

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP

Instituto de Química

**Oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida catalisada por
zeólitas de poros grandes contendo metais de transição**

MARIA LUIZA DOS SANTOS CORRÊA

Tese de Doutorado

1997

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt



UNICAMP

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T1 UNICAMP
	C8170
V.	Ex.
TOMAGO B.º	32098
PROC	28.1/97
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/11/97
N.º CPD	

CM-00102431-9

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

C8170 Corrêa, Maria Luiza dos Santos
Oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida catali-
sada por zeólitas de poros grandes contendo metais de
transição. / Maria Luiza dos Santos Corrêa. --
Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Ulf F. Schuchardt.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

1. *Oxidação de Carbonetos. 2. *Zeólitas.
3. Peneiras Moleculares. I. Schuchardt, Ulf F.
~~Schuchardt~~. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

Ao meu pai
(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

- Ao Chico, meu companheiro e amigo, pelo apoio em todos os momentos e ajuda na revisão e confecção das figuras;
- Ao prof. Ulf, pela atenção e pela orientação;
- À direção e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pelo apoio durante a execução do projeto;
- À Thais, aluna de iniciação científica, pela ajuda e maneira responsável e dedicada com que participou deste trabalho;
- Ao Wagner, pela ajuda, pelas micrografias, pelas discussões e pela amizade;
- Ao Martin, pelas discussões e revisão;
- À Rose, pela ajuda fundamental;
- Ao Dalmo, pelas discussões sobre o planejamento de experimentos;
- Ao Axé e ao Carlos pelas análises de CG-EM;
- À Valquíria pelas análises cromatográficas;
- À Helena, pelos difratogramas de raios X, pela amizade e apoio;
- Ao Costa, do IFGW-UNICAMP, pelos espectros na região do UV-visível;
- À Sônia, pelos espectros de RMN;
- À Márcia, pelos espectros na região do IV;
- À Renata, pela análise termogravimétrica;
- Ao prof. Mangrich, da UFPR, pelos espectros de RPE e pela discussão;
- Ao pessoal da oficina mecânica do IQ-UNICAMP, pela confecção das autoclaves;
- A todos os colegas do laboratório PHOENIX pela ajuda e pela amizade;
- À Angélica e à Marba, pela convivência e pela amizade;
- A todos os colegas do Departamento de Química Geral e Inorgânica da UFBA, e em especial à Soraia Lobo, pelo apoio durante o afastamento para o desenvolvimento deste trabalho;
- Aos amigos Wilson pela confecção de algumas figuras e Bandeira pela revisão do texto;
- À CAPES-PICD pela bolsa de estudos concedida durante o desenvolvimento da tese.

ÍNDICE

	pag.
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO	3
1.2. ZEÓLITAS	4
1.2.1. Zeólita β	8
1.2.2. Zeólita ZSM-12	10
1.2.3. Substituição isomórfica	11
2. OBJETIVOS	19
3. PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1. SÍNTESE DOS METALOSSILICATOS	20
3.1.1. Reagentes empregados	20
3.1.2. Metalossilicatos com estrutura <i>MTW</i>	21
3.1.3. Titanossilicatos com estrutura <i>BEA</i>	21
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS METALOSSILICATOS	22
3.2.1. Difração de raios <i>X</i>	22
3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura	22
3.2.3. Análise elementar	23
3.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho	23
3.2.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa	23
3.2.6. Ressonância magnética nuclear de sólidos ^{29}Si e ^{27}Al	23
3.2.7. Ressonância paramagnética eletrônica	24
3.2.8. Análise termogravimétrica	24
3.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS METALOSSILICATOS	24
3.3.1. Reagentes e solventes empregados	25
3.3.2. Análises qualitativa e quantitativa dos produtos da reação	26
3.3.3. Reações em presença dos metalossilicatos com estrutura <i>MTW</i>	26
3.3.3.1. Influência do solvente	26
3.3.3.2. Influência do oxidante	27
3.3.3.3. Catálise homogênea	27

3.3.3.4. Planejamento fatorial de experimentos.....	27
3.3.3.5. Cinética.....	28
3.3.3.6. Reciclagem.....	29
3.3.3.7. Catálise homogênea × catálise heterogênea.....	29
3.3.4. Avaliação catalítica dos titanossilicatos com estrutura BEA.....	29
3.3.4.1. Influência do solvente.....	29
3.3.4.2. Efeito da acidez.....	30
3.3.4.3. Efeito da temperatura.....	30
3.3.4.4. Variação da razão solvente/ciclohexano/H ₂ O ₂	30
3.3.4.5. Avaliação do oxidante.....	31
3.3.4.6. Cinética.....	31
3.3.4.7. Reciclagem.....	31
3.3.4.8. Catálise homogênea × catálise heterogênea.....	31
3.3.4.9. Oxidação do ciclododecano.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	33
4.1.1. Si-MTW.....	33
4.1.1.1. Difração de raios X.....	33
4.1.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
4.1.1.3. Análise termogravimétrica.....	35
4.1.2. V-MTW.....	37
4.1.2.1. Difração de raios X.....	37
4.1.2.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	37
4.1.2.3. Análise elementar.....	38
4.1.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	38
4.1.2.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa.....	40
4.1.2.6. Ressonância magnética nuclear.....	41
4.1.2.7. Ressonância paramagnética eletrônica.....	42
4.1.2.8. Análise termogravimétrica.....	43
4.1.3. Cr-MTW.....	45
4.1.3.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	45

4.1.3.2. <i>Análise elementar</i>	46
4.1.3.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	46
4.1.3.4. <i>Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa</i>	47
4.1.3.5. <i>Ressonância magnética nuclear</i>	48
4.1.3.6. <i>Ressonância paramagnética eletrônica</i>	49
4.1.3.7. <i>Análise termogravimétrica</i>	51
4.1.4. <i>Mn-MTW</i>	52
4.1.4.1. <i>Difração de raios X</i>	52
4.1.4.2. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	52
4.1.4.3. <i>Análise elementar</i>	53
4.1.4.4. <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	53
4.1.4.5. <i>Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa</i>	55
4.1.4.6. <i>Ressonância magnética nuclear</i>	55
4.1.4.7. <i>Ressonância paramagnética eletrônica</i>	56
4.1.4.8. <i>Análise termogravimétrica</i>	58
4.1.5. <i>Fe-MTW</i>	59
4.1.5.1. <i>Difração de raios X</i>	59
4.1.5.2. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	59
4.1.5.3. <i>Análise elementar</i>	60
4.1.5.4. <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	60
4.1.5.5. <i>Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa</i>	61
4.1.5.6. <i>Ressonância magnética nuclear</i>	62
4.1.5.7. <i>Ressonância paramagnética eletrônica</i>	63
4.1.5.8. <i>Análise termogravimétrica</i>	63
4.1.6. <i>Ti-BEA</i>	65
4.1.6.1. <i>Difração de raios X</i>	65
4.1.6.2. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	65
4.1.6.3. <i>Análise elementar</i>	67
4.1.6.4. <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	68
4.1.6.5. <i>Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa</i>	71
4.1.6.6. <i>Ressonância magnética nuclear</i>	72
4.1.6.7. <i>Análise termogravimétrica</i>	74

4.1.6.8. <i>Diferença entre os métodos de síntese A e B</i>	76
4.2. <i>AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS METALOSSILICATOS COM ESTRUTURA MTW</i>	77
4.2.1. <i>Influência do solvente</i>	79
4.2.2. <i>Influência do oxidante</i>	80
4.2.3. <i>Catálise homogênea</i>	82
4.2.4. <i>Otimização (planejamento fatorial de experimentos)</i>	82
4.2.5. <i>Acompanhamento cinético da oxidação do cicloexano</i>	87
4.2.6. <i>Reciclagem dos catalisadores</i>	89
4.2.7. <i>Catálise homogênea × catálise heterogênea</i>	91
4.3. <i>AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS TITANOSSILICATOS COM ESTRUTURA BEA</i>	92
4.3.1. <i>Influência do solvente</i>	92
4.3.2. <i>Avaliação da troca iônica na atividade da Ti-BEA</i>	93
4.3.3. <i>Influência da temperatura</i>	94
4.3.4. <i>Influência da razão solvente/cicloexano/H₂O₂</i>	94
4.3.5. <i>Influência do oxidante</i>	95
4.3.6. <i>Acompanhamento cinético</i>	96
4.3.7. <i>Reciclagem</i>	97
4.3.8. <i>Catálise homogênea × catálise heterogênea</i>	98
4.3.9. <i>Oxidação do ciclododecano</i>	99
5. ESTABILIDADE DAS PENEIRAS MOLECULARES	101
6. CONCLUSÕES	103
7. BIBLIOGRAFIA	105
8. APÊNDICE	115

ÍNDICE DE TABELAS

	pag
Tabela 1: Dimensões dos canais da zeólita β (Å)	8
Tabela 2: Níveis selecionados para o estudo da reação de oxidação do cicloexano em presença dos catalisadores V- e Cr-MTW	28
Tabela 3: Ensaio realizado em presença dos catalisadores V- e Cr-MTW	28
Tabela 4: Zonas de perda de peso na análise termogravimétrica	43
Tabela 5: Análise elementar da zeólita Ti-BEA	67
Tabela 6: Resultado da análise termogravimétrica. Catalisador Ti-BEA	76
Tabela 7: Número de turnover (NT), seletividade (ona/ol) e lixiviação em função do solvente. Catalisadores M-MTW	79
Tabela 8: Número de turnover (NT), seletividade (ona/ol) e lixiviação em função do oxidante. Catalisadores M-MTW	81
Tabela 9: Número de turnover (NT) e seletividade (ona/ol) obtidos em presença em dos catalisadores de V e Cr em fase homogênea	82
Tabela 10: Resultados observados na otimização com o catalisador V-MTW	83
Tabela 11: Efeitos observados na otimização com o catalisador V-MTW	84
Tabela 12: Resultados obtidos na otimização do catalisador Cr-MTW	85
Tabela 13: Efeitos observados na otimização com o catalisador Cr-MTW	86
Tabela 14: Resultados obtidos no estudo da reciclagem do catalisador Cr-MTW	91
Tabela 15: Número de turnover (NT), seletividade (ona/ol) e lixiviação em função do solvente. Catalisador Ti-BEA	92
Tabela 16: Efeito da troca iônica na atividade da zeólita Ti-BEA	93
Tabela 17: Efeito da temperatura na atividade do catalisador Ti-BEA	94
Tabela 18: Efeito da razão solvente/cicloexano/H ₂ O ₂ . Catalisador Ti-BEA	95
Tabela 19: Número de turnover e seletividade em função do oxidante	95
Tabela 20: Resultados obtidos no estudo da reciclagem. Catalisador Ti-BEA B	98
Tabela 21: Oxidação do ciclododecano com o catalisador Ti-BEA	99

ÍNDICE DE FIGURAS

	pag
Figura 1: Tipos e propriedades das peneiras moleculares redox	6
Figura 2: Unidade de construção secundária da zeólita β	9
Figura 3: Unidade de construção terciária da zeólita β	9
Figura 4: Projeções dos polimorfos A e B sobre o plano (010)	10
Figura 5: Projeção da estrutura MTW da zeólita ZSM-12 sobre a face a-b	11
Figura 6: Estruturas do a) peroxo-titânio e b) hidroxotitânio	13
Figura 7: Esquema proposto para o estado do Ti na zeólita β	14
Figura 8: Coordenação de moléculas de água	15
Figura 9: Interação de TEAOH com Ti	15
Figura 10: Incorporação de cátion vanadilo em silicalita	16
Figura 11: Incorporação de Cr(III) em silicalita	17
Figura 12: Incorporação de Cr(VI) em silicalita	17
Figura 13: Difratoograma de raios X da silicalita calcinada	33
Figura 14: Espectros na região do infravermelho da silicalita Si-MTW	35
Figura 15: Análise termogravimétrica da silicalita não calcinada	36
Figura 16: Difratoograma de raios X da V-MTW calcinada	37
Figura 17: Micrografia da V-MTW calcinada	38
Figura 18: Espectros na região do infravermelho da V-MTW	39
Figura 19: Espectro na região do infravermelho da V-MTW impregnada	40
Figura 20: Espectros na região do UV-visível da V-MTW	41
Figura 21: Espectros RMN de ^{29}Si da V-MTW não calcinada	42
Figura 22: Espectro RPE da V-MTW não calcinada	43
Figura 23: Análise termogravimétrica da V-MTW não calcinada	44
Figura 24: Íon vanadato associado à silicalita	45
Figura 25: Difratoograma de raios X da Cr-MTW calcinada	45
Figura 26: Micrografia da Cr-MTW calcinada	46
Figura 27: Espectros na região do infravermelho da Cr-MTW	47
Figura 28: Espectros na região do UV-visível da Cr-MTW	48
Figura 29: Espectros de RMN de ^{29}Si da Cr-MTW	49
Figura 30: Espectro RPE da Cr-MTW não calcinada	50

Figura 31: Espectro RPE da Cr-MTW calcinada	50
Figura 32: Análise termogravimétrica da Cr-MTW não calcinada	51
Figura 33: Difratoograma de raios X da Mn-MTW calcinada	52
Figura 34: Micrografia da Mn-MTW calcinada	53
Figura 35: Espectros na região do infravermelho da Mn-MTW	54
Figura 36: Espectros na região do UV-visível da Mn-MTW	55
Figura 37: Espectro de RMN de ^{29}Si da Mn-MTW não calcinada	56
Figura 38: Espectro RPE da Mn-MTW não calcinada	57
Figura 39: Espectro RPE da Mn-MTW não calcinada (2a derivada)	57
Figura 40: Análise termogravimétrica da Mn-MTW não calcinada	58
Figura 41: Difratoograma de raios X da Fe-MTW calcinada	59
Figura 42: Micrografia da Fe-MTW calcinada	60
Figura 43: Espectros na região do infravermelho da Fe-MTW	61
Figura 44: Espectros na região do UV-visível da Fe-MTW	62
Figura 45: Espectro de RMN de ^{29}Si da Fe-MTW não calcinada	62
Figura 46: Espectro RPE da Fe-MTW não calcinada	63
Figura 47: Análise termogravimétrica da Fe-MTW não calcinada	64
Figura 48: Difratoograma de raios X da zeólita Beta calcinada	65
Figura 49: Micrografia da Ti-BEA A calcinada	66
Figura 50: Micrografia da Ti-BEA B calcinada	67
Figura 51: Espectros na região do infravermelho das Ti-BEA calcinadas	70
Figura 52: Espectros na região do UV-visível da Ti-BEA A	71
Figura 53: Espectros na região do UV-visível da Ti-BEA B	72
Figura 54: Espectro de RMN de ^{29}Si da Ti-BEA	73
Figura 55: Espectro de RMN de ^{27}Al da Ti-BEA não calcinada	73
Figura 56: Análise termogravimétrica da zeólita β não calcinada	74
Figura 57: Análise termogravimétrica da Ti-BEA A não calcinada	75
Figura 58: Análise termogravimétrica da Ti-BEA B não calcinada	75
Figura 59: Espectro na região do infravermelho do co-gel	77
Figura 60: Número de turnover em função do tempo. Catalisador V-MTW	87
Figura 61: Número de turnover em função do tempo. Catalisador Cr-MTW	87
Figura 62: Formação de <i>ona</i> e <i>ol</i> em função do tempo. Catalisador V-MTW	88

Figura 63: Formação de ona e ol em função do tempo. Catalisador Cr-MTW	88
Figura 64: Reciclagem do catalisador V-MTW	89
Figura 65: Reciclagem do catalisador Cr-MTW	89
Figura 66: Reciclagem do catalisador V MTW	89
Figura 67: Reciclagem do catalisador Cr-MTW	90
Figura 68: Número de <i>turnover</i> em função do tempo. Catalisador Ti-BEA B	97
Figura 69: Formação de ona e ol em função do tempo. Catalisador Ti-BEA	97
Figura 70: Reciclagem do catalisador Ti-BEA	98
Figura 71: Reciclagem do catalisador Ti-BEA	98
Figura 72: Incorporação de Ti octaédrico em sítios defeituosos	102

SÍMBOLOS E NOTAÇÕES

BEA = estrutura da zeólita β

ε = constante dielétrica

CG-EM = cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CP = polarização cruzada

IV = infravermelho

MEL = estrutura da zeólita ZSM-11 (Mobil eleven)

MFI = estrutura da zeólita ZSM- 5 (Mobil five)

MTW = estrutura da zeólita ZSM-12 (Mobil twelve)

NT = número de *turnover*

ol = cicloexanol

ona = cicloexanona

p.a. = para análise

PTFE = politetrafluoretileno

RPE = ressonância paramagnética eletrônica

TBHP = hidroperóxido de terc-butila

TEA⁺ = cátion tetraetilamônio

TEAOH = hidróxido de tetraetilamônio

TEOS = tetraetóxido de silício

TGA = análise termogravimétrica

TPAOH = hidróxido de tetrapropilamônio

OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM FASE LÍQUIDA CATALISADA POR ZEÓLITAS DE POROS GRANDES CONTENDO METAIS DE TRANSIÇÃO

Autor: Maria Luiza dos Santos Corrêa

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 CEP 13083-970 Campinas SP

RESUMO

Foram preparados, caracterizados e avaliados metalossilicatos de poros grandes com abertura de 12 membros de estrutura BEA ($\varnothing = 7,3 \text{ \AA}$) e MTW ($\varnothing = 6,1 \text{ \AA}$). Com a estrutura BEA, foi sintetizado o titanossilicato. Com a estrutura MTW foram obtidos metalossilicatos cristalinos com V, Cr, Mn e Fe incorporados na estrutura. Todos os metalossilicatos foram usados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano com H_2O_2 e hidroperóxido de terc-butila (TBHP) como oxidantes. A influência dos solventes acetona, metanol e acetonitrila e dos oxidantes, em presença dos metalossilicatos de estrutura MTW, foi determinada em testes preliminares. Verificou-se que os catalisadores mais ativos são V- e Cr-MTW. Para estes, a influência das quantidades de cicloexano, de H_2O_2 , de catalisador e da temperatura foi estudada através de planejamento fatorial de experimentos. Sob condições otimizadas, foi feito um breve estudo cinético, verificando-se que a reação se completa em aproximadamente 24 horas em presença de ambos os catalisadores. No estudo da reciclagem, verificou-se que para ambos ocorre uma diminuição inicial da atividade e estabilização após a segunda reação. Nas melhores condições, foram obtidos números de *turnover* de 1000 para a reação em presença da V-MTW e de 170 com a Cr-MTW que caíram para 600 e 110 no segundo ciclo, para V- e Cr-MTW, respectivamente. Para o catalisador Ti-BEA, o estudo foi feito através de um método univariado, devido ao baixo rendimento da síntese. Foi estudada a influência do solvente, da temperatura, da razão solvente/cicloexano/ H_2O_2 e do tipo de oxidante. Foi feito um breve estudo cinético, onde foi verificado que a reação se completa em aproximadamente 24 horas. O catalisador foi reciclado quatro vezes sem perda de atividade. Para a reação em presença deste catalisador foram obtidos números de *turnover* em torno de 30. Devido ao grande diâmetro de poros desta zeólita, ela pode ser usada também em reações com substratos de maior diâmetro cinético. Para avaliar o comportamento da Ti-BEA na oxidação de substratos volumosos, foi realizada a oxidação do ciclododecano. O número de *turnover* obtido (65) mostra que este substrato é mais facilmente oxidado que o cicloexano.

OXIDATION OF HIDROCARBONS IN LIQUID PHASE CATALYSED BY LARGE PORES ZEOLITES CONTAINING TRANSITIONS METALS

Author: Maria Luiza dos Santos Corrêa

Supervisor: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 CEP 13083-970 Campinas SP

SUMMARY

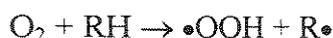
Were prepared, characterized and tested large pores 12-membered ring channels metallosilicates with BEA ($\varnothing = 7,3 \text{ \AA}$) and MTW ($\varnothing = 6,1 \text{ \AA}$) structure. BEA structure were obtained with Ti. MTW structure were obtained with V, Cr, Mn and Fe. MTW metallosilicates were tested as catalyst in the cyclohexane oxidation. In this reaction were tested the best solvent among acetone, methanol and acetonitrile and the best oxidants among H_2O_2 and TBHP. The most active catalyst found were V- and Cr-MTW. For it, the influence of temperature and cyclohexane, H_2O_2 and catalyst quantity were studied with help of a fractional factorial design. For the best conditions, the kinetic study verified that the reaction finished in 24 h for both catalyst. In the recycle study both catalyst had a initial loss of activity and stabilized after the second reaction. Turnover numbers of 1000 for V-MTW and 170 for Cr-MTW were obtained. For Ti-BEA catalyst, the study were done in a univariate way, because synthesis low yield. The solvent, temperature, solvent/cyclohexane/ H_2O_2 ratio and oxidant influence were studied. The kinetic study showed that the reaction completed in 24 h. The catalyst can be recycled four times without loss of activity. Were obtained turnover number of 30. Because of its large pore diameter, this zeolite can be used for large kinetic diameter substrates. It was tested for the cyclododecane oxidation and good results were obtained, better than these for the cyclohexane oxidation.

1. INTRODUÇÃO

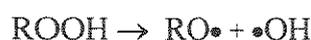
A oxidação de hidrocarbonetos saturados é um processo de grande importância industrial devido à formação de produtos de alto valor. Esta reação é altamente exotérmica, e esta alta exotermicidade (em média 105 kcal/mol para cada mol de O₂ consumido) faz dos hidrocarbonetos combustíveis e geradores de energia. No entanto, a despeito da termodinâmica favorável para a oxidação, a cinética é altamente desfavorável a baixas temperaturas (Tolman e colaboradores, 1989).

1.1. Oxidação do cicloexano

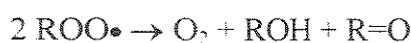
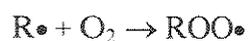
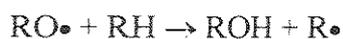
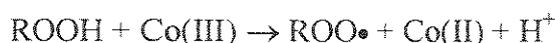
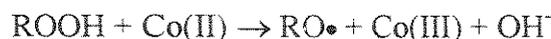
O ataque direto de O₂ a cicloexano (R) é uma reação cuja constante de velocidade (pseudo primeira ordem) a 25°C é de 10⁻²⁸ s⁻¹, correspondendo a um tempo de meia vida para a oxidação de aproximadamente 2x10²⁰ anos, o que se deve à proibição de um radical reagir com um composto diamagnético.



O processo industrial é feito então com o uso de peróxidos como oxidantes, cuja ligação O-O é muito mais fraca. Uma vez formados, os oxo-radicais podem formar ligações O-H suficientemente fortes para abstrair átomos de H de alcanos (Tolman e colaboradores, 1989). Os hidroperóxidos podem gerar mais radicais por homólise.



Esta reação, em presença de complexos de metais de transição de valência variável é chamada ciclo de Haber-Weiss (Sheldon e Kochi, 1976), mostrada a seguir para cicloexil-hidroperóxido e cobalto.



A oxidação do cicloexano por O_2 do ar é feita industrialmente em larga escala (45000 ton/ano pela Nitrocarbonyl) e os produtos, cicloexanona e cicloexanol, podem ser convertidos em ácido adípico com ácido nítrico como oxidante. O ácido adípico é combinado com hexametilenodiamina para produzir nylon-6,6. A fraca ligação C-H dos carbonos β da cicloexanona e do carbono α do cicloexanol, faz com que sejam mais vulneráveis ao ataque, significando que a oxidação parcial dos produtos é mais fácil do que a do cicloexano. A reação tem que ser feita, então, com baixa conversão, para maximizar a seletividade. Além da baixa conversão e sobre-oxidação, existem outros inconvenientes neste processo, como a grande quantidade de base necessária para neutralizar os ácidos formados na sobre-oxidação e a dificuldade de separar os subprodutos (Sheldon, 1981). Por isso muitos catalisadores têm sido testados nos últimos anos. No entanto, a atividade e seletividade destes catalisadores não são satisfatórias.

1.2. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam estrutura altamente ordenada, formada por uma combinação de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) unidos por átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, cujo diâmetro depende do tipo de zeólita. A carga negativa, criada pela diferença de carga entre Al^{3+} e Si^{4+} , é compensada por cátions inorgânicos, geralmente de metais alcalinos e alcalino terrosos. Nas zeólitas sintéticas, a carga negativa pode ser também compensada por cátions orgânicos como, por exemplo, amônio quaternário. Os cátions inorgânicos apresentam grande mobilidade, o que confere a estes materiais propriedades de trocadores de íons (Gianetto, 1989). A troca dos cátions por prótons leva a ácidos sólidos (Breck, 1956). A presença de microporos uniformes de dimensões moleculares faz com que as zeólitas adsorvam seletivamente certas moléculas de acordo com suas formas e tamanhos, sendo chamadas de “peneiras moleculares”. A relação SiO_2/Al_2O_3 é sempre igual ou maior que 2, isto é, não existem tetraedros AlO_4^- adjacentes, pois de acordo com a regra de Löwenstein (1954), a repulsão das cargas negativas geraria instabilidade.

Quando aquecidas rapidamente a altas temperaturas, a estrutura das zeólitas entra em colapso e se observa um entumescimento causado pela evaporação da água adsorvida. Devido a este fato, o nome zeólita foi criado a partir de duas palavras gregas: ζειν (ebulir) e λιθος (pedra) (Sand e Mumpton, 1978). Aquecidas lentamente, as zeólitas podem ser desidratadas sem destruição da estrutura, de forma que o sistema de poros se torna acessível a outras moléculas, permitindo seu uso como adsorvente e como catalisador.

As zeólitas naturais são conhecidas há pelo menos 200 anos, mas somente a partir da década de 20, com os trabalhos pioneiros de Weigel e Steinhoff (1925) o estudo destes materiais tornou-se mais intenso. A síntese das primeiras zeólitas se deu entre o final dos anos 40 e o início dos anos 50 por Breck e colaboradores (1956) nos laboratórios da Union Carbide, quando foram preparados aproximadamente vinte diferentes tipos de aluminossilicatos. As primeiras zeólitas sintéticas usadas industrialmente foram as dos tipos A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por Milton (1959). Durante os anos 50 e 60, foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y e a mordenita de microporos grandes chamada Zeolon (Sand, 1969). Com o uso de direcionadores de estrutura (*templates*), geralmente uma amina, sal ou hidróxido de amônio quaternário como agente direcionador de estrutura, foram sintetizadas, no fim dos anos 60 e durante os anos 70, nos laboratórios da Mobil Research and Development, zeólitas com novas estruturas, não conhecidas na natureza. O uso de direcionadores de estrutura permitiu a incorporação de teores maiores de silício. A eliminação total de alumínio levou à síntese das chamadas silicalitas (Grose e Flanigen, 1977).

No final dos anos 70, nos laboratórios da Union Carbide foram sintetizadas novas famílias de peneiras moleculares além dos conhecidos aluminossilicatos e silicalitas. Os primeiros elementos estudados foram alumínio e fósforo, resultando na síntese dos aluminofosfatos (AIPO) por Wilson e colaboradores (1982). A introdução de silício na estrutura dos AIPO resultou na formação dos silicoaluminofosfatos (SAPO) (Lok e colaboradores, 1984) e a introdução de metais na estrutura destes compostos produziu os chamados metaloaluminofosfatos (MAPO) e metalossilicoaluminofosfatos (MAPSO) (Flanigen e colaboradores, 1986). A Figura 1 resume os tipos e propriedades das peneiras moleculares (Sheldon, 1993).

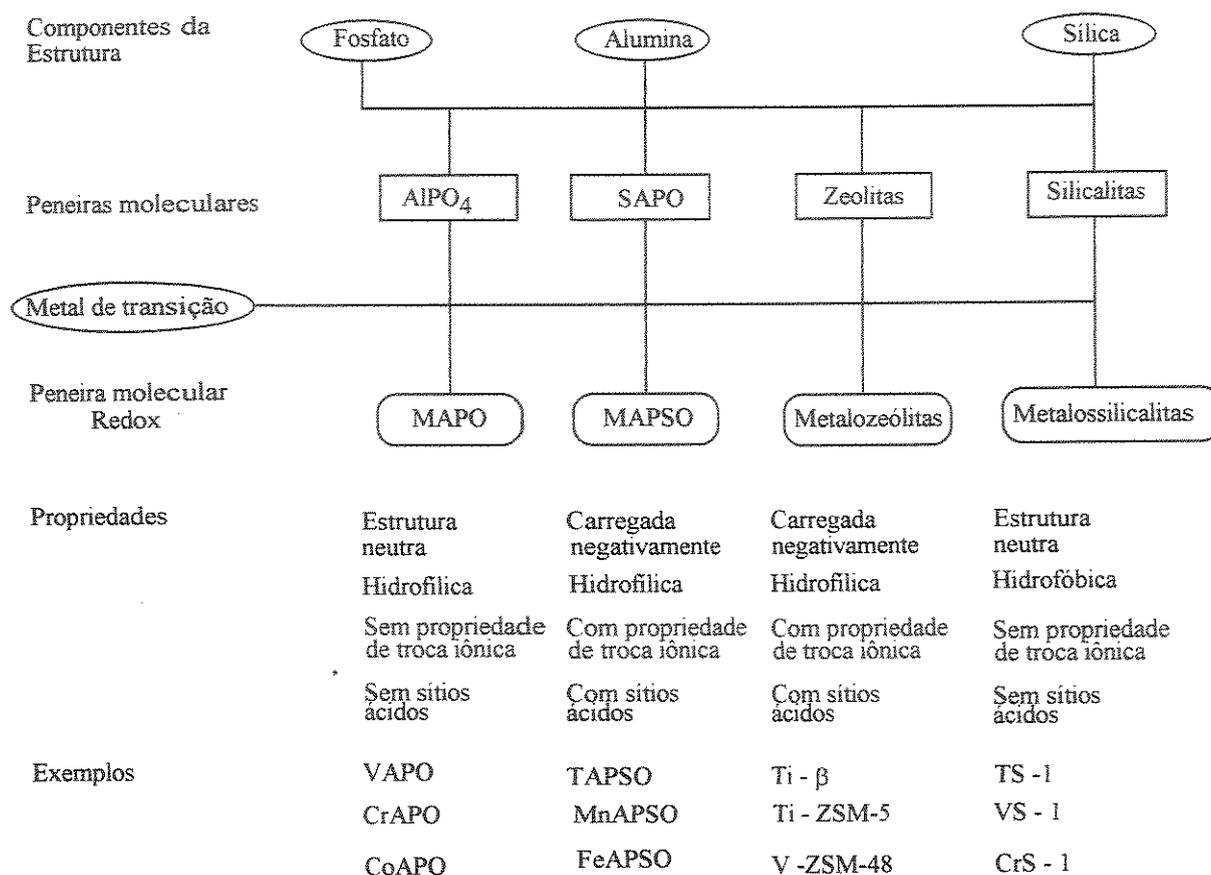


Figura 1: Tipos e propriedades das peneiras moleculares redox

A IUPAC e a IZA (International Zeolite Association) recomendam a classificação das estruturas zeolíticas, independente da composição química, por um código mnemônico de três letras, por exemplo MFI (Mobil Five) e MTW (Mobil Twelve).

As zeólitas e peneiras moleculares encontram várias aplicações. Em função das suas propriedades de trocadores catiônicos, são empregadas para diminuir a dureza de águas e para purificação de efluentes industriais, inclusive como capturadores de íons radioativos em efluentes de plantas nucleares e eliminação de NH₄⁺ de efluentes industriais (Moscou, 1991). Devido ao seu grande volume poroso e propriedades de peneiras moleculares, são usadas como adsorventes em processos de purificação como, por exemplo, na adsorção de contaminantes ambientais provenientes da combustão da gasolina (NO_x e SO_x) e processos de separação como o de parafinas lineares e ramificadas. Outras aplicações são como suplemento de ração

animal, no condicionamento de solos, e, recentemente, como matrizes para micro cristais com propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas, permitindo a disposição ordenada das partículas (Ozin e colaboradores, 1989). Uma aplicação importante das zeólitas é na área da catálise. As propriedades de alta resistência térmica e química, alta área superficial, seletividade de forma, acidez controlável e a possibilidade de incorporação de metais, faz destes materiais importantes fontes de suportes e catalisadores.

Uma das reações mais importantes para a produção de compostos de alto valor é a oxidação catalítica de hidrocarbonetos, como, por exemplo, de alcanos a álcoois e cetonas. No entanto, os processos clássicos utilizam condições drásticas como alta temperatura e pressão ou reagentes fortemente eletrofilicos. Geralmente, empregam sais solúveis como catalisadores, gerando problemas ambientais. A busca de novas tecnologias que substituam esses sais por catalisadores heterogêneos, tem levado ao desenvolvimento de novos materiais zeolíticos. Os metalossilicatos e metaloaluminossilicatos têm se apresentado como uma boa alternativa.

Desde a síntese e aplicação industrial da titanossilicalita TS-1, de estrutura MFI ($\varnothing = 5,5 \text{ \AA}$), muitos esforços têm sido feitos no sentido de incorporar outros metais redox na estrutura de peneiras moleculares. As vantagens das chamadas “peneiras moleculares redox”, usadas em reações de oxidação em fase líquida, com relação aos catalisadores metálicos suportados convencionalmente usados são (Sheldon, 1993): (1) incorporação de metais em sítios isolados na rede, o que reduz a possibilidade de desativação do catalisador por oligomerização das espécies ativas; (2) seletividade de forma e adequação da acidez e hidrofobicidade à reação; (3) a peneira molecular age como um segundo solvente, podendo extrair o substrato e o oxidante do meio reacional; (4) a reação pode ser comparada com reações em fase gasosa, já que não há energia de solvatação a ser sobreposta.

Para permitir a oxidação de moléculas volumosas, de grande interesse industrial, especial atenção tem sido dada à incorporação de metais em peneiras moleculares com poros maiores que os da estrutura MFI, a qual é formada por anéis de 10 membros com diâmetro em torno de $5,5 \text{ \AA}$. Entre as peneiras moleculares de microporos grandes com abertura de anéis de 12 membros, somente a ZSM-12, de estrutura MTW e a Beta, de estrutura BEA, podem ser preparadas com elevada razão

Si/Al, levando a estruturas mais hidrofóbicas, essenciais para o uso de H₂O₂ em solução aquosa como oxidante.

1.2.1. Zeólita β

A zeólita β foi sintetizada pela primeira vez por Wadlinger, Kerr e Rosinski (1967) nos laboratórios da Mobil Research and Development com o uso do direcionador de estrutura TEA⁺ (cátion tetraetilamônio). Esta é a única zeólita com microporos grandes e com alta quantidade de sílica que possui sistema de poros tridimensionais, facilitando a difusão de moléculas grandes. A sua estrutura foi determinada por Treacy e Newsam (1988) e, na mesma época, por Higgins e colaboradores (1988) e pode ser considerada como um intercrescimento desordenado de dois polimorfos diferentes, chamados **A** e **B**. O polimorfo **A** apresenta simetria tetragonal, enquanto o **B** apresenta simetria monoclinica. Os dois são constituídos da mesma unidade de construção secundária, mostrada na Figura 2, empacotadas de maneiras diferentes. Nos dois polimorfos, ocorre um agrupamento de tetraedros que formam o que se chama de unidade de construção terciária, mostrada na Figura 3. O sistema de canais tridimensionais, em ambos os polimorfos, é formado de canais retos paralelos ao eixos cristalográficos **a** e **b** e outros tortuosos ao longo da direção **c**, todos abertos através de anéis de 12 membros. Na tabela 1, são mostradas as dimensões dos canais e na Figura 4 são mostradas as projeções dos dois polimorfos sobre o plano (010).

Tabela 1: Dimensões dos canais da zeólita β (Å)
(Treacy e Newsam, 1988)

<i>polimorfo</i>	<i>canal</i>		
	<i>paralelo eixo a</i>	<i>paralelo eixo b</i>	<i>paralelo eixo c</i>
A	7,3 × 6,0	7,3 × 6,0	5,6 × 5,6
B	7,3 × 6,8	7,3 × 6,8	5,5 × 5,5

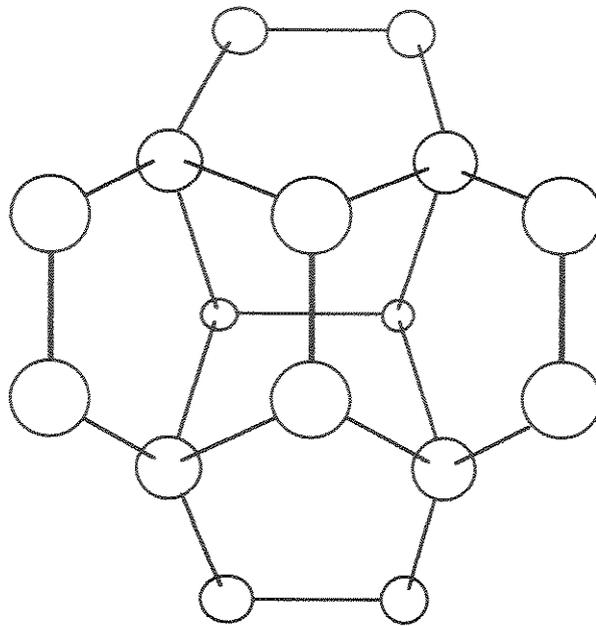


Figura 2: Unidade de construção secundária
da zeólita β
(Higgins e colaboradores, 1988)

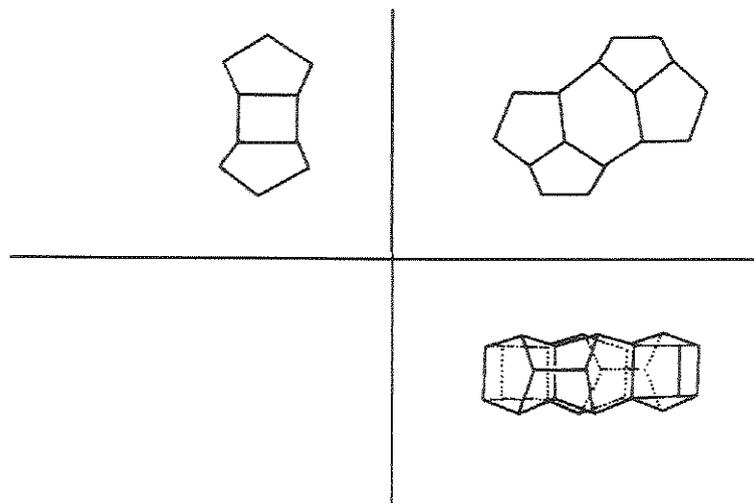


Figura 3: Unidade de construção terciária da zeólita β
(Higgins e colaboradores, 1988)

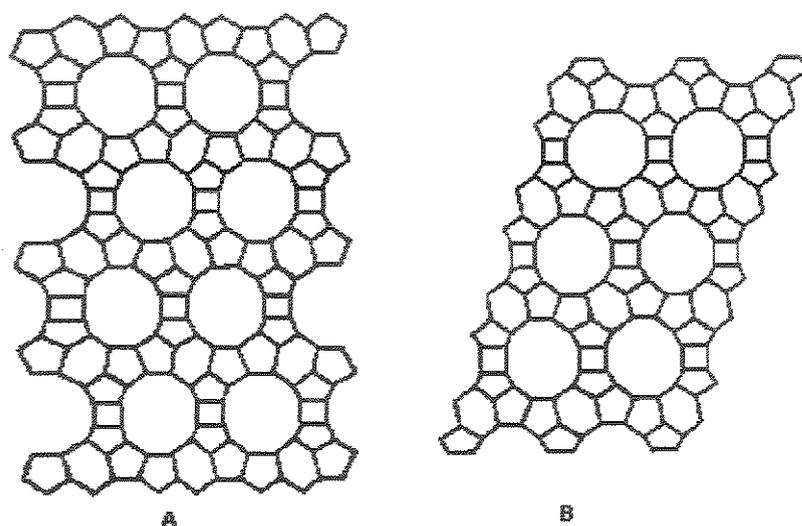


Figura 4: Projeções dos polimorfos A e B sobre o plano (010)
(Higgins e colaboradores, 1988)

Em função do diâmetro grande da rede porosa tridimensional e da presença de sítios ácidos muito fortes, esta zeólita pode ser utilizada em reações com hidrocarbonetos tais como craqueamento catalítico, isomerização, alquilação, entre outras (Liu e colaboradores, 1991).

A substituição isomórfica do Si por Ti em zeólita β (estrutura BEA) foi publicada pela primeira vez em 1992 (Cambor e colaboradores), e este catalisador se mostrou ativo e seletivo para a oxidação de substratos orgânicos relativamente grandes como cicloalcanos e cicloalcenos. A caracterização dos sítios de Ti foi detalhadamente estudada por Blasco e colaboradores (1993).

Além da Ti- β , metalossilicatos com a mesma estrutura da zeólita β foram sintetizados com presença de Fe (Kumar e colaboradores, 1990), V (Sen e colaboradores, 1995) e Cr (Yuvaraj, 1996).

1.2.2. Zeólita ZSM-12

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pela primeira vez em 1974 (Rosinski e colaboradores, 1974). É uma zeólita com alta quantidade de sílica que pode ser sintetizada com um amplo intervalo $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, inclusive na ausência de Al e com vários direcionadores de estrutura (Jacobs e colaboradores, 1987). Sua estrutura foi

proposta pela primeira vez em 1985 (La Pierre e colaboradores) e, posteriormente, em 1990 por Fyfe e colaboradores. A estrutura é formada por anéis de 4, 5 e 6 membros, resultando em canais unidimensionais com anéis de 12 membros de $5,6 \times 6,1 \text{ \AA}$. A Figura 5 mostra a projeção da estrutura sobre a face a-b.

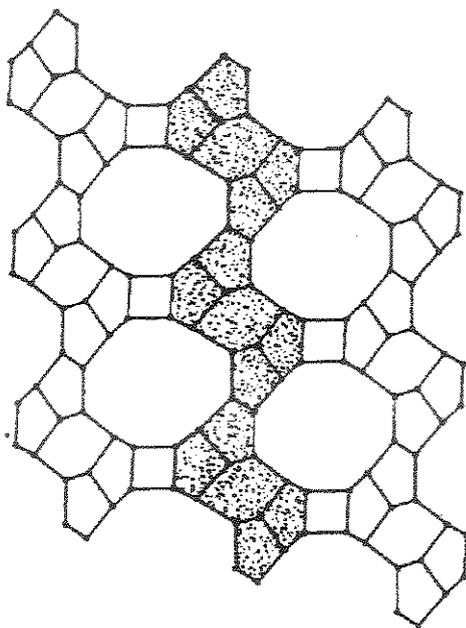


Figura 5: Projeção da estrutura MTW da zeólita ZSM-12 sobre a face a-b
(Fyfe e colaboradores, 1990).

Esta peneira molecular é um catalisador interessante para a transformação de moléculas um pouco maiores que aquelas que podem entrar na estrutura MFI (Ernst e Weitkamp, 1994). Metalossilicatos com a mesma estrutura da ZSM-12 foram sintetizados com Fe (Ratnasamy e Kumar, 1991), V (Reddy e colaboradores, 1994a) e Ti (Tuel, 1995) incorporados na estrutura.

1.2.3. Substituição isomórfica

O isomorfismo é o resultado da substituição de alguns átomos no curso da cristalização de um sistema, sem mudança na estrutura cristalina original. A introdução de cátions M^{n+} no gel de síntese das zeólitas antes do tratamento hidrotérmico, leva à possibilidade de substituição isomórfica dos átomos reticulares

Si e Al com a conseqüente alteração da composição química e características do sólido resultante. Alguns aspectos devem ser observados no estudo da probabilidade de ocorrência de substituição isomórfica (Ione e Vostrikova, 1987):

- o limite da substituição mútua é tanto menor quanto maior a diferença entre os valores dos raios dos íons envolvidos;
- a substituição é mais difícil quando acompanhada de um aumento no número de coordenação;
- os limites de substituição isomórfica dependem da razão entre as eletronegatividades e os potenciais de ionização das espécies envolvidas;
- a substituição geralmente ocorre quando as cargas diferem por 1, 2, ou 3 unidades;
- a distribuição de íons no cristal pode ser estatisticamente uniforme ou não-uniforme.

O parâmetro ρ , introduzido por Pauling (1960), também pode ser usado como critério da seleção de cátions capazes de mútua substituição. ρ é o critério de estabilidade do cátion numa dada coordenação e é uma função das forças atrativas e repulsivas dos íons na primeira esfera de coordenação, sendo, numa simplificação, igual a razão dos raios do cátion e do ânion. De acordo com o critério de Pauling, somente os cátions que apresentam ρ entre 0,225 e 0,414 poderiam admitir simetria tetraédrica estável (o raio do ânion O^{2-} foi considerado = 1,36 Å). No entanto, na prática, observa-se substituição isomórfica em zeólitas de vários cátions que não cumprem esta condição. Um exemplo é a síntese de zeótipos contendo Ti, com $\rho = 0,5$.

Os termos 'substituição isomórfica' e 'espécies presentes na rede' são usados freqüentemente para descrever a situação do sítio catalítico em certas peneiras moleculares contendo metais de transição. Uma vez que as reações catalíticas geralmente envolvem interações coordenativas entre um dos reagentes e o sítio ativo, isto implica que para as espécies presentes na rede deve ser analisada a sua química de coordenação (Belussi e Rigutto, 1994).

Titânio, vanádio e cromo são metais conhecidos por catalisar diferentes reações de oxidação nas quais operam diferentes mecanismos, alguns com etapas de transferência de elétrons e auto-oxidação, outros com etapas de transferência de oxigênio por mecanismo oxo ou peroxo (Sheldon e Kochi, 1991). Embora estes

mecanismos tenham pouco em comum, todos envolvem mudança de estados de coordenação.

O estudo dos zeótipos contendo Ti, adquiriu importância desde a síntese e aplicação industrial da TS-1 em reações de oxidação (Taramasso e colaboradores, 1983). Muitos esforços têm sido feitos no sentido de incorporar Ti em outros materiais zeolíticos e têm sido publicados trabalhos sobre a substituição de Ti em silicalitas de microporos médios, como a ZSM-11 (Reddy e Kumar, 1991) e ZSM-48 (Serrano e colaboradores, 1992), de microporos grandes como a ZSM-12 (Tuel, 1995) e o aluminossilicato β (Cambor e colaboradores, 1992), materiais mesoporosos como a MCM-41 (Corma e colaboradores, 1994b) e o silicoaluminofosfato SAPO-5 (Tuel e Taârit, 1994b). Titânio tetravalente geralmente assume coordenação octaédrica e tem forte tendência a aglomerar em sistemas aquosos, resultando na precipitação e eventual formação de uma das formas estáveis de dióxido de titânio (Bellussi e Rigutto, 1994), o que torna bastante difícil a síntese desses materiais. Huybrechts e colaboradores (1990) verificaram para a TS-1, que quando este material é exposto a H_2O_2 , no espectro na região do infravermelho ocorre o desaparecimento da banda em 960 cm^{-1} e o aparecimento de uma outra em 880 cm^{-1} , característica de compostos peroxo-titânio, que desaparece por aquecimento. Notari (1993) verificou com o mesmo tratamento, que aparece uma banda em 385 nm no espectro na região do UV-visível, na faixa esperada para grupos peroxo ou hidropoxo, mostrados na Figura 6.

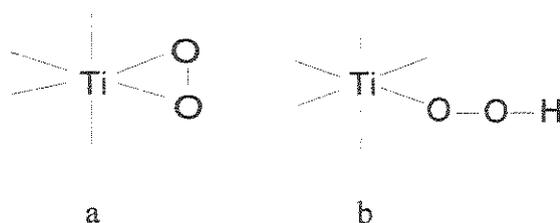


Figura 6: Estruturas do a) peroxo-titânio e b) hidroxotitânio

Para a Ti- β sintetizada na ausência de metais alcalinos, Blasco e colaboradores (1993) propuseram um modelo para explicar o estado de coordenação dos átomos de titânio no retículo cristalino da zeólita β , baseados em estudos de análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e por XANES-EXAFS. Foi verificado que na amostra não calcinada prevalece a coordenação 5,

embora exista também a presença de átomos com coordenação 6. Na amostra calcinada e hidratada existe titânio penta e provavelmente tetracoordenado. A desidratação das amostras calcinadas leva à presença de Ti tetracoordenado. A segunda esfera de coordenação do Ti é formada por átomos de silício. Foi proposto pelos autores um esquema para o material não calcinado, mostrado na Figura 7.

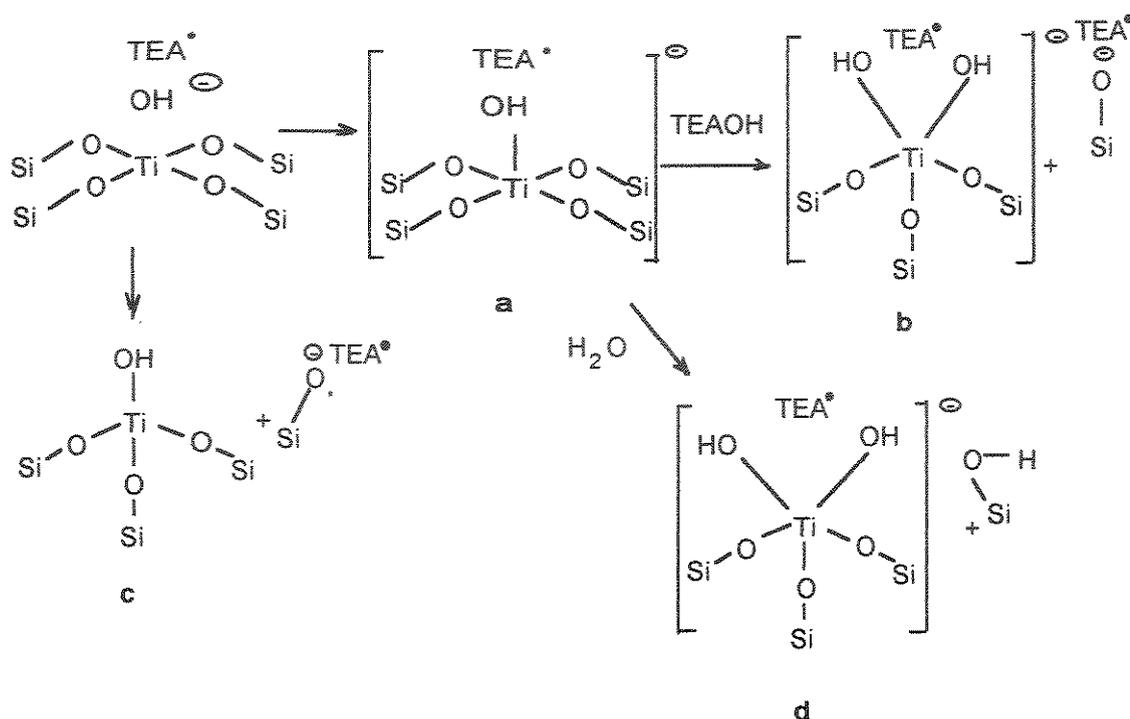


Figura 7: Esquema proposto para o estado do Ti na zeólita β

A coordenação de moléculas extras de H_2O aumenta a coordenação para 6 (espécies **d** e **b**) ou 5 (espécies **c**). As espécies **d**, **b** e **c**, podem ser transformadas sob aquecimento em espécies tetracoordenadas e (Figura 8).

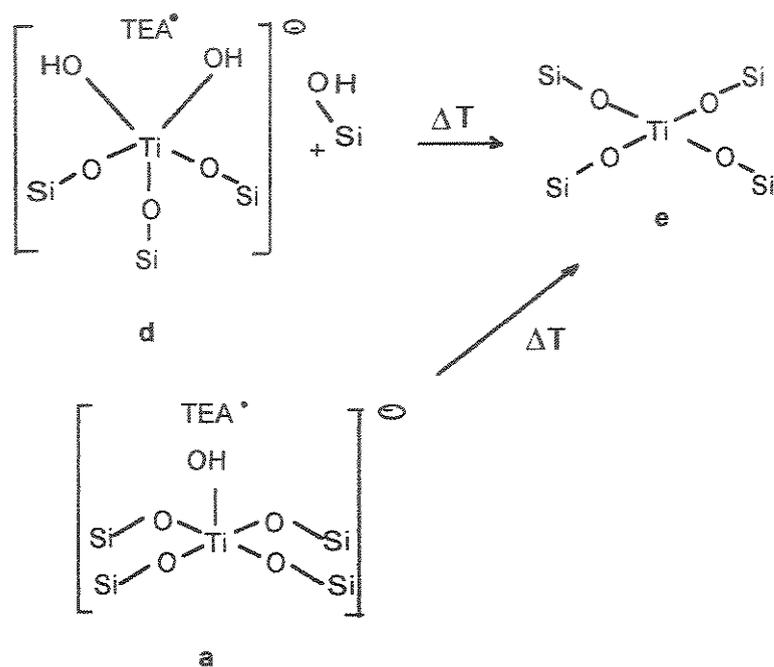


Figura 8: Coordenação de moléculas de água

Este modelo pode ser estendido para a interação de TEAOH com átomos de titânio, onde $R = H^+$ ou TEA^+ (Figura 9).

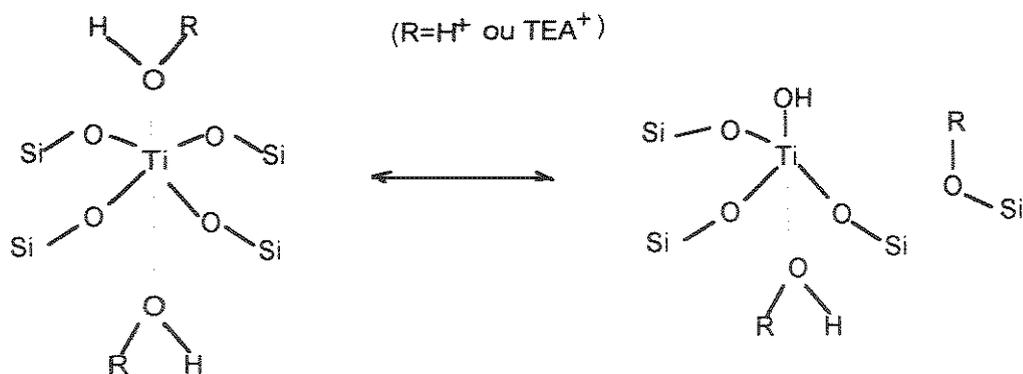


Figura 9: Interação de TEAOH com Ti

A partir dos resultados satisfatórios obtidos com os catalisadores zeolíticos contendo titânio, iniciou-se uma série de pesquisas sobre a substituição isomórfica de outros metais de transição em silicalitas, aluminossilicatos e aluminofosfatos. O vanádio se apresenta como uma interessante opção, devido às conhecidas propriedades dos seus óxidos suportados na oxidação seletiva de compostos orgânicos

(Centi e colaboradores, 1989). Recentemente, tem sido relatada a síntese de várias peneiras moleculares contendo V, como as metalossilicalitas de microporos médios V-ZSM-5 (Rigguto e van Bekkum, 1991), V-ZSM-11 (Prasad Rao e colaboradores, 1992) e V-ZSM-48 (Tuel e Taârit, 1994a), as metalossilicalitas de microporos grandes V-NCL-1 (Reddy e colaboradores, 1993) e V-ZSM-12 (Reddy e colaboradores, 1994a), o metaloaluminossilicato V- β (Sen e colaboradores, 1995), o metaloaluminofosfato VAPO-5 (Montes e colaboradores, 1990) e o material mesoporoso V-MCM-41 (Reddy e colaboradores, 1994b). Os estados de oxidação mais comuns do vanádio são III, IV e V. Em solução básica (pH>9), as espécies V(III) e V(IV) são facilmente oxidadas a V(V) pelo ar. Os compostos de vanádio em estado de oxidação mais baixo parecem ser mais adequados para a síntese, já que seus óxidos são menos ácidos e interagem melhor com a sílica (Bellussi e Rigutto, 1994). A partir da química de coordenação do vanádio não é de se esperar a ocupação de sítios tetraédricos no retículo das zeólitas. A geometria de coordenação usual do V(IV) é quadrada piramidal ou octaédrica distorcida e compostos contendo V(IV) tetraédrico são raros. V(III) também raramente apresenta coordenação tetraédrica (Cotton e Wilkinson, 1988). Em quase todos os compostos de V(IV), o cátion vanadilo (VO^{2+}) está presente. Diferentemente do íon oxotitânio, para o qual há pouca evidência da existência de dupla ligação, compostos com íon oxovanádio apresentam bandas características de grupos M=O nos espectros na região do infravermelho e Raman (Cotton e Wilkinson, 1988). Embora alguns autores afirmem ter incorporado V na rede por substituição isomórfica (Moudrakowski e Sayari, 1994; Kornatowski e colaboradores, 1994), existem poucas evidências a este respeito e o consenso sobre a interação de V com a rede é que, provavelmente, se dê através de interação de VO^{2+} com sítios defeituosos, (Bellussi e Rigutto, 1994), Figura 10.

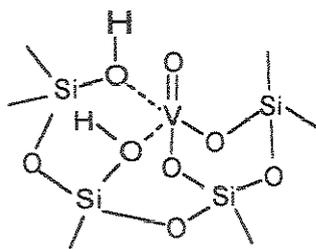


Figura 10: Incorporação de cátion vanadilo em silicalita

A incorporação de Cr na estrutura de peneiras moleculares também é uma alternativa importante. Em sistemas homogêneos, sais de cromo, como os dicromatos, são usados como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos com H_2O_2 como oxidante. Este não é, porém, um sistema prático, devido à decomposição do peróxido de hidrogênio (Muzart, 1992) e a problemas ambientais causados pelo excesso de sais inorgânicos nos efluentes (Sheldon, 1993). Alguns materiais zeolíticos têm sido sintetizados na presença de cromo, como a metalossilicalita Cr-ZSM-5 (Klotz, 1981) e o metaloaluminofosfato Cr-AlPO-5 (Flanigen e colaboradores, 1988). Recentemente, foram publicadas as sínteses de Cr-MCM-41 (Ulagappan e Rao, 1996) e Cr- β (Yuvaraj e colaboradores, 1996). No entanto, muitos pesquisadores questionam a substituição isomórfica nestes materiais (Weckhuysen e Schoonheydt, 1994; Chapus e colaboradores, 1994; Bellussi e Rigutto, 1994; Selvam e Vinod, 1996) devido, principalmente, ao fato de que Cr^{3+} é instável em coordenação tetraédrica. A coordenação de duas moléculas de água leva à simetria octaédrica (Figura 11). Após a calcinação são observados cátions cromilo ligados a defeitos da estrutura (Figura 12).

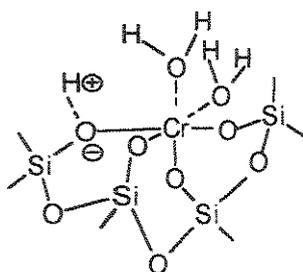


Figura 11: Incorporação de Cr(III) em silicalita

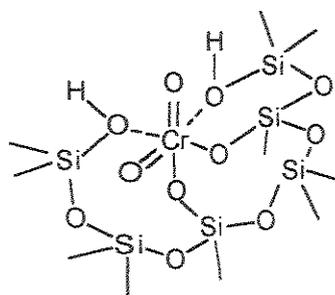


Figura 12: Incorporação de Cr (VI) em silicalita

Materiais zeolíticos contendo manganês têm sido pouco estudados. Eles se restringem a metaloaluminofosfatos como MnAPO-11 (Wilson e colaboradores, 1985) e MnAPO-5 (Flanigen e colaboradores, 1986) e materiais mesoporosos como Mn-MCM-41 e Mn-MCM-48 (Dongyuan e Goldfarb, 1995). No entanto, nestes artigos não são apresentados resultados de avaliação catalítica.

Zeotipos contendo ferro apresentam especial interesse e vêm sendo muito estudados nos últimos anos. A razão principal deste interesse, provavelmente, é causada pelo fato de que o ferro, comprovadamente, pode ocupar sítios tetraédricos na estrutura das zeólitas. Este fato foi observado pela primeira vez por McNicol e Pott (1972) em zeólitas tipo faujasita e mordenita contendo ferro como impureza. A substituição isomórfica de silício por ferro tem sido relatada nas estruturas da ZSM-5 (Szostak e Thomas, 1986a), sodalita (Szostak e Thomas, 1986b), faujasita (Ratnasamy e colaboradores, 1989), EU-1 (Kumar e Thangaraj, 1989), ZSM-23 (Kumar e Ratnasamy, 1990), zeólita β (Kumar e colaboradores, 1990), ZSM-11 (Reddy e colaboradores, 1990), mordenita (Chandwadkar e colaboradores, 1991) e ZSM-12 (Ratnasamy e Kumar, 1991). Também foi relatada a síntese de um aluminofosfato com a presença de ferro (Flanigen e colaboradores, 1986). Em solução aquosa ou em meio ácido o Fe(III) assume principalmente coordenação octaédrica. Porém, em meio básico a coordenação é tetraédrica (Ratnasamy e Kumar, 1991). Durante a síntese de ferrossilicatos a alta temperatura em meio básico contendo o direcionador de estrutura, ocorre precipitação do óxido ou hidróxido. Isto pode ser prevenido por complexação com oxo-ânions como oxalato, citrato, tartarato e EDTA.

2. OBJETIVOS

A partir dos bons resultados obtidos com a TS-1, que catalisa um grande número de transformações oxidativas, iniciou-se uma série de pesquisas sobre a substituição isomórfica de vários metais de transição em silicalitas, aluminossilicatos e aluminofosfatos. No entanto, zeólitas de microporos médios como a TS-1 e a TS-2, de estrutura MFI e MEL, respectivamente, apresentam restrições no seu uso a substratos de pequeno diâmetro cinético. Substratos volumosos como dodecanos e terpenos, importantes do ponto de vista industrial, requerem o uso de zeólitas de microporos grandes.

O primeiro objetivo deste trabalho é a síntese de peneiras moleculares com abertura de 12 membros e alta razão Si/Al com a presença dos metais de transição Ti, V, Cr, Mn e Fe. O segundo objetivo é a caracterização destes materiais com o intuito de verificar o tipo de interação entre o metal e a estrutura porosa. O terceiro objetivo é a avaliação catalítica em reações de oxidação de hidrocarbonetos como cicloexano e ciclododecano em fase líquida.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos metalossilicatos

3.1.1. Reagentes empregados

Na síntese dos zeotipos foram utilizados os seguintes reagentes:

- sílica amorfa Aerosil 200 (Degussa)
- tetraetóxido de silício (IV) (TEOS) 98% (Aldrich)
- hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) a 35% em solução aquosa (Aldrich)
- hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) a 40% em solução aquosa (Alfa)
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98% (Merck)
- NaOH 98% (Nuclear)
- KOH 99% (Nuclear)
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba)
- $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ a 20% em solução aquosa (Aldrich)
- $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (Janssen)
- $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
- $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka)
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Reagen)

Todos estes reagentes foram utilizados tal como recebidos.

- Zeólita β comercial com $\text{Si}/\text{Al} = 15$ foi fornecida pelo Dr. Wolfgang Schmidt, Universität Mainz, Alemanha.

3.1.2. Metalossilicatos com estrutura MTW

Os metalossilicatos foram sintetizados por método adaptado (Kumar e colaboradores, 1994). Como fonte de silício foi usada SiO₂ amorfa Aerosil 200. Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) a 35% em solução aquosa foi usado como agente direcionador de estrutura. Como fontes dos metais foram usados os seguintes sais: VOSO₄.3H₂O, Cr(NO₃)₃.9H₂O, Mn(CH₃COO)₂.4H₂O e Fe₂(SO₄)₃.9H₂O. Ácido oxálico foi adicionado para evitar a precipitação dos hidróxidos em meio básico. O gel de síntese foi preparado por adição de uma solução aquosa contendo o direcionador de estrutura e hidróxido de sódio e de potássio à sílica, seguida de adição de solução contendo o sal do metal e ácido oxálico. A composição do gel resultante, de pH = 12, foi:



Este gel foi envelhecido à temperatura ambiente, sob agitação, por 24 horas e depois colocado em autoclave de aço inox de 130 mL de capacidade, revestida com PTFE, por 12 dias a 135°C em estufa.

O material foi retirado da estufa, resfriado, lavado com água destilada até pH = 9, separado por centrifugação, seco e calcinado lentamente ao ar até 550°C para a retirada do direcionador de estrutura.

Foi sintetizada, também, uma amostra sem a presença de metais com a mesma composição dos metalossilicatos MTW, para fins de comparação.

3.1.3. Titanossilicatos com estrutura BEA

- Método A: (Cambor e colaboradores, 1991)

O gel de síntese foi preparado por hidrólise de Ti(OC₂H₅)₄, em solução aquosa de TEOH sob agitação, seguida da hidrólise da sílica amorfa. À solução resultante foi adicionada solução aquosa de nitrato de alumínio. Composição do gel resultante:



O tempo necessário para a cristalização em autoclave, em banho de óleo termostaticado com agitação a 135°C, foi de 48h.

- Método B: (Cambior e colaboradores, 1995)

O gel foi preparado por hidrólise de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e depois de $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ em solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, seguida da adição de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). A adição da base leva à precipitação de um gel. Este gel foi seco em estufa a 100°C , formando um sólido amorfo que foi impregnado com uma solução de TEAOH e nitrato de alumínio. Composição do gel resultante:

SiO_2 : 0,011 Al_2O_3 : 0,032 TiO_2 : 0,45 TEAOH : 6,2 H_2O

A cristalização foi feita em autoclave por 8 dias a 135°C , nos primeiros 3 dias em banho termostaticado com agitação e, nos subsequentes, estaticamente em estufa.

3.2. Caracterização dos metalossilicatos

3.2.1. Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para determinar o tipo de estrutura e a presença de outras fases. Todas as zeólitas calcinadas e não calcinadas foram analisadas em um difratômetro Shimadzu modelo XD-3A, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$. Os difratogramas foram registrados entre $2\theta = 5^\circ$ e 35° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} , usando uma corrente no cátodo de 20 mA e uma voltagem de 30 kV.

3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e o tamanho das partículas foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura. Para isso, as amostras foram fotografadas, foi medido o tamanho de todas as partículas e o tamanho determinado pela média. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-T300, usando uma aceleração de 25 kV.

3.2.3. Análise elementar

Para determinar a quantidade de metal presente no sólido, foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios X Spectrace modelo TX-5000, empregando uma curva de calibração composta de uma mistura mecânica de SiO₂ e óxidos dos metais. C, H e N foram determinados em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2400.

3.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi usada para obter informações estruturais. Os espectros foram obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, usando um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo 1600. As zeólitas foram prensadas em pastilhas com KBr.

3.2.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa

Esta técnica foi usada para obter informações a respeito do estado de oxidação e do tipo de coordenação dos metais presentes na estrutura das zeólitas. Os espectros das amostras em forma de pó foram obtidos em um espectrofotômetro UV/vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645 na região de 200 a 800 nm, usando BaSO₄ como padrão.

3.2.6. Ressonância magnética nuclear de sólidos ²⁹Si e ²⁷Al

Esta técnica tem sido muito utilizada na caracterização de materiais zeolíticos, principalmente depois do desenvolvimento de técnicas de alta resolução como a polarização cruzada e o giro no ângulo mágico. Neste trabalho, esta técnica foi usada para a identificação de posições tetraédricas não equivalentes com indicação de substituição isomórfica. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo AC300/P. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada (RMN de ²⁹Si CP-MAS) foram obtidos

utilizando-se as seguintes condições: frequência de 59,628 MHz, frequência de rotação de 4000 Hz, pulso de 11,30 μ s, tempo de contato de 3 ms, acumulação de 561 transientes com tempo de espera de 3 s entre cada pulso. Para a obtenção dos espectros de RMN de ^{27}Al , foram usadas as seguintes condições: frequência de 78,205 MHz, frequência de rotação de 4000 Hz, pulso de 4,10 μ s, acumulação de 4096 transientes com tempo de espera de 5 s entre cada pulso. Foram usados como padrões externos de referência TMS (tetrametilsilano) e $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

3.2.7. Ressonância paramagnética eletrônica

Esta técnica foi usada para a determinação do estado de oxidação e da coordenação dos metais. Os espectros foram obtidos na Universidade Federal do Paraná, à temperatura ambiente, na banda X (9,7 Ghz) com frequência de modulação 100 kHz em um aparelho Bruker ESP300E.

3.2.8. Análise termogravimétrica

Esta técnica é muito útil para a caracterização de sólidos microporosos, principalmente na determinação da quantidade de material orgânico incorporado durante a síntese. Os termogramas foram obtidos sob fluxo de ar sintético de 100 mL.min⁻¹, em um aparelho DuPont modelo 951, com velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹ de 25 a 1000°C.

3.3. Avaliação catalítica dos metalossilicatos

Os catalisadores foram testados na reação de oxidação do cicloexano. Como os oxidantes usados H_2O_2 e TBHP podem sofrer decomposição térmica e em presença de cicloexano formar cicloexanona e cicloexanol (reação não catalisada), para todas as reações foram feitos testes em branco nas mesmas condições, na ausência do catalisador e os respectivos valores descontados. As reações a 80 e 100°C foram realizadas em autoclave de aço inoxidável de 30 mL revestida de PTFE, usando agitação magnética. Após carregada, a autoclave foi colocada em banho de óleo

termostatizado e mantida pelo tempo necessário, depois do qual o catalisador foi separado por filtração e os produtos analisados por cromatografia gasosa.

Definições:

NT = *número de turnover*, foi usado como uma medida da eficiência do catalisador

NT = mmol de produtos oxidados/mmol inicial metal no sólido (Thomas e Zamaraev, 1990)

eficiência % H_2O_2 = H_2O_2 aproveitado para formar cicloexanol e cicloexanona / H_2O_2 inicial

seletividade oná/ol = quantidade de cicloexanona / quantidade de cicloexanol

3.3.1. Reagentes e solventes empregados

- cicloexano 99% (Nitrocarbano)
- cicloexanona 99% (Merck)
- cicloexanol 98% (Merck)
- ciclododecano 99% (Fluka)
- ciclooctano p.a. (Aldrich)
- terc-butanol p.a. (Merck)
- acetona 99% (Merck)
- acetonitrila p.a. (QM)
- metanol p.a. (Merck)
- metiletilcetona p.a. (Mallinckrodt)
- clorobenzeno 99% (Merck)
- peróxido de hidrogênio a 30% em solução aquosa (Merck)
- hidroperóxido de terc-butila 80% em cicloexano (Nitrocarbano)

Todas as substâncias foram usadas como recebidas do fabricante, exceto o cicloexano, que foi tratado como descrito a seguir. Cicloexano foi misturado com ácido sulfúrico concentrado p.a. (Merck) na proporção de 1:1 (v/v) e agitados por 12 horas. O ácido foi separado e a fase orgânica foi lavada com água destilada, com solução de carbonato de sódio a 5% e novamente com água destilada até pH neutro. Foi seca a seguir com cloreto de cálcio, filtrada e destilada utilizando uma coluna de Vigreux.

3.3.2. Análises qualitativa e quantitativa dos produtos da reação

Os produtos da reação foram identificados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), utilizando um cromatógrafo HP5890 série II acoplado a um espectrômetro de massas HP5970B. Foi utilizada uma coluna capilar HP-1 de 12,5 m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme de metilsilicone. A temperatura foi programada por 10 min a 40°C e após a 10°C.min⁻¹ de 40°C a 250°C.

A análise quantitativa foi feita por cromatografia gasosa em um cromatógrafo HP modelo 5890 com detetor por ionização em chama e coluna empacotada de 4m × 3,2 mm de Carbowax 20M (15%) sobre Chromosorb W-HP. A temperatura foi programada a 10°C.min⁻¹ de 40°C a 170°C. Foram usadas curvas de calibração e ciclooctano como padrão interno quando o solvente usado foi acetona ou metanol, e terc-butanol para o solvente acetonitrila. Um cromatograma típico é mostrado na Figura I do apêndice.

3.3.3. Reações em presença dos metalossilicatos com estrutura MTW

3.3.3.1. Influência do solvente

Para estudo da influência do solvente foram escolhidos três solventes pouco susceptíveis a oxidação: acetona, metanol e acetonitrila, nas condições otimizadas em trabalho anterior para a mesma reação com o uso do catalisador TS-1 (Spinacé, 1995). A razão solvente/cicloexano/H₂O₂ foi de 15/2/2 (v/v/v). A temperatura de 80°C foi mantida constante através de banho de óleo termostaticado, com agitação magnética, por 24 horas e como recipiente de reação foi usada uma autoclave de aço inoxidável revestida de PTFE de 30 mL de capacidade.

3.3.3.2. Influência do oxidante

O efeito do oxidante e sua influência na atividade dos catalisadores, foi estudado através de testes catalíticos usando como oxidante H_2O_2 30% em solução aquosa, H_2O_2 em acetona, hidroperóxido de terc-butila (TBHP) em acetona e TBHP em cicloexano.

3.3.3.3. Catálise homogênea

Para fins de comparação, os sais dos metais usados na síntese dos catalisadores de V e Cr foram usados como catalisadores homogêneos, com a mesma quantidade de metal e nas mesmas condições dos testes preliminares com o solvente acetona.

3.3.3.4. Planejamento fatorial de experimentos

Para os melhores catalisadores, V- e Cr-MTW, em presença do melhor solvente, acetona, determinados nos testes preliminares, foi feita a otimização do sistema em relação ao número de *turnover*, conversão e lixiviação do metal. Para este estudo utilizou-se um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} . Foram estudados quatro fatores (quantidade de cicloexano, quantidade de H_2O_2 , quantidade de catalisador e temperatura) cada um em dois níveis (Barros Neto e colaboradores, 1995) resultando em 8 ensaios. Nas tabelas a seguir são apresentados os níveis selecionados e os ensaios realizados. As reações a $65^\circ C$ foram realizadas em balão de fundo redondo acoplado a condensador de refluxo e aquelas a $100^\circ C$ em autoclave de aço inoxidável revestida de PTFE de 30 mL de capacidade. Em ambos os casos foi utilizada agitação magnética.

Tabela 2: Níveis selecionados para o estudo da reação de oxidação do cicloexano em presença dos catalisadores V- e Cr-MTW.

Planejamento fracionário 2^{4-1}

Fator	Nível	
	-	+
1 (quantidade de cicloexano)	2 mL	5 mL
2 (quantidade de H ₂ O ₂ 30%)	2 mL	5 mL
3 (quantidade de catalisador)	100 mg	200 mg
4 (temperatura)	65°C	100°C

Tabela 3: Ensaios realizados em presença dos catalisadores V- e Cr-MTW.

Planejamento fracionário 2^{4-1}

ensaio	fator			
	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

3.3.3.5. Cinética

Para os catalisadores V- e Cr-MTW foi feito um breve estudo cinético nas melhores condições determinadas na otimização. Para cada tempo estudado foi feita uma reação em autoclave.

3.3.3.6. Reciclagem

No estudo da desativação, os catalisadores utilizados foram separados por filtração, secos ao ar em estufa a 100°C e utilizados novamente nas mesmas condições.

3.3.3.7. Catálise homogênea × catálise heterogênea

Para confirmar a ocorrência de catálise homogênea decorrente da lixiviação do cromo, foi feita uma reação em presença do catalisador Cr-MTW nas melhores condições determinadas no planejamento de experimentos. O catalisador foi separado por filtração e à fase líquida foram adicionados 5 mL de cicloexano e 5 mL de H₂O₂. O sistema foi então submetido às condições reacionais e os produtos analisados. Outras reações, nas mesmas condições, foram realizadas com o catalisador reciclado e com a fase líquida filtrada para avaliar a estabilidade depois da reciclagem.

3.3.4. Avaliação catalítica dos titanossilicatos com estrutura BEA

Devido ao baixo rendimento da síntese e pequena quantidade de catalisador disponível, a avaliação catalítica dos metalossilicatos de estrutura BEA foi feita através do método univariado.

Para todos os ensaios realizados foram feitos testes em branco nas mesmas condições e os valores descontados dos resultados das reações catalisadas.

3.3.4.1. Influência do solvente

Os catalisadores Ti-BEA sintetizados pelos dois métodos foram testados na reação de oxidação do cicloexano usando H₂O₂ a 30% em solução aquosa como oxidante. Na avaliação do solvente foram usados apenas acetona e acetonitrila, uma vez que em presença dos metalossilicatos de estrutura MTW ocorreu oxidação do metanol. Foram utilizados 100 mg do catalisador e razão solvente/cicloexano/H₂O₂ de 15/2/2 (v/v/v) (20 mmol de cicloexano e 20 mmol de H₂O₂). A temperatura de 80°C

foi mantida constante através de banho de óleo termostaticado com agitação magnética por 24 horas. Como recipiente de reação foi usada uma autoclave de aço inoxidável revestida de PTFE de 30 mL de capacidade.

3.3.4.2. Efeito da acidez

Para este, assim como para os próximos estudos, foi utilizado apenas o catalisador sintetizado pelo método B, devido ao baixo rendimento e, portanto, a pequena quantidade de sólido obtido pelo método A. Para avaliar o efeito da acidez do catalisador, após a calcinação foi feita a troca iônica, à temperatura ambiente, com 20 mL de acetato de sódio $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ duas vezes. O catalisador foi, então, lavado duas vezes com 20 mL de metanol e duas vezes com 20 mL de água quente, seco, calcinado e usado na reação (Sato e colaboradores, 1994). As reações com os catalisadores nas formas ácida e sódica foram realizadas nas seguintes condições: 100 mg de catalisador, acetonitrila como solvente, razão solvente/cicloexano/ H_2O_2 15/2/2 (v/v/v) (20 mmol de cicloexano e 20 mmol de H_2O_2), 24 horas, 80°C .

3.3.4.3. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi avaliado em reações a 80 e 100°C nas seguintes condições: 100 mg de catalisador na forma ácida, acetonitrila como solvente, razão solvente/cicloexano/ H_2O_2 15/2/2 (v/v/v), 24 horas.

3.3.4.4. Variação da razão solvente/cicloexano/ H_2O_2

Neste estudo foram utilizadas as seguintes razões solvente/cicloexano/ H_2O_2 : 15/2/1, 15/2/2 e 15/5/5 (v/v/v). As outras condições foram: 100 mg de catalisador na forma ácida, acetonitrila como solvente, 24 horas, 100°C .

3.3.4.5. Avaliação do oxidante

Para a avaliação do oxidante foram usados H_2O_2 a 30% em solução aquosa e hidroperóxido de terc-butila (TBHP-80% em cicloexano). Foram usados 20 mmol de cada oxidante, 100 mg de catalisador na forma ácida, acetonitrila como solvente, 24 horas, 100°C .

3.3.4.6. Cinética

Para o catalisador Ti-BEA foi feito um breve estudo cinético. As condições utilizadas foram: 100 mg de catalisador na forma ácida, acetonitrila como solvente, 100°C , razão solvente/cicloexano/ H_2O_2 15/2/2 (v/v/v).

3.3.4.7. Reciclagem

No estudo da desativação, o catalisador utilizado foi separado por filtração, seco ao ar em estufa a 100°C e utilizado novamente nas mesmas condições.

3.3.4.8. Catálise homogênea × catálise heterogênea

Para confirmar a ocorrência de catálise homogênea, foi feita uma reação depois da qual o catalisador foi separado por filtração e à fase líquida foram adicionados 2 mL de cicloexano e 2 mL de H_2O_2 . O sistema foi então submetido às condições reacionais e os produtos analisados. O catalisador reciclado e a fase líquida foram testados novamente nas mesmas condições para a verificação da estabilidade do catalisador reciclado.

3.3.4.9. Oxidação do ciclododecano

Devido ao grande diâmetro de poros desta zeólita, ela pode ser usada em reações com substratos de maior diâmetro cinético. Para avaliar o comportamento da

Ti-BEA na oxidação de substratos volumosos, foi realizada a oxidação do ciclododecano. Três testes catalíticos foram realizados por um tempo de 24 horas. No primeiro, a reação foi realizada a 70°C sob refluxo usando 100 mg de catalisador na forma ácida, 15 mL de clorobenzeno, 20 mmol de TBHP e 20 mmol de ciclododecano. O segundo teste foi realizado nas mesmas condições que aqueles realizados com os metalossilicatos MTW, em autoclave de aço inoxidável revestida de PTFE, de 30 mL de capacidade, em banho termostaticado a 100°C, com agitação magnética. Foram usados 15 mL de metiletilcetona, 20 mmol de H₂O₂ a 30% em solução aquosa e 20 mmol de ciclododecano. O terceiro teste foi realizado da mesma forma que o segundo, alterando a quantidade de ciclododecano (16 mmol) e de H₂O₂ (32 mmol) a 100°C (Cambor e colaboradores, 1993a). Os solventes utilizados foram escolhidos em função da solubilidade do ciclododecano. Os produtos foram identificados por CG-EM e quantificados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo HP modelo 5890 com detetor por ionização de chama e coluna capilar HP-1 (dimetilsiloxano) de 50 m × 0,2 mm × 0,25 μm. Ciclooctano foi usado como padrão interno e a temperatura foi programada a 10°C min⁻¹ de 70 a 170°C. Um cromatograma típico é mostrado na Figura II do apêndice.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização

4.1.1. Si-MTW

4.1.1.1. Difração de raios X

O difratograma da silicalita sintetizada, mostrado na Figura 13, é típico da estrutura MTW, apresentando os principais picos característicos em $2\theta = 7,4; 8,9; 20,7; 23,1$ e $23,4$. Este material apresenta simetria monoclinica (Rosinski e Rubin, 1974).

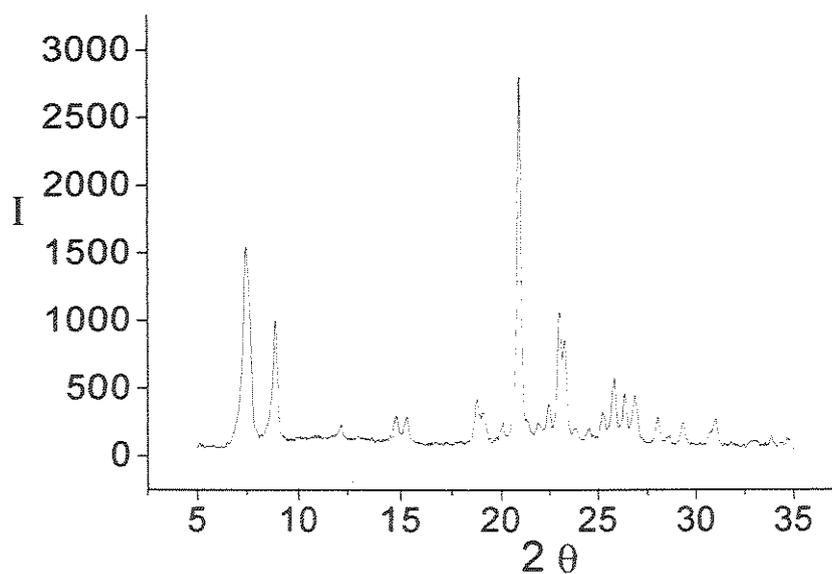


Figura 13: Difratograma de raios X da silicalita calcinada

4.1.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito útil para a caracterização de materiais zeolíticos. De acordo com o tipo de informação, as regiões do espectro podem ser divididas em três zonas (Flanigen, 1976):

250-1300 cm^{-1} : bandas associadas a vibrações na rede que permitem obter informações estruturais;

1300-2500 cm^{-1} : bandas associadas a vibrações de deformação de moléculas orgânicas adsorvidas na zeólita;

3000-4000 cm^{-1} : bandas correspondentes a vibrações da ligação O-H, que são sensíveis a variações estruturais e de composição.

Os espectros na região do infravermelho da amostra calcinada e não calcinada são apresentados na Figura 14, para fins de comparação com os metalossilicatos. São observadas as bandas de absorção devidas a vibrações da rede, típicas de silicalitas em 1200-1150, 1100-1020, 800-700, 650-550, 480-440 cm^{-1} . A banda intensa em torno de 1220 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento assimétrico da rede de zeólitas que contêm cadeias simples de anéis de 5 membros, enquanto aquela em torno de 550 cm^{-1} é atribuída à presença de anéis duplos de 5 membros (Coudurier e colaboradores, 1982). A frequência desta banda é sensível a variações da estrutura e, na mordenita, aparece em torno de 580 cm^{-1} (Zhi e colaboradores, 1992). As zeólitas com estrutura MTW, que pertencem estruturalmente ao grupo da mordenita, apresentam esta banda nesta faixa. A banda larga, em torno de 3450-3440 cm^{-1} , é atribuída à presença de OH de grupos silanol e água. A banda em torno de 1490-1480 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos $-\text{CH}_3$, assim como aquela em torno de 1170-1160 cm^{-1} atribuída ao estiramento na ligação C-N (Bellamy, 1975), típicas da presença de tetraetilamônio na zeólita, desaparecem depois da calcinação.

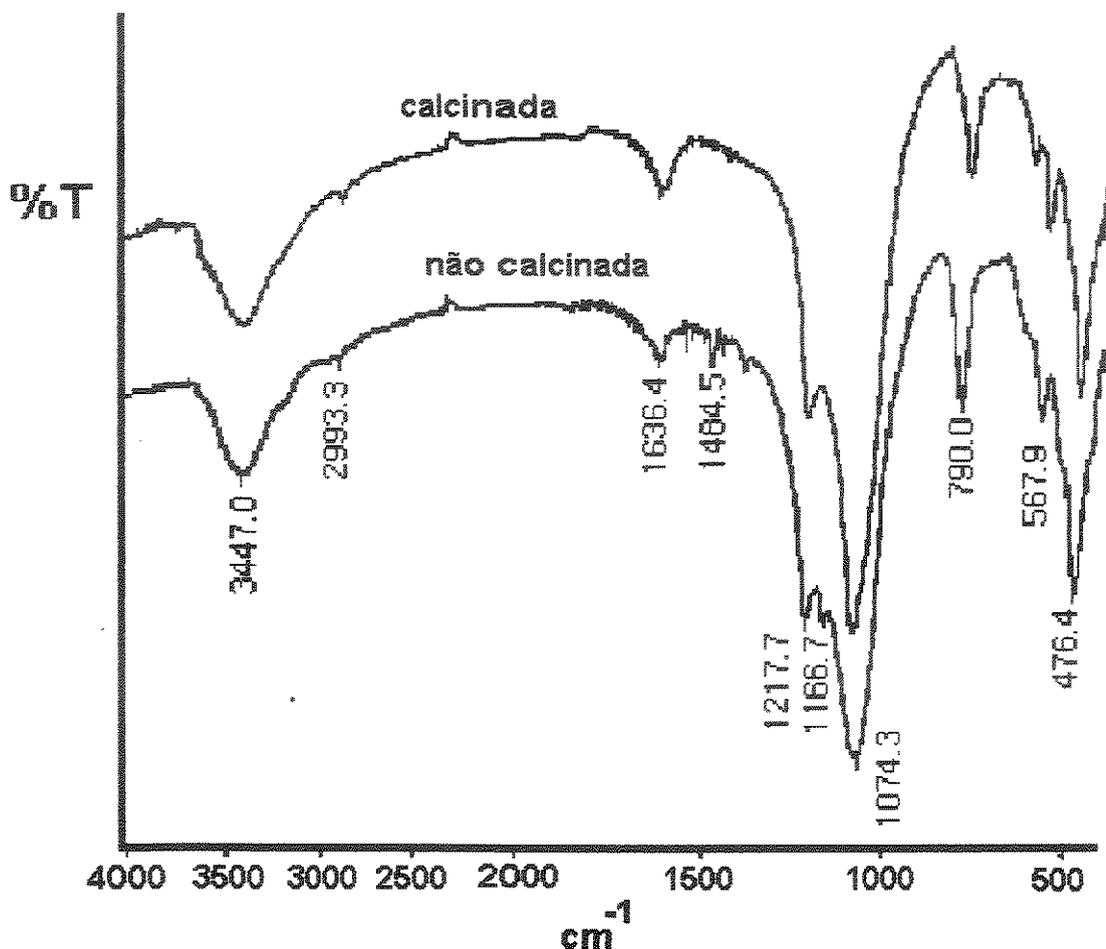


Figura 14: Espectros na região do infravermelho da silicalita Si-MTW

4.1.1.3. Análise termogravimétrica

Na Figura 15 é apresentado o resultado da análise termogravimétrica da silicalita para fins de comparação com os metalossilicatos. Observa-se a presença de um pico largo em torno de 200 a 400°C, correspondendo a grande número de espécies TEAOH, cuja decomposição ocorre abaixo de 350°C. O pico em torno de 430°C é referente à presença de TEA⁺ (Pérez-Pariente e colaboradores, 1987). A grande quantidade deste cátion presente na silicalita, se deve, provavelmente, ao grande número de sítios defeituosos na forma de SiO⁻ para os quais TEA⁺ atua como cátion de compensação.

Sample: 01-48-85
Size: 11.7250 mg
Method: 10 °C/MIN

TGA

File: C:014885TG.001
Operator: RENATA
Run Date: 12-May-97 13:33

Comment: Fluxo de ar sintético

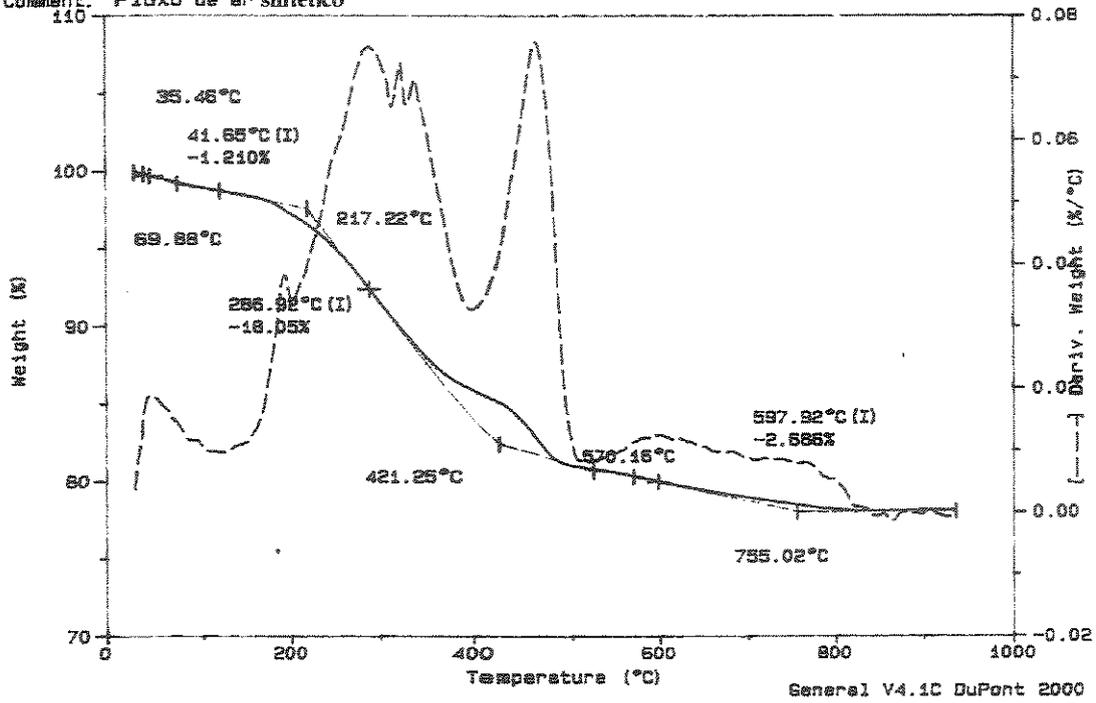


Figura 15: Análise termogravimétrica da silicalita não calcinada

4.1.2. V-MTW

4.1.2.1. Difração de raios X

O metalossilicato contendo V apresenta estrutura MTW com presença de material com baixa cristalinidade, como mostrado na Figura 16. As amostras calcinada e não calcinada apresentam difratogramas bastante semelhantes.

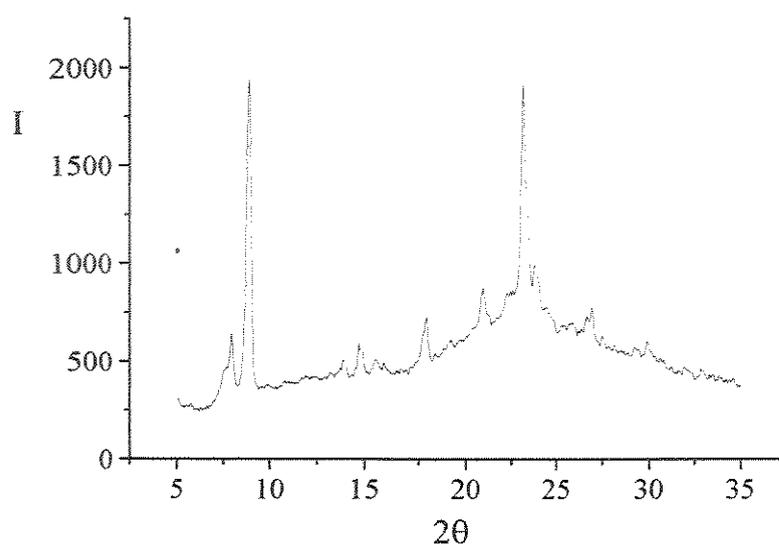


Figura 16: Difratograma de raios X da V-MTW calcinada

4.1.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia da amostra calcinada é apresentada na Figura 17. Pode-se observar a presença de partículas de formato aproximadamente ovóide e também de algum material com forma indefinida, provavelmente amorfo, como indicado pelo difratograma de raios X. As partículas apresentam tamanho médio de $4,4 \times 6,6 \mu\text{m}$. Através da literatura, verifica-se que o tamanho e a morfologia das partículas de metalossilicatos com estrutura MTW variam bastante.

A cor branca do material se manteve também após a calcinação, e o rendimento foi de aproximadamente 14% (g sólido/100g gel).

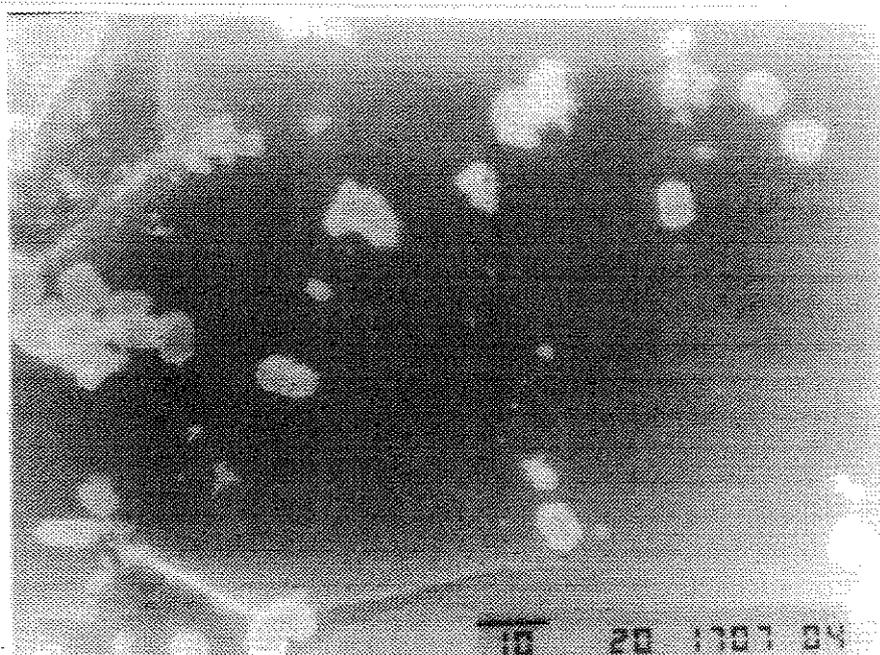


Figura 17: Micrografia da V-MTW calcinada

4.1.2.3. Análise elementar

Foi observado que a quantidade de V presente no sólido diminuiu de 0,33% para 0,27% depois da calcinação, indicando a fraca coordenação do metal à rede da silicalita. A quantidade de V no sólido é muito menor que no gel de síntese: $(\text{Si}/\text{V})_{\text{gel}} = 59$ e $(\text{Si}/\text{V})_{\text{sólido}} = 232$, o que foi observado também para outras silicalitas contendo V (Reddy e colaboradores, 1994a). A quantidade total de C, H e N determinada foi de 5,3% na amostra não calcinada.

4.1.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras calcinada e não calcinada são apresentados na Figura 18. São observadas as bandas de absorção atribuídas às vibrações da rede, típicas de silicalitas, bem como uma banda larga, em torno de $3450\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$, atribuída à presença de grupos silanol. Outra banda, em torno de $1490\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação de grupos $-\text{CH}_3$ (típica da presença do direcionador de estrutura) desaparece depois da calcinação. A banda em $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, correspondente à vibração de deformação de água, diminui

acentuadamente após a calcinação. É observado um ombro em torno de 960 cm^{-1} que não está presente na silicalita pura. Embora a atribuição desta banda seja discutível, Cambor e colaboradores (1993b) a atribuem a grupos Si-OH associados com a presença de heteroátomos ligados à estrutura da silicalita. Kornatowski e colaboradores (1991) observaram esta banda no espectro da V-ZSM-5, Reddy e colaboradores (1993) na V-NCL-1, Prasad Rao e colaboradores (1993) na V-ZSM-11, Tuel e Taârit (1994) na V-ZSM-48 e Sen e colaboradores (1995) na V- β . Reddy e colaboradores (1993) verificaram que para a V-NCL-1, a intensidade desta absorção aumenta com a quantidade de V presente. Alguns autores (Tuel e Taârit, 1994; Sen e colaboradores, 1995) verificaram que esta banda está ausente nas silicalitas impregnadas com óxido de vanádio. Para a confirmação deste fato, uma amostra da silicalita foi impregnada com VOSO_4 , calcinada e o espectro na região do infravermelho é apresentado na Figura 19, confirmando a ausência da banda.

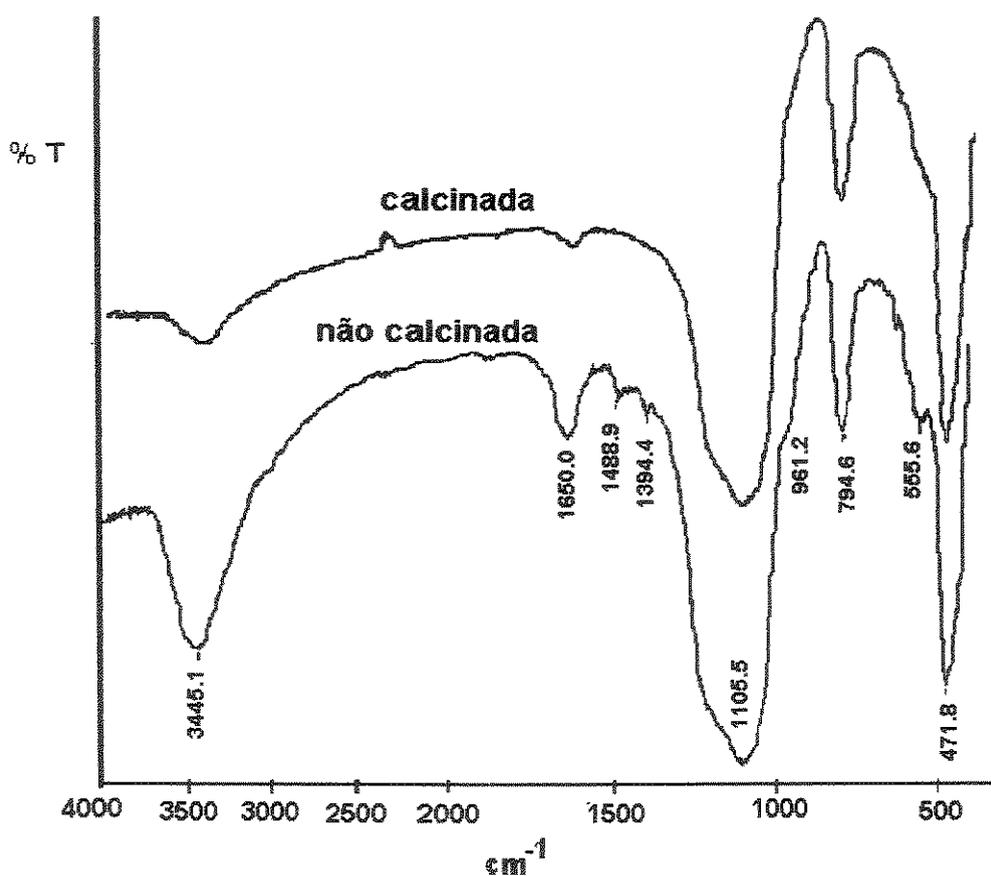


Figura 18: Espectros na região do infravermelho da V-MTW

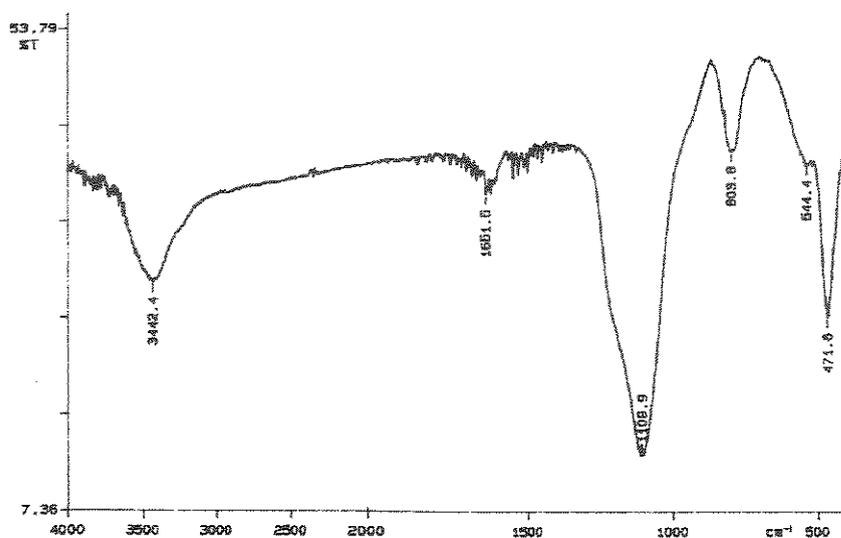


Figura 19: Espectro na região do infravermelho da V-MTW impregnada

4.1.2.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa

Nos espectros na região do UV-visível das amostras calcinada e não calcinada (Figura 20), são observadas bandas em torno de 210, 240 e 330 nm. A banda mais intensa, em 210 nm é atribuída à transferência de carga resultante da excitação de um elétron $2p$ do oxigênio do grupo vanadilo para um orbital d vazio do V (Chang e Leu, 1995), enquanto a banda em aproximadamente 240 nm é atribuída a presença de V_2O_5 (Chang e Leu, 1995; Centi e colaboradores, 1992). A última banda, mais fraca, em 330 nm, aumenta de intensidade com a calcinação. Alguns autores observaram esta banda no espectro de metalossilicatos contendo V e a atribuíram à presença de V^{5+} em coordenação tetraédrica, proveniente da oxidação de V^{4+} em alto pH (Tuel e Taârit, 1994a; Kornatowski e colaboradores, 1994; Sen e colaboradores, 1995). A ausência de bandas acima de 400 nm está de acordo com a ausência de cor do material.

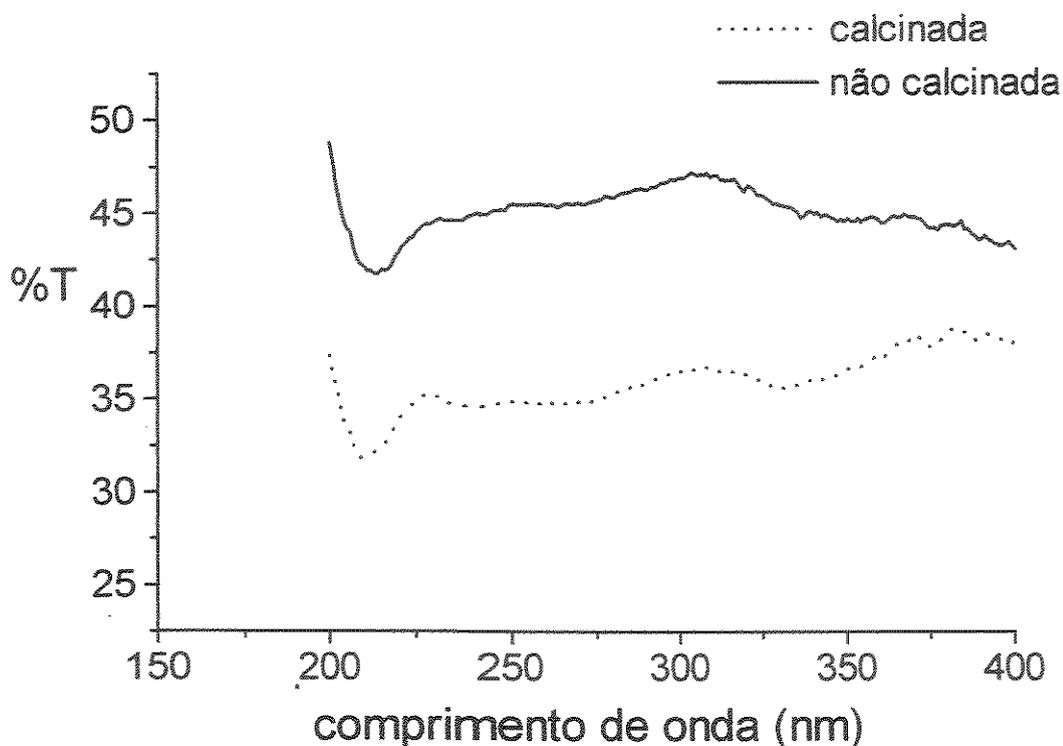


Figura 20: Espectros na região do UV-visível da V-MTW

4.1.2.6. Ressonância magnética nuclear

No espectro de RMN de ^{29}Si (Figura 21), o sinal em $\delta = -111$ é atribuído à presença de grupos $\text{Si}(\text{OSi})_4$. O sinal em torno de $\delta = -100$ é fortemente aumentado com o uso de polarização cruzada, indicando a presença de um grande número de unidades $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$. Moudrakovsky e colaboradores (1994) observaram para V-MTW que existe uma relação inversa entre a intensidade deste sinal no modo CP e a quantidade de vanádio na rede, indicando que há interação entre o metal e os grupos silanol.

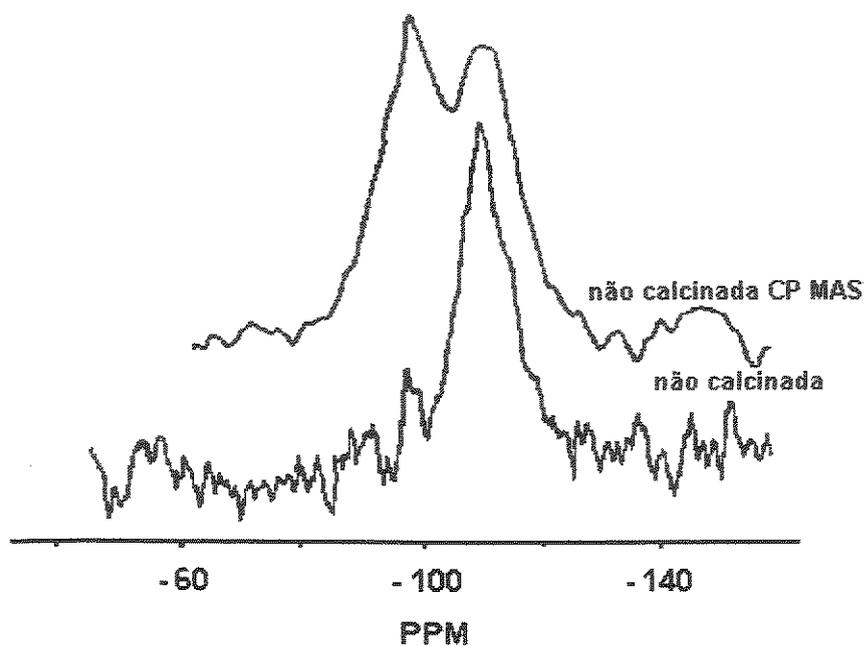


Figura 21: Espectros RMN de ^{29}Si da V-MTW não calcinada

4.1.2.7. Ressonância paramagnética eletrônica

A Figura 22 ilustra o espectro RPE do material não calcinado, o qual apresenta oito linhas igualmente espaçadas e é típico do íon VO^{2+} em simetria C_{4v} , com $g_{\parallel} = 1,93$ e $g_{\perp} = 1,96$ (Reddy e colaboradores, 1994a; Sayari, 1995). Após a calcinação nenhum sinal é observado, indicando a oxidação a V^{5+} (d^0), como também observado para outros metalossilicatos contendo V (Tuel e Taârit, 1994; Reddy e colaboradores, 1994a; Sen e colaboradores, 1995).

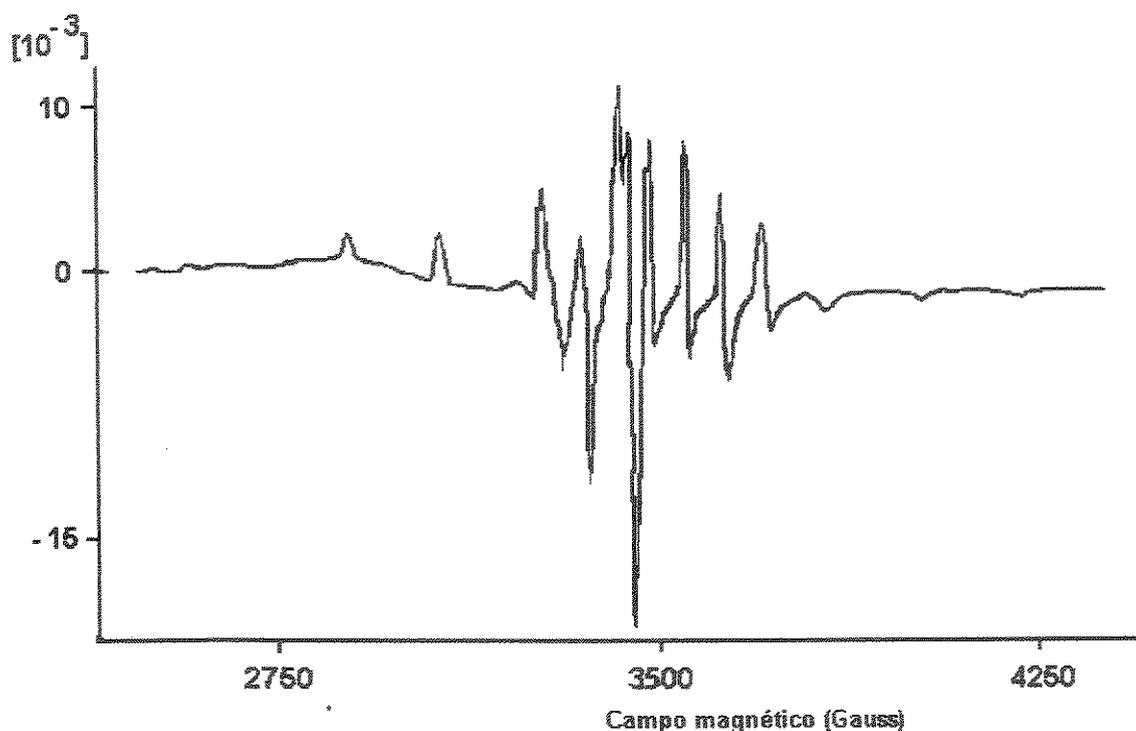


Figura 22: Espectro RPE da V-MTW não calcinada

4.1.2.8. Análise termogravimétrica

Para zeólitas contendo TEA^+ geralmente são observadas quatro zonas de perda de peso, conforme a tabela 4 (Pérez-Pariente e colaboradores, 1987).

Tabela 4: Zonas de perda de peso na análise termogravimétrica

$T (^{\circ}\text{C})$	<i>processo</i>	<i>atribuição</i>
25 a 220	endotérmico	desidratação
220 a 350	exotérmico	oxidação da TEAOH ocluída
350 a 500	exotérmico	oxidação da TEA^+ como cátion de compensação
500 a 700	exotérmico	oxidação dos produtos da oxidação parcial ou pirólise da TEA^+

Na análise termogravimétrica da V-MTW (Figura 23), observa-se perda de peso relativas às presenças de TEAOH e TEA^+ , esta última em pequena quantidade,

provavelmente compensando defeitos da rede na forma de grupos SiO^- . A quantidade de orgânicos determinada por análise de C, H, N foi de 5,3% na amostra não-calcinada.

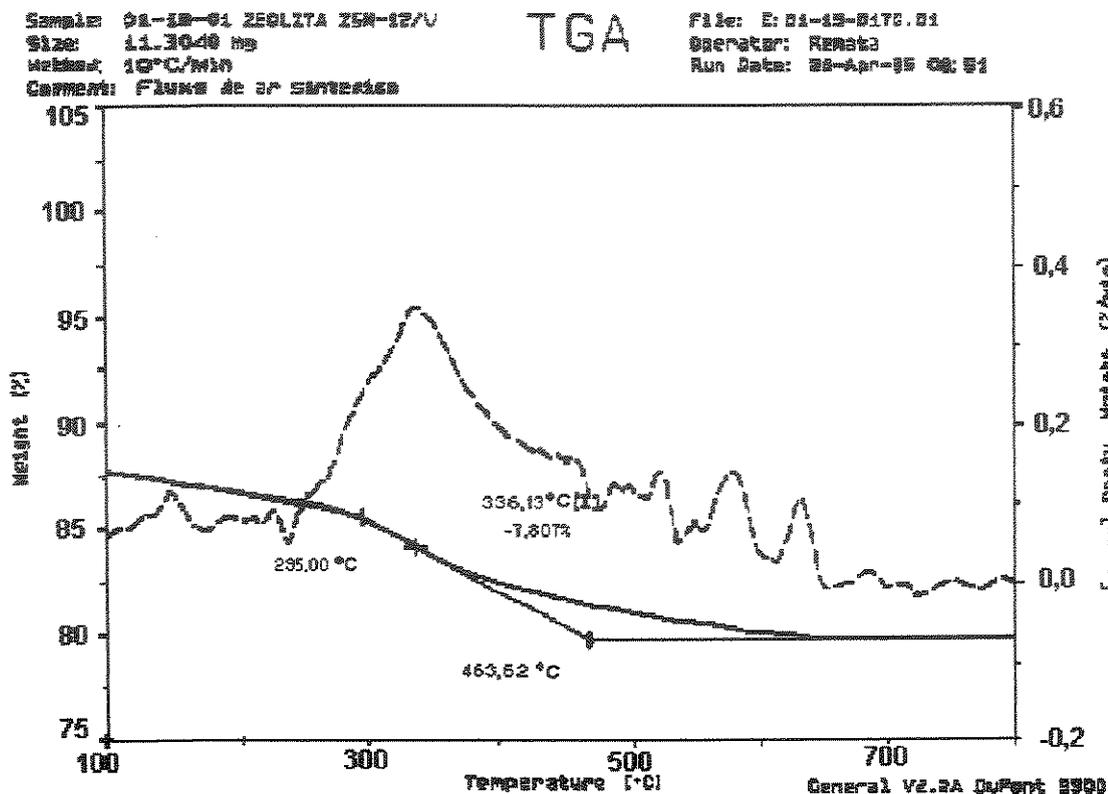


Figura 23: Análise termogravimétrica da V-MTW não calcinada

Conclui-se, pela análise dos resultados obtidos, que para o metalossilicato V-MTW não calcinado, o V está presente como cátions VO^{2+} , confirmado pelo espectro de RPE característico. A partir da análise de RMN de ^{29}Si , pode-se concluir que estes cátions estão ligados a sítios defeituosos, já que o sinal em $\delta = -100$, atribuído a unidades $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, aumenta significativamente com o uso de polarização cruzada. Durante a calcinação, o vanádio é oxidado a V^{5+} , como indicado pela presença da banda em 330 nm no espectro na região do UV-visível e pela ausência de sinal no espectro de RPE da V-MTW calcinada. Provavelmente os íons V^{5+} estão presentes como espécies vanadato com três ligações Si-O-V como mostra a Figura 24:

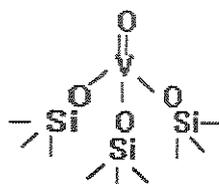


Figura 24: Íon vanadato associado à silicalita

4.1.3. Cr-MTW

Observa-se, para o metalossilicato contendo Cr, difratograma típico da estrutura MTW e ausência de outras fases cristalinas (Figura 25).

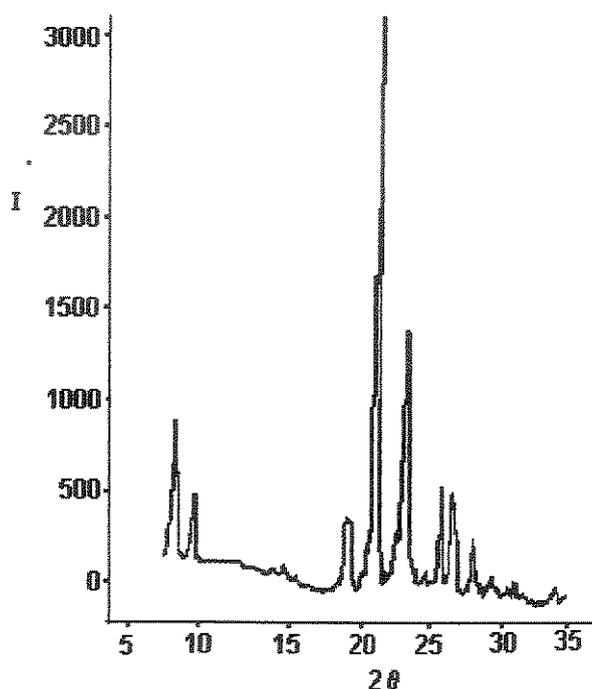


Figura 25: Difratograma de raios X da Cr-MTW calcinada

4.1.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 26 mostra o material, com partículas uniformes e ovóides de $4,3 \times 6,4 \mu\text{m}$. Este material apresenta cor verde antes e verde amarelado depois da calcinação e foi obtido com rendimento de 10% (g sólido/100g gel).

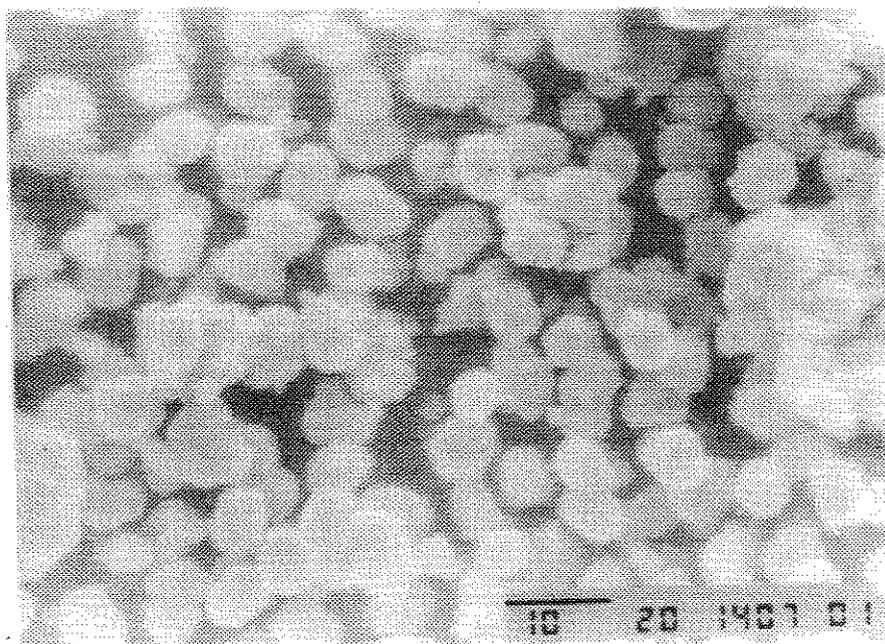


Figura 26: Micrografia da Cr-MTW calcinada

4.1.3.2. Análise elementar

A quantidade de Cr no sólido de 1,46% se mantém depois da calcinação. Observa-se também que a quantidade de Cr no sólido é menor que no gel de síntese: $(\text{Si/Cr})_{\text{gel}} = 29$ e $(\text{Si/Cr})_{\text{sólido}} = 83$, indicando que nem todo Cr foi incorporado ao sólido. A quantidade total de C, H, N foi de 8,9% na amostra não calcinada.

4.1.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Nos espectros na região do infravermelho do metalossilicato (Figura 27), são observadas, na região de $1300\text{-}400\text{cm}^{-1}$, as bandas de absorção típicas de silicalitas. A banda em torno de $3460\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ é atribuída à presença de grupos silanol. A banda em torno de $1490\text{-}1480\text{cm}^{-1}$, atribuída à deformação de grupos -CH_3 , e aquela em torno de $1170\text{-}1160\text{cm}^{-1}$, atribuída à tensão na ligação C-N (Bellamy, 1975), típicas da presença de tetraetilamônio na zeólita, desaparecem com a calcinação. Em comparação com o espectro da silicalita pura (Figura 13), é observada uma banda

adicional intensa em 1030 e um ombro em 800 cm^{-1} , região característica de informações estruturais.

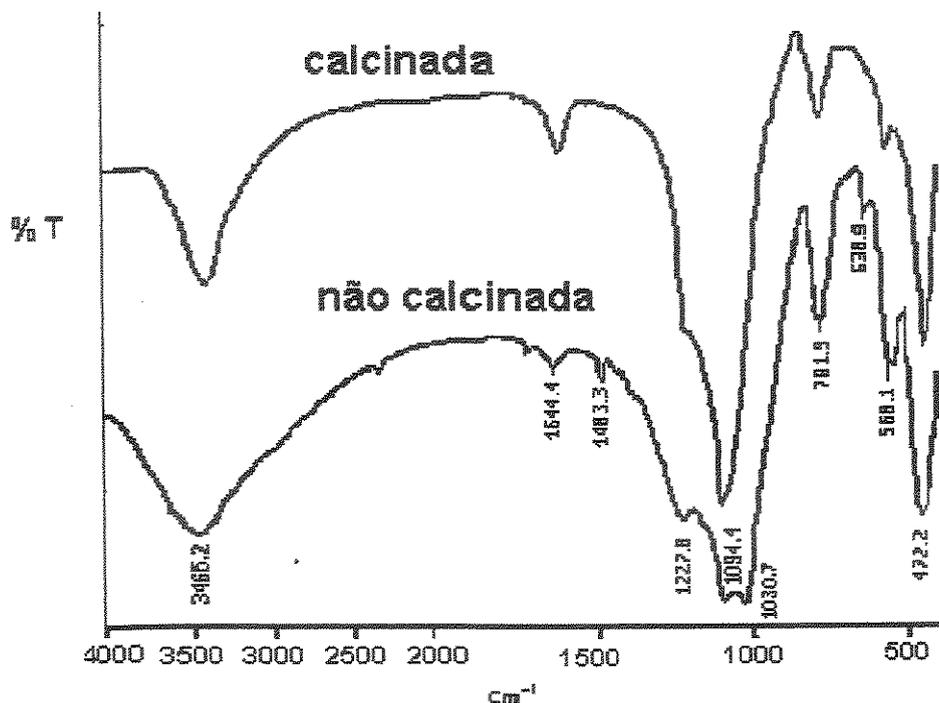


Figura 27: Espectros na região do infravermelho da Cr-MTW

4.1.3.4. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa

No espectro na região do UV-visível do material não calcinado (Figura 28), são observadas bandas em torno de 208, 240, 440 e 600 nm. As bandas estreitas em 208 e 240 nm indicam a possibilidade de transições *d-d* (Selvam e Vinod, 1996). As duas últimas são atribuídas a transições *d-d* de Cr(III) em coordenação octaédrica (Weckhuysen e Schoonheydt, 1994). Depois da calcinação, a coloração verde se torna verde-amarelada e são observadas novas bandas em torno de 260 e 360 nm, atribuídas a transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ (Weckhuysen e Schoonheydt, 1994) com desaparecimento da banda em 600 nm.

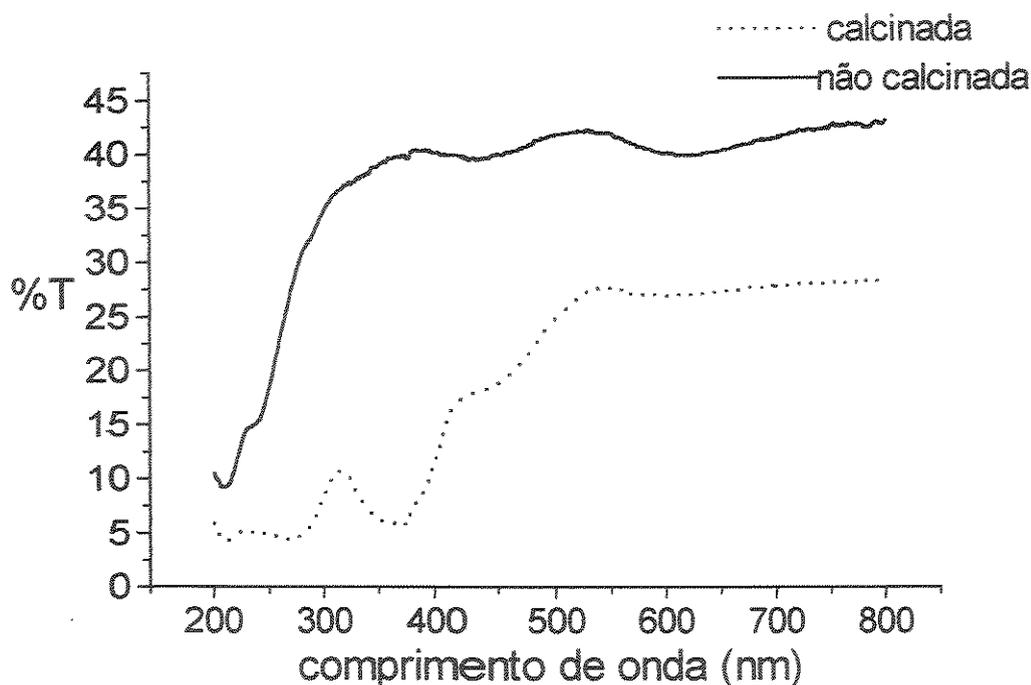


Figura 28: Espectros na região do UV-visível da Cr-MTW

4.1.3.5. Ressonância magnética nuclear

O sinal em $\delta = -112$ no espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da amostra não calcinada (Figura 29), pode ser atribuído a grupos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, e o sinal menos intenso, em $\delta = -102$, à presença de grupos $(\text{SiO})_3\text{SiOCr}$ e/ou $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$. No entanto, este sinal aumenta pouco com o uso de polarização cruzada, indicando a presença de grupos $(\text{SiO})_3\text{SiOCr}$ e confirmando a incorporação do Cr(III) na rede (Kuchеров e colaboradores, 1995). Na amostra calcinada houve diminuição na intensidade deste sinal, evidenciando a diminuição do número destas espécies depois da calcinação.

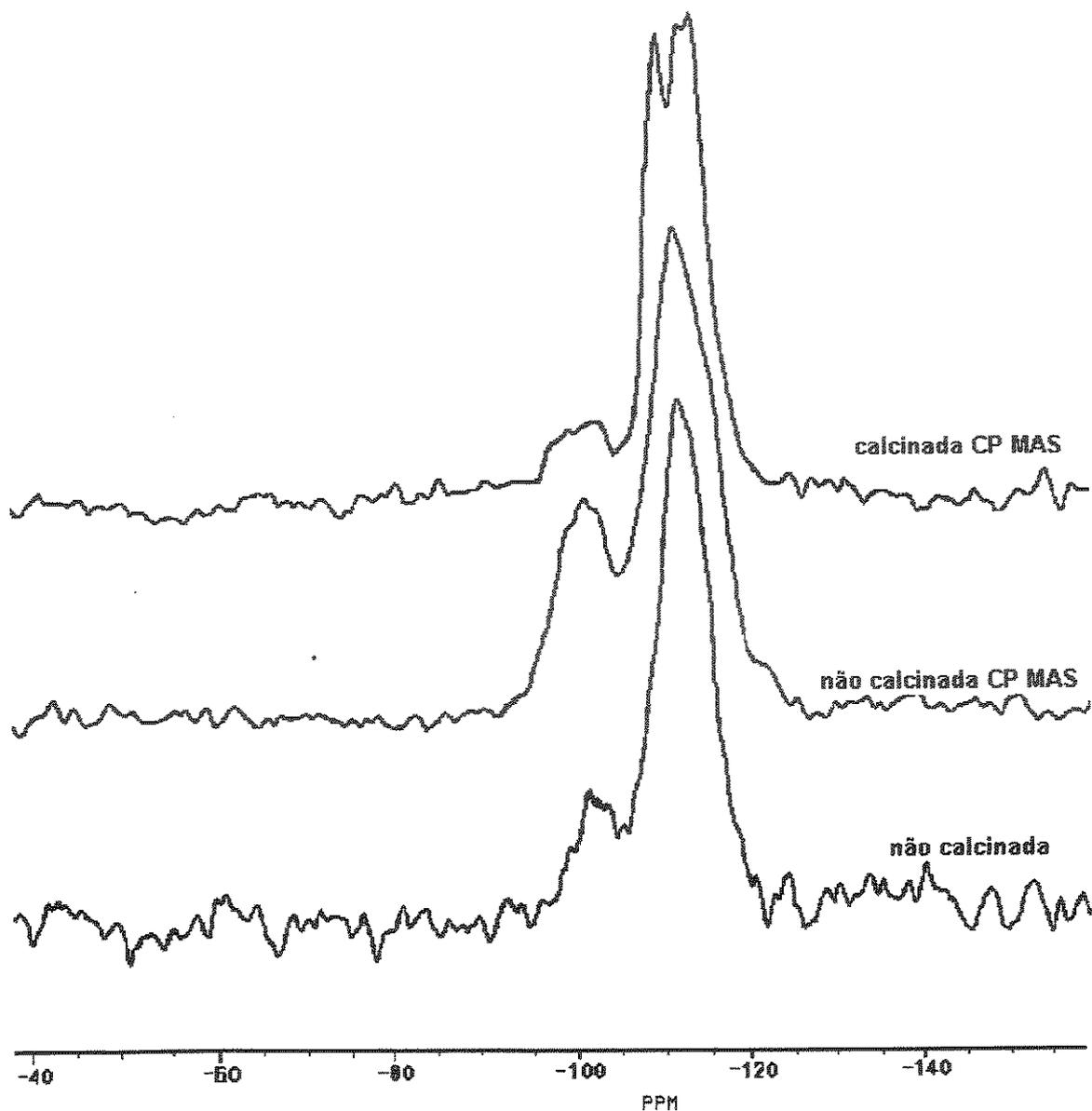


Figura 29: Espectros de RMN de ^{29}Si da Cr-MTW

4.1.3.6. Ressonância paramagnética eletrônica

No espectro de RPE da amostra não calcinada, observa-se uma linha larga, característica de Cr(III) ($g = 1,97$) em simetria tetragonal (Figura 30). No espectro da amostra calcinada (Figura 31), observa-se apenas uma linha estreita, característica de Cr(V), sugerindo que pelo menos uma parte aparece como Cr(V) (Kuchеров e colaboradores, 1995), já que Cr(VI) d^0 não apresenta sinal no espectro de ressonância paramagnética eletrônica.

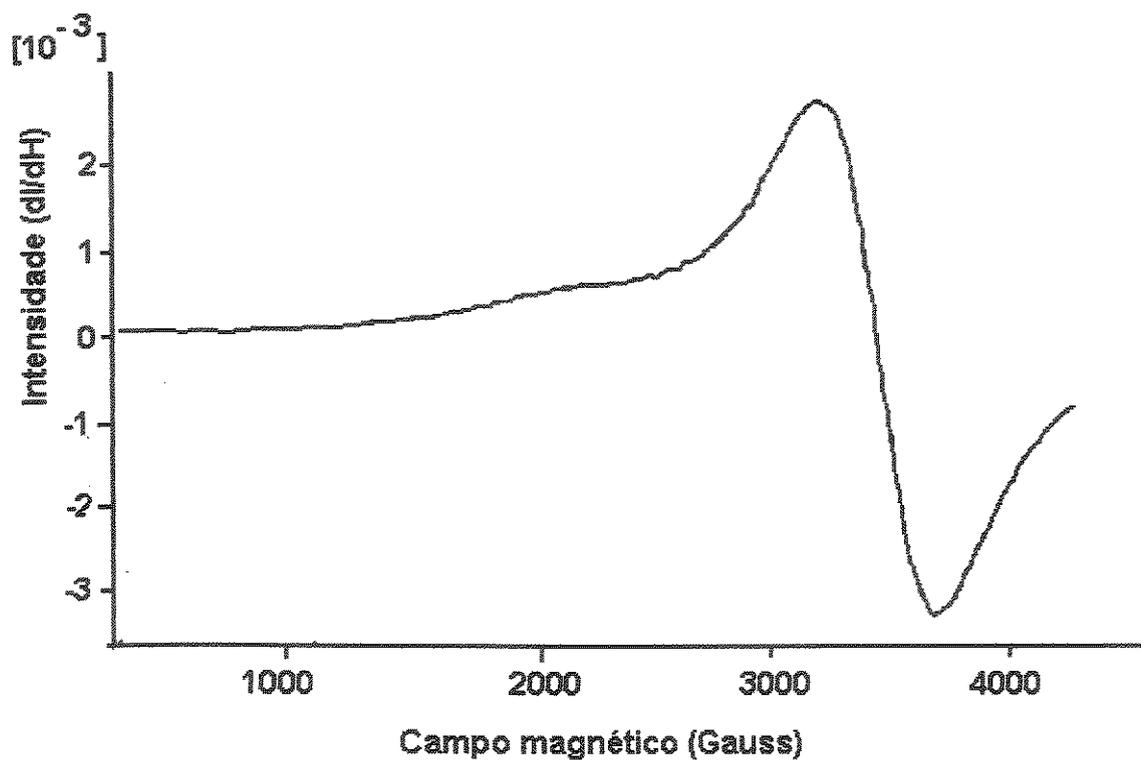


Figura 30: Espectro RPE da Cr-MTW não calcinada

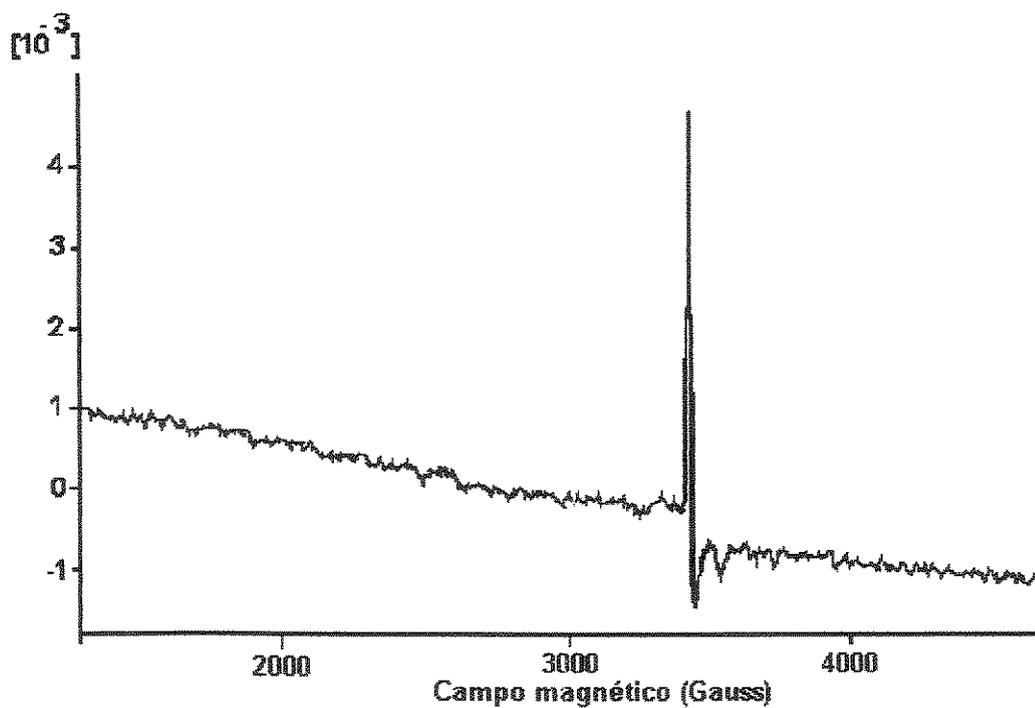


Figura 31: Espectro RPE da Cr-MTW calcinada

4.1.3.7. Análise termogravimétrica

Observa-se a decomposição térmica do direcionador de estrutura em duas etapas (Figura 32), evidenciando a presença de dois tipos de espécies: TEAOH ocluída, cuja decomposição se dá abaixo de 350°C e TEA⁺ como cátion de compensação devido à carga negativa criada pela substituição de Si(IV) por Cr(III), cuja decomposição se dá entre 350 e 500°C (Pérez-Pariente e colaboradores, 1987). A relação TEA⁺/Cr \cong 1 indica a substituição isomórfica.

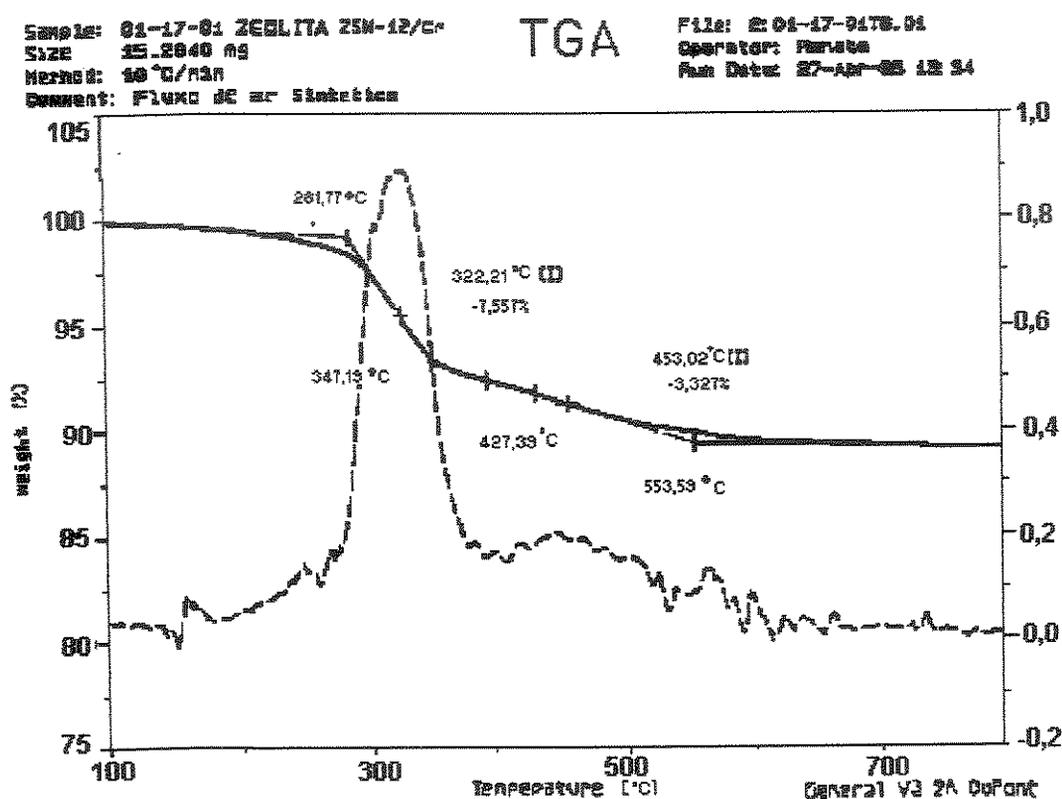


Figura 32: Análise termogravimétrica da Cr-MTW não calcinada

Conclui-se, para este metalossilicato, que houve incorporação de Cr³⁺ na estrutura da amostra não calcinada. O espectro de RPE é característico de Cr(III) em simetria tetragonal e o sinal em $\delta = -102$ no espectro de RMN de ²⁹Si aumenta pouco com o uso de polarização cruzada, podendo ser atribuído a presença de grupos (SiO)₃SiOCr. Após a calcinação, acredita-se que ainda exista Cr³⁺ presente, no entanto, o resultado de RPE mostra espectro característico de Cr⁵⁺, indicando que

pelo menos uma parte foi oxidada e os resultados de UV-visível indicam a presença de Cr^{6+} .

4.1.4. Mn-MTW

4.1.4.1. Difração de raios X

O difratograma obtido para o metalossilicato contendo Mn (Figura 33), mostra que o mesmo possui estrutura MTW com a ausência de outras fases cristalinas e com a presença de algum material de baixa cristalinidade.

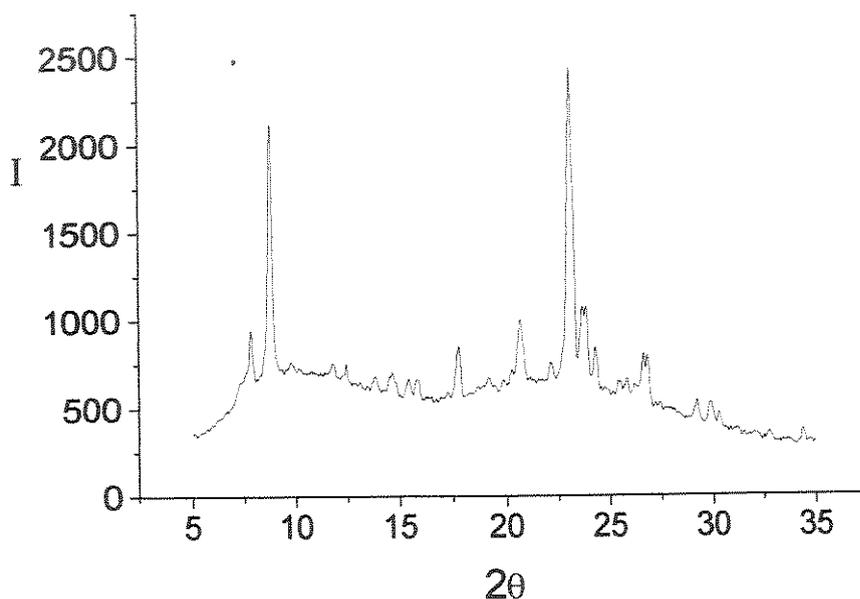


Figura 33: Difratograma de raios X da Mn-MTW calcinada

4.1.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

O material, com partículas de aproximadamente $9 \times 10 \mu\text{m}$ e formato não uniforme (Figura 34), apresenta coloração rosada antes e violeta depois da calcinação e foi obtido com rendimento de 10% (g sólido/100g gel).



Figura 34: Micrografia da Mn-MTW calcinada

4.1.4.3. Análise elementar

A quantidade de Mn presente no sólido, de 1,06%, manteve-se após a calcinação. Observa-se que a quantidade de Mn no sólido é menor que no gel de síntese: $(\text{Si/Mn})_{\text{gel}} = 59$ e $(\text{Si/Mn})_{\text{sólido}} = 87$, indicando que nem todo Mn foi incorporado ao sólido. A quantidade de orgânicos determinada por análise de C, H, N foi de 8,4 % na amostra não-calcinada

4.1.4.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Nos espectros na região do infravermelho (Figura 35), observam-se, além das bandas de absorção atribuídas às vibrações da rede de silicalitas, as bandas atribuídas à presença de grupos silanol e à vibração de deformação de água. As bandas atribuídas à deformação de grupos $-\text{CH}_3$, e à tensão na ligação C-N, típicas da presença do direcionador de estrutura, desaparecem após a calcinação. O ombro em 960 cm^{-1} , atribuído por Cambor e colaboradores (1993b) a grupos Si-OH associados com a presença de heteroátomos ligados à estrutura da silicalita, também é observado, porém desaparece depois da calcinação.

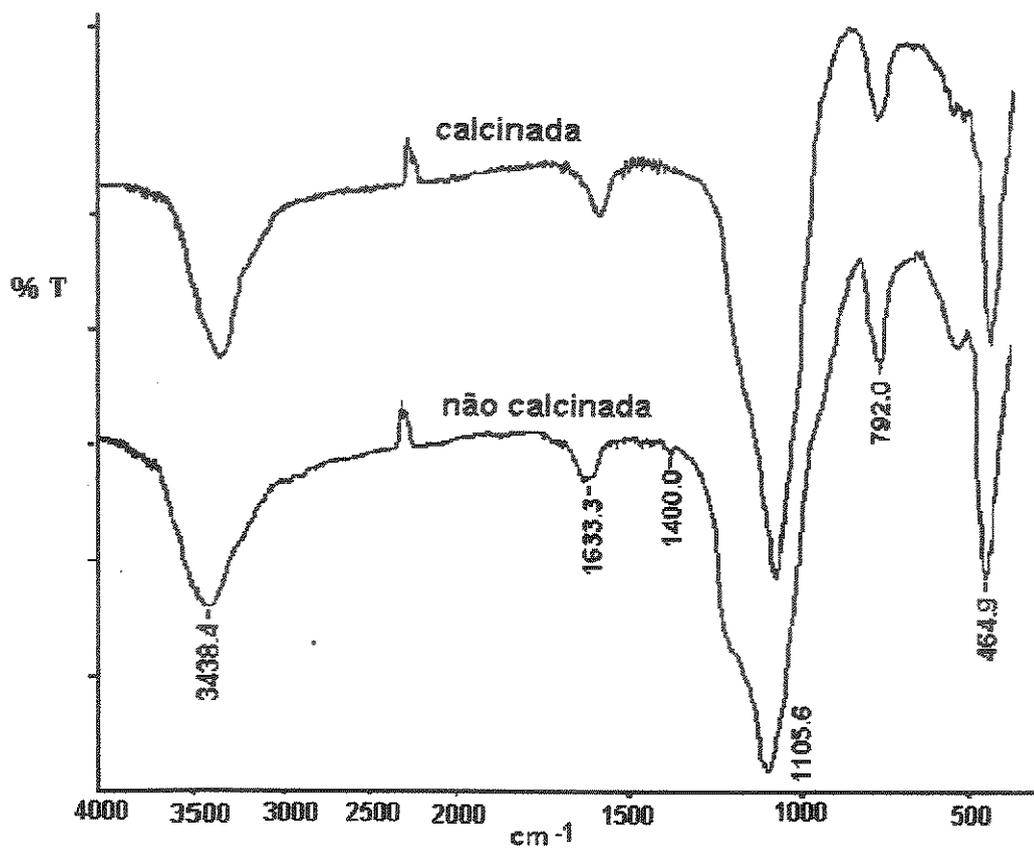


Figura 35: Espectros na região do infravermelho da Mn-MTW

4.1.4.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa

Nos espectros na região do UV-visível (Figura 36), observam-se somente bandas largas em 210 e 250 nm que não permitem a atribuição da coordenação octaédrica ou tetraédrica do Mn(II). No entanto, a coloração violeta depois da calcinação sugere a oxidação a Mn(VII).

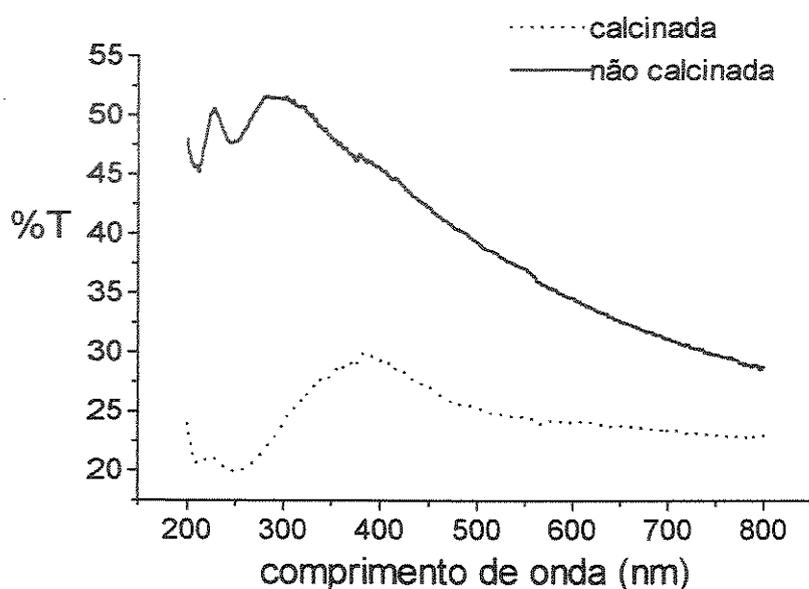


Figura 36: Espectros na região do UV-visível da Mn-MTW

4.1.4.6. Ressonância magnética nuclear

No espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da amostra não calcificada (Figura 37), observa-se um ombro em torno de $\delta = -100$ cuja intensidade aumenta com o uso de polarização cruzada e que é indicativo da presença de grupos $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$.

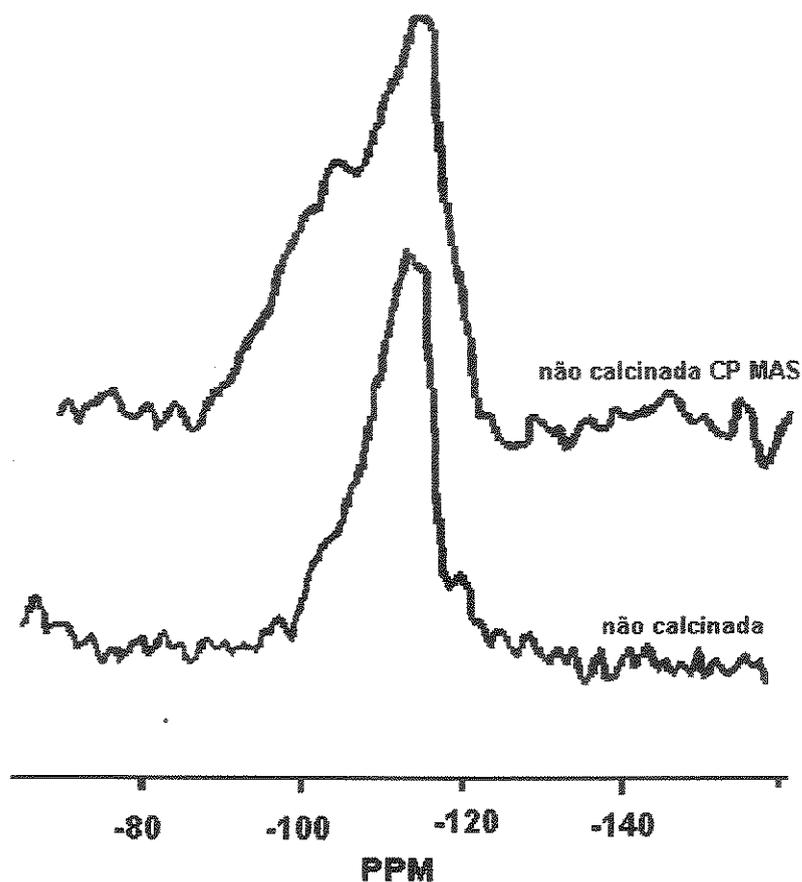


Figura 37: Espectro de RMN de ^{29}Si da Mn-MTW não calcinada

4.1.4.7. Ressonância paramagnética eletrônica

No espectro RPE do material não calcinado (Figura 38), verifica-se a presença de um sexteto de linhas devidas a íons Mn^{2+} em sítios isolados, superposto a uma linha larga devida a depósito de sais de Mn^{2+} nos canais, que interagem entre si (Brouet e colaboradores, 1992). O espectro desta região em 2ª derivada (Figura 39), mostra mais claramente o sexteto de linhas devidas a transições permitidas no espectro RPE, com $g = 2$, mais cinco linhas de transições proibidas, cada uma entre duas das permitidas. O material calcinado não apresenta sinal, confirmando a oxidação a Mn^{7+} (d^0).

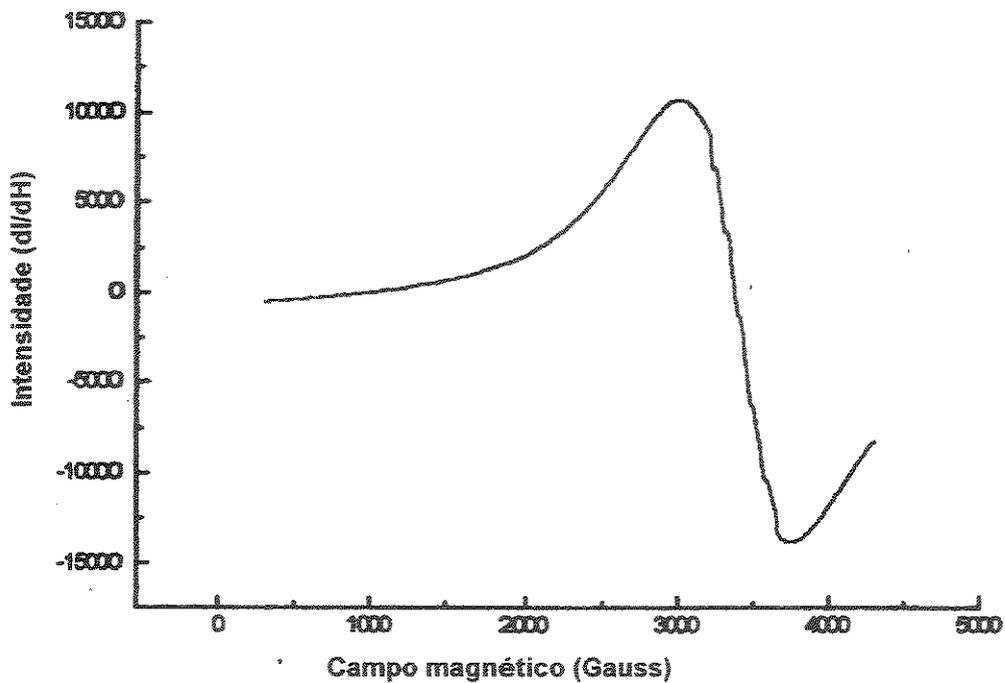


Figura 38: Espectro RPE da Mn-MTW não calcinada

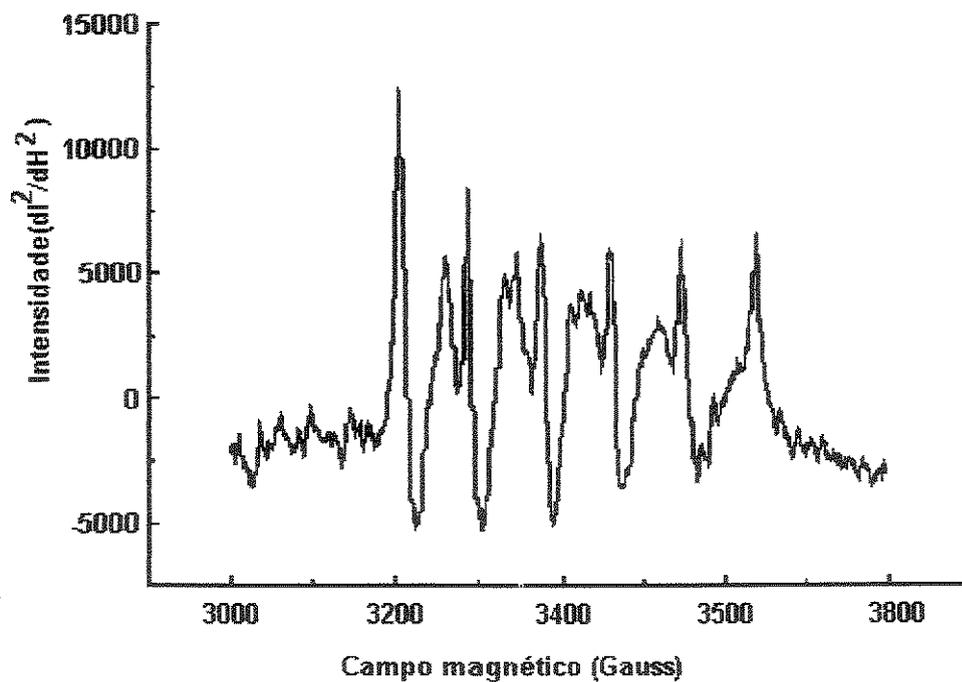


Figura 39: Espectro RPE da Mn-MTW não calcinada (2a derivada)

4.1.4.8. Análise termogravimétrica

A Figura 40 mostra o resultado da análise termogravimétrica. Observa-se perda de peso na região abaixo de 350°C e também, em pequena quantidade, entre 350 e 500°C, indicando a presença de TEA^+ , provavelmente compensando defeitos da rede na forma de grupos SiO^- .

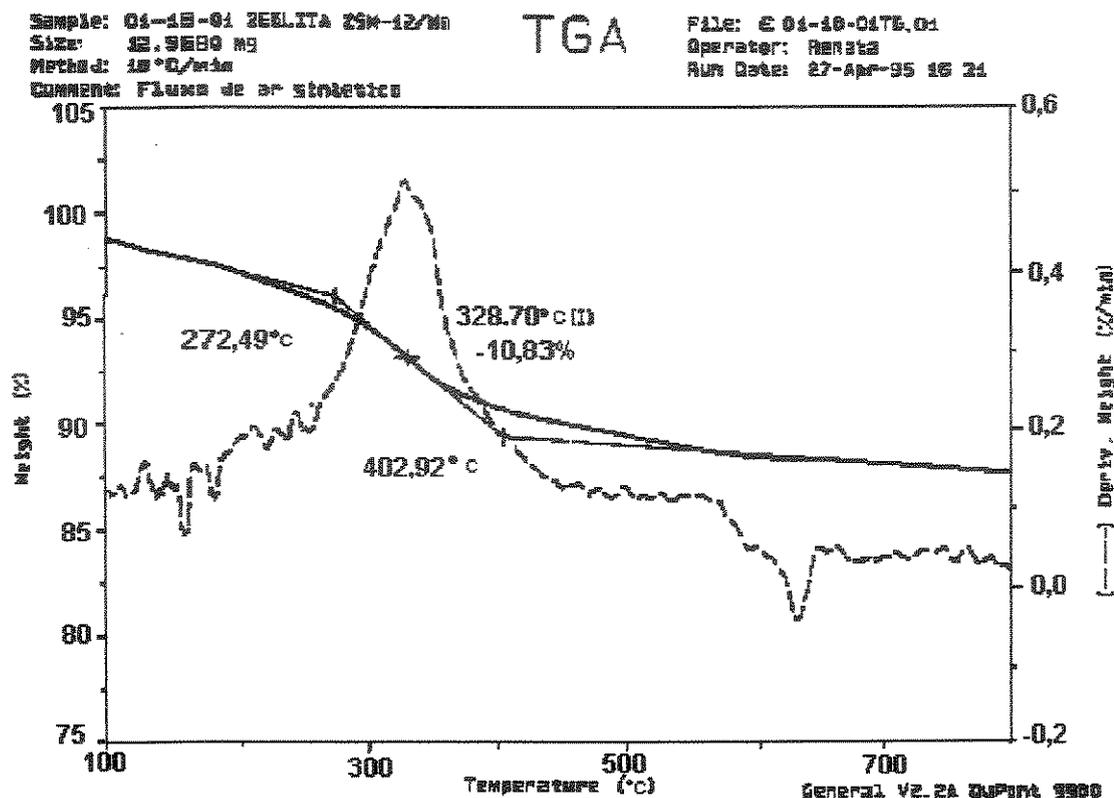


Figura 40: Análise termogravimétrica da Mn-MTW não calcinada

Conclui-se, para este metalossilicato, que existem evidências de incorporação do metal antes da calcinação. O espectro de RPE indica a presença de Mn^{2+} em sítios isolados e no espectro na região do IV, observa-se a presença de um ombro em 960 cm^{-1} . Porém, no espectro de RMN, o ombro em torno de $\delta = -100$ apresenta um aumento com o uso de polarização cruzada, indicando a presença de grupos $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$. Depois da calcinação, a coloração violeta, o desaparecimento do ombro em 960 cm^{-1} e a ausência de sinal no espectro de RPE, indicam que o Mn é oxidado a Mn(VII) e não encontra-se mais incorporado na rede.

4.1.5. Fe-MTW

4.1.5.1. Difração de raios X

O difratograma de raio X, mostrado na Figura 41, apresenta estrutura típica MTW e ausência de outras fases cristalinas.

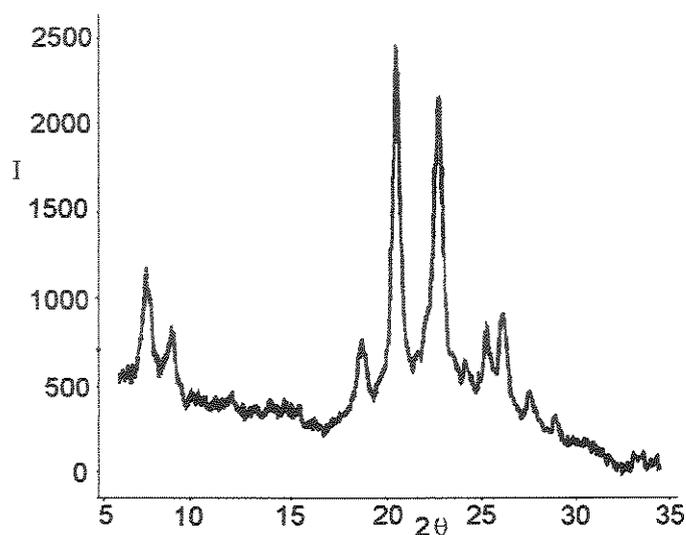


Figura 41: Difratograma de raios X da Fe-MTW calcinada

4.1.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 42 mostra que as partículas apresentam formato aproximadamente ovóide, com partículas agregadas e tamanho médio de $2,1 \times 2,6 \mu\text{m}$. O material não calcinado é branco e, depois da calcinação, apresenta coloração marrom clara e foi obtido com rendimento de 10% (g sólido/100g gel).

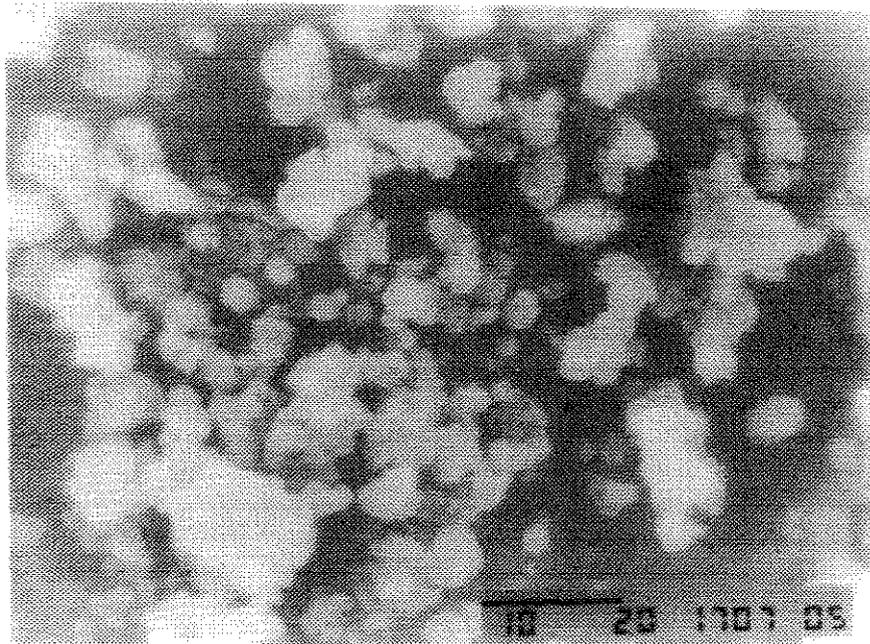


Figura 42: Micrografia da Fe-MTW calcinada

4.1.5.3. Análise elementar

A quantidade de Fe no produto final é de 3,37% e se manteve após a calcinação. A quantidade de Fe no sólido é maior que no gel de síntese: $(\text{Si/Fe})_{\text{gel}} = 29$ e $(\text{Si/Fe})_{\text{sólido}} = 24$, o que sugere que a sílica utilizada no gel não foi totalmente recuperada. A quantidade de orgânicos determinada por análise de C, H, N foi de 10,0% na amostra não-calcinada

4.1.5.4. Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 43 mostra os espectros na região do infravermelho do metalossilicato Fe-MTW. Observa-se que ambos são bastante semelhantes aos da silicalita sintetizada pelo mesmo método, não apresentando bandas adicionais.

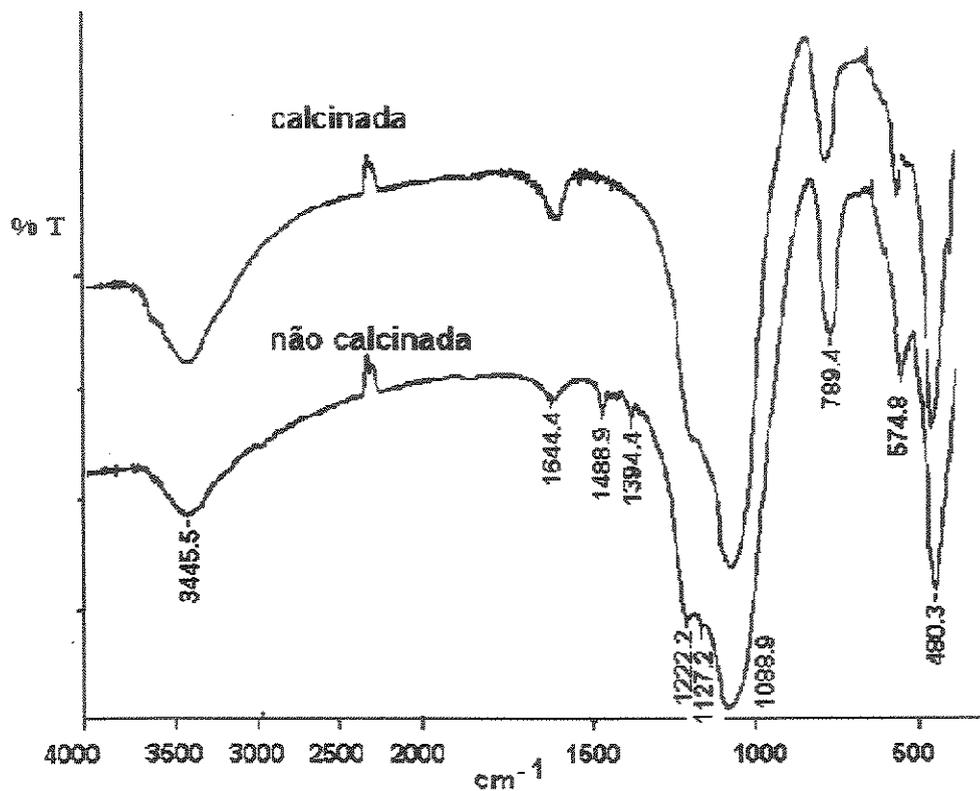


Figura 43: Espectros na região do infravermelho da Fe-MTW

4.1.5.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa

Nos espectros na região do UV-visível (Figura 44), são observadas, no material não calcinado, bandas características de transferência de carga na faixa de 210 e 250 nm que indicam a presença de átomos isolados de ferro na estrutura (Lin e colaboradores, 1989). O alargamento destas bandas de transferência de carga depois da calcinação indica a saída de parte do ferro da estrutura e a formação do óxido, confirmada pela coloração marrom clara.

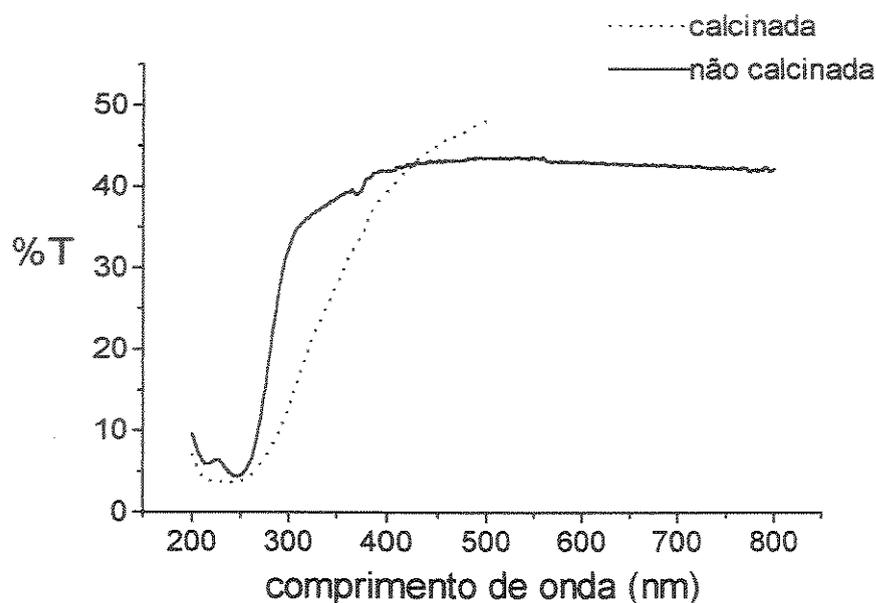


Figura 44: Espectros na região do UV-visível da Fe-MTW

4.1.5.6. Ressonância magnética nuclear

Além do sinal correspondente a grupos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, observa-se, no espectro de RMN-MAS de ^{29}Si (Figura 45), um ombro em aproximadamente $\delta = -105$, observado também em outros ferrossilicatos e atribuído a $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OFe}$ (Ball e colaboradores, 1986). Nas condições empregadas, nenhum sinal foi obtido no espectro de RMN de ^{29}Si CP-MAS, como também observado por Ball e colaboradores (1996), que atribuíram este fato à relaxação dos prótons ser muito mais rápida em presença de ferro, alargando fortemente o sinal no modo CP (polarização cruzada).

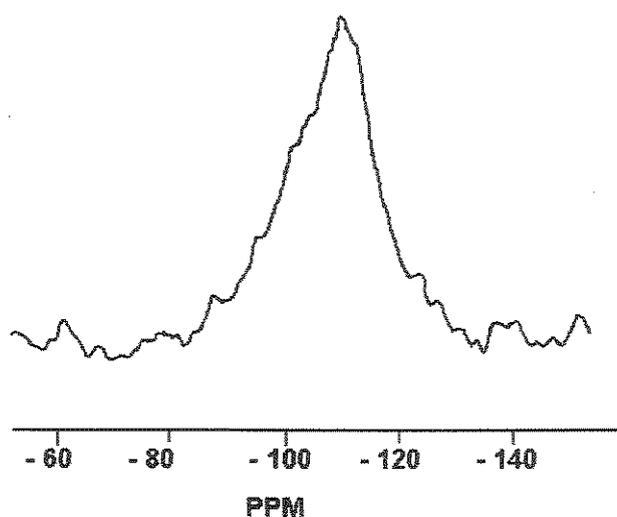


Figura 45: Espectro de RMN de ^{29}Si da Fe-MTW não calcinada

4.1.5.7. Ressonância paramagnética eletrônica

O espectro RPE da amostra não calcinada (Figura 46), apresenta uma linha com $g = 4,3$ e uma linha larga ($\Delta H_{pp} = 360G$) com $g = 2,0$. Esta última é atribuída a Fe^{3+} em sítios octaédricos fora da rede (McNicol e Pott, 1972). Muitos autores têm usado a presença da linha $g = 4,3$ para confirmar a presença de Fe tetraédrico na estrutura de peneiras moleculares. Brückner e colaboradores (1992) verificaram que, enquanto a linha com $g = 2,0$ é influenciada pelo processo de desidratação da amostra, a linha com $g = 4,3$ permanece constante em largura e intensidade. Isto é devido ao fato de que o processo de desidratação afeta a simetria do material extra rede e não do material dentro de rede. O espectro do material calcinado não difere do material não calcinado.

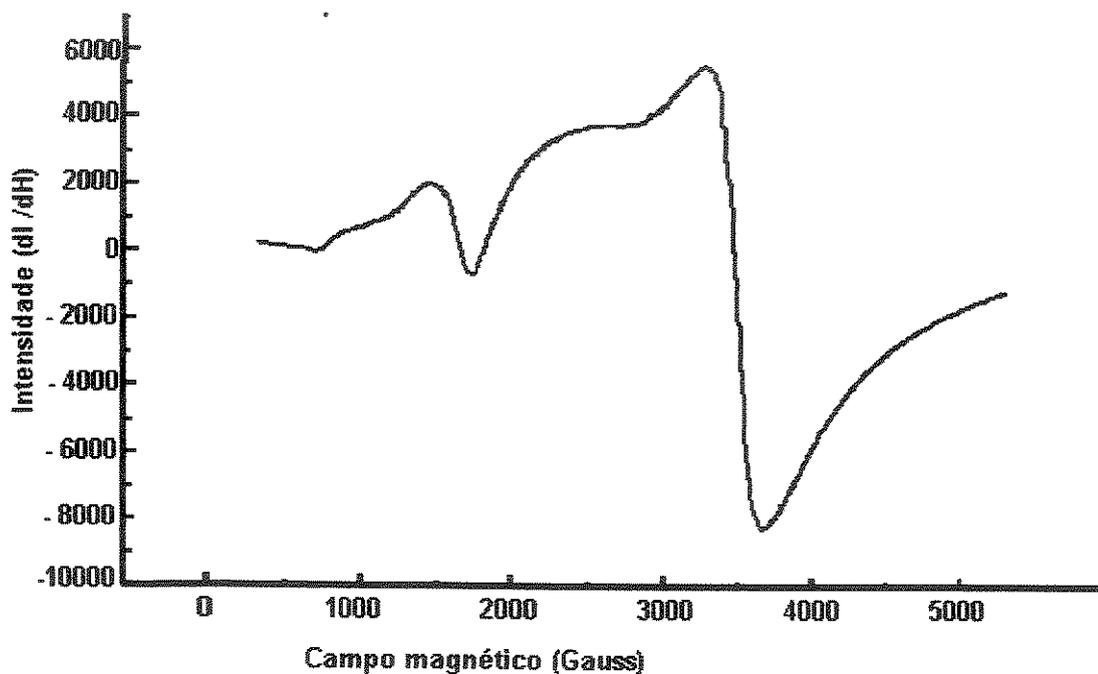


Figura 46: Espectro RPE da Fe-MTW não calcinada

4.1.5.8. Análise termogravimétrica

Na Figura 47 são apresentadas as curvas resultantes da análise termogravimétrica. A decomposição térmica do direcionador de estrutura ocorre em duas etapas. Ao contrário dos outros metalossilicatos estudados, para o Fe-MTW a

maior parte da perda de peso ocorre na faixa de temperatura correspondente à decomposição de TEA^+ (10,4%). A presença de TEA^+ como cátion de compensação com relação $\text{TEA}^+/\text{Fe} \cong 1$, é uma forte indicação da presença de tetraedros (FeO_4) negativamente carregados e portanto da substituição isomórfica.

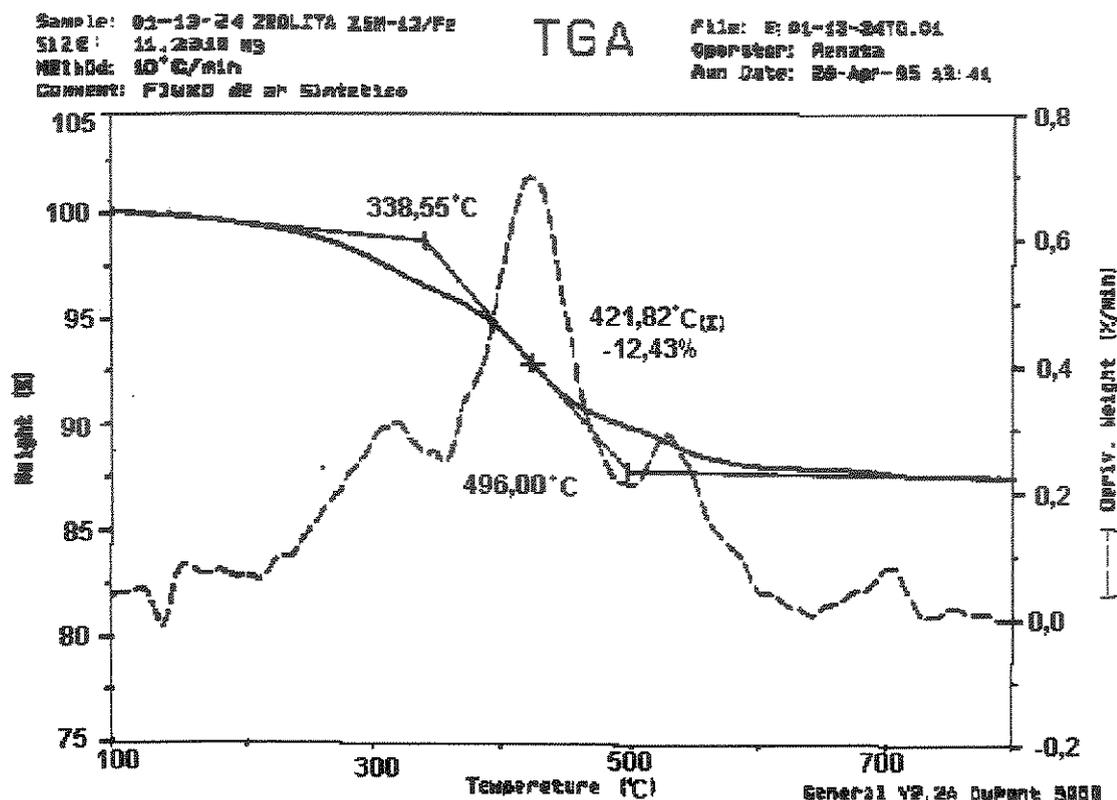


Figura 47: Análise termogravimétrica da Fe-MTW não calcinada

Conclui-se, a partir das análises realizadas, que na amostra não calcinada, a maior parte do ferro está presente na rede. No espectro na região do UV-visível, as bandas em torno de 210 e 250 nm indicam a coordenação tetraédrica, confirmada pela presença da linha com $g = 4,3$ no espectro de RPE. No espectro de RMN de ^{29}Si , um ombro em aproximadamente $\delta = -105$ é atribuído a $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OFe}$. Na amostra calcinada, o resultado de UV-visível sugere que parte do ferro está presente como óxido, o que é confirmado pela coloração marrom clara da amostra. O resultado de RPE indica presença de ferro tetraédrico e octaédrico.

4.1.6. Ti-BEA

4.1.6.1. Difração de raios X

Os metalossilicatos contendo Ti sintetizados pelos métodos A e B apresentam difratograma típico da zeólita com estrutura BEA (Figura 48), com alta cristalinidade e ausência de outras fases cristalinas, apresentando os picos característicos em $2\theta = 7,6; 21,3; 26,6$ e o mais intenso em $22,4$. O difratograma da estrutura BEA apresenta picos estreitos e outros largos devido ao fato desta estrutura ser formada pelo intercrescimento desordenado de dois polimorfos (Treacy e Newsam, 1988) e nenhum pico do difratograma corresponde a um só polimorfo (Higgins e colaboradores, 1988). Por este motivo, a medida dos parâmetros da célula unitária é difícil para esta zeólita e o difratograma foi utilizado apenas para verificar o tipo de estrutura.

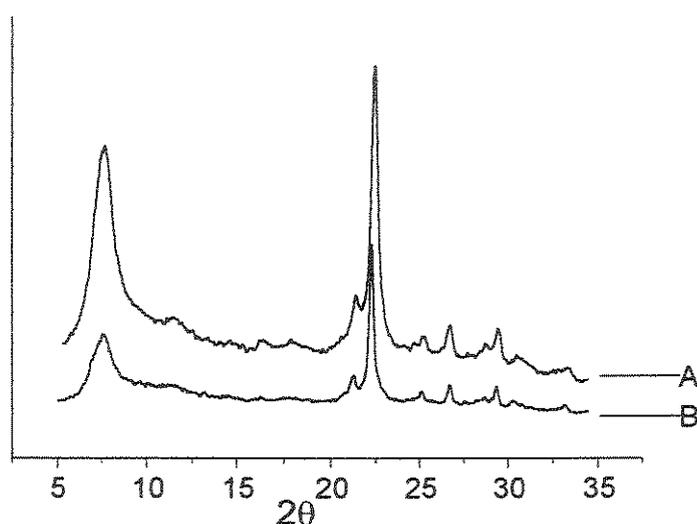


Figura 48: Difratograma de raios X da zeólita Beta calcinada

4.1.6.2. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 49 e na Figura 50 são apresentadas as micrografias das Ti-BEA sintetizadas pelos métodos A e B. Verifica-se que o formato das partículas, aproximadamente ovóide, é o mesmo para as zeólitas sintetizadas pelos dois métodos. O que varia é o tamanho das partículas, $5,5 \times 4,7 \mu\text{m}$ para as zeólitas sintetizadas pelo

método A e em média $0,2 \times 0,3 \mu\text{m}$ para aquelas sintetizadas pelo método B. Esta diferença de tamanho entre o material sintetizado pelos dois métodos pode, em parte, ser explicada pela fonte de sílica usada, Aerosil para o método A e TEOS para o método B. Embora Corma e colaboradores (1994b) tenham obtido cristais de $0,2 \mu\text{m}$ para a Ti-BEA sintetizada com sílica Aerosil, Gontier e Tuel (1996) também observaram diferença significativa no tamanho dos cristais da TS-1 quando sílica Aerosil foi substituída por TEOS. Outra explicação pode ser dada pela quantidade de Al presente no gel, bem maior para a síntese pelo método B. Corma e colaboradores (1997) observaram na síntese da zeólita β , uma forte tendência em aumentar o tamanho dos cristais com a diminuição da quantidade de Al usado.

Os dois materiais apresentam cor branca antes e depois da calcinação. Pelo método A obteve-se um rendimento muito baixo, de aproximadamente 1% e pelo método B o rendimento foi em média de 10% (g sólido/100g gel). Cambor e colaboradores (1993a) também observaram para a zeólita Ti-BEA que o rendimento aumenta com a diminuição da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel de síntese.

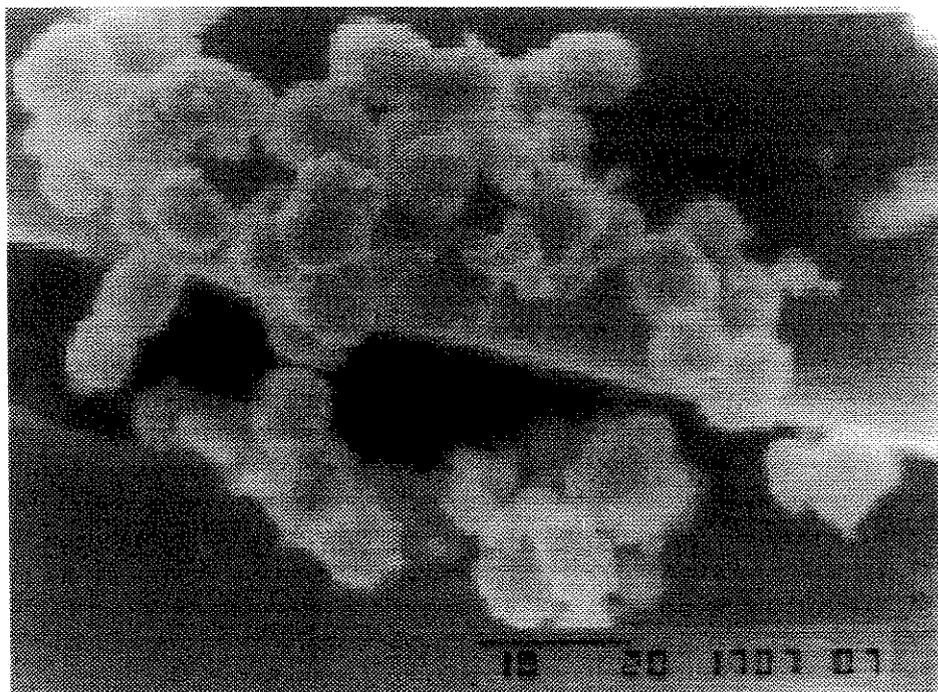


Figura 49: Micrografia da Ti-BEA A calcinada

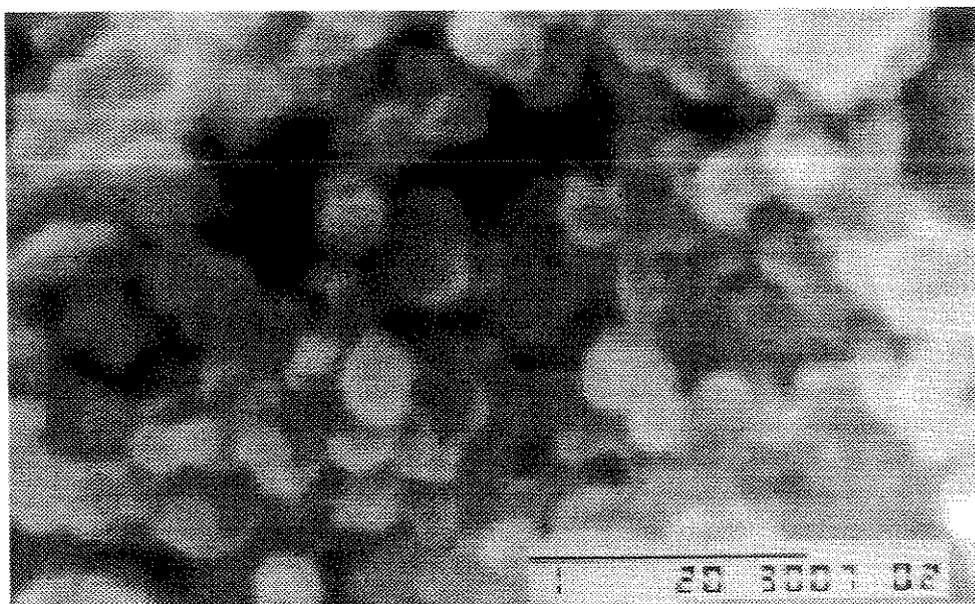


Figura 50: Micrografia da Ti-BEA B calcinada

4.1.6.3. Análise elementar

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos na determinação de Ti, C, H e N.

Tabela 5: Análise elementar da zeólita Ti-BEA

<i>método</i>	%Ti	C	H	N	Σ	C/N	H/N	H/C
A (calcinada)	1,48	nd	nd	nd	-	-	-	-
B (não calcinada)	2,95	14,19	2,66	2,29	19,14	7,4	16,6	2,2
B (calcinada)	2,93	0,30	1,09	0,13	1,52	-	-	-
B (trocada Na)	2,93	0,18	0,90	0,09	1,14	-	-	-

nd = não determinado

As relações C/N/H da amostra não calcinada são aproximadamente iguais àquelas do direcionador de estrutura orgânico (C/N = 8,0; H/N = 20,0; H/C = 2,6), indicando que a composição do mesmo permaneceu inalterada durante o processo de síntese.

4.1.6.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 51 são mostrados os espectros na região do infravermelho das zeólitas sintetizadas pelos métodos A e B e da zeólita β comercial. As bandas largas entre 3400 e 3850 cm^{-1} são atribuídas à presença de grupos silanol externos e internos (Pérez-Pariente e colaboradores, 1990). As bandas entre 550 e 600 cm^{-1} são atribuídas às vibrações dos anéis de 5 membros e a banda em torno de 450 cm^{-1} à deformação angular TO_4 ($T = \text{elementos da estrutura cristalina}$) (Giannetto, 1989). As bandas estreitas atribuídas à deformação dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ aparecem em torno de 1490 e 1380 cm^{-1} e outra em 1172 cm^{-1} é atribuída à tensão na ligação C-N (Bellamy, 1975). Estas bandas, atribuídas à presença do direcionador de estrutura, desaparecem depois da calcinação. Observa-se, para as amostras de Ti-BEA, uma banda em 960 cm^{-1} , mais intensa nas amostras calcinadas e que não aparece na BEA pura. Esta banda é observada em todas as zeólitas e silicalitas contendo Ti e sua posição exata é determinada pelo grau de hidratação e tamanho dos cristais. Sua atribuição tem sido muito discutida pelo fato de que ela se encontra na faixa de frequências esperadas para as seguintes absorções: grupos titanil ($\nu_{\text{Ti}=\text{O}}$), grupos silanol ($\nu_{\text{Si}-\text{OH}}$) e grupos Si-O-Ti ($\nu_{\text{Si}-\text{OTi}}$). Inicialmente Boccuti e colaboradores (1988) atribuíram a presença desta banda ao estiramento Si-O da ligação polarizada $\text{Si}-\text{O}^{\delta-} \dots \text{Ti}^{\delta+}$ devida à presença de unidades $[\text{SiO}_4]$ ligadas a Ti^{4+} (O_3SiOTi). Bellussi e colaboradores (1992) mostraram que a absorção atribuída à grupos Si-OH em sílica ocorre em 985 cm^{-1} e é sensível a troca com deutério, enquanto a banda em 960 cm^{-1} da TS-1 não é afetada, sendo improvável que seja devida a grupos Si-OH. Huybrechts e colaboradores (1990) a atribuíram à presença de grupos titanil ($\text{Ti}=\text{O}$), devido ao fato de que quando é adicionado H_2O_2 a TS-1, ocorre o desaparecimento da banda em 960 cm^{-1} e o aparecimento de uma outra em 880 cm^{-1} , típica de compostos peroxotitânico. Esta última desaparece por aquecimento. Bocutti e colaboradores (1989) argumentam que a dupla ligação titânio-oxigênio daria origem a uma banda de transferência de carga na região do visível, que não é observada. Recentemente, Crocker e colaboradores (1996) mostraram que a exposição de TS-1 e Ti-MCM-41 a SO_2 não leva à redução da banda em 960 cm^{-1} , indicando que esta não está associada com a presença de grupos titanil, já que é conhecida a reação destes grupos

nucleofílicos com eletrófilos como SO_2 . Além disso, nenhuma nova banda aparece que possa ser atribuída a ligações TiO-S. Os autores sugerem que esta banda está associada a grupos Si-O-Ti e indicam a presença de Ti na rede. Cambior e colaboradores (1993b) escreveram um artigo exclusivamente para tratar da atribuição desta banda. Eles argumentam que se ela fosse devido à ligação polarizada $\text{Si-O}^{\delta-} \dots \text{Ti}^{\delta+}$, deveria ter a mesma intensidade no material calcinado e não calcinado. Se, por outro lado, se devesse a grupos titanil no material calcinado e aparecesse em consequência da clivagem de duas ligações Si-O-Ti na rede, nenhuma banda deveria aparecer no material não calcinado. Além disso, poucos compostos contendo grupos Ti=O têm sido bem caracterizados. Um deles é o diacetilacetato de titanil, no qual a banda de estiramento do grupo Ti=O se encontra em 1087 cm^{-1} . Os autores, portanto, discordam da atribuição desta banda a grupos titanil e sugerem, baseados no fato de que esta banda aparece entre $960\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ em sílica prensada, silicatos e sílica gel, que ela é consequência da vibração de estiramento de grupos Si-OH em zeólitas com alta quantidade de defeitos. Isto é confirmado pelo fato de que estes autores têm observado para zeólita β com razão Si:Al muito alta, com alta concentração de defeitos, duas bandas fracas em 999 e 970 cm^{-1} . Como para Ti-BEA tanto TEA^+ quanto H^+ podem atuar como cátions de compensação para grupos Si-O^- , estas bandas podem ser atribuídas à vibração de estiramento de grupos Si-OR (R = TEA ou H).

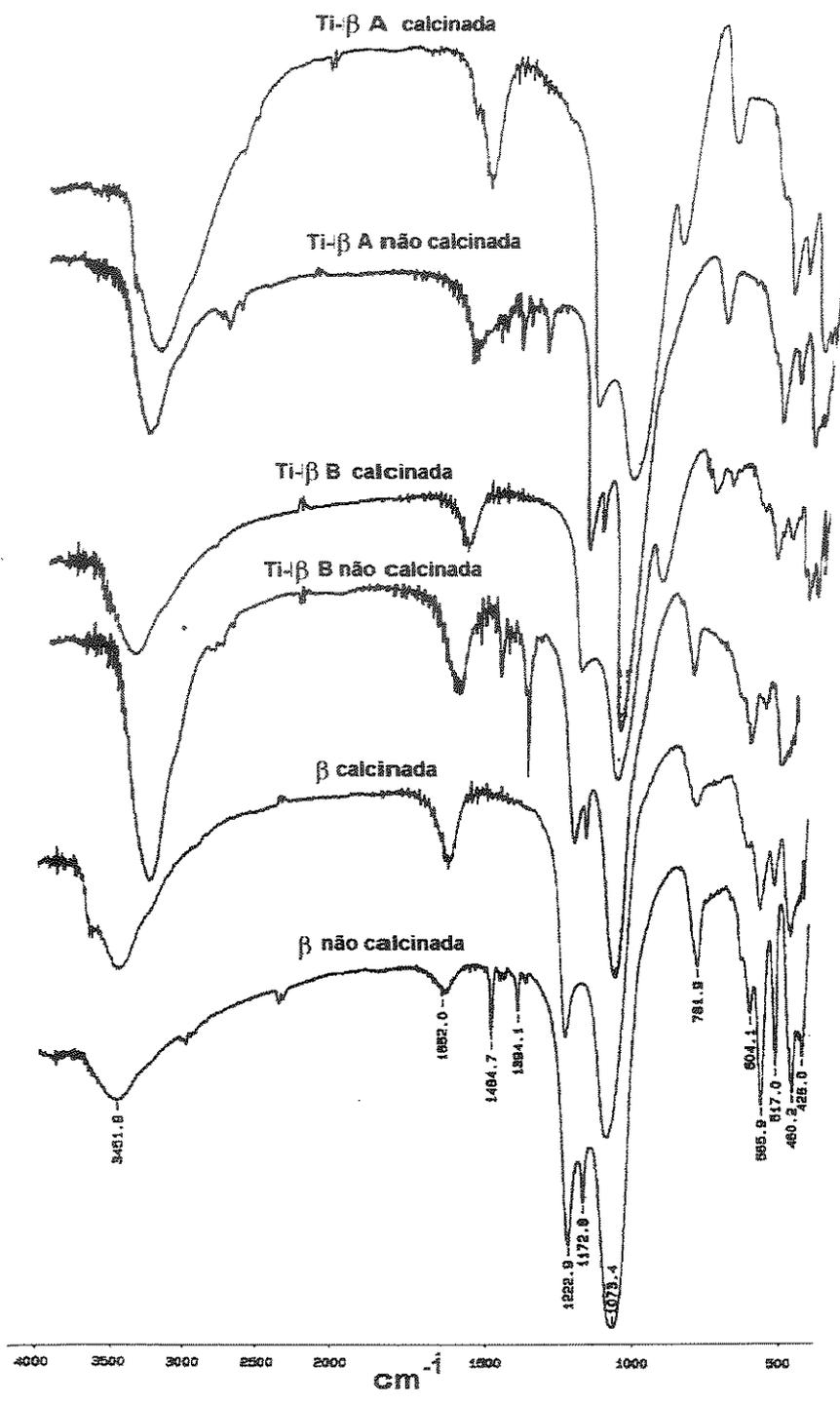


Figura 51: Espectros na região do infravermelho das Ti-BEA calcinadas

4.1.6.5. Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa

Espectroscopia na região do UV-visível tem sido muito empregada na avaliação da natureza da coordenação do Ti na estrutura de peneiras moleculares. Observa-se na Figura 52 e na Figura 53, nas amostras A e B calcinada e não calcinada, a presença de uma banda intensa em aproximadamente 212 nm, atribuída a transferência de carga resultante da excitação de um elétron $2p$ do oxigênio para um orbital d vazio do Ti (Chang e Leu, 1995), indicando a incorporação tetraédrica de titânio na estrutura, (Boccuti e colaboradores, 1988). Um pequeno ombro é observado para ambas as amostras entre 250 e 300 nm. Tuel (1995) verificou que, com o aumento da quantidade de Ti, ocorre um alargamento desta banda, indicando a presença de Ti parcialmente agrupado ou de Ti em coordenação octaédrica coordenado a sítios defeituosos. Geobaldo e colaboradores (1992) também observaram este ombro e o atribuíram a Ti^{4+} em coordenação octaédrica com duas moléculas de água na esfera de coordenação. Blasco e colaboradores (1993) verificaram que este ombro aumenta significativamente nas amostras sintetizadas com a presença de cátions alcalinos. Para nenhuma amostra observaram-se bandas em torno de 330 nm, excluindo a presença de anatase, o que é fundamental para o bom desempenho do catalisador, uma vez que a presença deste óxido causa decomposição catalítica da H_2O_2 (Kraushaar-Czarnetzki e van Hoof, 1989).

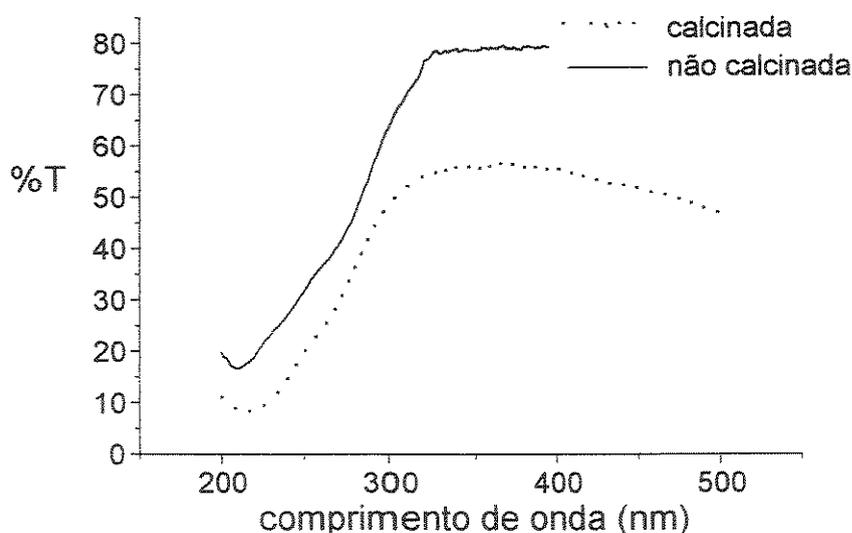


Figura 52: Espectros na região do UV-visível da Ti-BEA A

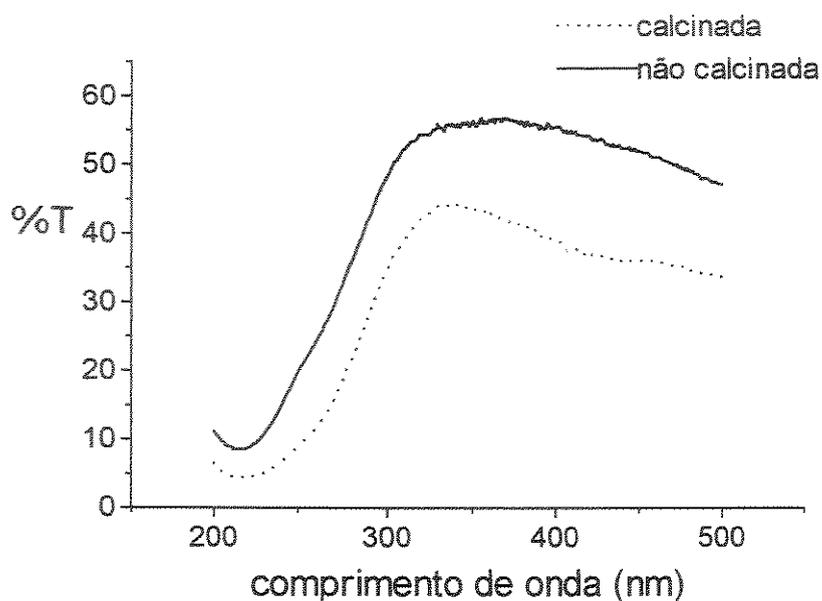


Figura 53: Espectros na região do UV-visível da Ti-BEA B

4.1.6.6. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de sólido de ^{29}Si da zeólita sintetizada pelo método B calcificada e não calcificada estão apresentados na Figura 54 em comparação com o da zeólita β ($\text{Si}/\text{Al} = 15$). O espectro da zeólita calcificada é bastante semelhante ao da zeólita β pura, apresentando sinais em $\delta = -110$, -102 e -94 . Pérez-Pariente e colaboradores (1990) também observaram sinais próximos a estes para a zeólita β com relação $\text{Si}/\text{Al} = 18$ e os atribuíram a $\text{Si}(4\text{Si})$, $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Al})$ e $\text{Si}(2\text{Si},2\text{Al})$, respectivamente. Observa-se que, após a calcinação, o sinal em $\delta = -110$ diminui acentuadamente com aumento do sinal em $\delta = -102$, como também observado por Pérez-Pariente e colaboradores (1990). O ombro em torno de $\delta = -116$ observado na amostra calcificada, obtida pelo método B, é atribuído a silício num tetraedro distorcido contendo ligações Si-O-Ti (Tuel e Ben Taarit, 1992; Huybretchs e colaboradores, 1992). No espectro de RMN de ^{27}Al da zeólita não calcificada (Figura 55), observa-se a presença de um sinal em $\delta = 60$, atribuído a Al em coordenação tetraédrica e a ausência de sinal em $\delta = 0$ característico de alumínio em coordenação octaédrica. O espectro da amostra calcificada é semelhante ao da não calcificada e também não apresenta o sinal característico de Al fora da rede.

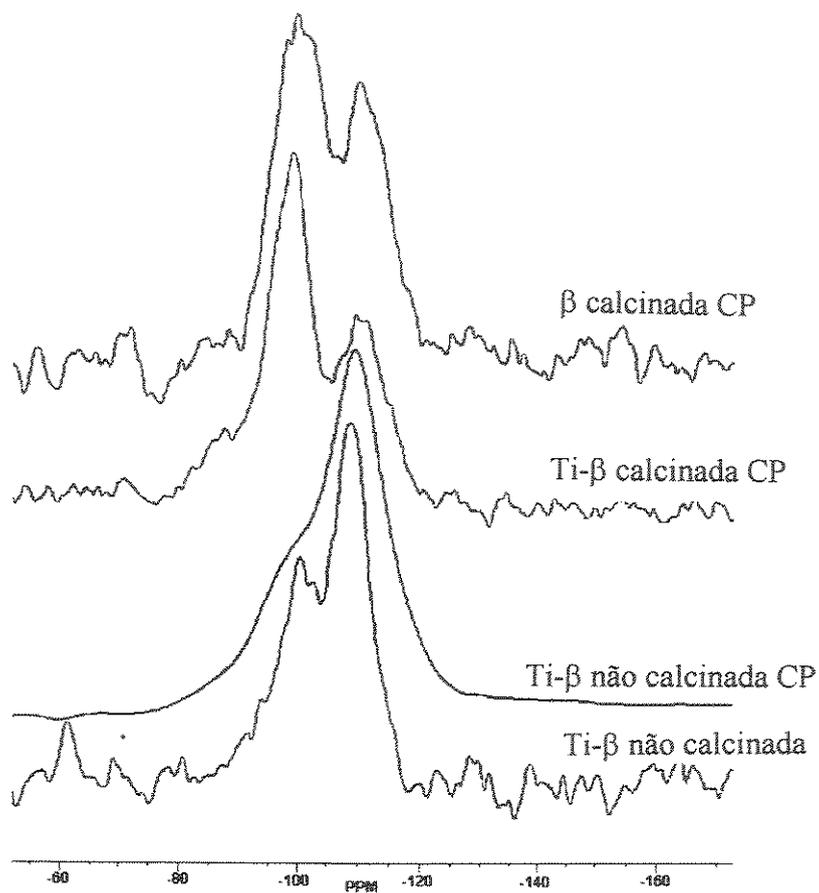


Figura 54: Espectro de RMN de ^{29}Si da Ti-BEA

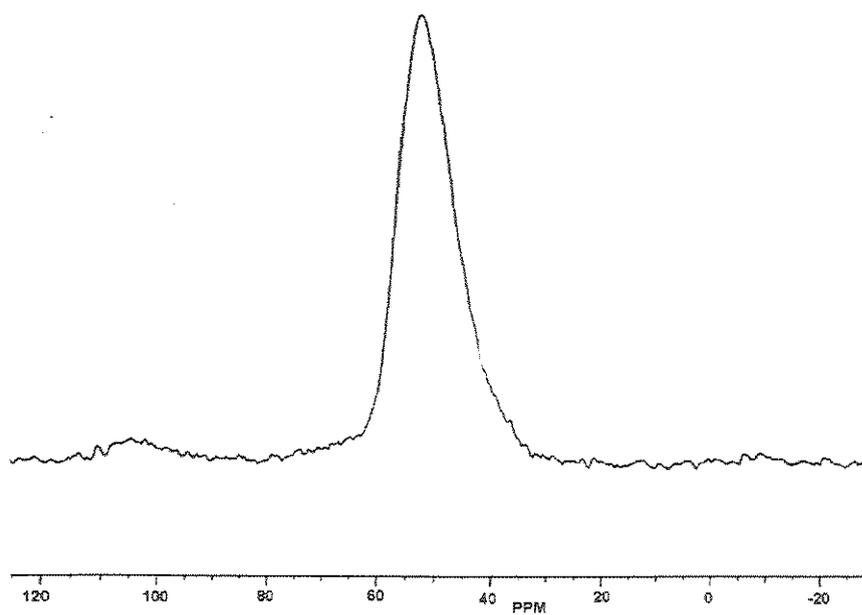


Figura 55: Espectro de RMN de ^{27}Al da Ti-BEA não calcinada

4.1.6.7. Análise termogravimétrica

Para as Ti-BEA e para a zeólita β comercial, as análises termogravimétricas são mostradas na Figura 56, na Figura 57, na Figura 58 e comparadas na tabela 6. Existem quatro faixas de perda de peso mais facilmente observadas pela curva da derivada. A maior quantidade de TEA^+ presente na zeólita β se deve à maior quantidade de alumínio incorporado, tendo TEA^+ como cátion de compensação. A quantidade total de espécies orgânicas foi determinada também por análise elementar de C, H e N (tabela 5), apresentando boa concordância com a análise termogravimétrica (tabela 6).

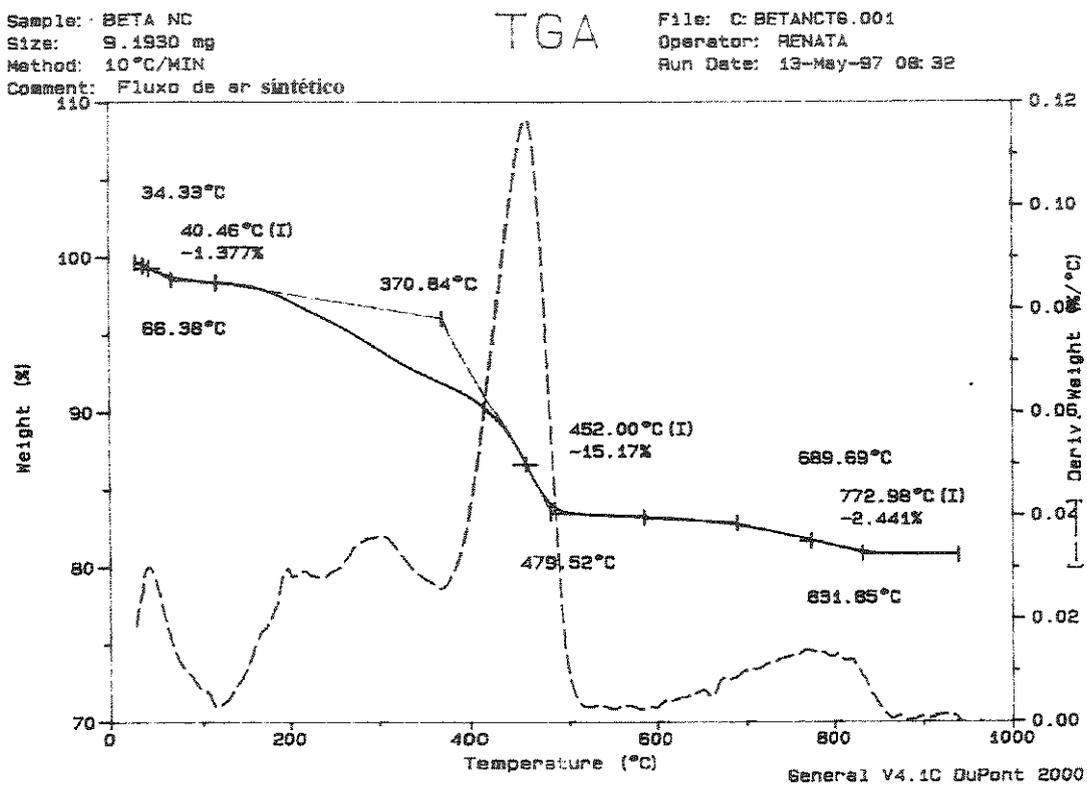


Figura 56: Análise termogravimétrica da zeólita β não calcinada

Sample: 04-33-01 ZEBLITA beta/Ti
 Size: 13.3510 mg
 Method: 10°C/min
 Comment: Fluxo de ar sintético

TGA

File: F:04-33-01TS.D1
 Operator: RENATA
 Run Date: 28-Apr-99 12:18

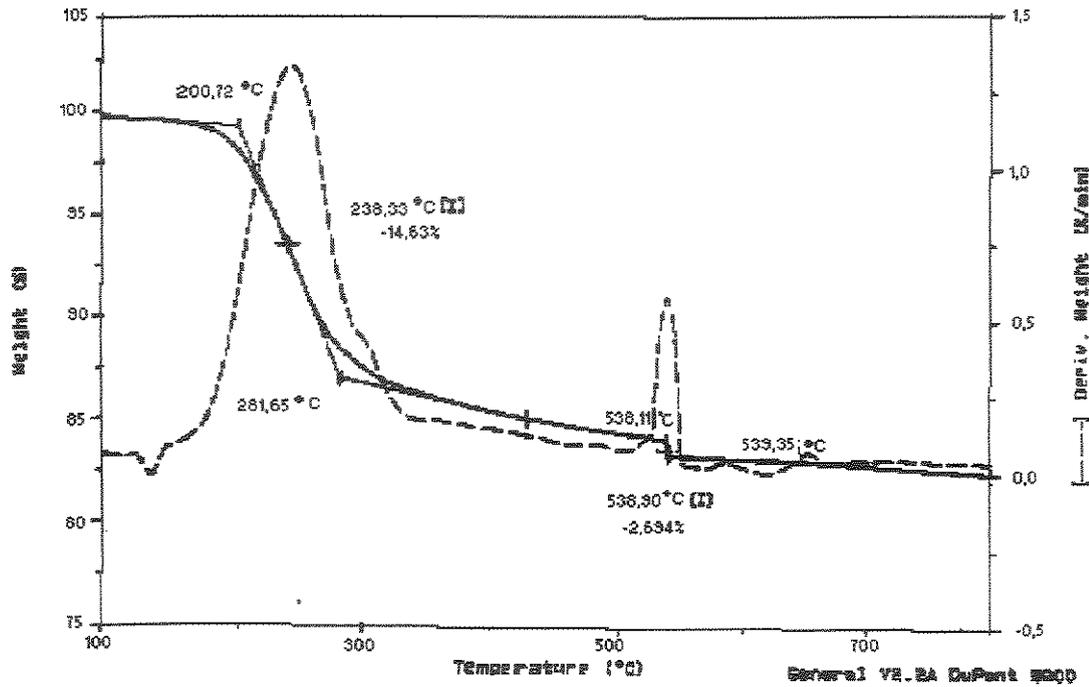


Figura 57: Análise termogravimétrica da Ti-BEA A não calcinada

Sample: 01-140-01
 Size: 13.7326 mg
 Method: 10°C/MIN
 Comment: FLUXO DE AR SINTETICO

TGA

File: C:0114001T.D01
 Operator: RENATA
 Run Date: 28-AUG-99 11:39

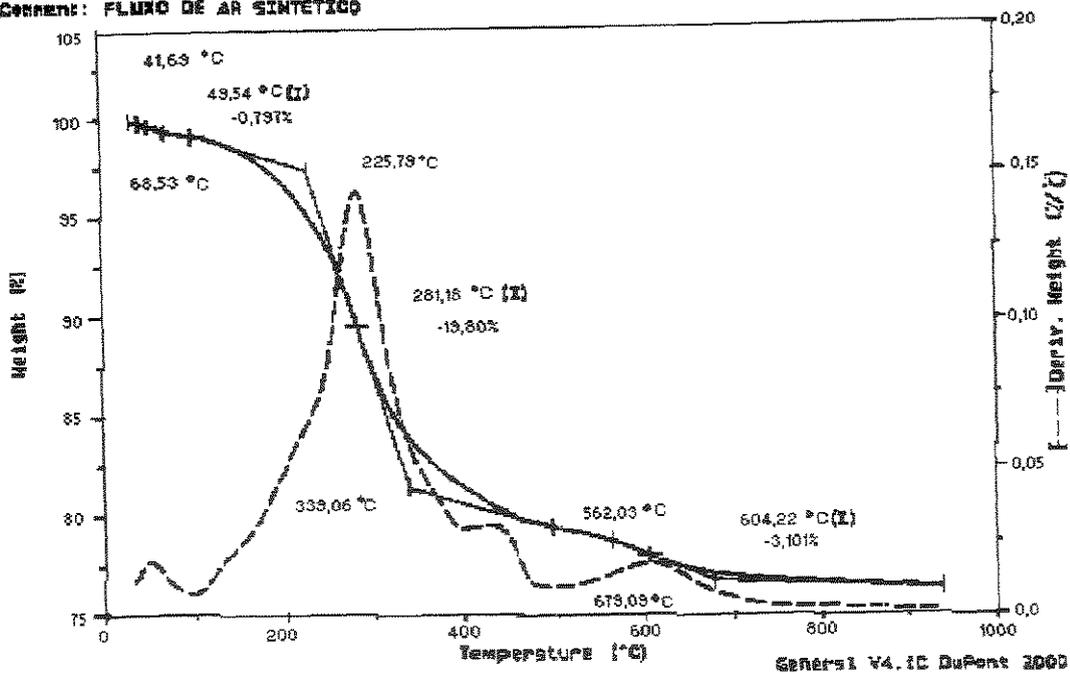


Figura 58: Análise termogravimétrica da Ti-BEA B não calcinada

Tabela 6: Resultado da análise termogravimétrica. Catalisador Ti-BEA.

faixa de T(°C)	atribuição	perda de peso (%)		
		Ti-β A	Ti-β B	β
25-220	desidratação	3,6	1,6	2,3
220-350	oxidação TEAOH ocluída	9,8	16,0	1,4
350-500	oxidação TEA ⁺ cátion de compensação	2,0	2,0	11,9
500-700	oxidação dos produtos de oxidação parcial	2,0	2,6	1,9
total		17,4	22,2	17,5

4.1.6.8. Diferença entre os métodos de síntese A e B

O método A e algumas adaptações deste método têm sido os mais usados para a síntese da zeólita Ti-BEA. No entanto, o rendimento é muito pequeno e o gasto de reagentes caros como TEAOH, muito grande. Cambior e colaboradores (1995) propuseram a síntese pelo método B, baseados em trabalho de Ughina e colaboradores (1994) para a síntese da TS-1. Estes autores postulam que o processo de cristalização de zeólitas é uma transformação em solução envolvendo dois passos: nucleação e crescimento do cristal. O mecanismo de nucleação ainda não está claro, mas algumas propostas têm sido feitas para esclarecer a formação de núcleos. Todas chegam ao consenso de que, uma vez o núcleo em contato com a solução, o cristal cresce por incorporação sucessiva de silicato dissolvido, enquanto o papel da fase amorfa, se presente, é fornecer material adicional que é consumido na formação da rede cristalina. O método proposto baseia-se na estabilização dos átomos de Ti por incorporação em rede de sílica amorfa para evitar a formação de TiO₂ amorfo, formando o chamado co-gel TiO₂-SiO₂. Em meio básico, a condensação das espécies de titânio hidrolisadas é muito rápida, levando facilmente à formação de TiO₂. Neste método, a hidrólise é feita em meio ácido, o líquido é convertido no co-gel sólido pela adição de uma base (TPAOH) e o co-gel por fim é impregnado com o direcionador de estrutura e cristalizado sob pressão autógena. Da mesma maneira que Cambior e

colaboradores (1995), verificamos, por difração de raios X, que o co-gel é amorfo e que o espectro na região do infravermelho (Figura 59) apresenta a banda a 960 cm^{-1} .

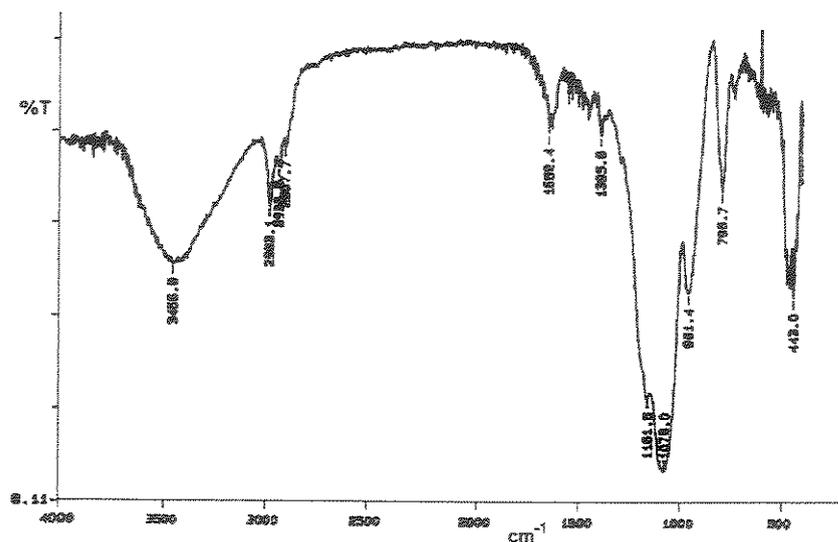


Figura 59: Espectro na região do infravermelho do co-gel

Conclui-se, através das análises realizadas, que o Ti^{4+} está presente na estrutura da zeólita substituindo isomorficamente Si^{4+} nas amostras sintetizadas por ambos os métodos. A presença da banda em 960 cm^{-1} no espectro na região do infravermelho e da banda característica de Ti^{4+} em coordenação tetraédrica na região do UV-visível, confirmam esta afirmação. No entanto, poderia haver também espécies de Ti^{4+} parcialmente agrupadas, indicadas pelos ombros em torno de 250 e 300 nm na região do UV-visível. As nossas tentativas de sintetizar zeólita com estrutura BEA com V, Cr, Mn e Fe incorporados na estrutura resultaram em material amorfo ou com estrutura MFI. As tentativas de síntese pelo método A resultaram em material cristalino apenas quando usado agitação do gel de síntese.

4.2. Avaliação catalítica dos metalossilicatos com estrutura MTW

Para todos os resultados apresentados, a quantidade de produtos obtidos em testes em branco, na ausência do catalisador, nas mesmas condições, foi descontada. Nos testes catalíticos com o solvente acetonitrila, uma pequena quantidade de

cicloexeno foi observada nos produtos, porém com o uso de acetona não é possível identificar este produto por análise cromatográfica em função do tempo de retenção muito próximo ao do solvente. Por este motivo, apenas cicloexanona (ona) e cicloexanol (ol) foram quantificados.

Devido à maior velocidade de oxidação dos produtos cicloexanona e cicloexanol em relação ao cicloexano (Spinacé, 1995), a reação teve que ser feita de maneira a obter baixas conversões, minimizando os efeitos de sobre-oxidação e maximizando a seletividade.

4.2.1. Influência do solvente

Na tabela 7 são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência do solvente.

Tabela 7: Número de *turnover* (NT), seletividade (ona/ol) e lixiviação em função do solvente. Catalisadores M-MTW.

Solvente/cicloexano/H₂O₂ = 15/2/2 (v/v/v), 100 mg de catalisador, 24h, T = 80°C

<i>catalisador</i>	<i>solvente</i>	<i>ona</i> (mmol)	<i>ol</i> (mmol)	<i>seletiv</i> <i>ona/ol</i>	<i>NT</i>	<i>efic. H₂O₂</i> (%)	<i>lixiv</i> (%)
branco	acetona	0,02	0,01	2	-	0	-
branco	metanol	0,03	0,01	3	-	0	-
branco	acetonitrila	0	0	-	-	0	-
V-MTW	acetona	0,29	0,18	1,6	88	4	53
V-MTW	metanol	0,14	0,45	0,3	110	4	65
V-MTW	acetonitrila	0,05	0,04	1,2	16	1	66
Cr-MTW	acetona	1,02	0,48	2,1	53	13	1
Cr-MTW	metanol	0,23	0,54	0,4	27	5	33
Cr-MTW	acetonitrila	0,30	0,07	4,2	14	3	3
Mn-MTW	acetona	0,07	0,01	-	4	1	4
Mn-MTW	metanol	0,02	0	-	1	0	0
Mn-MTW	acetonitrila	0	0	-	0	0	0
Fe-MTW	acetona	0,07	0,06	-	2	1	16
Fe-MTW	metanol	0,04	0,01	-	1	0	0
Fe-MTW	acetonitrila	0	0	-	0	0	0

Os melhores resultados para a reação em presença dos metalossilicatos com estrutura MTW foram obtidos com o solvente acetona. Isto se deve, provavelmente, à polaridade dos solventes, decrescente na ordem: acetonitrila $\epsilon = 37,5$; metanol $\epsilon = 32,7$; acetona $\epsilon = 20,7 \text{ C}^2(\text{N.m}^2)^{-1}$. Para estes metalossilicatos hidrofóbicos, com o uso de solventes menos polares ocorre maior concentração de substrato no sistema poroso. Quando metanol foi usado como solvente, foram observados produtos da sua oxidação. A oxidação do metanol a formaldeído e ácido fórmico foi também observada para a mesma reação em presença do catalisador TS-1 (Clerici, 1991 e Spinacé, 1995) e dos metalossilicatos mesoporosos M-MCM-41 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co) (Carvalho e colaboradores, 1996b). Com o uso de acetona e acetonitrila o sistema é mais seletivo para cicloexanona, ocorrendo o inverso com o uso de metanol.

Mn e Fe-MTW não apresentam atividade, o que pode ser explicado com base na caracterização destes materiais. O Mn não foi incorporado na estrutura e a maior parte do Fe está presente como óxido, provavelmente bloqueando os poros e impedindo a difusão da mistura reacional.

Para todos os catalisadores observa-se que ocorre lixiviação do metal, detectada por análise da quantidade de metal presente no catalisador antes e depois da reação. Para V- e Cr-MTW, esta lixiviação é menor em presença do solvente acetona. Para Mn e Fe-MTW não ocorre lixiviação em presença de metanol e acetonitrila. A maior lixiviação do V em comparação com o Cr pode ser explicada, a princípio, em termos da intensidade da ligação entre o metal e a estrutura zeolítica. Para o metalossilicato contendo V, este se encontra ligado a sítios defeituosos, enquanto que pelo menos uma parte do Cr se encontra presente na estrutura porosa através de substituição isomórfica.

4.2.2. Influência do oxidante

Na tabela 8 são apresentados os resultados do estudo da influência do oxidante. Para estes testes, o número de moles de oxidante usado foi o mesmo dos testes anteriores.

Tabela 8: Número de *turnover* (*NT*), seletividade (*ona/ol*) e lixiviação em função do oxidante. Catalisadores M-MTW.

100 mg de catalisador, 24 h, T = 80°C

<i>catalisador</i>	<i>oxidante/solvente</i>	<i>ona</i> (<i>mmol</i>)	<i>ol</i> (<i>mmol</i>)	<i>selet.</i>	<i>NT</i>	<i>efic. (%)</i>	<i>lixiv</i> (%)
branco	H ₂ O ₂ aq/acetona	0,02	0,01	2	-	0	-
branco	H ₂ O ₂ /acetona	0,09	0,07	1,3	-	1	-
branco	TBHP/acetona	0,06	0,04	1,5	-	1	-
branco	TBHP/cicloexano	0,17	0,15	1,1	-	2	-
V-MTW	H ₂ O ₂ aq/acetona	0,29	0,18	1,6	88	4	53
V-MTW	TBHP/acetona	0,25	0,22	1,1	88	4	15
V-MTW	TBHP/cicloexano	1,40	0,72	1,9	394	18	87
Cr-MTW	H ₂ O ₂ aq/acetona	1,02	0,48	2,3	53	13	1
Cr-MTW	TBHP/acetona	0,46	0,16	2,9	22	5	37
Cr-MTW	TBHP/cicloexano	2,55	0,26	9,8	100	27	52
Mn-MTW	H ₂ O ₂ aq/ acetona	0,07	0,06	5,8	4	1	4
Mn-MTW	H ₂ O ₂ /acetona	0,18	0,12	1,5	16	2	20
Mn-MTW	TBHP/acetona	0,36	0,16	2,1	28	4	39
Mn-MTW	TBHP/cicloexano	2,47	1,83	1,3	226	34	26
Fe-MTW	H ₂ O ₂ aq/acetona	0,07	0,06	1,5	2	1	16
Fe-MTW	H ₂ O ₂ /acetona	0,37	0,03	12,3	7	4	22
Fe-MTW	TBHP/acetona	0,22	0,12	1,8	6	3	18
Fe-MTW	TBHP/cicloexano	0,16	0,06	2,7	4	2	37

Para todos os catalisadores observa-se um aumento no número de *turnover* e na eficiência quando é usado o oxidante TBHP com excesso de cicloexano, nestas condições, provavelmente, há um ambiente propício para os metais V, Cr e Mn catalisarem a oxidação do cicloexano em fase homogênea. Estes fatos também foram observados para metalossilicatos MCM-41 (Carvalho e colaboradores, 1996a).

Para os catalisadores Fe-MTW e Mn-MTW, para os quais não foram encontrados bons resultados com o uso de H₂O₂ em solução aquosa, foi tentada

também a reação com H₂O₂ na ausência de água. Os resultados de número de *turnover* obtidos tiveram um aumento, porém houve também aumento na lixiviação.

Para a continuação do estudo, foi escolhido o oxidante H₂O₂ em solução aquosa com o solvente acetona, sistema que apresentou bons resultados para os melhores catalisadores, V- e Cr-MTW.

4.2.3. Catálise homogênea

A tabela a seguir apresenta os resultados obtidos para a reação de oxidação do cicloexano com o uso dos sais dos metais, VOSO₄.3H₂O e Cr(NO₃)₃.9H₂O como catalisadores homogêneos.

Tabela 9: Número de *turnover* (NT) e seletividade (ona/ol) obtidos em presença em dos catalisadores de V e Cr em fase homogênea.

Solvente/cicloexano/H₂O₂ = 15/2/2 (v/v/v), 24h, T = 80°C

<i>catalisador</i>	<i>ona (mmol)</i>	<i>ol (mmol)</i>	<i>NT</i>	<i>seletiv.</i>
V	0,23	0,18	77	1,3
Cr	0,40	0,17	21	2,3

Comparando com a reação nas mesmas condições, em presença dos metalossilicatos (tabela 7), o V apresenta resultados semelhantes, enquanto o Cr apresenta atividade bem mais baixa como catalisador homogêneo.

4.2.4. Otimização (planejamento fatorial de experimentos)

Os planejamentos fatoriais fracionários são selecionados através de critérios matemáticos e permitem obter informações com um número relativamente pequeno de experimentos. A fração 2⁺¹ utiliza um número de ensaios igual a oito para cada catalisador e tem a característica de seus contrastes não misturarem os efeitos principais com as interações de dois fatores, mas com as de três fatores, que geralmente são menos significativas (Barros Neto e colaboradores, 1995).

Na tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para número de *turnover* (NT), conversão e lixiviação na otimização da reação de oxidação do cicloexano em presença do catalisador V-MTW com o solvente acetona.

Tabela 10: Resultados observados na otimização com o catalisador V-MTW.

Planejamento fatorial 2^{4-1}

<i>reação</i>	<i>cicloexano</i> (mL)	H_2O_2 (mL)	<i>catal.</i> (mg)	<i>T</i> (°C)	<i>NT</i>	<i>conv.</i> (mmol)	<i>lixiv</i> (%)
1	2	2	100	65	0	0	43
2	5	2	100	100	220	1,19	28
3	2	5	100	100	347	1,87	46
4	5	5	100	65	0	0	46
5	2	2	200	100	61	0,66	1
6	5	2	200	65	0	0	45
7	2	5	200	65	10	0,10	63
8	5	5	200	100	412	4,42	15

A reação 3 foi efetuada em duplicata e os resultados apresentados correspondem à média. Os erros (s) encontrados foram:

NT: $s(\text{ensaios}) = 4,2$ $s(\text{efeitos}) = 3$

%lixiviação: $s(\text{ensaios}) = 7$ $s(\text{efeitos}) = 5$

Na tabela 11 são apresentados os efeitos observados para número de *turnover* (NT), conversão e lixiviação ao aumentar cada fator do nível baixo(-) para o nível alto(+) com o catalisador V-MTW.

Tabela 11: Efeitos observados na otimização com o catalisador V-MTW.

Planejamento fatorial 2^{4-1}

Fator	nível		efeito		
	baixo	alto	NT	conv.	lixiv(%)
valor médio			131,1	1,03	35,75
quantidade de cicloexano	2mL	5mL	53,4	0,75	-4,50
quantidade de H ₂ O ₂ aq	2mL	5mL	121,9	1,14	13,50
quantidade de catalisador	100mg	200mg	-20,7	0,53	-10,00
temperatura	65°C	100°C	257,4	2,01	-27,00

Verifica-se que, em relação ao NT, todos os efeitos apresentam valores acima do erro experimental e que todos os fatores, exceto a quantidade de catalisador, apresentam efeito positivo. A conversão apresenta o mesmo comportamento que o NT. Para a reação em presença deste catalisador, o fator mais importante é a temperatura. Quase todas as reações realizadas à temperatura mais baixa, 65°C sob refluxo, não apresentaram formação de produtos. Em relação à lixiviação, apenas o efeito da quantidade de cicloexano apresenta valor pouco abaixo do erro experimental. Para todos os outros fatores os valores estão acima do erro. A lixiviação aumenta com o aumento da quantidade de H₂O₂ e diminui com o aumento das quantidades de cicloexano, catalisador e da temperatura. Para o catalisador V-MTW no sistema estudado, o fator determinante para a lixiviação é a presença de H₂O₂, já que com o aumento da quantidade deste oxidante ocorre aumento da lixiviação. O efeito negativo do aumento da temperatura pode ser explicado com base no fato de que com o aumento da temperatura, ocorre aumento da decomposição da H₂O₂, diminuindo seu efeito sobre a lixiviação.

Através dos efeitos obtidos verificou-se que, para a reação de oxidação do cicloexano em presença do catalisador V-MTW, as melhores condições para a obtenção de altos números de *turnover* são: quantidade de cicloexano (+), quantidade de H₂O₂ (+), quantidade de catalisador (-), temperatura (+). No entanto, nestas condições se observa lixiviação de grande parte do metal e os resultados podem ser atribuídos, em parte, à catálise homogênea. Para a reação nestas condições, os

resultados obtidos, descontados os valores encontrados nos testes em branco, foram: $\text{ona} = 4,24 \text{ mmol}$; $\text{ol} = 1,17 \text{ mmol}$; $\text{NT} = 1006$; $\text{seletividade} = 2,1$; $\text{convers\~ao} = 5,41 \text{ mmol}$; $\text{efici\~encia } \text{H}_2\text{O}_2 = 19\%$, $\text{lixivia\~c\~ao} = 62\%$.

Na tabela 12 s\~ao apresentados os resultados obtidos para n\~umero de *turnover* (NT), convers\~ao e lixiviac\~ao na otimiza\~c\~ao da rea\~c\~ao de oxida\~c\~ao do cicloexano com o solvente acetona em presen\~ca do catalisador Cr-MTW.

Tabela 12: Resultados obtidos na otimiza\~c\~ao do catalisador Cr-MTW.

Planejamento fatorial 2^{4-1} .

<i>rea\~c\~ao</i>	<i>cicloexano</i> (mL)	<i>H₂O₂</i> (mL)	<i>catal.</i> (mg)	<i>T</i> (°C)	<i>NT</i>	<i>Conv</i> (mmol)	<i>lixiv</i> (%)
1	2	2	100	65	42	1,14	17
2	5	2	100	100	73	2,05	7
3	2	5	100	100	60	1,70	23
4	5	5	100	65	86	2,44	36
5	2	2	200	100	24	1,34	9
6	5	2	200	65	97	5,45	6
7	2	5	200	65	49	2,78	95
8	5	5	200	100	170	9,60	6

A rea\~c\~ao 3 foi efetuada em duplicata e os resultados apresentados correspondem \~a m\~edia. Os erros encontrados foram:

NT: $s(\text{ensaios}) = 5,6$ $s(\text{efeitos}) = 4$

%lixivia\~c\~ao: $s(\text{ensaios}) = 6$ $s(\text{efeitos}) = 4,5$

Tabela 13: Efeitos observados na otimização com o catalisador Cr-MTW.

Planejamento fatorial 2^{4-1}

Fator	nível		efeito		
	baixo	alto	NT	conv.	lixiv (%)
valor médio			75,2	3,31	24,87
quantidade de cicloexano	2mL	5mL	62,5	3,15	-22,25
quantidade de H ₂ O ₂ aq	2mL	5mL	33,0	1,64	30,25
quantidade de catalisador	100mg	200mg	19,9	2,96	8,75
temperatura	65°C	100°C	13,1	0,72	-27,25

Verifica-se que, tanto em relação ao NT como em relação à lixiviação, todos os efeitos apresentam valores acima do erro experimental. Para NT e conversão todos os fatores apresentam efeito positivo, enquanto para a lixiviação as quantidades de H₂O₂ e catalisador têm efeito positivo e a quantidade de cicloexano e temperatura têm efeito negativo. Da mesma maneira que para o catalisador V-MTW, o fator determinante para a lixiviação do catalisador Cr-MTW é a presença de H₂O₂, pois com o aumento da quantidade de H₂O₂ ocorre aumento da lixiviação. O efeito negativo do aumento da temperatura também pode ser explicado com base no fato de que, com o aumento da temperatura ocorre aumento da decomposição da H₂O₂, diminuindo a lixiviação. Recentemente, Lempers e Sheldon (1997) publicaram um estudo da estabilidade do Cr nas peneiras moleculares CrAPO-5, CrAPO-11 e CrS-1 em reações de oxidação em fase líquida com TBHP como oxidante. Concluíram que a catálise não ocorre na superfície interna ou externa do catalisador, como tem sido reportado, mas por pequenas quantidades de Cr lixiviadas do catalisador sólido. O estudo detalhado do sistema levou à conclusão de que o oxidante TBHP é o responsável pela lixiviação.

Através dos efeitos obtidos, verificou-se que as melhores condições para a obtenção de altos números de *turnover* para reação de oxidação do cicloexano em presença do catalisador Cr-MTW, são as seguintes: quantidade de cicloexano (+), quantidade de H₂O₂ (+), quantidade de catalisador (+), temperatura (+). Nestas

condições ocorre uma pequena lixiviação. Para a reação nestas condições, os resultados obtidos, descontados os valores encontrados nos testes em branco, foram:

ona = 6,35 mmol; ol = 3,24 mmol; NT = 170; seletividade = 1,9; conversão = 9,59 mmol; eficiência H_2O_2 = 32%, lixiviação = 6%. A conversão de 9,59 mmol é um bom resultado, se comparado com outros catalisadores, como por exemplo Cr-APO-VFI (Luna e colaboradores, 1997).

4.2.5. Acompanhamento cinético da oxidação do cicloexano

Os resultados do acompanhamento cinético da reação de oxidação do cicloexano em presença dos catalisadores V- e Cr-MTW, nas melhores condições determinadas na otimização, estão apresentados na Figura 60 e na Figura 61 (descontados os valores dos testes em branco). Para ambos os catalisadores observa-se que a reação se completa em aproximadamente 24 horas, quando foi consumido todo o oxidante.

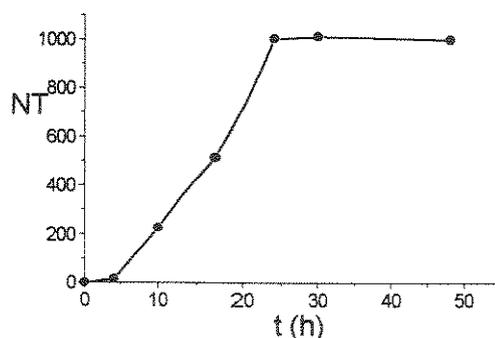


Figura 60: Número de turnover em função do tempo. Catalisador V-MTW.

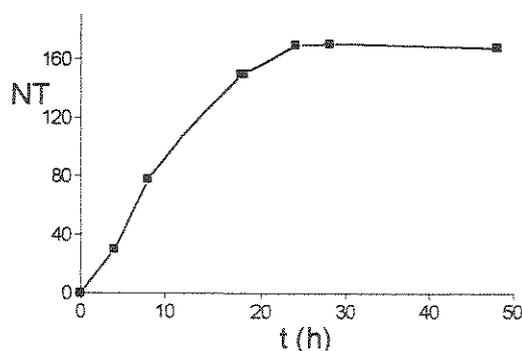


Figura 61: Número de turnover em função do tempo. Catalisador Cr-MTW

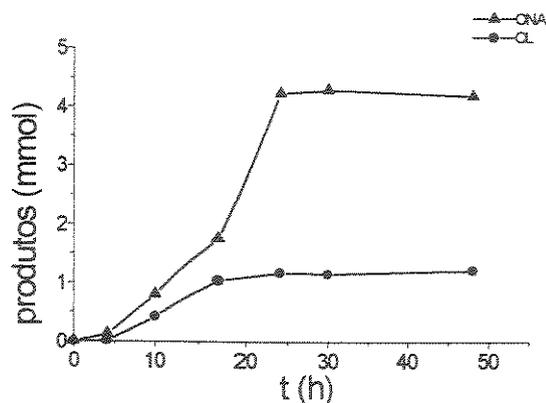


Figura 62: Formação de ona e ol em função do tempo. Catalisador V-MTW

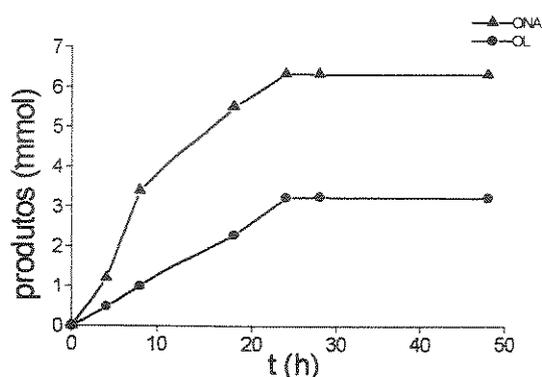


Figura 63: Formação de ona e ol em função do tempo. Catalisador Cr-MTW.

Verifica-se, para ambos os catalisadores que, no início, ocorre formação de quantidades semelhantes de cicloexanona e cicloexanol, mas, com o tempo, a seletividade ona/ol aumenta, indicando que parte do cicloexanol é sobre-oxidado a cicloexanona (Figura 62 e Figura 63). Este fato foi observado também para a mesma reação em presença de metalossilicatos de estrutura MCM-41 (Carvalho e colaboradores, 1997b) e para a reação de oxidação do hexano com H_2O_2 em presença da TS-1 (Tatsumi e colaboradores, 1990).

4.2.6. Reciclagem dos catalisadores

Os resultados encontrados na reciclagem dos catalisadores V- e Cr-MTW são apresentados nas figuras a seguir.

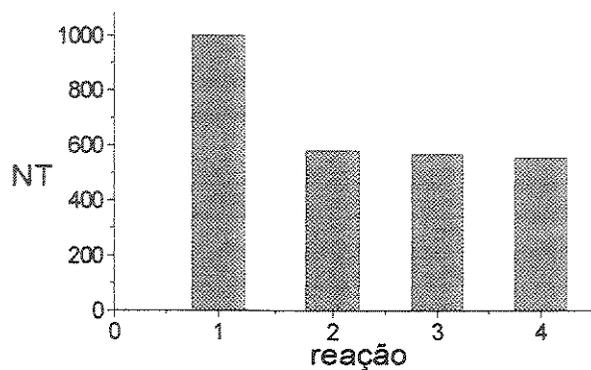


Figura 64: Reciclagem do catalisador V-MTW

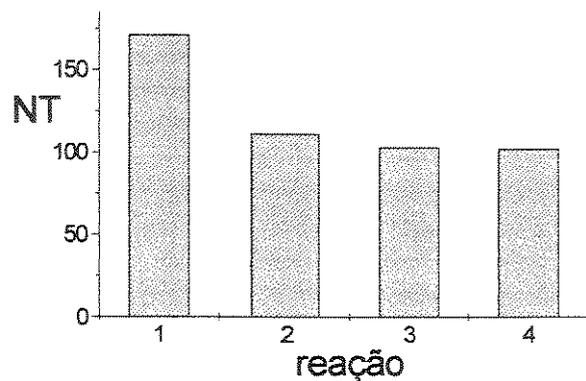


Figura 65: Reciclagem do catalisador Cr-MTW.

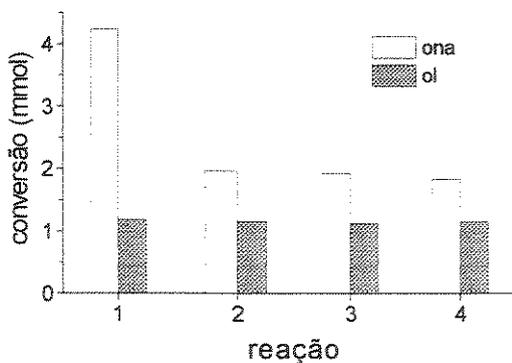


Figura 66: Reciclagem do catalisador V MTW.

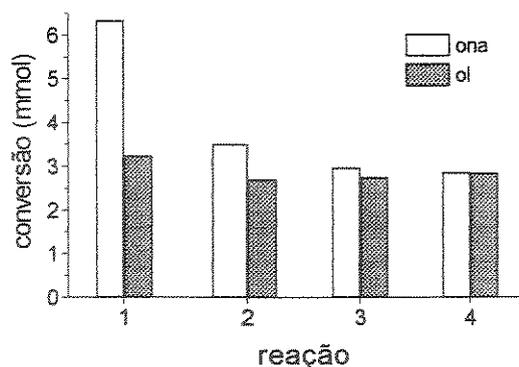


Figura 67: Reciclagem do catalisador Cr-MTW.

Observa-se que, para ambos os catalisadores, ocorre uma diminuição inicial da atividade e estabilização após a segunda reação (Figura 64 e Figura 65). Isto se deve, provavelmente, ao fato de que na primeira reação ocorre a extração do óxido presente fora da rede com contribuição para a catálise homogênea. O catalisador reciclado, por outro lado, seria estável nas condições de reação. No entanto, Lempers e Sheldon (1997) argumentam que apenas a análise elementar do metal, antes e depois da reação, e a reciclagem sem perda de atividade, não são provas definitivas da heterogeneidade da reação. Isto se deve, segundo os autores, a três razões: (1) se houver lixiviação de iguais quantidades do metal e dos outros elementos da rede, a percentagem em peso dos elementos se mantém constante no catalisador depois da reação, (2) pode ocorrer precipitação dos elementos lixiviados sobre o catalisador por resfriamento da mistura reacional, mantendo as quantidades iniciais, (3) pequenas quantidades de metal lixiviadas são difíceis de detectar, no entanto têm efeito significativo na catálise homogênea. O melhor método para pesquisar a perda de metal e a catálise homogênea é a separação do catalisador por filtração no início da reação e o teste da fase líquida nas mesmas condições da reação para verificar se ainda é cataliticamente ativa.

Para ambos os catalisadores observa-se que a quantidade de cicloexanol formada em cada reação é aproximadamente constante, enquanto para a cicloexanona a quantidade formada na primeira reação é significativamente maior, estabilizando

após a segunda reação (Figura 66 e Figura 67). Isto pode levar à conclusão de que na catálise homogênea ocorre formação preferencial da ona, o que foi comprovado pelos resultados do teste realizado nas mesmas condições das reações heterogêneas (tabela 9).

4.2.7. Catálise homogênea × catálise heterogênea

Para verificar melhor a quantidade de produtos produzidos em fase líquida por catálise heterogênea, foi realizado um experimento no qual após a 1ª reação, tanto o catalisador filtrado como a fase líquida, foram submetidos às condições de reação, após adição de nova porção de H₂O₂ e cicloexano. Os resultados são mostrados na tabela 14.

Tabela 14: Resultados obtidos no estudo da reciclagem do catalisador Cr-MTW

Reação	catalisador	ona (mmol)	ol (mmol)	NT
1	Cr-MTW	6,35	3,24	170
	fase líquida	0,95	0,77	-
2	Cr-MTW reciclado	5,08	2,30	132
	cat. reciclado + fase líquida	6,03	3,07	-
3	fase líquida	0,45	0,35	-
	(reação catalisador reciclado)			

Verifica-se que o catalisador reciclado apresenta atividade mais baixa que o catalisador original, como observado no estudo da reciclagem. O somatório da quantidade de produtos formados pelo catalisador reciclado e pela fase líquida (catálise homogênea) é aproximadamente igual a quantidade de produtos obtidos com o catalisador na primeira reação, demonstrando que parte dos produtos provem da catálise homogênea. A fase líquida da 2ª reação ainda apresenta atividade, demonstrando que mesmo após a reciclagem ocorre lixiviação de parte do metal e o catalisador não é totalmente estável como sugerem os resultados da reciclagem.

4.3. Avaliação catalítica dos titanossilicatos com estrutura BEA

Para todos os resultados apresentados, a quantidade de produtos obtida em testes em branco, nas mesmas condições, foi descontada. Da mesma forma que para os metalossilicatos de estrutura MTW, verifica-se a presença de traços de cicloexeno nos produtos de reação quando usado o solvente acetonitrila. Devido à impossibilidade de observar a presença de cicloexeno com o solvente acetona, apenas cicloexanona e cicloexanol foram quantificados.

4.3.1. Influência do solvente

A tabela 15 mostra os resultados obtidos no estudo da influência do solvente na reação de oxidação do cicloexano em presença do catalisador Ti-BEA.

Tabela 15: Número de *turnover* (NT), seletividade (ona/ol) e lixiviação em função do solvente. Catalisador Ti-BEA.

Solvente/cicloexano/H₂O₂ = 15/2/2 (v/v/v), 100 mg de catalisador, 24 h, T = 80°C

<i>solvente</i>	<i>catalisador</i>	<i>ona</i>	<i>ol</i>	<i>seletiv</i>	<i>conv</i>	<i>NT</i>	<i>efic.</i>	<i>lixiv</i>
	<i>método</i>	<i>(mmol)</i>	<i>(mmol)</i>	<i>(ona/ol)</i>	<i>(mmol)</i>		<i>H₂O₂(%)</i>	<i>(%)</i>
acetona	branco	0,02	0,01	2	0,03	-	-	-
acetonitrila	branco	0	0	-	-	-	-	-
acetona	A	0,34	0,34	1,0	0,68	22	5	16
acetonitrila	A	0,66	0,40	1,7	1,06	35	9	10
acetona	B	0,19	0,23	0,8	0,42	7	3	44
acetonitrila	B	0,09	0,62	0,1	0,71	12	4	28

Verifica-se que o melhor solvente é a acetonitrila, solvente mais polar, em concordância com um certo caráter hidrofílico que a presença de Al confere à Ti-BEA. Corma e colaboradores (1996) estudaram o efeito do solvente na oxidação de olefinas e álcoois usando H₂O₂ aquosa em presença da Ti-BEA. Foram estudados seis solventes próticos e apróticos com diferentes polaridades e os melhores resultados foram obtidos com acetonitrila. Este fato foi explicado pelo aumento da concentração

de substrato nos poros hidrofílicos com o aumento da polaridade do solvente. Quanto maior a polaridade do solvente, maior a concentração de substrato nas vizinhanças dos sítios ativos e maior a atividade.

O catalisador sintetizado pelo método A é mais ativo que aquele sintetizado pelo método B, o que pode ser explicado pela diferença na hidrofílicidade. A razão $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_A = 400$ e $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_B = 90$ no gel de síntese confere maior caráter hidrofílico ao catalisador Ti-BEA B, o que dificulta a dessorção dos produtos. Cambor e colaboradores (1995) também observaram, na reação de oxidação do 1-hexeno, um aumento na conversão com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no catalisador Ti-BEA. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de haver uma maior concentração de Ti sob forma polimérica nos catalisadores Ti-BEA B. A lixiviação do metal é menor em presença de acetonitrila.

4.3.2. Avaliação da troca iônica na atividade da Ti-BEA

A tabela 16 apresenta os resultados obtidos no estudo da variação da acidez do catalisador na reação de oxidação do cicloexano.

Tabela 16: Efeito da troca iônica na atividade da zeólita Ti-BEA

Solvente/cicloexano/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 15/2/2$ (v/v/v) 100 mg cat. Ti-BEA B, $t = 24\text{h}$, $T = 80^\circ\text{C}$

<i>catalisador</i>	<i>solvente</i>	<i>ona(mmol)</i>	<i>ol(mmol)</i>	<i>selet</i>	<i>NT</i>	<i>efic.H₂O₂(%)</i>
H-Ti-BEA	acetona	0,19	0,23	0,8	7	3
Na-Ti-BEA	acetona	0,10	0,27	0,4	6	2
H-Ti-BEA	acetonitrila	0,09	0,62	0,1	12	4
Na-Ti-BEA	acetonitrila	0,03	0,22	0,1	4	1

valores com desconto do branco

Observa-se que ocorre uma diminuição no número de *turnover* quando é usado o catalisador Na-Ti-BEA. Khouw e colaboradores (1994) constataram que, diferente da TS-1, a Na-TS-1 não apresenta atividade na reação de oxidação tanto de alcanos quanto de alcenos. Estes autores propõem um mecanismo que explica o decréscimo na atividade da TS-1 em presença de compostos básicos. No composto trocado com Na ocorre deslocamento da banda a 960 cm^{-1} para 985 cm^{-1} . Como esta

banda pode ser atribuída ao estiramento de grupos SiOH, isto sugere que o Na é trocado por parte dos hidrogênios do grupo silanol. O mecanismo sugere que a presença de um grupo silanol na vizinhança do Ti é necessária para a oxidação, explicando o decréscimo na atividade do composto contendo sódio.

Para a continuação do trabalho foi usado o catalisador na forma ácida e o solvente acetonitrila.

4.3.3. Influência da temperatura

Na tabela 17 são mostrados os resultados obtidos no estudo da variação da temperatura de reação, verificando-se um grande aumento no número de *turnover* com o aumento da temperatura. Observa-se, também, que a lixiviação diminui consideravelmente com o aumento da temperatura, como também observado para os metalossilicatos MTW. Os testes seguintes foram realizados a 100°C.

Tabela 17: Efeito da temperatura na atividade do catalisador Ti-BEA. Acetonitrila/cicloexano/H₂O₂ = 15/2/2 (v/v/v), 100 mg de cat. B, t = 24h

	<i>T</i> (°C)	<i>ona</i> (mmol)	<i>ol</i> (mmol)	<i>NT</i>	<i>selet.</i>	<i>conv</i> (%)	<i>lixiv</i> (%)
Branco	80	0	0	-	-	-	-
	100	0,44	0,21	-	-	-	-
Ti-BEA	80	0,09	0,62	12	0,1	3,8	28
	100	0,84	0,74	25	1,1	8,5	2

4.3.4. Influência da razão solvente/cicloexano/H₂O₂

A tabela 18 mostra o efeito da variação da razão solvente/cicloexano/H₂O₂ para a reação em presença do catalisador Ti-BEA B. Para a razão 15/5/5, a reação na ausência de catalisador apresenta conversões significativas. Verifica-se que, com o aumento da proporção do cicloexano e da H₂O₂ o NT aumenta. Porém, com a razão 15/2/2 obtém-se uma conversão percentual maior e uma menor lixiviação, tendo sido

esta razão escolhida para o prosseguimento do trabalho. A lixiviação aumenta com o aumento da relação H_2O_2 /solvente.

Tabela 18: Efeito da razão solvente/cicloexano/ H_2O_2 . Catalisador Ti-BEA.

Solvente acetonitrila, 100°C, 24h

<i>razão</i>		<i>ona</i> (<i>mmol</i>)	<i>ol</i> (<i>mmol</i>)	<i>NT</i>	<i>selet.</i>	<i>conv.</i> (%)	<i>efic.H₂O₂</i> (%)	<i>lixiv.</i> (%)
branco	15/2/1	0	0	-	-	-	-	-
	15/2/2	0,44	0,21	-	2,1	3,2	10	-
	15/5/5	0,58	0,29	-	2,0	1,3	3	-
Ti-BEA	15/2/1	0,72	0,72	24	1,0	7,8	22	1
	15/2/2	0,84	0,74	25	1,1	8,5	12	2
	15/5/5	1,41	0,97	38	1,4	5,1	7	6

4.3.5. Influência do oxidante

Na tabela 19 são observados os resultados do estudo da influência do oxidante na reação. O número de moles do oxidante usado foi o mesmo dos testes preliminares.

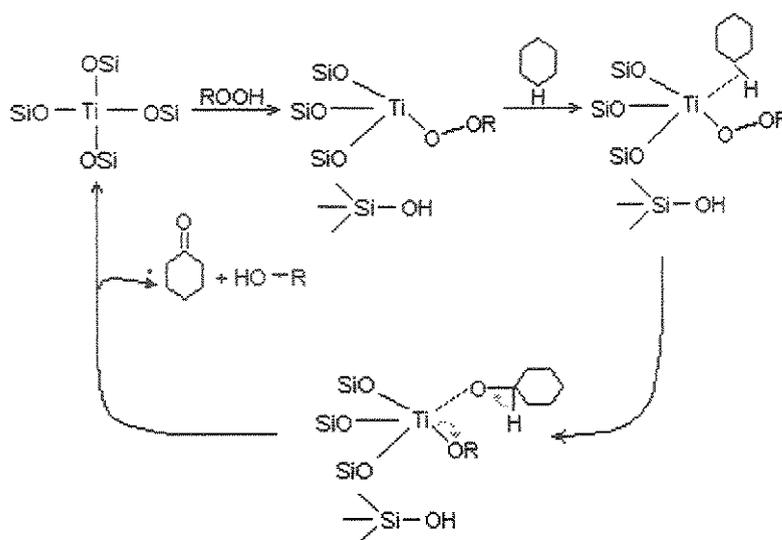
Tabela 19: Número de *turnover* e seletividade em função do oxidante.

Catalisador Ti-BEA.

Acetonitrila/cicloexano/ H_2O_2 = 15/2/2(v/v/v), 100 mg catalisador B, 24 h, T = 100°C

<i>oxidante</i>		<i>ona</i> (<i>mmol</i>)	<i>ol</i> (<i>mmol</i>)	<i>conv.</i> (<i>mmol</i>)	<i>NT</i>	<i>selet.</i>	<i>efic.</i> (%)	<i>lixiv.</i> (%)
branco	H_2O_2 aq	0,44	0,21	0,65	-	2,0	5	-
	TBHP	0,16	0,10	0,26	-	1,6	2	-
Ti-BEA	H_2O_2 aq	0,84	0,74	1,58	25	1,1	12	2
	TBHP	1,10	0,58	1,68	27	1,9	14	20

Verifica-se número de *turnover* e conversão semelhantes com o uso de TBHP e H_2O_2 como oxidantes, enquanto a lixiviação do metal aumenta significativamente com o uso de TBHP. Para os próximos testes, o oxidante escolhido foi a H_2O_2 . A seletividade muda de 1,1 com H_2O_2 para 1,9 com TBHP. Nós propomos um mecanismo assumindo a formação de um complexo titânio-hidroperóxido em presença de H_2O_2 , que resulta na formação de cicloexanol. Em presença de TBHP o complexo formado seria um alquilperóxido (esquema 1), levando à formação preferencial da cicloexanona e terc-butanol.



Esquema 1 - Possível mecanismo da reação do alquil hidroperóxido em presença do catalisador Ti-BEA

4.3.6. Acompanhamento cinético

Os resultados obtidos no acompanhamento cinético da reação de oxidação do cicloexano em presença do catalisador Ti-BEA B, são apresentados na Figura 68 e na Figura 69. As condições utilizadas foram: solvente acetonitrila, $100^{\circ}C$, solvente/cicloexano/ $H_2O_2 = 15/2/2$ (v/v/v).

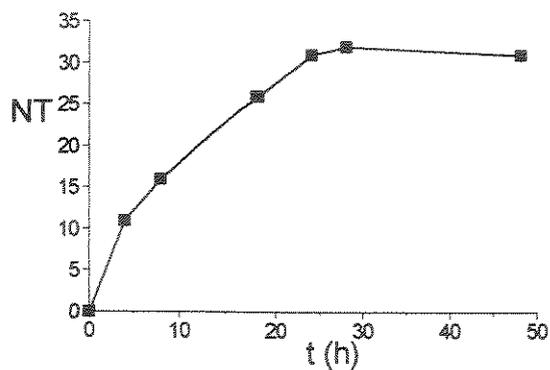


Figura 68: Número de *turnover* em função do tempo. Catalisador Ti-BEA B

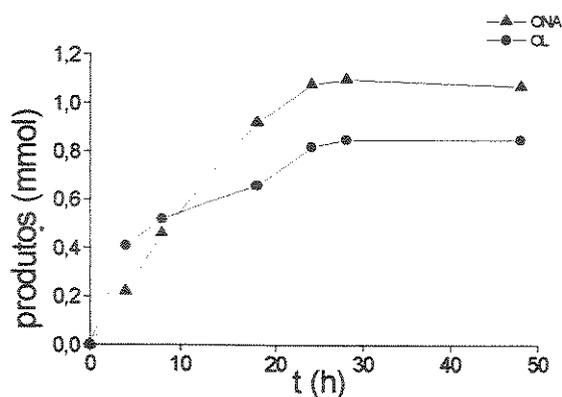


Figura 69: Formação de ona e ol em função do tempo. Catalisador Ti-BEA.

Verifica-se que a reação se completa em aproximadamente 24 horas (Figura 68). Inicialmente, ocorre produção maior de cicloexanol, que é ultrapassada pela produção de cicloexanona após aproximadamente 10 horas (Figura 69), sugerindo a sobre-oxidação do cicloexanol a cicloexanona. Este fato foi também observado para a mesma reação em presença da TS-1 (Spinacé, 1995) e de metalossilicatos com a estrutura MCM-41 (Carvalho e colaboradores, 1997b) e para a oxidação de hexano em presença da TS-1 (Tatsumi e colaboradores, 1990).

4.3.7. Reciclagem

Os resultados obtidos no estudo da reciclagem do catalisador sintetizado pelo método B são mostrados na Figura 70 e na Figura 71. As condições utilizadas foram: solvente acetonitrila, 100°C, 24h, solvente/cicloexano/ H₂O₂ = 15/2/2 (v/v/v).

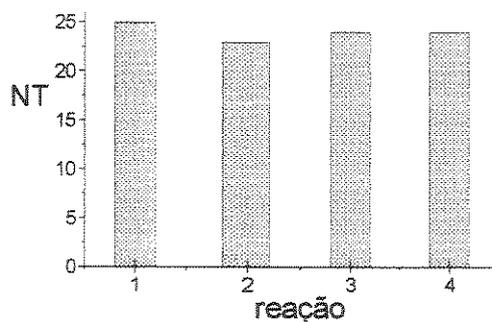


Figura 70: Reciclagem do catalisador Ti-BEA.

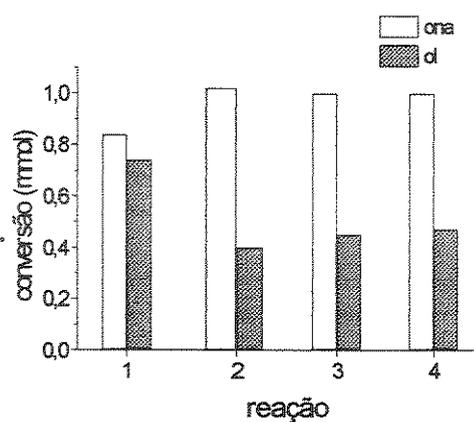


Figura 71: Reciclagem do catalisador Ti-BEA.

Verifica-se que, após quatro reciclagens, o número de *turnover* se mantém constante, demonstrando boa estabilidade do catalisador (Figura 70). Ao contrário dos metalossilicatos de estrutura MTW, para a Ti-BEA a quantidade de cicloexanona aumenta da primeira para a segunda reação, enquanto a quantidade de cicloexanol diminui, ambos se mantendo constante a partir da segunda reação (Figura 71).

4.3.8. Catálise homogênea × catálise heterogênea

Tabela 20: Resultados obtidos no estudo da reciclagem. Catalisador Ti-BEA B.

Reação	catalisador	ona (mmol)	ol (mmol)	NT
1	Ti-BEA	0,83	0,72	25
2	fase líquida	0,01	-	-
	Ti-BEA reciclado	1,00	0,45	24
3	fase líquida	-	-	-

Verifica-se que a atividade do catalisador reciclado é praticamente a mesma do catalisador original. As fases líquidas, separadas do catalisador após a 1ª e 2ª reações, não apresentam atividade catalítica, confirmando que o catalisador é estável e não ocorre catálise homogênea.

4.3.9. Oxidação do ciclododecano

A tabela 21 apresenta os resultados obtidos para a reação de oxidação do ciclododecano em presença do catalisador Ti-BEA.

Tabela 21: Oxidação do ciclododecano com o catalisador Ti-BEA.

catalisador	solvente	oxidante	T (°C)	cd	oxidante	ona	ol	selet	NT
				(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)		
branco	mec	H ₂ O ₂	100	16	32	0,58	0,54	1,1	-
	mec	H ₂ O ₂	100	20	20	0,86	0,60	1,4	-
	cb	TBHP	70	20	20	0,16	0	-	-
Ti-BEA A	mec	H ₂ O ₂	100	20	20	0,30	0,14	2,1	12
Ti-BEA B	mec	H ₂ O ₂	100	20	20	2,34	1,50	1,6	64
	mec	H ₂ O ₂	100	16	32	2,48	1,56	1,6	67
	cb	TBHP	70	20	20	0,34	0,18	1,9	8

cd = ciclododecano mec = metiletilcetona cb = clorobenzeno

Verifica-se que o catalisador Ti-BEA é ativo para a oxidação do ciclododecano. Para o catalisador sintetizado pelo método A, devido ao baixo rendimento da síntese, foi feita apenas uma reação. Ao contrário da oxidação do cicloexano, em que este catalisador apresentou os melhores resultados, para a oxidação do ciclododecano o catalisador sintetizado pelo método B apresentou números de *turnover* bem maiores nas mesmas condições. Este fato pode ser explicado em função do tamanho das partículas. A Ti-BEA-B apresenta partículas com $0,2 \times 0,3 \mu\text{m}$, enquanto para a Ti-BEA-A as partículas são de $5,5 \times 4,7 \mu\text{m}$, nos quais a difusão do ciclododecano é mais difícil.

O fato deste catalisador apresentar melhores resultados na oxidação de um substrato mais volumoso demonstra que, quanto mais próximos forem os tamanhos relativos do substrato e do sistema de canais da zeólita, melhor a interação e, portanto, maior a atividade do catalisador. Este fato tem sido também observado por outros autores. Corma e colaboradores (1994a) estudaram a atividade catalítica da Ti-BEA na oxidação de alcanos e alcenos de diferentes tamanhos com H_2O_2 e compararam com a atividade da TS-1 para a mesma reação. Para moléculas que não apresentam sérias restrições estéricas para a difusão nos poros de ambos os catalisadores, como 1-hexano, 1-dodeceno e n-hexano, foi observado maior número de *turnover* em presença da TS-1. No entanto, quando o tamanho das moléculas aumenta, como cicloexano, cicloexeno e ciclododeceno, os problemas de difusão se tornam predominantes e a Ti-BEA apresenta maior atividade. Quando comparada com o material mesoporoso Ti-MCM-41 de diâmetro de poros de 20 Å, os mesmos resultados podem ser observados. A Ti-BEA apresenta atividade maior para oxidação de olefinas lineares, enquanto a Ti-MCM-41 apresenta melhores resultados em reações com substratos muito volumosos como norborneno (Corma e colaboradores, 1994b).

5. ESTABILIDADE DAS PENEIRAS MOLECULARES

Embora possam ser sintetizadas com uma ampla variedade de composição e propriedades e já tenham sido preparadas em torno de 100 diferentes estruturas (Meier e colaboradores, 1996), apenas 5 peneiras moleculares são atualmente empregadas em processos industriais (Roland e Kleinschmit, 1996). As peneiras moleculares redox podem ser utilizadas em importantes processos de oxidação catalítica, porém, além do desconhecimento a respeito destes materiais por muitos químicos e da resistência em substituir processos comumente utilizados, um sério empecilho para a utilização das peneiras moleculares em processos industriais é a falta de um estudo detalhado a respeito da sua estabilidade. A única peneira molecular redox comprovadamente estável nas condições de reação é a TS-1, utilizada comercialmente desde 1986. A maioria dos artigos publicados na literatura não faz qualquer referência ao estudo da estabilidade destes materiais.

No nosso trabalho, para a peneira molecular contendo vanádio, foi observada a presença de cátions vanadilo associados a defeitos de superfície, como mostrado na Figura 10 (Bellussi e Rigutto, 1994). Este tipo de interação, muito mais fraca que a substituição isomórfica, explica a lixiviação. Os poucos artigos que incluem um estudo da estabilidade fazem referência à lixiviação do metal (Sayari, 1996; Reddy e Sayari, 1995; Luna e colaboradores, 1997; Carvalho e colaboradores, 1997a).

Da mesma forma que para peneiras moleculares contendo vanádio, poucos autores estudaram a estabilidade de peneiras moleculares contendo cromo (Carvalho e colaboradores, 1997a; Lempers e Sheldon, 1997). A banda característica de Cr(III) em coordenação octaédrica observada por nós no espectro na região do UV-visível, é atribuída à presença de Cr incorporado coordenado a duas moléculas de água. Quando calcinadas ao ar para a remoção do direcionador de estrutura, ocorre a oxidação para Cr(V) e para Cr(VI) e os cátions cromilo ligados a sítios defeituosos são facilmente lixiviados durante a reação.

Fe(III) em meio básico apresenta coordenação tetraédrica, facilitando a incorporação na estrutura das zeólitas. Durante a calcinação, a coordenação muda

para octaédrica. Parte do ferro migra da estrutura zeolítica formando óxido de ferro(III) no canal da zeólita, e esta parte do metal extra rede deve ser lixiviada nas condições de reação. Na reação de oxidação do cicloexano com H_2O_2 , foi observada lixiviação do metal apenas em presença do solvente acetona, sendo também a única reação que apresentou pequena quantidade de produtos. Em presença de acetonitrila e metanol não ocorreu lixiviação e o catalisador se mostrou completamente inativo. Com o uso de TBHP como oxidante foi observada a lixiviação de parte do metal e formação de pequena quantidade de produto. Em estudo a respeito da estabilidade da FeAPSO-37 Spinacé e colaboradores (1997) observaram comportamento semelhante. Não foi observada a presença de ferro extra rede e nem lixiviação do metal, no entanto estas peneiras moleculares se mostraram inativas na oxidação de hidrocarbonetos saturados.

Na calcinação do Mn-MTW o material assumiu uma coloração violeta evidenciando a oxidação de Mn para MnO_4^- . O permanganato, pela própria natureza, só pode fazer uma única ligação com o substrato tornando-se assim susceptível à lixiviação, o que foi observado quando TBHP foi usado como oxidante.

Para Ti, o tipo de coordenação tetraédrica ou octaédrica é facilmente observado por espectroscopia na região do UV-visível, através das bandas a 212 e 250 nm, respectivamente. Ti octaédrico coordenado a sítios defeituosos da superfície (Figura 72) é mais facilmente lixiviado, embora seja rapidamente desativado e não resulte em catálise homogênea (Sheldon, 1980). No entanto na reação de oxidação do cicloexano com H_2O_2 , nas melhores condições de reação, praticamente não foi observada lixiviação do metal. O catalisador foi reciclado 4 vezes sem perda de atividade e o teste da fase líquida mostrou ausência de atividade, indicando que não houve catálise homogênea e que o catalisador é estável nas condições de reação.

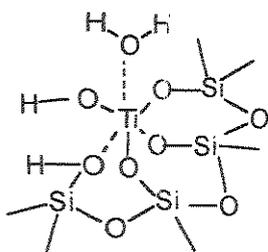


Figura 72: Incorporação de Ti octaédrico em sítios defeituosos

6. CONCLUSÕES

- A zeólita Ti-BEA pode ser obtida com alta cristalinidade pelos dois métodos empregados, porém o rendimento obtido pelo método A é muito baixo.
- Em presença dos metais V, Cr, Mn e Fe não foi possível a síntese da zeólita com estrutura BEA nas condições estudadas, ocorrendo formação dos metalossilicatos com estrutura MFI ou material amorfo.
- Com a estrutura MTW foram obtidos metalossilicatos contendo V, Cr, Mn e Fe. Até o momento, pelo nosso conhecimento, os únicos metalossilicatos sintetizados com a estrutura MTW foram com vanádio, cuja síntese foi efetuada na presença de um outro direcionador de estrutura (Reddy e colaboradores, 1995), com ferro (Ratnasamy e Kumar, 1991) e com titânio (Tuel, 1995).
- Ocorreu a incorporação do titânio na estrutura da zeólita Beta. Para os metalossilicatos de estrutura MTW, concluímos que o vanádio apresenta-se como cátion VO^{2+} ligado a sítios defeituosos e que, durante a calcinação, é oxidado a V^{5+} . Para o cromossilicato, ocorreu a incorporação de Cr^{3+} que, durante a calcinação, foi oxidado a Cr(V) e Cr(VI). Para o ferrossilicato, provavelmente parte do ferro está incorporado na estrutura e parte presente como óxido, bloqueando os poros, o que explica a baixa atividade do catalisador. Para o manganês, nenhuma evidência foi encontrada da incorporação e a coloração violeta indica a oxidação a Mn^{7+} .
- Dos metalossilicatos de estrutura MTW utilizados como catalisadores na oxidação de cicloexano com peróxido de hidrogênio, apenas V- e Cr-MTW apresentaram boa atividade; no entanto, para V-MTW é observada a lixiviação de grande parte do metal, ocorrendo também catálise homogênea.

- O catalisador Cr-MTW apresenta uma certa lixiviação do metal na primeira reação, provavelmente correspondente a uma parte do metal fora da rede, com contribuição de catálise homogênea. A partir da segunda reação, embora ocorra aparente estabilização com número de *turnover* constante, a fase líquida da reação com o catalisador reciclado ainda apresenta atividade. Isto demonstra que mesmo após a reciclagem ocorre lixiviação de pequena parte do metal.

- A Ti-BEA sintetizada pelo método A apresenta boa atividade na reação de oxidação do cicloexano. No entanto, para aquelas sintetizadas pelo método B a conversão observada é aproximadamente a metade. Isto se deve, provavelmente, à diferença na hidrofiliicidade destes catalisadores. Aqueles sintetizados pelo método B apresentam maior quantidade de Al sendo, portanto, mais hidrofílicos, dificultando a dessorção dos produtos. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de que a concentração de Ti extra-rede (espécies poliméricas) seja maior para os catalisadores sintetizados pelo método B.

- Para o catalisador Ti-BEA B, verifica-se que a atividade, a 100°C, do catalisador reciclado é praticamente a mesma do catalisador original e que a fase líquida não apresenta atividade, confirmando que o catalisador é estável e não ocorre catálise homogênea.

- A zeólita Ti-BEA é ativa para a oxidação de um substrato volumoso como o ciclododecano, apresentando inclusive melhores resultados que na oxidação do cicloexano. O catalisador sintetizado pelo método B apresenta os melhores resultados, provavelmente devido ao tamanho dos cristais, menores, facilitando a difusão.

- Os catalisadores zeolíticos de estrutura MTW não são estáveis nas condições de reação, e as perspectivas futuras do trabalho são o estudo da Ti- β , catalisador estável e ativo para a reação de hidrocarbonetos em fase líquida e o estudo da substituição isomórfica de outros metais na estrutura da zeólita β , como o cromo, que foi o metal que apresentou menor lixiviação no catalisador de estrutura MTW.

7. BIBLIOGRAFIA

Ball, W. J.; Dwyer, J.; Garforth, A. A.; Smith, W. J., 1986, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 137.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., 1995, *Planejamento e Otimização de experimentos*, Editora UNICAMP, Campinas.

Bellamy, L. J., 1975, *The infrared spectra of complex molecules*, 3rd ed., vol. 1, Chapman and Hall, Londres.

Bellussi, G.; Carati, A.; Clerici, M. G.; Maddinelli, G.; Millini, R., 1992, *J. Catal.*, **133**, 220.

Bellussi, G.; Rigutto, M. S., 1994, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85**, 177.

Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J., 1993, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11806.

Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G., 1988, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 133.

Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B. Thomas, T. L., 1956., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5963.

Brouet, G.; Chen, X.; Lee, C. W.; Kevan, L., 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3720.

Brückner, A.; Lück, W.; Wieker, W.; Fahlke, B.; Mehner, 1992, *H., Zeolites*, **12**, 380.

Cambolor, M. A.; Constantini, M.; Corma, A.; Esteve, P.; Gilbert, L.; Martinez, A.; Valencia, S., 1995, *Appl. Catal.*, **133**, L185.

Cambolor, M. A.; Constantini, M.; Corma, A.; Gilbert, L.; Esteve, P.; Martinez, A.; Valencia, S., 1996, *Chem. Commun.*, 1339.

Cambolor, M. A.; Corma, A.; Martinez, A., J., 1992, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589.

Cambolor, M. A.; Corma, A.; Mifsud, A.; Pérez-Pariente J.; Valencia, S., 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 341.

Cambolor, M. A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J., 1993a, *Zeolites*, **13**, 82.

Cambolor, M. A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J., 1993b, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 557.

Carvalho, W. A.; Assalin, M. R.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; Mangrich, A. S., 1996a, *Anais da 19ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG*.

Carvalho, W. A.; Varaldo, P. B.; Wallau, M.; Schuchardt, U., 1996b, *Anais do 1º Encontro de Catálise do Nordeste, Natal, RN*.

Carvalho, W. A.; Varaldo, P. B.; Wallau, M.; Schuchardt, U., 1997a, *Zeolites*, aceito para publicação.

Carvalho, W. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U., 1997b, *Anais da 20ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG*.

Centi, G.; Perathoner, S.; Trifiró, F.; Aboukais, A.; Aissi, C. F.; Guelton, M., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2617.

- Chandwadkar, A. J.; Bhat, R. N.; Ratnasamy, P., 1991, *Zeolites*, **11**, 42.
- Chang, T; Leu, F., 1995, *Zeolites*, **15**, 496.
- Chapus, T.; Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; Naccache, C., 1994, *Zeolites*, **14**, 349.
- Clerici, M. G., 1991, *Appl. Catal.*, **68**, 249.
- Corma, A.; Cambor, M. A.; Esteve, P.; Martinez, A.; Pérez-Pariente, J., 1994a, *J. Catal.*, **145**, 151.
- Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A., 1996, *J. Catal.*, **161**, 11.
- Corma, A.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J., 1994b, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G., 1988, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed, Wiley-Interscience Publishers, New York, **Cap. 3**.
- Coudurier, G.; Naccache, C.; Vendirine, J. C., 1982, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1413.
- Crocker, M.; Emeis, K. A.; Herold, R. H. M., 1996, *J. Mol. Catal.*, **110**, L7.
- Dongyuan, Z.; Goldfarb, D., 1995, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875.
- Ernst, S.; Weitkamp, J.; 1994, *Catal. Today*, **19**, 27.
- Flanigen, E. M., 1976, em *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 389, Am. Chem. Soc., Washington DC, (Rabo, J. A. ed.), **171**, 80.

Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T., 1986, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 103.

Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T., 1988, U. S. Patent 4 759 919.

Fyfe, C. A.; Gies, H.; Kokotailo, G. T.; Marler, B.; Cox, D. E., 1990, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3718.

Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Leofanti, G.; Petrini, G., 1992, *Catal. Lett.*, **16**, 109.

Gianetto, G. P., 1989, *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, EdIT, Caracas.

Gontier, S.; Tuel, A., 1996, *Zeolites*, **16**, 184.

Grose, R. W.; Flanigen, E. M.; 1977, U. S. Patent 4 061 724,

Higgins, J. B.; La Pierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaug, W. J., 1988, *Zeolites*, **8**, 446.

Huybrechts, D. R. C.; De Bruycker, L.; Jacobs, P. A., 1990, *Nature*, **395**, 240.

Huybrechts, D. R. C.; Buskens, P. L.; Jacobs, P. A., 1992, *J. Mol. Catal.*, **71**, 129.

Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; 1987, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 297.

Kraushaar-Czarnetzki, B.; van Hoof, J. C., 1989, *Catal. Lett.*, **2**, 43.

Khouw, C. B.; Dartt, C. B.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., 1994, *J. Catal.*, **149**, 195.

- Klotz, M. R., 1981, U. S. Patent 4 299 808.
- Kornatowski, J.; Sychev, M.; Goncharuk, V.; Baur, W. H., 1991, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **65**, 581.
- Kornatowski, J.; Wichterlová, B.; Rozwadowski, M.; Baur, W. H., 1994, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 117.
- Kucherov, A. V.; Slinkin, A. A.; Beyer, G. K.; Borbely, G.; 1995, *Zeolites*, **15**, 431.
- Kumar, R.; Raj, A.; Kumar, S. B.; Ratnasamy, P., 1994, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 109.
- Kumar, R.; Ratnasamy, P., 1990, *J. Catal.*, **121**, 89.
- Kumar, R.; Thangaraj, A.; Bhat, R. N.; Ratnasamy, P., 1990, *Zeolites*, **10**, 85.
- Kumar, R.; Thangaraj, A., 1989, em *Zeolites for the Nineties*, (Jansen, J. C.; Moscou, L.; Post, M. F. M., eds) Intern. Zeolite Association, Amsterdam, 53.
- La Pierre, R. B.; Rohrman, A. C.; Schlenker, J. L.; Wood, J. D.; Rubin, M. K.; Rohrbaug, W. J., 1985, *Zeolites*, **5**, 346.
- Lempers, H. E. B.; Sheldon, R. A., 1997, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1061.
- Lin, D. H.; Coudurier, G.; Vedrine, J. C., 1989, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49B**, 1431.
- Liu, S.; Wu, J.; Ma, L.; Tsou, T.; Wang, I., 1991, *J. Catal.*, **132**, 432.
- Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., 1984, U. S. Patent 4 440 871.

- Löwestein, W., 1954, *Amer. Mineral.*, **39**, 92.
- Luna, F. J.; Ukawa, S. E.; Wallau, M.; Schuchardt, U., 1997, *J. Molec. Catal. A*, **117**, 405.
- McNicol, B. D.; Pott, G. T., 1972, *J. Catal.*, **25**, 223.
- Meier, W. M.; Olson, D. H., 1992, *Zeolites*, **12**, 449.
- Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C., 1996, *Zeolites*, **17**, 1.
- Milton, R. M., 1959, U. S. Patent 2 882 243.
- Montes, C.; Davis, M. E.; Murry, B.; Narayana, M., 1990, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6431.
- Moscou, L., 1991, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 1.
- Moudrakovski, I. L.; Sayari, A.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Preston, K. F., 1994, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10895.
- Muzart, J., 1992, *Chem. Rev.*, **92**, 113.
- Notari, B., 1993, *Catal. Today*, **18**, 163.
- Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A., 1989, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 359.
- Pauling, L., 1960, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, New York.
- Pérez-Pariente, J.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A., 1987, *Appl. Catal.*, **31**, 35.

- Pérez-Pariente, J.; Sanz, J.; Fornés, V.; Corma, A., 1990, *J. Catal.*, **124**, 217.
- Prasad Rao, P. R. H.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy, P., 1992, *J. Catal.*, **137**, 225.
- Prasad Rao, P. R. H.; Kumar, R.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy, P., 1993, *Zeolites*, **13**, 663.
- Ratnasamy, P.; Kotasthane, A. N.; Shiralkar, V. P.; Thangaraj, A.; Ganapathy, S., 1989, em *Zeolite Synthesis*, ACS Monograph 389, Am. Chem. Soc., Washington DC, (Ocelli, M. L.; Robson, H. E., eds), 405.
- Ratnasamy, P.; Kumar, R., 1991, *Catal. Today*, **9**, 329.
- Reddy, J. S.; Kumar, R., 1991, *J. Catal.*, **130**, 440.
- Reddy, K. M.; Moudrakovski, I.; Sayari, A., 1994a, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1491.
- Reddy, K. M.; Moudrakovski, I.; Sayari, A., 1994b, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1049.
- Reddy, K. R.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy, P., 1993, *J. Catal.*, **143**, 275.
- Reddy, J. S.; Sayari, A., 1995, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2231.
- Rigutto, M. S.; Van Bekkum, H., 1991, *Appl. Catal.*, **68**, L1.
- Roland, E.; Kleinschmit, P., 1996, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., vol A28 (Evers, B.; Hawkins, S. eds.) Weinheim, 497.
- Rosinski, E. J.; Rubin, M. K., 1974, U. S. Patent 3 832 449.

Sand, L. B.; Mumpton, F. A., 1978, Natural zeolites: occurrence, properties, use, Pergamon Press, Oxford.

Sand, L. B., 1969, U. S. Patent 3 436 174.

Sato, T.; Dakka, J.; Sheldon, R. A., 1994, Stud. Surf. Sci. Catal., **84**, 1853.

Sayari, A., 1995, Advances in porous material, **371**, 87.

Sayari, A., 1996, Chem. Mater., **8**, 1840.

Selvam, T.; Vinod, M. P., 1996, Appl. Catal., **134**, 197.

Sen, T.; Chatterjee, M.; Sivasanker, S., 1995, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 207.

Serrano, D. P.; Li, H.; Davis, M. E., 1992, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 745.

Sheldon, R. A., 1980, J. Catal., **7**, 107.

Sheldon, R. A., 1993, Top. Curr. Chem., **164**, 21.

Sheldon, R. A., Kochi, J. K., 1981, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, New York, Cap.11.

Sheldon, R. A., Kochi, J. K., 1976, Adv. Catal., **25**, 272.

Spinacé, E. V., 1995, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.

Spinacé, E. V.; Cardoso, D.; Schuchardt, U., 1997, Zeolites, aceito para publicação.

Szostak, R.; Thomas, T. L., 1986a, J. Catal., **100**, 555.

- Szostak, R.; Thomas, T. L., 1986b, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 113.
- Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B., 1983, U. S. Patent 4 410 501.
- Tatsumi, T.; Nakamura, M.; Negishi, S.; Tominaga, H., 1990, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 476.
- Thomas, J. M.; Zamaraev, K. I., 1990, *Perspectives in Catalysis*, IUPAC monograph, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Tolman, C. A.; Druliner, J. D.; Nappa, M. J.; Herron, N., 1989, *em Activation and funtionalisation of alkanes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 303
- Treacy, M. M. J.; Newsam, J. M., 1988, *Nature*, **332**, 249.
- Tuel, A., 1995, *Zeolites*, **15**, 236.
- Tuel, A.; Ben Taârit, Y., 1994a, *Zeolites*, **14**, 18.
- Tuel, A.; Ben Taârit, Y., 1992, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1578.
- Tuel, A.; Ben Taârit, 1994b, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1667.
- Ughina, M. A.; Ovejero, G.; Van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Camacho, M., 1994, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27.
- Ulagappan, N.; Rao, C. N. R., 1996, *Chem. Commun.*, 1047.
- Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J., 1967, U. S. Patent 3 308 069.
- Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A., 1994, *Zeolites*, **14**, 360.

Weigel, O.; Steinhoff, E., 1925, Z. Kristallogr., **61**, 125.

Wilson, S. T.; Flanigen, E. M., 1985, U. S. Patent 4 567 029.

Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., 1982, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 1146.

Yuvaraj, S.; Palanichamy, M.; Krishnasamy, V., 1996, Chem. Commun., 2707.

Zhi, Y.; Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; Naccache, C., 1992, Zeolites, **12**, 138.

8. APÊNDICE

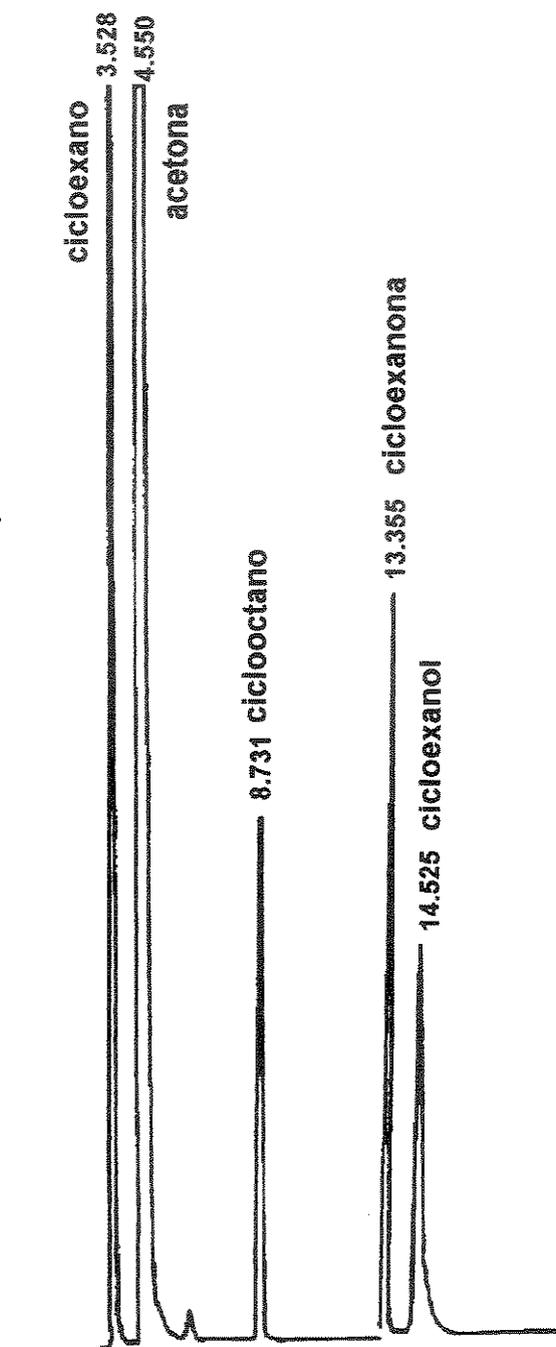


Figura I: Cromatograma típico da reação de oxidação do cicloexano utilizando o solvente acetona

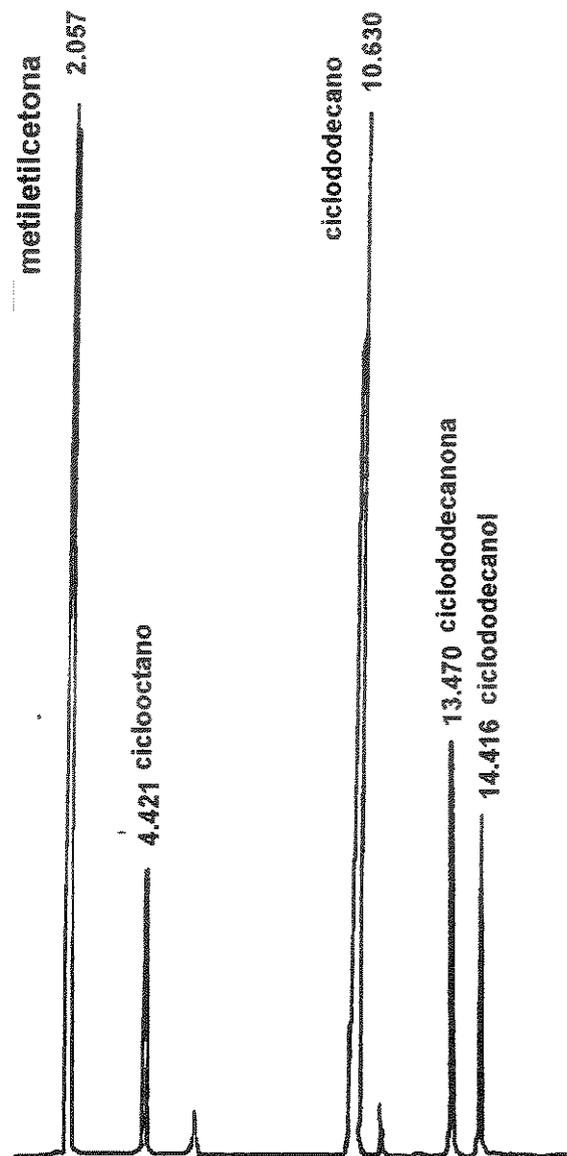


Figura II: Cromatograma típico da reação de oxidação do ciclododecano utilizando o solvente metiletilacetona.

PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS

Trabalhos apresentados em congressos:

- “Oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide catalysed by M-MTW (M = V, Cr, Mn, Fe)”, 6th International Symposium on the Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, Noordwijkerhout, Holanda, 1996, P-9.

- “Síntese e caracterização dos metalossilicatos de estrutura MTW contendo Cromo e Vanádio como catalisadores para oxidação de cicloexano”, 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 1996, CT-27.

- “Peneiras moleculares do tipo redox : catalisadores para oxidação de alcanos”, 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 1996, MC-18.

- “Zeólita- β com Titânio incorporado como catalisador para oxidação de alcanos”, 1^o Encontro de Catálise do Nordeste, Natal-RN, 1996, E-06.

-“Synthesis and characterization of chromo, ferro, mangano and vanadio silicates with MTW structure”, 11th International Zeolite Conference, Seul, 1996, PP-41.

Publicações:

-“Synthesis and characterization of chromo, ferro, mangano and vanadio silicates with MTW structure”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **105**, 277 (1997).

- “Zeólita- β com Titânio incorporado como catalisador para oxidação de alcanos”, *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **46**(2), 85 (1997).

- “Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas”, *Química Nova*, **19**, 43 (1996).