forming selectively cyclooctene oxide with the total turnover of 623. We are presently modifying the Nb-MCM-41 in order to turn it more hydrophobic which would allow the use of hydrogen peroxide for epoxidations.

Acknowledgements

The authors thank FAPESP for financial support (process nos. 02/03401-1 and 99/02649-5) and CBMM-Brazil for the niobium salts. JMRG thanks Alexandra Lindner, Marcelo Della Mura Janini and Sergio Teixeira for helpful discussions.

References

- [1] P.B. Venuto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 811.
- [2] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18 (1997) 408.
- [3] A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [5] K. Tanabe, S. Okazaki, *Appl. Catal.* 133 (1995) 191.
- [6] A. Morikawa, A. Togashi, *Catal. Today* 16 (1993) 333.
- [7] O. Desponds, R.L. Keiski, G.A. Somorjai, *Catal. Lett.* 19 (1993) 17.
- [8] S. Okazaki, N. Wada, *Catal. Today* 16 (1993) 349.
- [9] J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Catal. Today* 8 (1990) 37.
- [10] J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Catal. Today* 16 (1993) 417.
- [11] M. Nishimura, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 15 (1986) 1660.
- [12] T. Kushimoto, Y. Ozawa, A. Baba, H. Matsuda, *Catal. Today* 16 (1993) 571.
- [13] DNPM-DIRIN, *Mineral Commodity Summaries*, 2001.
- [14] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Microp. Mesop. Mater.* 54 (2002) 113.
- [15] M. Chatterjee, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, T. Ebina, T. Nagase, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1368.
- [16] J.-Y. Piquemal, E. Briot, G. Chottard, P. Tougne, J.-M. Manoli, J.-M. Brégeault, *Microp. Mesop. Mater.* 58 (2003) 279.
- [17] I. Nowak, B. Kilos, M. Ziolek, *Catal. Today* 78 (2003) 487.
- [18] M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* 18 (1997) 356.
- [19] M. Ziolek, I. Nowak, J.C. Lavallet, *Catal. Lett.* 45 (1997) 259.
- [20] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65.
- [21] A. Hagen, K. Schueller, F. Roessnet, *Microp. Mesop. Mater.* 51 (2002) 23.
- [22] M. Chatterjee, H. Hayashi, N. Saito, *Microp. Mesop. Mater.* 57 (2003) 143.
- [23] X.S. Wang, X.W. Guo, *Catal. Today* 51 (1999) 177.
- [24] I. Hannus, T. Tóth, D. Méhn, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.* 563 (2001) 279.
- [25] J. Yu, Z. Feng, L. Xu, M. Li, Q. Xin, Z. Liu, C. Li, *Chem. Mater.* 13 (2001) 994.
- [26] I.S. Paulino, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137 (2002) 93.
- [27] A. Chenite, Y. Lepage, A. Sayari, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1015.
- [28] J. Klaas, G. Schulz-Ekloff, N.I. Jaeger, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1305.
- [29] A.M. Prakash, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13148.
- [30] T. Tanaka, H. Nojima, H. Yoshida, H. Nakagawa, T. Funabik, S. Yoshida, *Catal. Today* 16 (1993) 297.
- [31] M. Anpo, S. Higashimoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 123.