

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

OXIDAÇÃO SELETIVA DE CICLOEXANO

CATALISADA POR ZEÓLITA Y

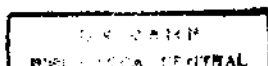
CONTENDO TERRAS RARAS

EMERSON LUIS PIRES

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR: PROF. DR. ULF F. SCHUCHARDT

1999



087676

UNIDADE	<u>IQ</u>
N.º CHAMADA:	<u>1</u>
	<u>UHCamp</u>
	<u>P6650</u>
V	Ex
TOMBO BC	<u>39 325</u>
PROC	<u>229 / 99</u>
C	☐
D	☒
PREÇO	<u>R\$ 14,00</u>
DATA	<u>28/10/99</u>
N.º CPD	

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

CM-00136634-1

Pires, Emerson Luis

P6650 Oxidação Seletiva de Cicloexano Catalisada por Zeólita Y Contendo Terras Raras / Emerson Luis Pires. - Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Ulf F. Schuchardt.

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

Catálise. 2. Peneira-Molecular. 3. Hidrocarboneto.

I. Schuchardt, Ulf F. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a elaboração e execução desse projeto e em especial

- ao CNPq, FAPESP e UNICAMP, pelo suporte técnico e financeiro;
- aos colegas do Laboratório Phoenix de Catálise Heterogênea, pelas discussões científicas;
- ao Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins, pela inesquecível amizade;
- ao Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt, pela valiosa dedicação e orientação nesse trabalho;
- aos meus familiares, pela paciência e encorajamento;
- e, sobretudo, a minha eterna namorada Márcia, pelo amor e dedicação.

ÍNDICE GERAL

Índice Geral.....	i
Apêndice.....	iv
Índice dos Esquemas.....	v
Índice das Figuras.....	vii
Índice das Tabelas.....	ix
Símbolos e Abreviações.....	xi
Resumo.....	xii
Summary.....	xiii
 Capítulo I – Zeólitas: Síntese e Caracterização.....	 1
1 - Introdução.....	1
2 - Estrutura.....	2
2.1 - Estrutura dos sistema de canais.....	3
2.2 - Abertura dos poros ("janelas").....	6
3 - Síntese.....	8
3.1 - Aspectos gerais.....	9
3.2 - Preparação dos géis e cristalização.....	10
4 - Propriedades.....	12
4.1 - Adsorção.....	13
4.2. - Troca iônica.....	14
4.2.1 - Troca iônica por solução salina	17
4.2.2 - Troca iônica por reação no estado sólido.....	17
4.3 - Catálise	19
5 - Objetivo.....	21
6 - Parte experimental.....	21
6.1 - Síntese dos catalisadores suportados em zeólita Y.....	21
6.2 - Caracterização.....	23
6.2.1 - Análise elementar (FRX e VIS).....	23

6.2.2 - Difração de raios-X.(DRX).....	23
6.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho.(IV).....	23
6.2.4 - Microscopia eletrônica.de varredura.(MEV).....	24
6.2.5 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.de ^{27}Al e ^{29}Si .(RMN).....	24
7 - Resultados e discussão.....	25
8 - Conclusões.....	37
9 - Bibliografia.....	38
 Capítulo II - Catálise: Seletividade e Mecanismo.....	46
1 - Introdução.....	46
2 - Oxidação catalítica de cicloexano.....	52
3 - Propriedades oxiredutoras de zeólitas e de lantanídeos.....	55
4 - Objetivo.....	58
5 - Parte experimental.....	59
5.1 - Tratamento dos reagentes.....	59
5.2 - Testes catalíticos.....	59
5.2.1 - Reações catalíticas e acompanhamento cinético.....	59
5.2.1.1 - Análise da mistura reacional após esterificação.....	60
5.2.1.2 - Análise da mistura reacional após reação com trifenilfosfina.....	60
5.2.2 - Reações de 'controle'.....	61
5.2.3 - Reações a diferentes temperaturas.....	61
5.2.4 - Reações com diferentes agentes oxidantes.....	61
5.2.5 - Reações com variação na concentração de <i>t</i> BHP.....	62
5.2.6 - Reações sob pressão de oxigênio.....	62
5.2.7 - Reações acumulativas.....	62
5.2.8 - Reações de reciclagem.....	62
5.2.9 - Reações utilizando catalisador modificado.....	63
5.2.10 - Testes de lixiviação.....	63
5.2.10.1 - Teste de lixiviação e atividade em fase homogênea.....	63
5.2.10.2 - Teste de lixiviação via substituição de substrato.....	64
5.2.11 - Reações utilizando diferentes solventes.....	64
6 - Resultados e discussão.....	65

6.1 - Mecanismo.....	83
7 - Conclusões.....	87
8 - Bibliografia.....	88

ÍNDICE DOS APÊNDICES

Apêndice -	A 1
A - Reagentes.....	A 2
B - Cromatograma Padrão.....	A 3
C - Repercussão do trabalho	A 4

ÍNDICE DOS ESQUEMAS

Capítulo II – Catálise: Seletividade e Mecanismo

Esquema 2.1 –	Reações genéricas para oxidações <i>via</i> radicalar.....	47
Esquema 2.2 –	Reações de formação de radicais.....	48
Esquema 2.3 –	Reações radicalares: (a) abstração de hidrogênio e (b) clivagem β para radicais alquiloxila.....	48
Esquema 2.4 –	Diferentes caminhos de iniciação radicalar para meios reacionais na ausência de peróxidos.....	48
Esquema 2.5 –	Terminação de Russell para processos radicalares.....	50
Esquema 2.6 –	Mecanismo catalítico Haber-Weiss para a decomposição de hidroperóxidos por íons de metais de transição.....	51
Esquema 2.7 –	Coprodutos da oxidação de cicloexano.....	52
Esquema 2.8 –	Abstração de hidrogênio e clivagem β para formação do radical cicloexiloxila.....	53
Esquema 2.9 –	Reações “paralelas” a partir da cicloexanona.....	53
Esquema 2.10 –	Formação do peremícetal de cicloexilhidroperóxido (CEHP) e cicloexanona e rotas de formação de produtos “paralelos” a partir desse peremícetal.....	54
Esquema 2.11 –	Espécies de complexos de lantanídeos em peneiras moleculares quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos.....	81
Esquema 2.12 –	Mecanismo proposto para a oxidação do cicloexano por <i>t</i> BHP utilizando catalisadores do tipo LnY.....	84
Esquema 2.13 –	Etapa inicial da reação de oxidação do cicloexano por <i>t</i> BHP. Formação do radical terc-butoxila.....	84
Esquema 2.14 –	Desidrogenação do radical cicloexila pelo catalisador LnY, gerando cicloexeno.....	85
Esquema 2.15 –	Formação do cicloexeno por ação dos sítios ácidos de Brønsted existentes no catalisador LnY sobre o cicloexanol.....	85
Esquema 2.16 –	Abertura do anel radical cicloexila com formação do <i>n</i> -hexanal.....	86

ÍNDICE DAS FIGURAS

Capítulo I - Zeólitas: Síntese e Caracterização

Figura 1.1 -	Estruturas básicas de constituição de algumas zeólitas. (a) unidade sodalita ou β ; (b) zeólita A com cavidade α (estrutura LTA); (c) zeólita X, Y com super cavidade (estrutura FAU).....	3
Figura 1.2 -	Ilustração esquemática do sistema unidimensional de canais (analcima). Os canais são paralelos ao plano [111] e são formados por anéis de 6 membros.....	4
Figura 1.3 -	Ilustração esquemática do sistema bidimensional de canais em (a) mordenita (MOR) e (b) natrolita (NAT).....	4
Figura 1.4 -	Ilustração esquemática do sistema tridimensional de canais (com canais sinuosos): (a) chabazita (CHA) e (b) erionita (ERI).....	5
Figura 1.5-	Ilustração esquemática do sistema de canais na direção [110] da zeólita Y (FAU): (a) rede com conexões tetragonais e (b) arranjo dos canais na forma de tubos empilhados.	5
Figura 1.6 -	Correlação entre tamanho efetivo de poro de algumas importantes zeólitas e o diâmetro molecular cinético de alguns compostos (temperatura ambiente).....	7
Figura 1.7 -	Cristalização de zeólitas A (LTA) e X (FAU) em função do tempo ⁽²¹⁾	9
Figura 1.8 -	Estrutura da zeólita Y (FAU) com projeção ao longo do plano [111]. Os sítios cristalográficos para os átomos de oxigênio estão marcados pelos números de 1 a 4 e as posições dos cátions de compensação estão marcados por algarismos romanos.....	16
Figura 1.9 -	Esquema de preparação de zeólitas modificadas a partir de zeólitas na forma sódica (Z-Na). TR = terra rara; MT = metal de transição; AT = alcalino terroso.....	18
Figura 1.10 -	Aspectos das várias formas de seletividade apresentadas por peneiras moleculares.....	20
Figura 1.11 -	Síntese dos catalisadores LnY: a) Esquema da rota de síntese e, b) autoclave de aço para tratamento térmico.....	22
Figura 1.12 -	Configurações de espécies de lantanídeos localizadas nas cavidades β de zeólitas Y.....	26
Figura 1.13 -	Difratogramas dos catalisadores TR-Y sintetizados a partir de zeólitas HY (Si:Al = 2,6) através de reação de estado sólido (T = 800 K, t = 6 h).....	27
Figura 1.14 -	Difratogramas dos catalisadores TR-Y sintetizados a partir de zeólitas HY (Si:Al = 12,5) através de reação de estado sólido (T = 800 K, t = 6 h).....	27

Figura 1.15 -	Difratogramas dos catalisadores Ce-Y sintetizados a partir de zeólitas HY (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 e 100) através de reação de estado sólido (T = 800 K, t = 6 h).....	28
Figura 1.16 -	Espectros infravermelho para as zeólitas trocadas com terras raras e zeólita matriz (Si:Al = 2,6).....	31
Figura 1.17 -	Espectros infravermelho para as zeólitas trocadas com terras raras e zeólita matriz (Si:Al = 12,5).....	31
Figura 1.18 -	Espectros infravermelho para as zeólitas trocadas com cério e zeólita matriz (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 e 100).....	32
Figura 1.19 -	Micrografias (MEV) dos catalisadores sintetizados a partir de cério e zeólita matriz com razão Si:Al iguais a: a) 2,6; b) 12,5; c) 28; d) 60 (15000 x) e e) 100 (20000 x).....	33
Figura 1.20 -	Espectro de RMN de ^{27}Al da zeólita matriz (Si:Al = 12,5).....	34
Figura 1.21 -	Espectro de RMN de ^{27}Al do catalisador CeY-12,5.....	35
Figura 1.22 -	Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita matriz (Si:Al = 12,5).....	35
Figura 1.23 -	Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisador CeY-12,5.....	36

Capítulo II - Catálise: Seletividade e Mecanismo

Figura 2.1 -	Fluxograma ilustrativo dos diversos tipos de peneiras moleculares redox.....	55
Figura 2.2 -	Conversão e principais produtos da reação de oxidação catalisada por CeY-12,5 em função do tempo. ona = cicloexanona, ol = cicloexanol, al = <i>n</i> -hexanal, eno = cicloexeno e cehp = cicloexilhidroperóxido; T = 343 K e t = 24 h.....	67
Figura 2.3 -	Derivadas matemáticas das curvas cinéticas apresentadas na Figura 2.2; (---) velocidade máxima de formação do cicloexanol e (---) velocidade máxima de formação do cicloexeno.....	68
Figura 2.4 -	Conversões dos produtos principais da oxidação de cicloexano em função do aumento de pressão de oxigênio molecular sobre o sistema (T = 343 K, t = 24 h, CeY-12,5).....	72
Figura 2.5 -	Influência da concentração inicial de tBHP sobre a oxidação do cicloexano usando CeY-12,5 (T = 343 K, t = 24 h).....	73
Figura 2.6 -	Reações acumulativas com porções adicionais de tBHP (10 mmol) para cada ciclo de reação de 24 h (T = 343 K, CeY-12,5).....	74

Figura 2.7 –	Termogramas do catalisador CeY-12,5 sem uso e utilizado (pré e pós calcinação).....	75
Figura 2.8 –	Principais produtos da oxidação do cicloexano com o catalisador CeY-12,5 utilizado em diversos ciclos de reação e conversões para os catalisadores sem e pós calcinados (T = 343 K, t = 24 h).....	76
Figura 2.9 –	Variação da atividade em cada ciclo de reciclagem relativa ao 1º ciclo reacional (T = 343 K, t = 24 h, CeY-12,5).....	77
Figura 2.10 –	Formação dos produtos principais (cicloexanona e cicloexanol) para testes de lixiviação de metal com retirada com catalisador a 1 e 4 horas após início de reação e em sistemas heterogêneo (com catalisador em período integral) e homogêneo (Ce³⁺).....	78
Figura 2.11 –	Espectro de RMN de ²⁷Al do catalisador CeY-12,5 utilizado em reação catalítica (um ciclo, t = 24 h).....	79
Figura 2.12 –	Espectro de RMN de ²⁹Si do catalisador CeY-12,5 utilizado em reação catalítica (um ciclo, t = 24 h).....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo I - Zeólitas: Síntese e Caracterização

Tabela 1.1 -	Diâmetros das aberturas formadas por alguns anéis de tetraedros encontrados em estruturas zeolíticas.....	6
Tabela 1.2 -	Estrutura e composição de algumas importantes peneiras moleculares sintéticas	8
Tabela 1.3 -	Alguns importantes processos industriais de separação com adsorventes zeolíticos	13
Tabela 1.4 -	Processos de purificação com zeólitas sintéticas	14
Tabela 1.5 -	Catalisadores sintetizados a partir de zeólita Y e cloretos de terras raras por meio de reação de troca iônica em estado sólido.....	21
Tabela 1.6 -	Fórmulas mínimas para zeólitas protonadas e trocadas com íons terras raras, com razões Si:Al iguais a 2,6, 12,5, 28, 60 e 100.....	25
Tabela 1.7 -	Extensão de troca iônica em estado sólido para zeólitas H-Y (t = 6 h, T = 800 K).....	25
Tabela 1.8 -	Parâmetros de cela unitária para as zeólitas HY (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 100) e para as respectivas zeólitas trocadas com terras raras.....	29
Tabela 1.9 -	Índices de cristalinidade relativa para as zeólitas trocadas com íons terras raras e zeólita padrão NaY (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 100); 100 % referente às zeólitas NaY.....	29
Tabela 1.10 -	Atribuições das bandas espectrais na região do infravermelho para zeólitas Y.....	30

Capítulo II - Catálise: Seletividade e Mecanismo

Tabela 2.1 -	Reatividade de alguns radicais em função da força da ligação XO-H e energia de dissociação de substratos orgânicos R-H.....	49
Tabela 2.2 -	Condições cromatográficas de análise com a coluna Carbowax 20M.....	60
Tabela 2.3 -	Distribuição dos produtos de oxidação do cicloexano catalisada por Ln-Y (10 mmol de tBHP, 200 mmol de cicloexano, 200 mg de catalisador; T = 343 K e t = 24 h).....	65
Tabela 2.4 -	Conversões e número de "turnover" para os diversos catalisadores do tipo 2,6 e 12,5.....	66

Tabela 2.5 -	Influência da temperatura sobre a oxidação de cicloexano.....	69
Tabela 2.6-	Influência da razão Si:Al sobre catalisadores do tipo CeY na oxidação de cicloexano (T = 343 K, t = 24h).....	70
Tabela 2.7 -	Formação de cicloexanol pela ação de <i>terc</i>-butil-hidroperóxido (<i>t</i>BHP) e H₂O₂ com uso de diversos catalisadores do tipo CeY (T = 343 K, t = 24 h).....	71
Tabela 2.8 -	Formação dos produtos principais e dos produtos de sobreoxidação para a reação de oxidação do cicloexano utilizando o catalisador CeY-12,5 e pressão de oxigênio (T = 343 K, t = 24 h).....	72
Tabela 2.9 -	Produtos da oxidação do cicloexano com emprego de catalisadores do tipo CeY-12,5 obtidos a partir de diferentes fontes de Ce(III) e diferentes tratamentos térmicos.....	81
Tabela 2.10 -	Produtos da oxidação do cicloexano por <i>t</i>BHP utilizando diversos solventes e CeY-12,5 como catalisador; T = 343 K, t = 24 h.....	82
Tabela 2.11 -	Seletividade dos principais produtos formados na oxidação do cicloexano com CeY-12,5 e com a utilização de diversos solventes (T = 343 K, t = 24h).....	83

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DRX - Difração de Raios-X

IV - Infravermelho

FRX - Fluorescência de Raios-X

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RMN-PC - Ressonância Magnética Nuclear utilizando Polarização Cruzada

RMN-DAP - Ressonância Magnética Nuclear utilizando Desacoplamento de Alta Potência

VIS - Espectroscopia de Absorção Visível

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

CG - Cromatografia em Fase Gasosa

CG-EM - Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas

ATG - Análise Termogravimétrica

NT - Número de "Turnover"

Ln - Lantanídeo

I_c - Índice de Cristalinidade

PAR - 4-(2-piridilazo)resorcinol

*t*BHP - *terc*-butilidroperóxido

CEHP - cicloexilidroperóxido

Oxidação Seletiva de Cicloexano Catalisada por Zeólita Y Contendo Terras Raras

Autor: Emerson Luis Pires

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

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

RESUMO

Catalisadores do tipo LnY (Ln = Ce, Eu, Nd, Sm e Yb) foram sintetizados a partir dos respectivos cloretos de terras raras e de zeólitas Y (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 e 100) por meio de reação no estado sólido ($T = 800\text{ K}$, $p = 13\text{ kPa}$ e $t = 6\text{ h}$). Tais catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si e fluorescência de raios-X; esses métodos revelaram que as extensões de troca foram de $\cong 30$ e 50% para zeólitas com Si:Al = 2,6 e 12,5, respectivamente e de $\cong 40\%$ para as demais zeólitas, sendo ainda que as estruturas foram mantidas intactas após o procedimento de síntese. Os catalisadores assim obtidos foram empregados em reações de oxidação de cicloexano, a fim de se obter cicloexanol e cicloexanona, utilizando *tert*-butilidroperóxido, *t*BHP; como agente oxidante ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$) e acetona, acetonitrila, piridina, diclorometano e 1,2-dicloroetano como solventes. Os catalisadores apresentaram-se ativos para a oxidação sendo a eficiência dependente do metal introduzido na zeólita ($\text{Ce} > \text{Yb} > \text{Nd} > \text{Eu} > \text{Sm}$) e da razão Si:Al da zeólita matriz ($12,5 > 2,6 > 28 > 60 > 100$), com conversão de cerca de 8% e número de "*turnover*" igual a 403 para o catalisador CeY-12,5. Apesar das relativas altas conversões (aproximadamente o dobro dos valores alcançados nos processos industriais) as seletividades são limitadas, pela formação de ácidos carboxílico e *n*-hexanal, além dos produtos de interesse. Melhores seletividades são obtidas quando do uso de solventes com caráter básico (piridina) sugerindo a participação de sítios ácidos no processo.

Selective Oxidation of Cyclohexane Catalized by Zeolite Y Containing Rare-Earth

Author: Emerson Luis Pires

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

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

SUMMARY

Catalysts of the type LnY (Ln = Ce, Me, Nd, Sm and Yb) were synthesized starting from the respective rare earth chlorides and of zeolites Y (Si: Al = 2,6, 12,5, 28, 60 and 100) by means of solid state exchange ($T = 800\text{ K}$, $p = 13\text{ kPa}$ and $t = 6\text{ h}$). Such catalysts were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance and X-ray fluorescence; this methods revealed that the exchange extensions were of ≈ 30 and 50% for zeolites with Si: Al = 2,6 and 12,5, respectively and of $\approx 40\%$ for the other zeolites. The structures were maintained intact during the synthesis procedure. The catalysts were used in cyclohexane oxidation in order to obtain cyclohexanol and cyclohexanone, using *tert*-butylhydroperoxide, *t*BHP; as oxidant ($T = 343\text{ K}$, $t = 24:00$) and acetone, acetonitrile, pyridine, dichlorometane and 1,2-dichloroetane as solvents. The catalysts showed activity for the oxidation. The efficiency depends of the metal introduced into the zeólita ($\text{Ce} > \text{Yb} > \text{Nd} > \text{Me} > \text{Sm}$) and of Si: Al ratio of the zeolite ($12,5 > 2,6 > 28 > 60 > 100$), with conversions of about 8% and a good turnover number of 403 for the CeY-12,5 catalyst. Although the relative high conversions (approximately the double of the values reached in the industrial process) the selectivity is limited, as carboxylic acids and *n*-hexanal are formed, besides the products of interest. Better selectivity is obtained with the use of solvents with basic character (pyridine), suggesting the participation of acid sites in the process.

OXIDAÇÃO SELETIVA DE CICLOEXANO

CATALISADA POR ZEÓLITA Y

CONTENDO TERRAS RARAS

EMERSON LUIS PIRES

TESE DE DOUTORADO

*...No suor do rosto comerás o teu pão, até
que tornes à terra, pois dela foste formado:
porque tu és pó e ao pó tornarás...*
Gênesis 3:19

I - ZEÓLITAS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

1 - Introdução

As zeólitas foram descritas primeiramente pelo mineralogista sueco Baron Axel Cronstedt em 1756 como um grupo mineral, sendo classificadas como aluminossilicatos cristalinos, constituídos por uma rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (TO_4 , T = Si ou Al). A capacidade de perder água sob aquecimento, apresentando aparente efervescência, deu origem a seu nome (do Grego, *zeo* = ferver e *lithos* = pedra)⁽¹⁾. Contudo, as zeólitas só apresentaram grande interesse após a década de cinquenta, quando tornou-se possível a sua síntese em escala industrial. Desde então, o consumo mundial de zeólitas sintéticas para diversos fins tais como trocadores iônicos, catalisadores ou adsorventes, excedeu 10^9 kg em 1993, principalmente na forma de zeólita NaA para uso como trocador iônico em detergentes⁽²⁾.

As zeólitas naturais (entre elas, a faujasita, a mordenita, a analcima e a chabazita) ocorrem nas rochas ígneas e sedimentares, sendo incolores ou brancas quando “puras”, ou apresentando coloração devido à inclusão de traços de metais de transição. São constituídas por tetraedros de TO_4 interconectados por átomos de oxigênio, possuindo canais e cavidades bem definidos, resultando, conseqüentemente, numa relativamente baixa densidade ($1,4$ a $2,3 \text{ g cm}^{-3}$)⁽¹⁾.

A nomenclatura das zeólitas é baseada na existência de minerais análogos (e.g., faujasita, mordenita, offretita, etc) porém, a partir da década de 60 as zeólitas sintéticas passaram a ser nomeadas por letras do alfabeto grego ou latino, como por exemplo as peneiras moleculares Linde A, L, X e Y da Union Carbide ou as zeólitas β , ρ , θ , ou ω . Alternativamente, o uso de acrônimos, que indicam a indústria ou laboratório que primeiro as sintetizou, foram sendo empregados e, hoje, nomes como ZSM-5 (Mobil Oil), Nu-13 (ICI), LZ-210 (Union Carbide/UOP), CSZ-3 (Grace), e ECR-1 (Exxon) gradualmente tornam-se aceitos.

Assim, zeólitas com estruturas idênticas, podem aparecer na literatura sob diferentes nomes. De acordo com as recomendações da IUPAC⁽³⁾, um sistema classificatório é sugerido pelo *Atlas de Estruturas de Zeólitas*⁽⁴⁾ o qual indica quais diferentes materiais possuem o mesmo tipo estrutural. A topologia ou tipo estrutural é denotado pela combinação de três letras maiúsculas, sendo por exemplo o tipo LTA para a zeólita A, FAU para as zeólitas X e Y e MFI para as zeólitas da família ZSM-5.

A partir de 1982 novas famílias de peneiras moleculares têm sido sintetizadas e estudadas entre elas destacam-se os silicoaluminofosfatos e metalossilicoaluminofosfatos, respectivamente denotados como SAPO e MAPSO, ou ainda os aluminofosfatos, AIPO, e os metaloaluminofosfatos, MAPO. Muitas dessas peneiras possuem estruturas de zeólitas conhecidas, porém, outras apresentam novas estruturas. MAPO ou MAPSO são formadas pela incorporação de um átomo de metal ($M = \text{Li, Be, Mg, Co, Cr, Fe, Mn, Zn, Ti}$) à rede estrutural de AIPO ou SAPO⁽⁵⁻⁸⁾. A química de zeólitas assim, de maneira alguma está confinada a aluminossilicatos, sendo comumente empregado o termo “peneiras moleculares”.

2 - Estrutura

As estruturas das peneiras moleculares são baseadas em uma rede tridimensional na qual tetraedros TO_4 , unidades primárias de construção, são interconectados através dos átomos de oxigênio. A união de tais tetraedros leva à formação de um octaedro truncado, o qual consiste de 24 tetraedros TO_4 , dando origem a uma estrutura chamada **unidade sodalita** ou cavidade β encontrada, entre outras, nas zeólitas A (LTA), X e Y (FAU). Na zeólita A as estruturas sodalitas estão ligadas pelas faces cúbicas, dando origem a uma grande cavidade com a forma de um

cuboctaedro truncado, chamada cavidade α ($\varnothing = 1,14$ nm), interconectada por “janelas” formadas por anéis contendo 8 átomos T. Se as unidades sodalitas ligarem-se pelos prismas hexagonais surge então a estrutura faujasita (FAU), com uma “supercavidade” ($\varnothing = 1,20$ nm) interconectada por “janelas” contendo 12 átomos T (Figura 1.1).

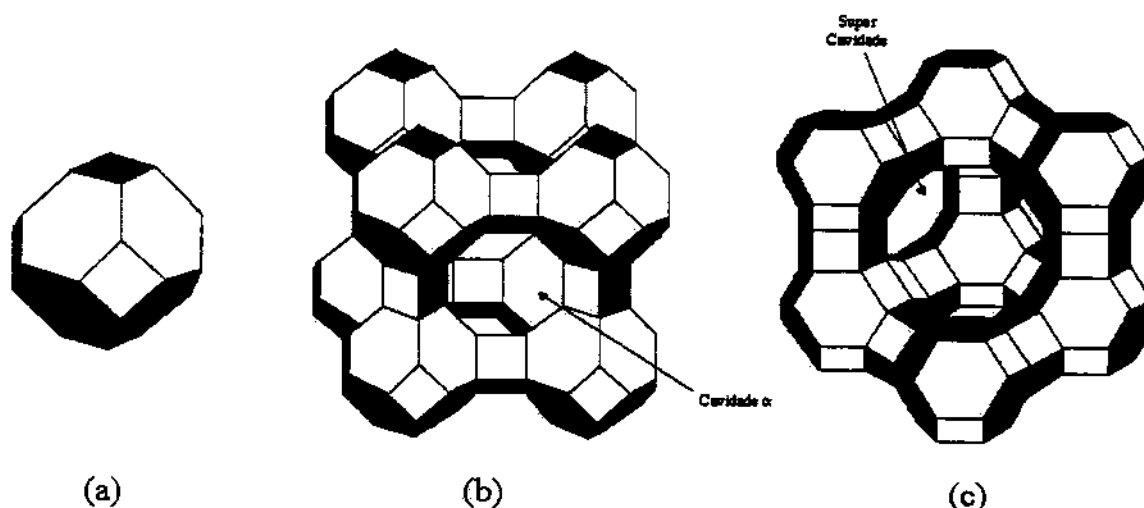


Figura 1.1 - Estruturas básicas de constituição de algumas zeólitas. (a) unidade sodalita ou β ; (b) zeólita A com cavidade α (estrutura LTA); (c) zeólita X, Y com super cavidade (estrutura FAU).

2.1 – Estrutura dos sistemas de canais

Uma vez que os canais e poros são os responsáveis pela difusão e acessibilidade de substratos a sítios específicos existentes nas zeólitas, a natureza e distribuição desses é de fundamental importância quando da determinação das propriedades físico-químicas das peneiras moleculares. A estrutura e distribuição desses canais pode variar enormemente, sendo identificadas três classes de sistemas de canais. São elas:

1 – Unidimensional. Não ocorre a interconexão entre os canais (Figura 1.2). Exemplos de peneiras moleculares do tipo unidimensional são a zeólita L e os aluminofosfatos AIPO-5 e AIPO-11, com estruturas LTL, AFI e AEL, respectivamente;

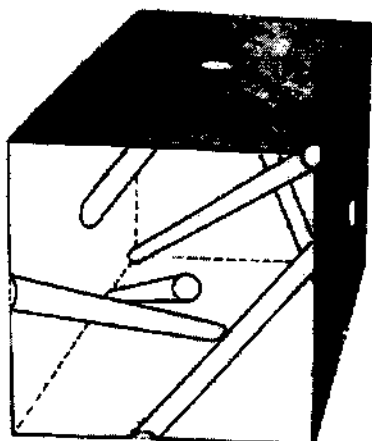


Figura 1.2 - Ilustração esquemática de sistema unidimensional de canais (analcima). Os canais são paralelos ao plano [111] e são formados por anéis de 6 membros⁽¹⁾.

2 - Bidimensional. A interconexão ocorre porém está restrita a alguns planos (Figura 1.3). Como exemplos pode-se citar a mordenita, a qual tem seus canais principais paralelos ao eixo c , os quais estão ligados por canais menores paralelos ao eixo b enquanto que para a natrolita (NAT), outro exemplo de sistema bidimensional, os canais principais e secundários são todos paralelos à direção c ;

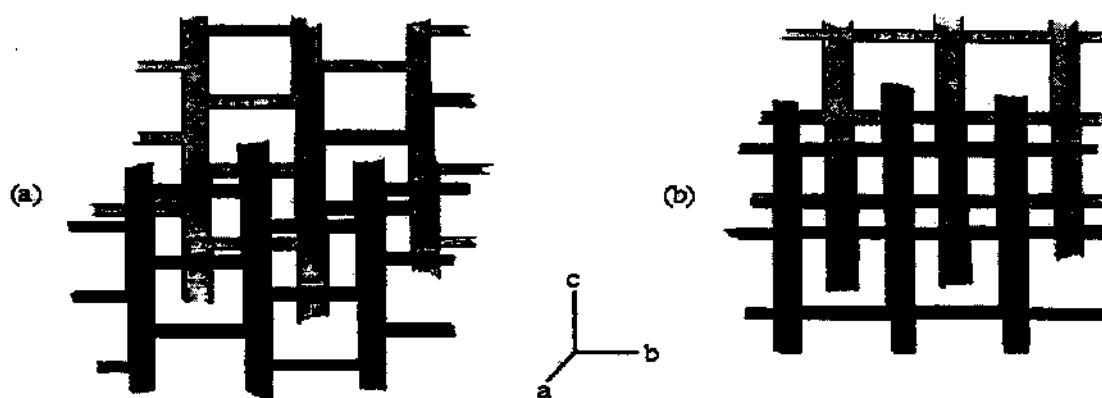


Figura 1.3 - Ilustração esquemática de sistema bidimensional de canais em (a) mordenita (MOR) e (b) natrolita (NAT)⁽¹⁾.

3- Tridimensional. Está subdividida em dois tipos: a) os canais são equidimensionais, ou seja, os diâmetros de todos os canais são idênticos, independente da direção e, b) os canais possuem diâmetros diferentes em função da direção cristalográfica. Alguns exemplos para o primeiro tipo são a chabazita (CHA), erionita (ERI) e a zeólita Y (FAU) (Figuras 1.4 e 1.5). Tanto na chabazita como na erionita (Figura 1.4) as moléculas de substrato devem percorrer um caminho sinuoso, em

zig-zag, para ocorrer a difusão, uma vez que o canal principal, na direção dos canais c , não possui percurso contínuo. Para o segundo tipo de sistema tridimensional tem-se como exemplos a gmelinita e a offretita, nas quais os canais principais, paralelos ao eixo c , interseptam os canais menores que correm paralelos ao eixo a . Idealmente, os canais principais permitem uma mais rápida difusão, porém devido a estarem sujeitos a impedimentos causados por possíveis falhas na estrutura, a difusão é então governada principalmente pelo sistema bidimensional de canais.

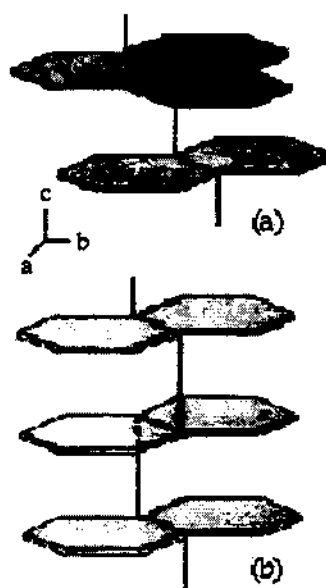


Figura 1.4 - Ilustração esquemática do sistema tridimensional de canais (com canais sinuosos): (a) chabazita (CHA) e (b) erionita (ERI).

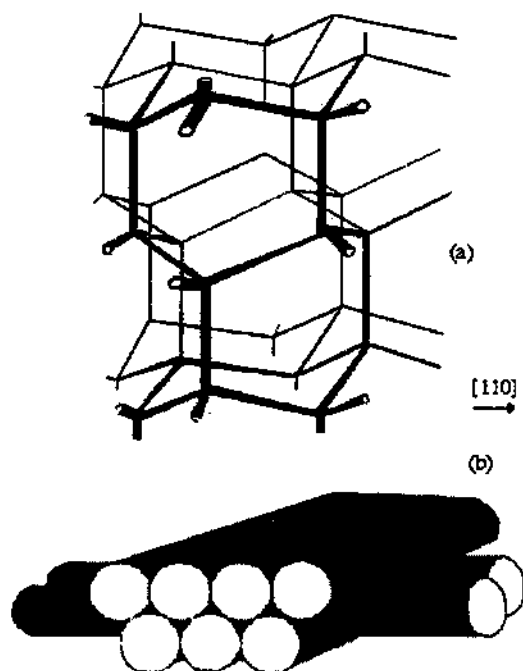


Figura 1.5 - Ilustração esquemática do sistema de canais na direção [110] da zeólita Y (FAU): (a) rede com conexões tetragonais e (b) arranjo dos canais na forma de tubos empilhados.

2.2 – Abertura dos poros (“janelas”)

Embora o tamanho dos poros seja dependente da composição e de estrutura da zeólita, eles podem ser categorizados de maneira geral pelo número de unidades tetraédricas que constituem a abertura dos poros (janela) de acesso ao sistema de canais. Na zeólita A (LTA), as janelas que interconectam as cavidades são anéis de 8 membros (tetraedros) enquanto que em zeólitas Y (FAU) elas são formadas por 12 membros; os canais tubulares da AIPO-5 (AFI) também contêm 12 membros, porém a estrutura do AIPO-11 (AEL) apresenta somente 10 membros. Os diâmetros desses anéis podem variar de aproximadamente 0,16 a 1,50 nm (Tabela 1.1), dependendo da estrutura.

Tabela 1.1 – Diâmetros das aberturas formadas por alguns anéis de tetraedros encontrados em estruturas zeolíticas.

nº de tetraedros no anel	diâmetro médio / nm	zeólita
4	0,16	
6	0,28	LOSOD
8	0,43	A
10	0,63	Ferrierita
12	0,80	Y
18 (proposto)	1,50	

O diâmetro de um anel é obtido assumindo-se que íons de oxigênio são esferas rígidas, e é calculado pela distância interatômica entre dois oxigênios opostos num anel (o diâmetro aceito do íon oxigênio num cristal de silicato é 0,27 nm). Para ligações fortes, tais como Si-O, esta é uma boa aproximação mas, para ligações mais fracas, Na-O e K-O, por exemplo, há restrições. Assim, para considerar a interação entre moléculas e átomos outros fatores importantes devem ser analisados. Por exemplo, a energia cinética que uma molécula possui ao difundir-se será de fundamental relevância para determinar se a molécula superará ou não a barreira potencial criada pela abertura do poro nos interstícios do cristal. Os efeitos da temperatura e das vibrações térmicas dos oxigênios nos anéis são importantes na determinação do diâmetro das aberturas; o tamanho efetivo do anel será proporcional à temperatura. Assim, moléculas de água, com diâmetro cinético de 0,26 nm podem, à temperatura ambiente, penetrar na cavidade β (sodalita) cujo diâmetro cristalográfico, em zeólitas do tipo A (LTA), X e Y (FAU), é de 0,22 nm. O diâmetro aparente do poro também pode ser

alterado por meio de diferentes tamanhos de cátions. A Figura 1.6 exemplifica esse fenômeno para algumas zeólitas.

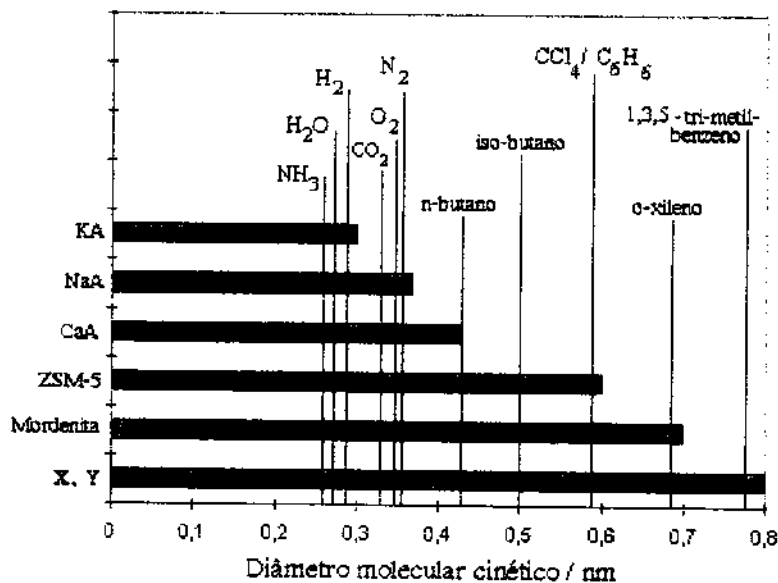


Figura 1.6 - Correlação entre tamanho efetivo de poro de algumas importantes zeólitas e o diâmetro molecular cinético de alguns compostos (temperatura ambiente)⁽²⁾.

Outro fator que deve ser considerado é a mudança no tamanho do anel em função da ocorrência de adsorção. No caso da chabazita, a posição de certos íons é determinada pela presença de uma fase adsorvida; os cátions podem mudar de posição devido à coordenação com moléculas adsorvidas e assim a rede também mudará.

O tamanho das aberturas dos canais não pode ser absolutamente determinado a partir das estruturas de zeólitas hidratadas devido a distorções e deslocamentos de cátions promovidos pelos processos hidratação/desidratação, demonstrado em alguns estudos com zeólitas A (LTA), X e Y (FAU)⁽⁹⁻¹²⁾. Assim, diferentes estruturas são conhecidas, diferindo não só no tipo e dimensionalidade mas também no tamanho e abertura dos canais, com dimensões da ordem de 0,1 a 2,0 nm de diâmetro (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 - Estrutura e composição de algumas importantes peneiras moleculares sintéticas^(1,2).

nome	Ø do poro / nm	# de átomos no anel	Si:Al	dimensionalidade	estrutura
zeólita A	0,41	8	1,0 - 3,4	3	LTA
ZSM-5, TS-1	0,53 x 0,55	10	12,5 - ∞	3	MFI
ZSM-11, TS-2	0,53 x 0,54	10		3	MEL
AlPO-11	0,39 x 0,63	10		1	AEL
mordenita	0,65 x 0,70	12	4,5 - 17,5	2	MOR
zeólita β	0,76 x 0,64	12		3	BEA
zeólita X, Y	0,74	12	1,0 - ∞	3	FAU
zeólita L	0,71	12		1	LTL
AlPO-5	0,73	12		1	AFI
VPI-5	1,21	18		1	VFI
cloverita	1,32	20		3	CLO
MCM-41	2,0-10,0			1	

3. Síntese

Zeólitas são normalmente sintetizadas hidrotermicamente partindo-se de hidrogéis a temperaturas entre 330 e 470 K sob pressão e na presença de um grande excesso de água. Muitas das zeólitas são formadas na presença de bases orgânicas conhecidas como agentes direcionadores, introduzidos no início dos anos 60⁽¹³⁾. As estruturas e propriedades das peneiras moleculares são altamente dependentes da natureza física e química dos reagentes usados no preparo da mistura reacional, assim como do tipo de cátion, do agente direcionador e das condições (temperatura, pressão e tempo) do tratamento hidrotérmico.

Em contraste com a grande diversidade de estruturas preparadas a partir de sistemas aquosos, há poucos exemplos de cristalização de peneiras moleculares em solventes não aquosos, tais como, hexanol, propanol, etileno glicol, glicerol e piridina⁽¹⁴⁻¹⁷⁾.

3.1 - Aspectos gerais

Duas teorias têm sido propostas com relação ao mecanismo de síntese: a) mecanismo de transformação sólido-sólido, no qual a cristalização da zeólita ocorre diretamente do gel amorfo para a fase cristalina⁽¹⁸⁾; b) mecanismo de cristalização em solução, no qual há formação de núcleo e crescimento em fase líquida⁽¹⁹⁾. Este último propõe que haja um equilíbrio entre a fase sólido-gel e a solução e que a nucleação ocorra em solução. O gel dissolve-se continuamente e as espécies dissolvidas são transportadas para os núcleos dos cristais em solução. Em alguns casos zeólitas podem também ser cristalizadas a partir de uma única solução sem conter uma fase sólido-gel⁽²⁰⁾. Esses estudos mostram que a nucleação e subsequente cristalização podem ocorrer rapidamente em solução, criando a hipótese que a presença de uma fase sólido-gel atue somente como suplemento de "nutrientes" para a solução. A Figura 1.7 mostra as curvas de cristalização características obtidas nas sínteses de peneiras moleculares em que o grau de cristalização é apresentado sob a forma de intensidade conforme determinado por análises de difração de raios-X⁽²¹⁾. As curvas podem ser divididas em três períodos: a) *período de indução*, durante o qual forma-se o núcleo de cristalização mas nenhuma cristalização é observada. Esse período pode ser reduzido pela adição de "sementes" de cristais à mistura inicial; b) *período de crescimento*, ocorrendo o rápido crescimento dos núcleos de cristais; e finalmente c) *período de cristalização*, em que ocorre a cristalização propriamente dita, e os produtos formados podem transformar-se de uma fase para outra mais estável, requerendo um período mais prolongado de tempo.

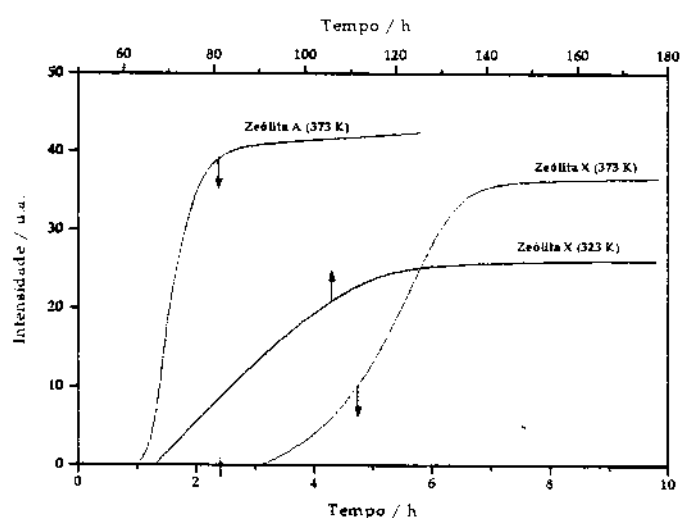


Figura 1.7 - Cristalização de zeólitas A (LTA) e X (FAU) em função do tempo⁽²¹⁾.

3.2 – Preparação dos géis e cristalização

Zeólitas sintéticas são produzidas de maneira similar àsquelas das sínteses de zeólitas naturais porém o tempo requerido é bastante reduzido devido ao emprego de elevadas temperaturas e pH. Por exemplo, zeólitas com alto teor de silício são sintetizadas sob condições hidrotérmicas a temperaturas maiores que 373 K sob elevadas pressões⁽²²⁾, enquanto que zeólitas com baixo teor de silício são usualmente cristalizadas entre 340 e 373 K⁽¹⁾. Os reagentes precursores são principalmente hidrogéis de sílica-alumina produzidos *in situ*, embora minerais cerâmicos sejam também utilizados.

A composição da mistura reacional é de vital significância para o processo de síntese. Esta é usualmente expressa pela razão entre os óxidos $Al_2O_3:aM_{2/n}O:bSiO_2:cR:dH_2O$, em que M representa um cátion com carga n , R é um agente direcionador de estrutura, e a , b , c e d coeficientes estequiométricos. Importantes fatores também são às fontes de silício e de alumínio. As principais fontes de silício usadas para produção em grande escala são as soluções de silicatos de sódio e precipitados de sílicas amorfas enquanto que a mais comum fonte de alumina é o aluminato de sódio. Os agentes direcionadores são em geral sais ou hidróxidos de alquilamônio, aminas, álcoois, ésteres tensoativos⁽²³⁾.

O processo de formação de zeólitas é bastante demorado e complicado, com vários detalhes ainda não completamente entendidos. Porém, em linhas gerais tem-se: a) o gel dissolve-se parcialmente durante o processo de envelhecimento, especialmente quando a temperatura é aumentada para dar-se o início da cristalização; b) a fase líquida presente torna-se supersaturada, primeiro com silicatos monoméricos e, posteriormente, com espécies oligoméricas de silicatos e aluminossilicatos – “blocos construtores”; c) o estado de supersaturação termina com a formação das sementes de cristalização numa fase zeolítica metaestável; d) crescimento dos germens para formar os cristais.

Fatores que afetam a velocidade de formação das zeólitas incluem a reatividade do gel, o pH e a temperatura. Um aumento na temperatura e pH levam a um aumento na velocidade de formação dos cristais; contudo, a fase zeolítica é metaestável em sua água mãe, e a zeólita formada inicialmente pode sofrer uma transformação e resultar uma fase termodinamicamente mais estável e indesejável.

Zeólitas NaY (FAU) são sintetizadas com razões Si:Al entre 2,5 e 3 mas, por meio de tratamentos pós-síntese, são disponibilizadas comercialmente com razões Si:Al maiores que 3. Materiais com maior teor de Si podem ser produzidos, porém a necessidade de redução nas razões de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ levam a uma mistura reacional que necessita um longo tempo de cristalização, aumentando consideravelmente os custos⁽²⁴⁾. Misturas reacionais com composição $\text{Al}_2\text{O}_3:(2,5-3,5)\text{Na}_2\text{O}:(8,0-10,0)\text{SiO}_2:(120-180)\text{H}_2\text{O}$ são usualmente utilizadas pelas indústrias na produção de zeólitas NaY, porém, geralmente nesses casos materiais cerâmicos (caolin, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) são empregados como fonte de alumínio e silício⁽²⁵⁾.

A concentração de sítios ácidos de Brønsted em zeólitas é inversamente proporcional à razão Si:Al, porém as estabilidades térmica e hidrotérmica são proporcionais. Vários métodos pós-síntese têm sido usados para modificar as propriedades das zeólitas. Assim, uma zeólita Y com alto teor de silício pode ser preparada de uma zeólita Y "normal" por tratamento com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ⁽²⁶⁾ ou SiCl_4 ⁽²⁷⁾ e por vapor. A concentração de sítios ácidos, e conseqüentemente, as propriedades catalíticas de algumas zeólitas com alta razão Si:Al podem ser aumentadas pelo acréscimo do conteúdo de alumínio via tratamento com AlCl_3 ⁽²⁸⁾.

O papel dos direcionadores de estrutura na síntese de peneiras moleculares é incerto. Não há correlação entre a estrutura da peneira molecular e o tamanho, forma, solubilidade ou pK_b da amina usada para sua síntese. Por exemplo, AIPO-5 (AFI) cristaliza-se na presença de mais de 20 aminas orgânicas, incluindo cátions de amônio quaternário, aminas primárias, secundárias e terciárias, diaminas e aminas cíclicas. Por outro lado, uma amina pode promover a cristalização de diferentes peneiras moleculares, dependendo das condições. Assim, a cicloexilamina e o cátion tetraetilamônio podem promover a cristalização de duas ou mais peneiras moleculares do tipo AIPO a diferentes temperaturas⁽¹⁾. Igualmente, também não está esclarecido a relação entre o tamanho do agente direcionador e o tamanho do poro.

Elementos isoeletrônicos ao Al^{3+} ou Si^{4+} podem entrar na rede da zeólita durante a sua síntese. Esses incluem o B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , todos substituintes do Al^{3+} ; e Ge^{4+} e Ti^{4+} , substituintes do Si^{4+} . Modificando as condições de síntese, o silício tem sido incorporado em muitas estruturas AIPO. Outros íons, tais como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} podem também ocupar sítios em redes de estruturas AIPO^(29,30).

Com respeito ao aspecto ambiental, na produção de zeólitas tais como NaA e NaY em escala industrial os sais presentes na “solução mãe” são totalmente reciclados; porém, o uso de agentes direcionadores de estrutura na síntese apresenta um grande problema. Há, portanto, razões ecológicas e econômicas suficientes para a minimização das quantidades desses compostos usados nas sínteses. O mesmo ocorre para os sais de metais usados em processos de troca iônica; discretos reaproveitamentos são atingidos em processos multiestágios e, com soluções diluídas de sais de amônio, e.g., aquelas produzidas durante a conversão de zeólitas na forma hidrogeniônica cataliticamente ativa, que podem ser tratadas por diversas maneiras^(31,32).

4 - Propriedades

Devido às variadas estruturas encontradas nas zeólitas, diversas propriedades associadas são relatadas, entre elas:

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade com grande volume de poros;
- Sistema regular de canais e poros;
- Adsorção de gases e vapores;
- Capacidade de troca iônica;
- Propriedades catalíticas.

A síntese de novas peneiras moleculares proporcionou um enorme avanço na química industrial principalmente devido às suas características de adsorvente altamente seletivo, de trocador iônico e, o mais importante, de catalisador, com excepcionalmente altas atividade e seletividade em uma grande variedade de reações. As aplicações mais comuns incluem a remoção de poluentes atmosféricos, separação e recuperação de hidrocarbonetos, recuperação de íons radioativos, catálise de reações envolvendo hidrocarbonetos e processos de cura de plásticos e borrachas. A seguir serão apresentados algumas características dessas três mais importantes propriedades.

4.1 - Adsorção

Peneiras moleculares são adsorventes seletivos de alta capacidade devido a sua alta área superficial intracristalina e forte interação com adsorbatos. Moléculas de diferentes tamanhos geralmente apresentam diferentes propriedades de difusão numa mesma peneira molecular. As moléculas são separadas com base nas suas estruturas, tamanhos e geometrias dos canais. Moléculas com diferentes momentos de dipolo também interagem de forma diferente com a rede cristalina das zeólitas e podem assim serem separadas. Um exemplo deste uso é a separação de N_2 e O_2 do ar através de zeólitas A, por exploração das diferentes polaridades das duas moléculas⁽¹⁾. A separação de *n*-alcanos de *iso*-alcanos é outro processo de grande importância na indústria de óleos minerais. A quantidade de gás ou líquido adsorvido é dependente da pressão, da temperatura, da natureza do adsorbato e da estrutura da peneira molecular. A remoção das moléculas adsorvidas se dá pelo aquecimento ou evacuação. Na Tabela 1.3 são apresentados alguns importantes processos comerciais que fazem uso das propriedades adsorventes das zeólitas.

Tabela 1.3 - Alguns importantes processos industriais de separação com adsorventes zeolíticos⁽²⁾.

Processo	mistura	fase	zeólita
produção de O_2	ar	gasosa	5A, X
produção de ozônio	O_3/O_2	gasosa	não relatada
separação de <i>n</i> - e <i>iso</i> -alcanos	C_5-C_6 , $C_{10}-C_{23}$	gasosa e líquida	5A
separação de isômeros de xileno	aromáticos	líquida	Sr,BaX
separação de alcanos e alcenos	C_8-C_{18}	líquida	Sr,CaX

As zeólitas A (LTA) e X (FAU) são amplamente utilizadas pela indústria na secagem de reagentes. São extremamente eficazes quando há a necessidade de adsorção de pequenas quantidades de água a serem removidas. Contudo, como a água é fortemente adsorvida e conseqüentemente difícil de ser dessorvida, as zeólitas devem passar por processos regeneradores bastante severos. Outra forma de utilizar a propriedade de adsorção é para a purificação. As zeólitas A e X são bastante utilizadas para esses processos (Tabela 1.4). Elas são utilizadas com bastante eficiência na remoção de CO_2 , H_2S e outros compostos organossulfurados, principalmente em gás natural. Remoção de solventes, dioxinas e mercúrio elementar de resíduos e gases de exaustão por zeólitas hidrofóbicas com alto teor de silício, tais como zeólitas Y (FAU)

desaluminizadas, estão entre as novas utilizações como sistemas purificadores⁽³³⁾. Comparada com outros adsorventes, esses materiais apresentam como vantagens a alta capacidade térmica, controlada atividade catalítica e pronunciado caráter hidrofílico/hidrofóbico, além, é claro, da capacidade de regeneração. Outro fator de grande importância é a sua grande estabilidade frente a componentes ácidos tais como SO₂ e HCl, em gases de incineração.

Tabela 1.4 – Processos de purificação com zeólitas sintéticas⁽²⁾.

Composto removido	mistura	zeólita
CO ₂	gás natural	4A, 5A, X
H ₂ S, organossulfurados	gás natural	5A
SO _x , NO _x	rejeitos gasosos de H ₂ SO ₄ e HNO ₃	não relatado
solventes	gases de exaustão	Y dealuminizada
dioxinas	gases de incineradores	Y dealuminizada
Hg	gás natural e de incineradores	Y modificada

Pode-se também, através da adsorção de moléculas de diferentes tamanhos, determinar-se os tamanhos das aberturas dos canais. Água e nitrogênio são duas das menores moléculas que facilmente podem penetrar em praticamente todas as estruturas. Essas duas moléculas são normalmente usadas para determinar a cristalinidade de peneiras moleculares por comparação do volume de adsorção e das isotermas de adsorção e dessorção com aqueles de amostras padrões.

4.2 – Troca iônica

A substituição de Si(IV) por Al(III) na estrutura cria uma deficiência de carga positiva que será compensada pela introdução de cátions de compensação, dando por fórmula geral de composição



na qual M é o cátion de valência n , m é o número de moléculas de água, e a soma de x e y é o número total de tetraedros na cela unitária.

A existência de tais cátions de compensação é a chave para uma das mais importantes características das zeólitas: a troca iônica.

O comportamento de troca iônica das zeólitas depende dos seguintes fatores: a) natureza da espécie catiônica (tamanho e carga do cátion, hidratado ou anidro); b) temperatura; c) concentração da espécie catiônica na zeólita (razão Si:Al); d) concentração da espécie catiônica no meio reacional; e) ânion associado ao cátion do meio reacional; f) solvente, e g) características estruturais da zeólita.

A troca catiônica em zeólitas é acompanhada de uma forte alteração na estabilidade, propriedades de adsorção, atividade catalítica, seletividade e outras importantes propriedades físico-químicas. A localização e natureza do cátion trocado resulta muitas vezes na alteração no tamanho das aberturas dos canais e poros. Por exemplo, a zeólita A na forma sódica tem um diâmetro de poro menor que aquele esperado para anéis de 8 membros. Quando os íons Na^+ são trocados por íons K^+ , maiores, o diâmetro dos poros é reduzido mais ainda, sendo que só algumas moléculas polares muito pequenas podem ser adsorvidas. Se cátions divalentes, do tipo Ca^{2+} são introduzidos, os quais ocupam os sítios mais volumosos nas zeólitas, nenhuma redução efetiva do diâmetro das "janelas" com 8 membros é observada.

Assim, para um melhor entendimento dos processos de troca iônica é muito importante a identificação e localização dos cátions presentes nas zeólitas. A Figura 1.8 mostra os possíveis sítios de localização de cátions de compensação para a zeólita Y (FAU), que podem ser descritos como^(34,35):

a) sítios I - situado na origem (0,0,0), grupo pontual 3m, multiplicidade 16, localizado no centro do prisma hexagonal. As espécies catiônicas apresentam coordenação octaédrica ao oxigênio 3 quando nesses sítios;

b) sítios I' - localizado na cavidade sodalita, aproximadamente a 0,1 nm do prisma hexagonal (duplo anel de 6 membros), grupo pontual 3m e multiplicidade 32. Os cátions presentes nessa posição (posição 32e, $x=y=z \cong 0,06$) apresentam baixa coordenação, coordena-se a três oxigênios da estrutura cristalina, especificamente ao oxigênio 3;

c) sítios II' - localizado na unidade sodalita que dá acesso à supercavidade, aproximadamente a 0,1 nm do centro do prisma hexagonal, grupo pontual 3m e multiplicidade 32. Os cátions presentes nessa posição (posição 32e, $x=y=z \cong 0,21$) apresentam baixa coordenação, coordena-se a três oxigênios da estrutura cristalina, especificamente ao oxigênio 2;

- d) sítios II - localizado ligeiramente dentro da supercavidade ($x=y=z \approx 0,23$);
- e) sítios II* - ($x=y=z \approx 0,25$), encontra-se deslocado para o centro da supercavidade. Cátions nesse e no sítio II coordenam-se aos três oxigênios 2 das "janelas" de seis membros;
- f) sítios III e III' - posição 192i, e.g. ($x=0,017, y=0,418, z=0,084$), próximos aos anéis de 4 membros dentro da supercavidade;
- g) sítios IV, V e U - posições de cátions "especiais" (encontrados muitas vezes em amostras hidratadas) localizados no centro da supercavidade (posição 8b, $x=y=z=0,375$), no centro das "janelas" de 12 membros (posição 16d, $x=y=z=0,5$) e no centro da cavidade sodalita (posição 8a, $x=y=z=0,125$), respectivamente.

Com relação aos átomos de oxigênio (que constituem as pontes de ligação entre átomos de alumínio e silício) a nomenclatura segue de acordo com a literatura⁽³⁶⁾:

- a) oxigênios 1 - são os átomos que fazem a ligação entre os dois anéis de 6 membros para formar o prisma hexagonal;
- b) oxigênios 2 e 3 - são os doze átomos de oxigênio que compreendem os dois anéis de 6 membros dos prismas hexagonais;
- c) oxigênios 4 - são aqueles que pertencem a um segundo conjunto de anéis de 6 membros e que criam a passagem da cavidade sodalita para a supercavidade.

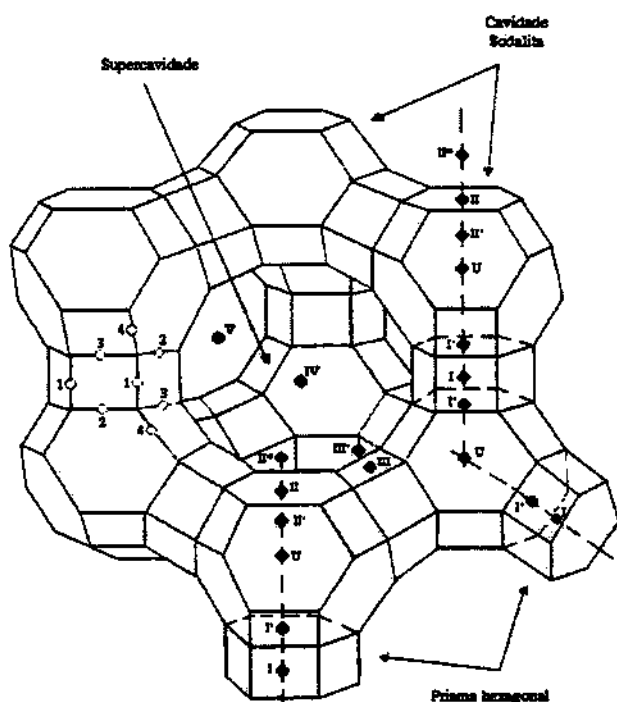


Figura 1.8 - Estrutura da zeólita Y (FAU) com projeção ao longo do plano [111]. Os sítios cristalográficos para os átomos de oxigênio estão marcados pelos números de 1 a 4 e as posições dos cátions de compensação estão marcados por algarismos romanos.

O processo de troca iônica pode ser classificado de duas maneiras distintas com relação à técnica utilizada para esse fim. São elas: a) troca iônica por meio de soluções salinas e b) troca iônica por meio de reações no estado sólido.

4.2.1 – Troca iônica por solução salina

O mais usual processo de troca iônica é através de suspensões de zeólitas em soluções aquosas de sais contendo o cátion do metal a ser trocado (geralmente cloretos ou nitratos). A capacidade máxima teórica de troca é determinada pela razão Si:Al da zeólita, enquanto que a capacidade máxima permissível de troca é influenciada pelo volume efetivo do cátion (por exemplo, não é possível a entrada de íons $[N(C_2H_5)_4]^+$, $\varnothing = 0,80$ nm, em uma zeólita X (FAU), $\varnothing = 0,74$ nm) e pelo efeito de “peneira”, que pode ocorrer se o cátion a ser trocado estiver locado em uma cavidade pequena e inacessível⁽³⁷⁾. Tal suspensão é mantida sob agitação por um período que pode variar de aproximadamente 1 a 4 horas, após o que é filtrada e, então, a zeólita resultante é submetida a aquecimento (620 a 810 K) por um período de 3 a 12 horas sob vácuo, 10^{-4} Pa⁽³⁸⁻⁴⁰⁾. Uma maior eficiência de troca efetiva geralmente é obtida efetuando-se o procedimento de troca sucessivas vezes. Normalmente a troca iônica dá-se por uma rota indireta, por meio de uma troca inicial da zeólita na forma sódica para a amoniacal que, por sua vez, é então transformada por mais um processo de troca iônica para a zeólita desejada. Um esquema geral de obtenção dessas zeólitas modificadas é dado na Figura 1.9.

4.2.2 – Troca iônica por reação no estado sólido

Esse outro método de troca iônica foi observado em meados dos anos 70 quando reações entre zeólitas na forma hidrogeniônica e sais foram reportadas^(41,42). Porém, somente uma década depois é que estudos sistemáticos sobre a potencialidade de tal prática começaram a ser efetuados⁽⁴³⁻⁴⁶⁾.

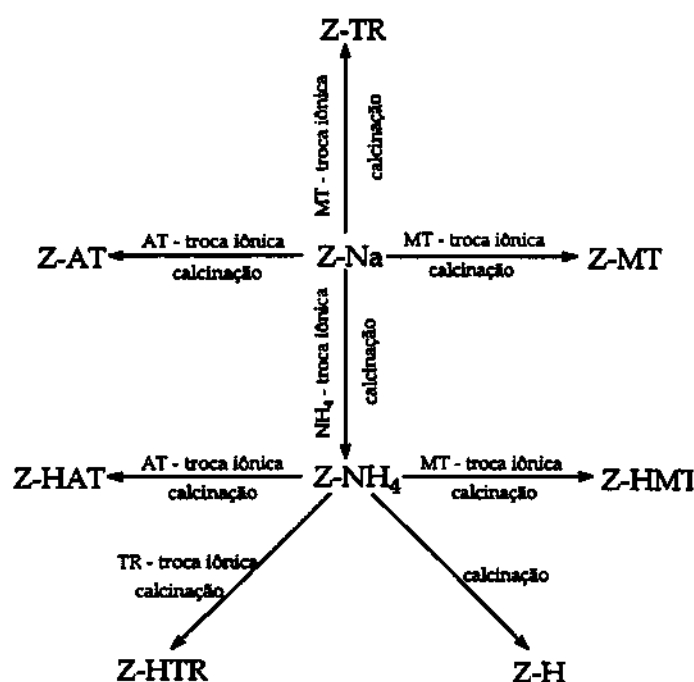


Figura 1.9 - Esquema de preparação de zeólitas modificadas a partir de zeólitas na forma sódica (Z-Na). TR = terra rara; MT = metal de transição; AT = alcalino terroso.

O procedimento típico é muito simples, consistindo basicamente da mistura mecânica da zeólita e do sal (ou óxido) do metal a ser introduzido e condução de um tratamento térmico seja sob ar, gás inerte ou vácuo. Esse método de incorporação de metais em materiais microporosos, tais como as zeólitas, tem se tornado cada vez mais freqüente, apresentando como vantagens sobre os procedimentos de troca por solução salina as seguintes características: a) não requer o manuseio de grandes volumes de soluções; b) elimina os problemas de descarte de soluções residuais; e, c) promove a introdução de cátions metálicos a cavidades onde não seria possível caso a troca se efetuasse *via* solução salina.

Para a determinação da extensão de reação (grau de troca) alguns métodos físico-químicos de análise são bastante empregados, como por exemplo a fluorescência de raios-X, as espectroscopias Mössbauer (principalmente no caso de Fe e Sn), na região do infravermelho, de ressonância de *spin* eletrônico e de ressonância magnética nuclear no estado sólido assim como também as análises elementares *via* úmida.

Para zeólitas do tipo faujasita contendo metais de terras raras, as quais possuem grande importância devido ao uso na catálise ácida, em particular no "craqueamento" de hidrocarbonetos⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾, vários estudos com respeito à troca iônica no estado sólido são encontrados, entre eles as

investigações relacionadas ao método de troca iônica e localização dos cátions efetivamente trocados, por espectroscopias no infravermelho^(1,50-52), de RMN multi nuclear (^{23}Na , ^{129}Xe , ^{139}La , ^{27}Al e ^{29}Si)⁽⁵³⁻⁵⁹⁾, por difração de raios-X e de neutrons^(34,35,60-62) e vários outros envolvendo métodos tais como espectroscopia fotoeletrônica, Mössbauer ou mesmo modelagem computacional^(9,63-70).

Dessa maneira, a troca iônica tem por objetivo a alteração das propriedades físico-químicas das zeólitas para atender sobretudo as necessidades das duas principais áreas de aplicação: a) a troca iônica em processo de remoção de íons “indesejáveis” em um sistema – tendo-se aqui o maior uso industrial de zeólitas, no caso, na forma de NaA (LTA) e NaP (GIS) (10⁹ kg, correspondendo a aproximadamente 90 % da produção mundial de zeólitas em 1994), aplicadas em detergentes para a remoção de cátions Ca^{2+} (2); b) catálise em diversos processos químicos – sendo os principais aqueles relacionados a processos petroquímicos e de produção de intermediários orgânicos^(27,49,71-73).

4.3 Catálise

A mais refinada aplicação de peneiras moleculares é a catálise. Zeólitas combinam propriedades como alta acidez e seletividade, alta área superficial e elevada estabilidade térmica o que lhes confere diversidade e eficiência na catálise em variadas reações, tais como, “craqueamento”^(71,73,74), alquilação^(75,76), isomerização^(77,78), oxidação⁽⁷⁹⁻⁸³⁾ e outras⁽⁸⁴⁻⁸⁸⁾. A reatividade e a seletividade das zeólitas na catálise são determinadas pela estrutura e sítios ativos existentes em sua rede cristalina; cada átomo de alumínio é um sítio ativo potencial.

De modo geral, há três maneiras diferentes de gerar um sítio metálico ativo em uma estrutura zeolítica. São elas: a) “aprisionamento” de um complexo orgânico de metal de transição nas grandes cavidades das zeólitas⁽⁸⁹⁻⁹²⁾; b) substituição de átomos estruturais como Si e Al por metais redox⁽⁹³⁻⁹⁸⁾, e c) troca dos cátions de compensação por cátions de metais redox^(48,99-102). Mesmo no caso de zeólitas com poros grandes, o “aprisionamento” de complexos volumosos pode levar a um bloqueio parcial dos poros, porém o mesmo não ocorre com a incorporação de metais de transição ou a troca iônica⁽¹⁰³⁾.

Devido ao grande número de sítios disponíveis na superfície interna e às propriedades seletivas, pode-se esperar uma alta seletividade e atividade de zeólitas. Uma vantagem adicional de utilizar-se estes catalisadores é a fácil separação dos produtos e regeneração por calcinação⁽⁸⁰⁾.

Seletividade de formas, incluindo as formas dos reagentes, produtos ou estados de transição (Figura 1.10) são propriedades muito importantes na catálise envolvendo peneiras moleculares; os canais e cavidades possuem dimensões similar às moleculares. Tamanhos distintos de canais e cavidades podem portanto promover diferentes difusões de reagentes ou produtos. A alta cristalinidade e a estrutura regular de canais são as características principais desses catalisadores.

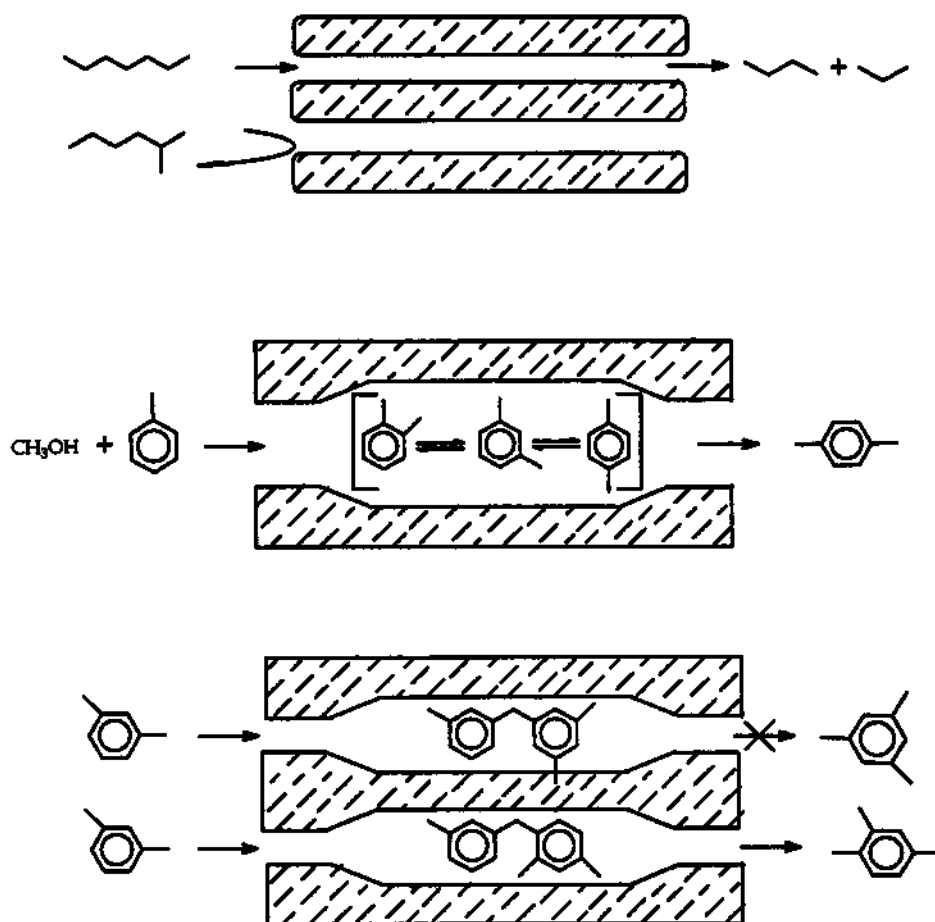


Figura 1.10 – Aspectos das várias formas de seletividade apresentadas por peneiras moleculares.

5 – Objetivo

Diante de uma nova concepção tecnológica e ambiental, o desenvolvimento de catalisadores heterogeneizados, os quais imobilizam os metais cataliticamente ativos num “suporte”, é uma alternativa viável e bastante interessante. Dentro dessa filosofia, o uso de estruturas tais como as apresentadas por peneiras moleculares (silicoaluminofosfatos, silicalitas, aluminossilicatos, etc) tem sido explorado ultimamente a fim de se obter novos catalisadores^(81,83,88-100).

Metais de terras raras incorporados a peneiras moleculares tem encontrado diversas aplicações, seja em condensações⁽¹⁰⁴⁾, acilações⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾, isomerizações⁽¹⁰⁸⁾ ou, como mais difundido, no “craqueamento” de alcanos⁽¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾. Porém, poucos trabalhos relacionados ao uso em oxidação se encontram na literatura⁽¹¹²⁻¹¹⁴⁾. Assim, a síntese e caracterização de catalisadores baseados em zeólitas Y contendo terras raras para aplicação na oxidação do cicloexano passa a ter grande importância como uma alternativa para a obtenção de catalisadores heterogêneos de alta eficiência.

6 – Parte experimental

6.1 – Síntese dos catalisadores suportados em zeólita Y.

A partir de zeólitas Y (Degussa AG) e de sais de terras raras foram preparados, por meio de reações troca iônica os catalisadores apresentados na Tabela 1.5.

Para a obtenção desses catalisadores foi adotado o procedimento descrito por Karge *et al.*⁽¹⁰²⁾, no qual a zeólita Y é misturada homogeneamente a um sal de terra rara ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), numa proporção igual a 1,2 vezes a estequiométrica. Esta mistura é então colocada em uma ampola de vidro (aberta) a qual, por sua vez, é colocada em autoclave de aço, evacuada (≈ 100 Pa) e finalmente levada a aquecimento a 800 K por um período de 6 horas. Após o tratamento térmico a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e lavada com água (2 vezes com 100 mL a 330K) a fim de ser retirado todo e qualquer sal que eventualmente

não tivesse reagido; para cada lavagem foi efetuado teste de cloreto (usando solução de AgNO_3 , $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Após lavagem a zeólita foi seca em estufa (393 K) onde permaneceu por 12 horas.

Tabela 1.5 - Catalisadores sintetizados a partir de zeólita Y e cloretos de terras raras por meio de reação de troca iônica no estado sólido⁽¹⁰³⁾.

metal	Si:Al				
	2,6	12,5	28	60	100
Ce	CeY-2,6 ^a	CeY-12,5	CeY-28	CeY-60	CeY-100
Nd	NdY-2,6	NdY-12,5	—	—	—
Sm	SmY-2,6	SmY-12,5	—	—	—
Eu	EuY-2,6	EuY-12,5	—	—	—
Yb	YbY-2,6	YbY-12,5	—	—	—

^a Esse catalisador se apresenta sob duas formas: CeY-2,6 e CeY-2,6. CeY-2,6 refere-se ao catalisador do tipo CeY-2,6 que foi submetido a um duplo tratamento de troca iônica.

A Figura 1.11 ilustra o esquema de síntese e a aparelhagem utilizada na síntese dos catalisadores. Todos os reagentes utilizados possuem grau analítico (demais características apresentadas no Apêndice A).

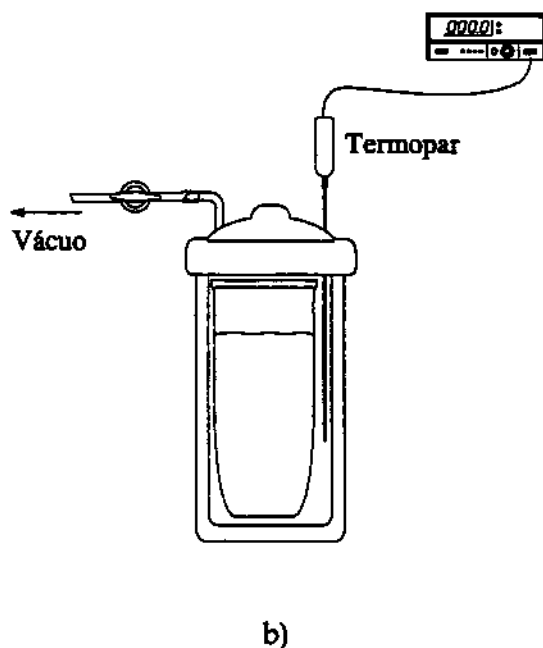
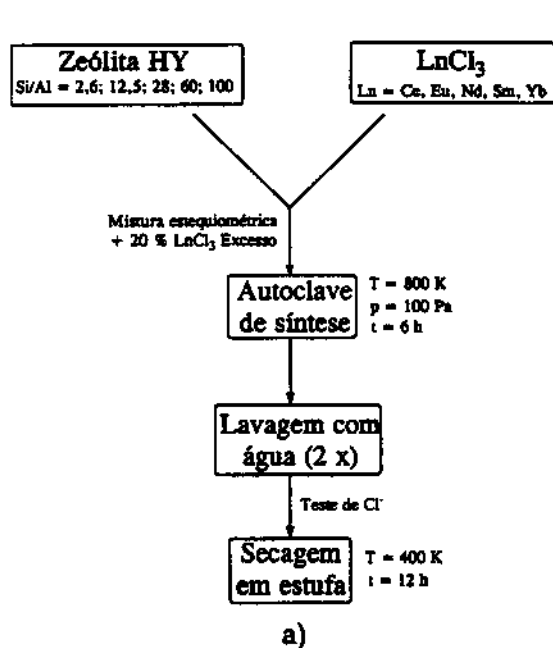
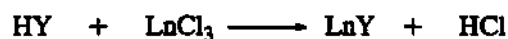


Figura 1.11 - Síntese dos catalisadores LnY : a) Esquema da rota de síntese e, b) autoclave de aço para tratamento térmico.

6.2 – Caracterização

6.2.1 – Análise elementar (FRX e VIS)

Para a determinação do conteúdo de metal dos catalisadores dois tipos de análise foram executadas: a) análise por fluorescência de raios-x (FRX, Spectrace TX-500) utilizando curvas de calibração com padrões de SiO_2 , Al_2O_3 e os respectivos óxidos de lantanídeos, Ln_2O_3 e b) análise por espectroscopia de absorção no visível (VIS) de complexos de terras raras (amostras “abertas” através da adição de HF) com 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR)^(115,116), empregando um espectrofotômetro modelo HP8452A, cubeta de quartzo com 1,000 cm de caminho ótico.

6.2.2 – Difração de raios-X (DRX)

Os catalisadores obtidos pelas reações de troca iônica (tipo LnY) foram analisados por difração de raios-X (DRX), tendo por condições de análise e velocidade de varredura = $60^\circ \cdot \text{h}^{-1}$ ($2\theta = 5$ a 50°) através de um difratômetro de raios-X Shimadzu XD-3A ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154178 \text{ nm}$, 25 mA e 35 kV).

6.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Espectros no infravermelho (IV) dos catalisadores sintetizados foram registrados em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1600 M-80 entre 400 e 4000 cm^{-1} , em modo de transmissão, usando pastilhas de KBr.

6.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizando-se um microscópio eletrônico modelo Jeol JSM T-300, operando em 20 kV, foram obtidas as micrografias dos catalisadores sintetizados. A preparação da amostra passou pela formação de uma suspensão de uma pequena quantidade de catalisador (≈ 10 mg) em 10 mL de acetona, a qual foi submetida a tratamento em ultrassom por cerca de 10 minutos. Após este tratamento, uma pequena porção da suspensão foi colocada no porta amostra, evaporada e então metalizada.

6.2.5 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si (RMN)

Para os catalisadores sintetizados a partir de zeólitas com razão $\text{Si}:\text{Al} = 12,5$ foram registrados os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) utilizando espectrômetro Bruker AC 300/P. Foram feitos os espectros de ^{29}Si utilizando-se a técnica de rotação em ângulo mágico com polarização cruzada (RAM-PC, 79,4 MHz, a $4\ \mu\text{s} - \theta = \pi/2$ - com repetição de pulso a cada 6,0 s) tendo os deslocamentos químicos por referência o sinal do tetrametilssilano (TMS), e de ^{27}Al pela técnica de rotação em ângulo mágico com desacoplamento de alta potência (RAM-DAP, 104,3 MHz, a $1,0\ \mu\text{s} - \theta = \pi/12$ - com repetição de pulso a cada 0,2 s) tendo por referência o sinal do $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (117,118).

7 - Resultados e Discussão

As extensões das reações de troca iônica em estado sólido foram determinadas através das análises de FRX (confirmadas por VIS), e foram calculadas levando-se em consideração como 100 % de extensão para a substituição total de prótons na zeólita por íons lantanídeos. As composições das celas unitárias para as zeólitas são apresentadas na Tabela 1.6 e os valores de eficiência de troca são apresentados na Tabela 1.7.

Tabela 1.6 - Composição das celas unitárias para zeólitas protonadas e trocadas com íons terras raras, com razões Si:Al iguais a 2,6, 12,5, 28, 60 e 100.

Si:Al	100 % protonada	100 % trocada com Ln
2,6	$H_{53,3}Al_{53,3}Si_{138,7}O_{384}$	$Ln_{17,8}Al_{53,3}Si_{138,7}O_{384}$
12,5	$H_{14,2}Al_{14,2}Si_{177,8}O_{384}$	$Ln_{4,7}Al_{14,2}Si_{177,8}O_{384}$
28	$H_{6,6}Al_{6,6}Si_{185,4}O_{384}$	$Ln_{2,2}Al_{6,6}Si_{185,4}O_{384}$
60	$H_{3,1}Al_{3,1}Si_{188,9}O_{384}$	$Ln_{1}Al_{3,1}Si_{188,9}O_{384}$
100	$H_{1,9}Al_{1,9}Si_{190,1}O_{384}$	$Ln_{0,6}Al_{1,9}Si_{190,1}O_{384}$

Tabela 1.7 - Extensão de troca iônica em estado sólido para zeólitas H-Y (t = 6 h, T = 800 K).

	Si:Al									
	2,6		12,5		28		60		100	
	metal ^a	ext. ^b	metal ^a	ext. ^b	metal ^a	ext. ^b	metal ^a	ext. ^b	metal ^a	ext. ^b
Ce	6,6	32,6	2,7	48,6	1,1	41,1	0,48	40,3	0,21	38,9
Ce ^c	12,0	63,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd	6,0	28,7	2,7	46,7	—	—	—	—	—	—
Sm	6,7	31,1	3,1	50,1	—	—	—	—	—	—
Eu	6,7	30,4	3,2	52,0	—	—	—	—	—	—
Yb	7,4	29,8	3,3	48,6	—	—	—	—	—	—

^a Conteúdo de metal - % em massa;

^b Extensão da reação de troca iônica em %;

^c Catalisador do tipo CedY-2,6.

Pode-se observar que para zeólitas com Si:Al = 2,6 a extensão de troca foi, em geral, de aproximadamente 30 % ($\approx$ 60 % para o catalisador CedY-2,6) enquanto que para zeólitas com Si:Al = 12,5 a extensão foi de aproximadamente 50 %, e de cerca de 40 % para Si:Al = 28, 60 e 100. Tais

valores são similares àqueles apresentados em outros trabalhos com troca iônica no estado sólido^(47,118), e podem ser explicados pelo fato de que, apesar dos raios iônicos dos lantanídeos serem da mesma ordem de grandeza dos íons sódio⁽¹²¹⁾, esses, por possuírem elevada carga iônica (3+), apresentam uma grande camada de solvatação, a qual dificulta sua entrada nas pequenas cavidades, diminuindo assim a eficiência de troca^(67,119). Em processos de troca iônica via solução aquosa, a troca inicial ocorre primeiramente nas supercavidades com posterior migração dos íons às cavidades β , promovida por meio de calcinação⁽¹²⁰⁻¹²²⁾. Assim, em processos de estado sólido a troca iônica ocorre simultaneamente nas supercavidades e cavidades β . A introdução desses íons nas cavidades β é responsável pelo aumento na estabilidade térmica desses catalisadores, devido à presença de espécies polinucleares como as apresentadas na Figura 1.12^(55, 56, 61, 67, 122-124).

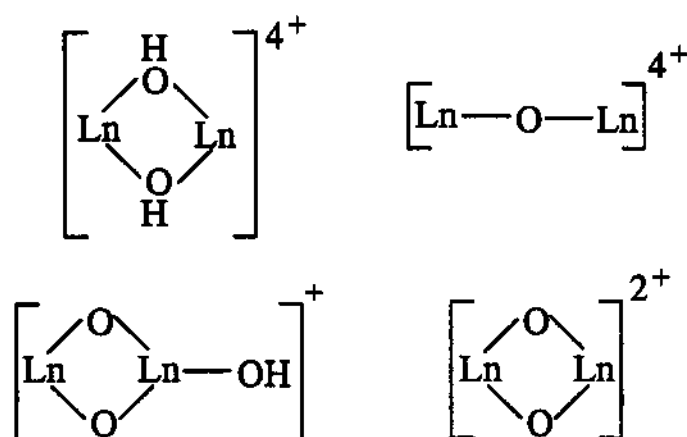


Figura 1.12 – Configurações de espécies de lantanídeos localizadas nas cavidades β de zeólitas Y^(55, 56, 61, 67,122-124).

Os difratogramas apresentados (Figuras 1.13 a 1.15) mostram que as reflexões oriundas dos planos referentes à estrutura FAU (zeólita Y) estão presentes em todas as amostras submetidas à troca iônica. Para as zeólitas com razão Si:Al = 2,6 foi notada uma pequena perda na estrutura dos materiais trocados com Eu, Nd e Sm, revelada pelo aparecimento de um halo entre 10 ° e 40 ° (2 θ) o qual é associado à sílica de baixa cristalinidade. Tal fato pode ser devido à desaluminação, levando a uma relativa pequena deformação na estrutura primária sem, porém, comprometer as propriedades básicas da zeólita.

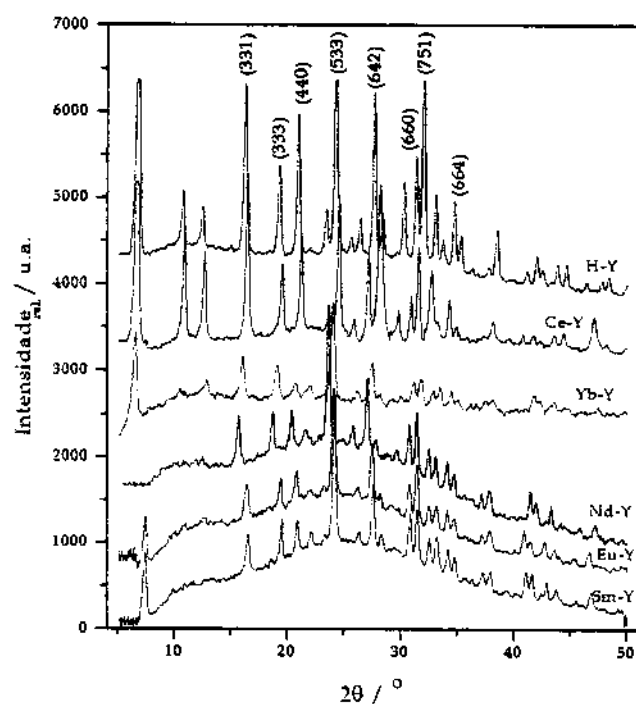


Figura 1.13 - Difrátogramas dos catalisadores Ln-Y sintetizados a partir de zeólitas HY (Si:Al = 2,6) através de reação no estado sólido ($T = 800\text{ K}$, $t = 6\text{ h}$).

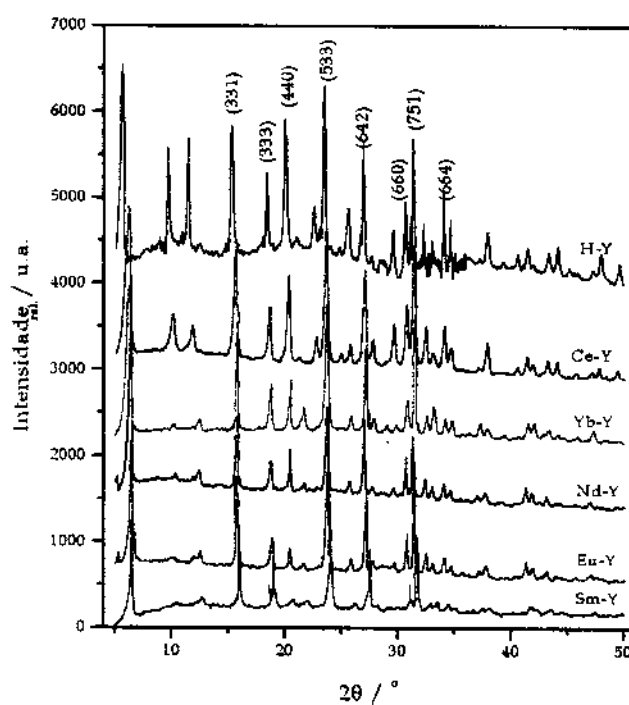


Figura 1.14 - Difrátogramas dos catalisadores Ln-Y sintetizados a partir de zeólitas HY (Si:Al = 12,5) através de reação de estado sólido ($T = 800\text{ K}$, $t = 6\text{ h}$).

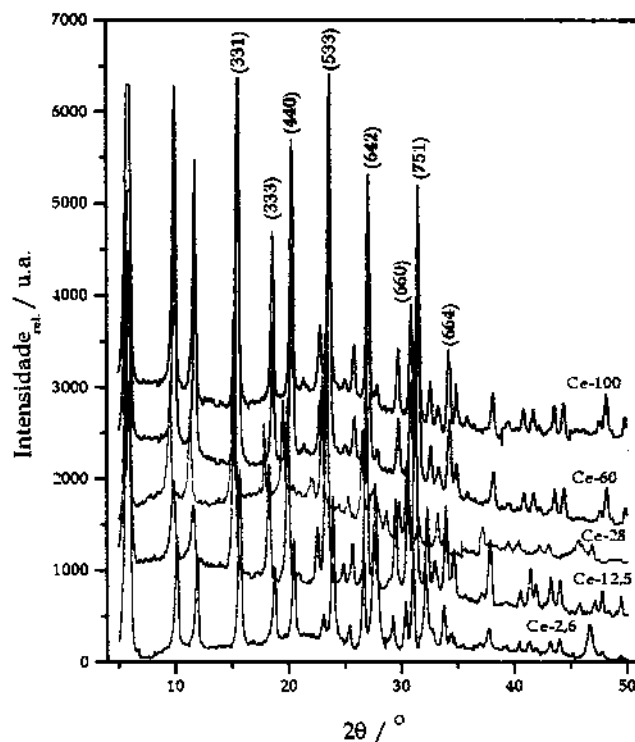


Figura 1.15 - Difrátogramas dos catalisadores Ce-Y sintetizados a partir de zeólitas HY (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 e 100) através de reação de estado sólido ($T = 800\text{ K}$, $t = 6\text{ h}$).

Uma avaliação quanto à manutenção da estrutura das zeólitas pode ser feita através da determinação dos valores do parâmetro de cela unitária a_0 , ou seja, a dimensão da aresta da cela unitária cúbica. Assim, fazendo-se uso dos difratogramas e aplicando-se a expressão⁽¹²⁵⁾,

$$a_0 = [(d_{hkl})^2(h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (1.1)$$

em que h , k e l são os índices de Miller, a_0 o tamanho da aresta cúbica e d_{hkl} a distância interplanar, pode-se calcular os parâmetros de cela a_0 . Os valores calculados (Tabela 1.8) mostram que praticamente não há alterações na dimensão da cela unitária (variações inferiores a 0,5 %), ou seja, a estrutura está sendo mantida.

Tabela 1.8 - Parâmetros de cela unitária para as zeólitas HY (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 100) e para as respectivas zeólitas trocadas com terras raras^(126,127).

	a_0 / nm				
	Si:Al				
	2,6	12,5	28	60	100
H	2,499	2,417	2,434	2,455	2,429
Ce	2,487	2,413	2,429	2,449	2,422
Sm	2,495	2,411	—	—	—
Nd	2,490	2,422	—	—	—
Eu	2,488	2,418	—	—	—
Yb	2,495	2,426	—	—	—

Outra avaliação feita com relação à manutenção da estrutura foi a do índice de cristalinidade, I_C , o qual pode ser quantificado utilizando-se a expressão⁽¹²⁸⁾,

$$I_C = \frac{\sum I_i}{\sum I_p} \quad (1.2)$$

em que i e p são os picos referentes aos planos (331), (333), (440), (533), (642), (660), (751) e (664) das zeólitas LnY e NaY (padrão), respectivamente, e I às suas intensidades. Os valores calculados são apresentados na Tabela 1.9.

Tabela 1.9 - Índices de cristalinidade relativa para as zeólitas trocadas com íons terras raras e zeólita padrão NaY (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 100); 100 % referente às zeólitas NaY.

	I_C / %				
	Si:Al				
	2,6	12,5	28	60	100
Na	100	100	100	100	100
Ce	93,2	94,5	92,1	90,7	89,4
Sm	78,7	81,2	—	—	—
Nd	87,4	90,1	—	—	—
Eu	85,3	89,6	—	—	—
Yb	89,8	92,2	—	—	—

A diminuição da intensidade das reflexões e conseqüente diminuição nos índices de cristalinidade, principalmente para as zeólitas contendo Sm, Eu e Nd, se dá pela presença de núcleos com alta seção de choque nuclear⁽¹²⁹⁾, que são responsáveis pela absorção de raios-X provenientes da fonte do difratômetro, diminuindo, assim, as reflexões registradas sem contudo estar relacionada à perda de cristalinidade⁽¹³⁰⁾.

Os espectros na região do infra-vermelho revelaram que as razões entre as intensidades das bandas denominadas "*insensíveis*" (Figuras 1.16 a 1.18, atribuições na Tabela 1.10) não diferem daquelas encontradas nos espectros das zeólitas matrizes HY, confirmando assim a análise estrutural dada pela difração de raios-X, ou seja, a não alteração da estrutura inicial. Para as bandas denominadas "*sensíveis*", vibrações sensíveis às modificações estruturais (Tabela 1.10, Figuras 1.16 a 1.18), as razões entre as suas intensidades para as zeólitas trocadas não mostraram mudanças significativas (< 5 %) para com relação às mesmas razões calculadas para as zeólitas matrizes, indicando que a introdução dos metais de terras raras como íons de compensação definitivamente não alterou a estrutura da zeólita.

Tabela 1.10 - Atribuições das bandas espectrais na região do infravermelho para zeólitas Y⁽¹³¹⁾.

atribuição	número de onda / cm ⁻¹
tetraedro interno (vibrações insensível)	
estiramento assimétrico	950-1250
estiramento simétrico	650-720
deformação angular	420-500
tetraedro externo (vibrações sensível)	
estiramento assimétrico	1050-1150
estiramento simétrico	750-820
deformação no anel	500-650

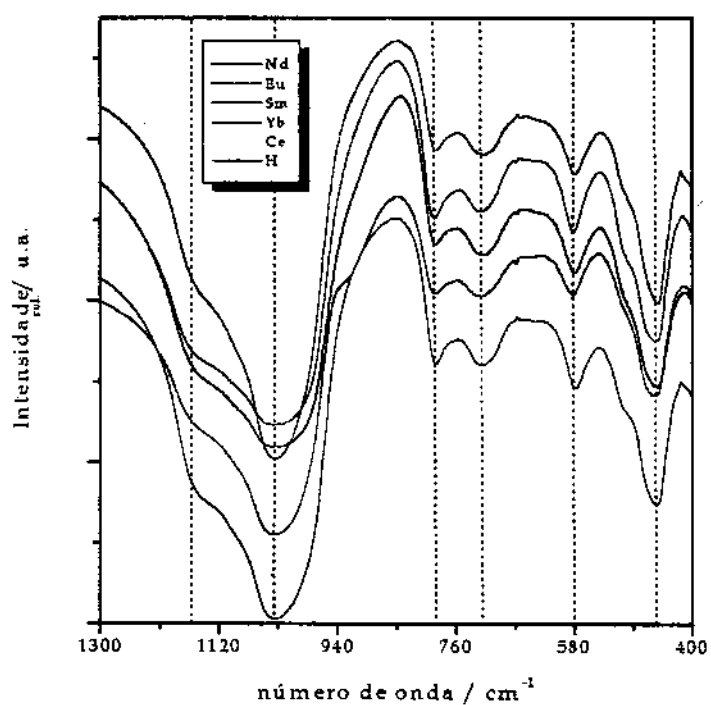


Figura 1.16 - Espectros infravermelho para as zeólitas trocadas com terras raras e zeólita matriz (Si:Al = 2,6).

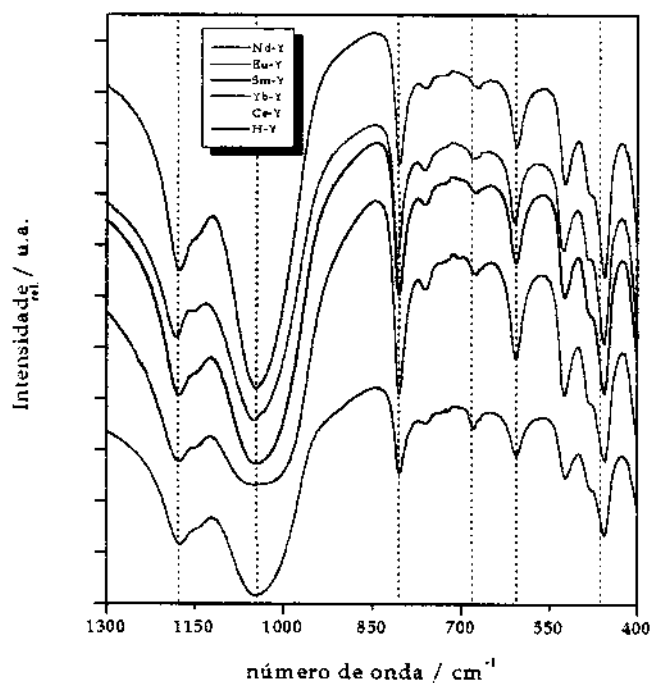


Figura 1.17 - Espectros infravermelho para as zeólitas trocadas com terras raras e zeólita matriz (Si:Al = 12,5).

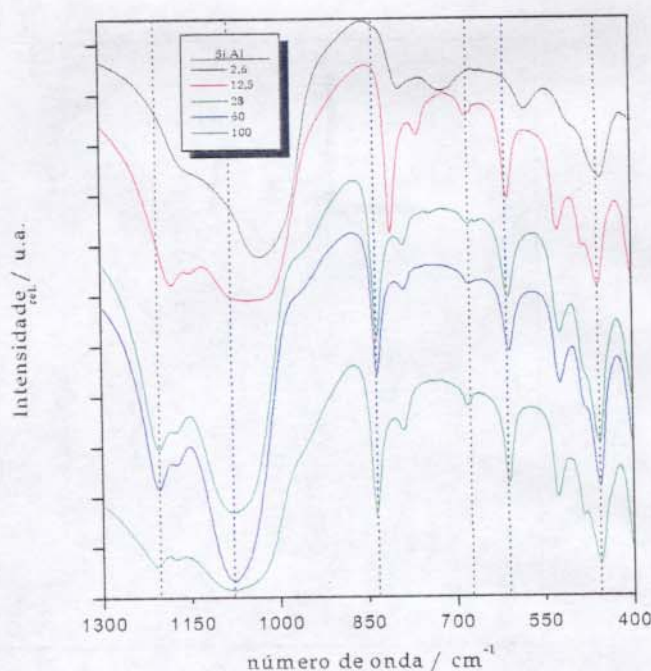
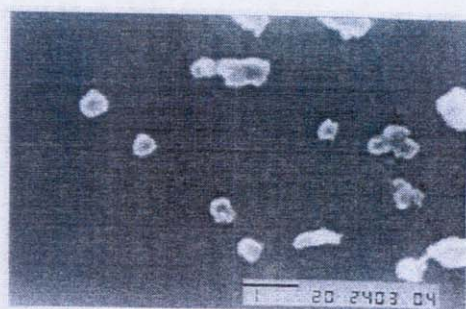
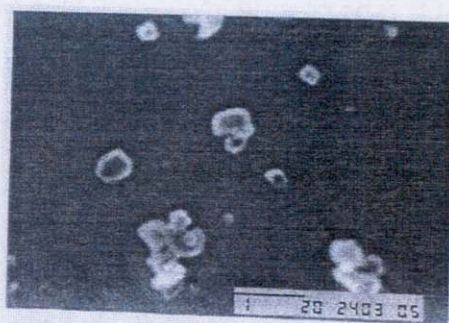


Figura 1.18 - Espectros infravermelho para as zeólitas trocadas com cério e zeólita matriz (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60 e 100).

As análises de MEV foram feitas com o intuito de comparar os tamanhos das partículas dos diversos catalisadores sintetizados, uma vez que esses estão diretamente relacionados à facilidade de difusão tanto do substrato como dos produtos formados. O tratamento a que as amostras foram submetidas (solvente e ultrassom) foi adotado para uma melhor desagregação das partículas do catalisador, possibilitando uma visualização "individualizada" das partículas. De acordo com as micrografias (Figura 1.19), as partículas possuem dimensões de aproximadamente 0,5 μm , independentemente da razão Si:Al apresentada pela zeólita matriz e, aparentemente, não apresentam diferenças morfológicas.



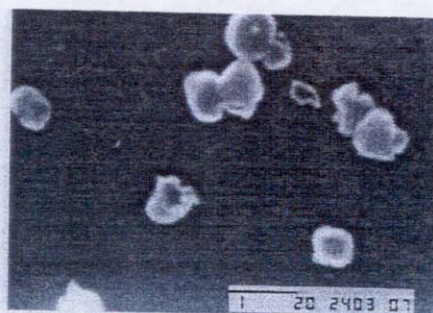
a)



b)



c)



d)



e)

Figura 1.19 - Micrografias (MEV) dos catalisadores sintetizados a partir de cério e zeólita matriz com razão Si:Al iguais a: a) 2,6; b) 12,5; c) 28; d) 60 (15000 x) e e) 100 (20000 x).

Os espectros de RMN de ^{27}Al mostraram, para a zeólita matriz com razão $\text{Si}:\text{Al} = 12,5$ (Figura 1.20), um pico com $\delta \approx 60$ ppm, referente ao alumínio da rede cristalina (tetraédrico, $\text{Al}(\text{Td})$) e um outro, de menor intensidade, $\delta \approx 0$ ppm, referente a alumínios extra rede (octaédrico, $\text{Al}(\text{Oc})$)(35).

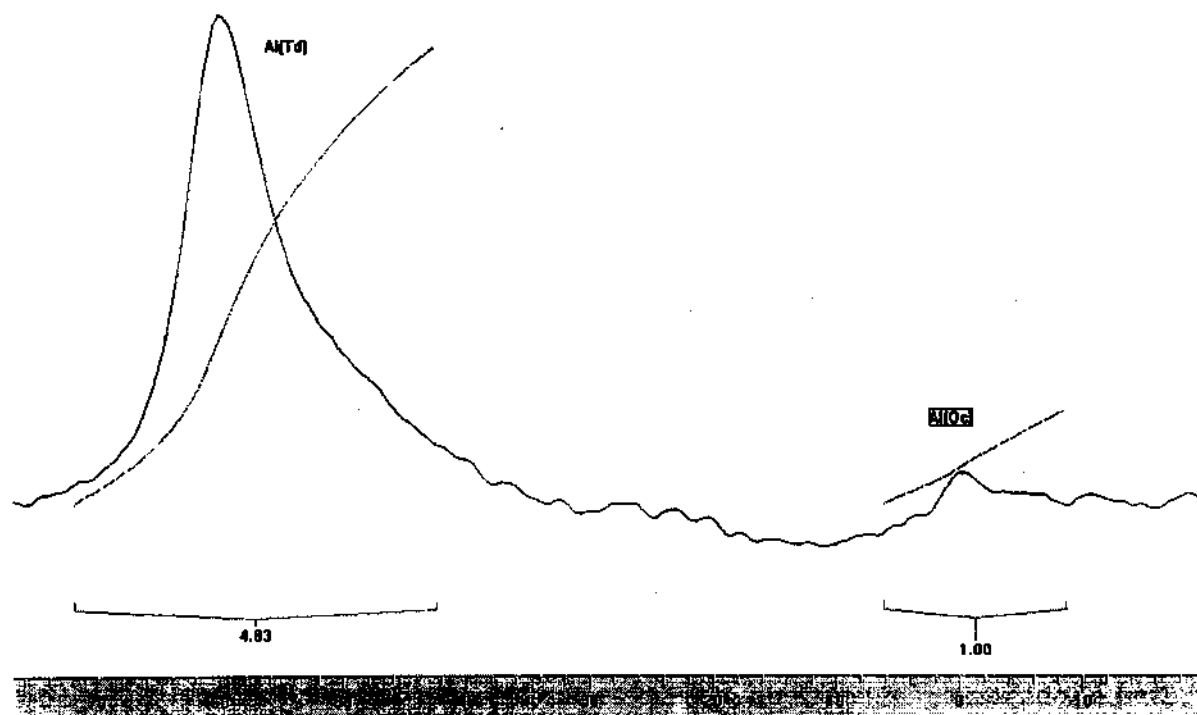


Figura 1.20 – Espectro de RMN de ^{27}Al da zeólita matriz ($\text{Si}:\text{Al} = 12,5$).

Para a amostra do catalisador CeY-12,5 , os espectros apresentaram os mesmos picos (mesmos deslocamentos químicos) que aqueles observados na amostra da zeólita matriz, porém o pico referente ao alumínio octaédrico foi mais intenso. Enquanto que para a zeólita matriz a razão entre a integração dos picos de alumínio tetraédrico:octaédrico foi de 4,8, para o catalisador sintetizado essa mesma razão foi de apenas 3,6 (Figura 1.21). Essa diferença se deve basicamente à perda de alumínio na estrutura (desaluminação), que ocorre quando do processo de aquecimento utilizado na troca iônica no estado sólido. Essa pequena perda de alumínio é também responsável pela diminuição da cristalinidade calculada através dos difratogramas (Tabela 1.9), que pode ser confirmada comparando-se os resultados obtidos para as zeólitas com razões $\text{Si}:\text{Al}$ maiores (que apresentam menor perda de cristalinidade).

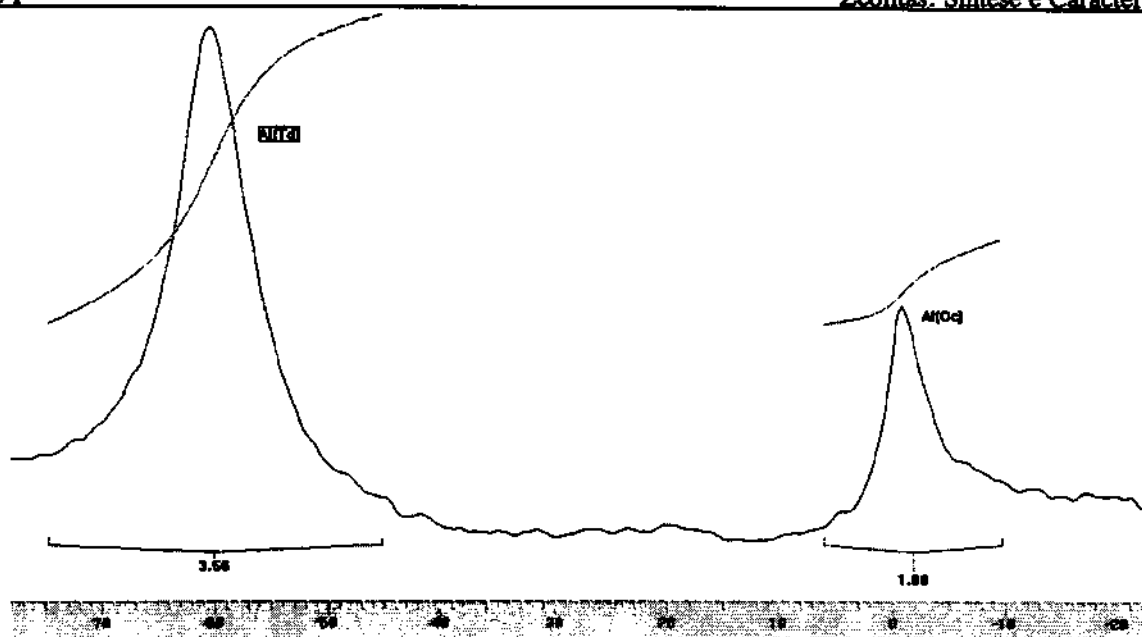


Figura 1.21 - Espectro de RMN de ^{27}Al do catalisador CeY-12,5.

Resultados similares foram obtidos pelos espectros de RMN de ^{29}Si . Para o espectro obtido para a zeólita matriz Si:Al = 12,5 foram observados somente dois tipos distintos de sinais: a) com deslocamento químico em -101 ppm referentes aos átomos de silício com uma ligação a átomos de alumínio (Si(1Al)) e, b) com deslocamento químico em -107 referente a átomos de silício ligados somente a outros átomos de silício (Si(0Al))^(35,58,59) (Figura 1.22).

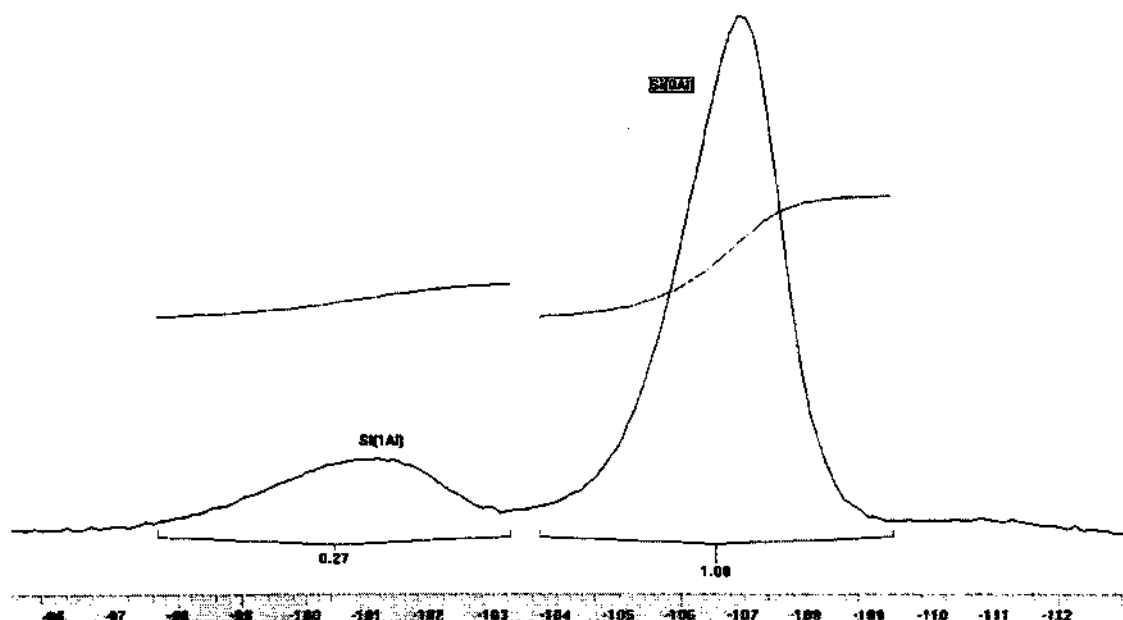


Figura 1.22 - Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita matriz (Si:Al = 12,5).

Os picos referentes aos silícios Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al) não puderam ser identificados devido às condições experimentais de execução e devem ser considerados como fazendo parte no pico referenciado como Si(1Al).

Para o espectro de RMN de ^{29}Si do catalisador CeY-12,5 (Figura 1.23), os mesmos dois picos encontrados no espectro da zeólita matriz também se apresentaram, com os mesmos deslocamentos químicos porém com uma pequena alteração na razão entre a integração dos picos referentes aos silícios Si(1Al) e Si(0Al); enquanto que na zeólita matriz essa razão foi de 0,27:1,00, para o catalisador a razão foi de 0,23:1,00. Essa pequena alteração deve ser, como já analisado pelos espectros de RMN de ^{27}Al , causada pela desaluminação da matriz zeolítica quando da incorporação de metais terras raras por meio da reação de troca iônica de estado sólido.

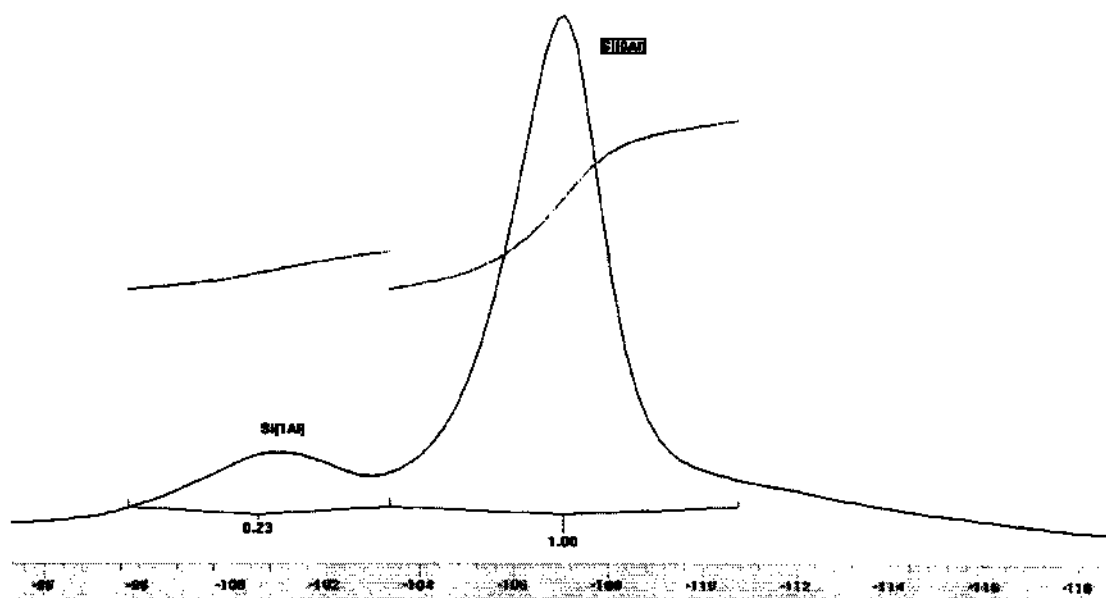


Figura 1.23 - Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisador CeY-12,5.

8 – Conclusões

Pelos resultados obtidos pode-se dizer que a reação de troca iônica no estado sólido mostrou-se mais eficiente que as trocas iônicas por soluções salinas, apresentando extensões de troca de aproximadamente 30 % e 50 % para as zeólitas com razão Si:Al = 2,6 e 12,5, respectivamente, enquanto que para as demais zeólitas (Si:Al = 28, 60 e 100) as extensões foram de aproximadamente 40 %.

Além de mostrar-se adequado à troca iônica, o procedimento utilizado confirmou as expectativas iniciais com relação à praticidade de operação (manuseio de pequenas quantidades de reagentes e equipamentos) e à pequena geração de resíduos.

Outro fator muito importante é o fato de tal procedimento de troca, apesar de poder-se notar um pequeno processo de desaluminação durante o tratamento térmico a que é submetida a amostra, não afetar a estrutura do material de origem, permitindo a obtenção de um produto com basicamente as mesmas características morfológicas (MEV) e estruturais (RMN, IV e DRX) que o material de partida.

9 – Bibliografia

- 1 - Breck, D. W.; "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use"; John Wiley, London (1974).
- 2 - Roland, E.; Kleinschmit, P.; "Zeolites" em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Elvers, B.; Haukins, S. (Ed.); Vol. A28; 5th Ed. Rev.; VCH Publishers, Weinheim, 475-504 (1996).
- 3 - Barrer, R. M.; "Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites"; Pure Appl. Chem.; **51**(5), 1091-1100 (1979).
- 4 - Meier, W. M.; Olson, D. H.; Baerlocher, C.; "Atlas of Zeolite Structure Types"; 4th Revised Edition; Elsevier: London (1996).
- 5 - Luna, F. J.; Ukawa, S. E.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Cyclohexane Oxidation Using Transition Metal-Containing Aluminophosphates (MAPO-VFI)"; J. Mol. Catal. A: Chemical; **117**(1-3), 405-411 (1997).
- 6 - Spinacé, E. V.; Cardoso, D.; Schuchardt, U.; "Incorporation of Iron(III) and Chromium(III) in SAPO-37"; Zeolites; **19**(1), 6-12 (1997).
- 7 - Akolekar, D. B.; "Multimetal-Substituted Aluminophosphate Molecular Sieves"; Appl. Catal. A: General; **171**(2), 261-272 (1998).
- 8 - Jiao, X.; Yao, Y.; Pang, W.; "Synthesis and Characterization of CoAPO-11 Molecular Sieves from Non-Aqueous Systems"; RP34; 11th International Zeolite Conference; Korea (1996).
- 9 - Hazenkamp, M. F.; Veen, A. M. H.; Feiken, N.; Blasse, G.; "Hydrated Rare Earth Metal Ion-exchanged Zeolite A: Characterization by Luminescence Spectroscopy. Part 2. The Eu³⁺ Ion."; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **88**(1), 141-144 (1992).
- 10 - Singh, R.; Dutta, P. K.; "Stabilization of Natural Faujasite Zeolite: Possible Role of Alkaline Earth Metal Ions"; Microporous Mesoporous Mater.; **21**(1-3), 103-109 (1998).
- 11 - Smith, J. V.; Bennett, J. M.; Flanigen, E. M.; "Dehydrated Lanthanum-Exchanged Type Y Zeolite"; Nature; **215**(5098), 241-244 (1967).
- 12 - Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; "Dehydroxylation of Lanthanum Exchanged Zeolite Y"; Zeolites; **7**(6), 545-548 (1987).
- 13 - Barrer, R. M.; Denny, P. J.; "Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part IX. Nitrogenous Aluminosilicates"; J. Chem. Soc.; 971-982 (1961).
- 14 - Qisheng, H.; Ruren, X.; "Synthesis of AlPO₄-5, AlPO₄-11, and AlPO₄-21 from Non-Aqueous Systems"; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; (10), 783-784 (1990).
- 15 - Bibby, D. M.; Dale, P. M.; "Synthesis of Silica-Sodalite from Non-Aqueous Systems"; Nature; **317**(6033), 157-158 (1985).
- 16 - Richardson, Jr., J. W.; Pluth, J. J.; Smith, J. V.; Dytrych, W. J.; Bibby, D. M.; "Conformation of Ethylene Glycol and Phase Change in Silica Sodalite"; J. Phys. Chem.; **92**(1), 243-247 (1988).
- 17 - Kuperman, A.; Nadimi, S.; Oliver, S.; Ozin, G. A.; Garcés, J. M.; Olken, M. M.; "Non-Aqueous Synthesis of Giant Crystals of Zeolites and Molecular Sieves"; Nature; **365**(6443), 239-242 (1993).
- 18 - Gonthier, S.; Gora, L.; Güray, I.; Thompson, R.W.; "Further Comments on the Role of Autocatalytic

- Nucleation in Hydrothermal Zeolites Syntheses*"; Zeolites; 13(6), 414-418 (1993).
- 19 - Kerr, G. T.; "Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors Affecting the Formation of Zeolite A"; J. Phys. Chem.; 70(4), 1047-1050 (1966).
 - 20 - Ueda, S; Koizumi, M.; "Crystalization of Analcime Solid Solutions from Aqueous Solutions"; Am. Miner.; 64(1-2), 172-179 (1979).
 - 21 - Breck, D. W.; Flanigen, E. M.; "Molecular Sieves"; Soc. Chem. Ind.; London (1968).
 - 22 - Feijen, E. J. P.; Martens, J.A.; Jacobs, P. A.; "Zeolites and their Mechanism of Synthesis"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 84, 3-21, (1994)
 - 23 - Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A.; "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis"; Zeolites; 3(4), 282-291 (1983).
 - 24 - Ernst, S.; Weitkamp, J.; "Synthesis of Large Pore Aluminosilicates"; Catal. Today; 19(1), 27-60 (1994).
 - 25 - Barrer, R. M.; "Hydrothermal Chemistry of Zeolites"; Academic Press, New York (1982).
 - 26 - Skeels, G. W.; Flanigen, E. M.; "Zeolite Chemistry - Substitution of Iron or Titanium for Aluminum in Zeolites via Reaction with the Respective Ammonium Fluoride Salts"; A.C.S. Symp. Ser.; 398, 420-435 (1989).
 - 27 - Beyer, H. K.; Belenykaja, I.; "Catalysis by Zeolites"; Elsevier, New York (1980).
 - 28 - Dessau, R. M.; Kerr, G. T.; "Aluminum Incorporation into High Silica Zeolites"; Zeolites; 4(4), 315-318 (1984).
 - 29 - Namba, S.; Yamagishi, K.; Yashima, T.; "Acidic Properties of HZSM-5 Zeolite Aluminated with $AlCl_3$ "; Chem. Lett.; (6), 1109-1112 (1987).
 - 30 - Rajic, N.; Gabrovsek, R.; Ristic, A.; Kautic, V.; "Thermal Investigations of Some AlPO and MeAPO Materials Prepared in the Presence of HF"; Thermochim. Acta; 306(1-2), 31-36 (1997).
 - 31 - Sherry, H.; "The Design of Ion Exchange"; Zeolites; 13(5), 377-383 (1993).
 - 32 - Rautenbach, R.; Machhammer, O.; "Aufarbeitung Ammoniak enthaltender Abwässer - Verfahrens- und Kostenvergleich"; Chem. Ing. Tech.; 60(1), 23-31 (1988).
 - 33 - Otten, W.; Gail, E.; Frey, T.; "Einsatzmöglichkeiten hydrophober Zeolithe in der Adsorptionstechnik"; Chem. Ing. Tech.; 64(10), 915-925 (1992).
 - 34 - Nery, J. G.; "Síntese e Estudo Cristalográfico por Difração de Raios-X de Materiais Zeolíticos com Potencialidade Tecnológica"; Tese de Doutorado; Universidade de São Paulo, São Carlos (1998).
 - 35 - Klein, H.; Fuess, H.; Hunger, M.; "Cation Location and Migration in Lanthanum-Exchanged Zeolite NaY Studied by X-Ray Powder Diffraction and MAS NMR Spectroscopy"; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 91(12), 1813-1824 (1995).
 - 36 - Watson, J. N.; Iton, L. E.; Keir, R. I.; Thomas, J. C.; Dowling, T. L.; White, J. W.; "TPA-Silicalite Crystallization from Homogeneous Solution: Kinetics and Mechanism of Nucleation and Growth"; J. Phys. Chem. B; 101(48), 10094-10104 (1997).
 - 37 - Zakharov, A. N.; "Reactivity of Metallocomplexes Adsorbed on Zeolites. Synthesis of Phthalocyanine Complex of Nickel from $Ni(CO)_4$ and its Catalytic Activity in Liquid-Phase Hydrogenation of Cyclohexene"; Kinet. Catal.; 32(6), 1230-1236 (1991).
 - 38 - Sherry, H. S.; "The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic

- Faujasite*"; J. Phys. Chem.; 70(4), 1158-1168 (1966).
- 39 - Rosa, I. L. V.; Serra, O. A.; Aguiar, E. F. S.; "Zeólitas Y Trocadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$: Troca Reversa com Na^+ e NH_4^+ "; Química Nova; 16(2), 85-88 (1993).
- 40 - Scherzer, J.; Bass, J. L.; Hunter, F. D.; "Structural Characterization of Hydrothermally Treated Lanthanum Y Zeolites. I. Framework Vibrational Spectra and Crystal Structure"; J. Phys. Chem.; 79(12), 1194-1199 (1975).
- 41 - Rabo, J. A.; Bezman, R. D.; Poutsma, M. L.; "Zeolite in Industrial Catalysis"; Acta Phys. Chem.; 24(1-2), 39-52 (1977).
- 42 - Rabo, J. A.; Kasai, P. H.; "Caging and Electrolytic Phenomena in Zeolites"; Progr. Sol. State. Chem.; McCaldin, J. O.; Somotjai, G. (Ed.); Vol.9, Pergamon Press, Oxford, 1-19 (1975).
- 43 - Kucherov, A.V.; Slinkin, A. A.; "Introduction of Transition Metal Ions in Cationic Positions of High Silica Zeolites by a Solid-State Reaction - Interaction of Copper Compounds with H-Mordenite or H-ZSM-5"; Zeolites; 6(3), 175-189 (1986).
- 44 - Kucherov, A.V.; Slinkin, A. A.; "Solid-State Reaction as a Way to Transition Metal Cation Introduction into High-Silica Zeolites"; J. Mol. Catal.; 90(3), 323-354 (1994).
- 45 - Beyer, H. K.; Karge, H. G.; Borbély, G.; "Solid-State Ion Exchange in Zeolites: Part I. Alkaline Chlorides/ZSM-5"; Zeolites; 8(1), 79-82 (1988).
- 46 - Karge, H. G.; "Post-Synthesis Modification of Microporous Materials by Solid-State Reactions"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 105, 1901-1948 (1997).
- 47 - Karge, H. G.; Mavrodinova, V.; Zheng, Z. K.; Beyer, H. K.; "Cracking of n-Decane over Lanthanum Y Catalysts. Comparison of Lanthanum Y Catalysts Obtained by Solid-State Ion-Exchange and Ion Exchanged in Solution"; Appl. Catal.; 75(2) 343-358 (1991).
- 48 - Nesmeyanova, T. S.; Mirskii, Y. V.; Kaliko, M. A.; Varshaver, V. E.; Votlokhin, Y. Z.; "Optimum Conditions for Introducing Lanthanum into Zeolite to Obtain Zeolite-Containing Cracking Catalysts"; Kinet. Catal.; 16(2), 475-476 (1975).
- 49 - Levinbuk, M. I.; Pavlov, M.L.; Kustov, L. M.; Fraissard, J. P.; Vasina, T. V.; Kazakov, A. V.; Azimova, Y. I.; Smorodinskaya, Y. Y.; "Physicochemical and Catalytic Properties of a New Type of As-Synthesized Aluminium-Deficient Y Zeolite"; Appl. Catal. A: General; 172(1), 177-191 (1998).
- 50 - Zinner, L. B.; Araujo, A. S.; "Determination of Catalytic Active Sites in (Ce^{3+} , Ca^{2+})-supported Y Zeolite by Fourier Transform IR Spectroscopy"; J. Alloys Comp.; 180(1-2), 289-294 (1992).
- 51 - Ward, J. W.; "A Spectroscopic Study of the Surface of Zeolite Y. II. Infrared Spectra of Structural Hydroxyl Groups and Adsorbed Water on Alkali, Alkaline Earth, and Rare Earth Ion-Exchanged Zeolites"; J. Phys. Chem.; 72(12), 4211-4223 (1968).
- 52 - Jiang, M.; Karge, H. G.; "FTIR Study of the Kinetics of Solid-State Ion Exchange in Zeolites Using Pyridine as a Probe"; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 91(12), 1845-1851 (1995).
- 53 - Jelinek, R.; Malek, A.; Ozin, G. A.; " ^{23}Na Synchronized Double-Rotation NMR Study of Cs^+ , Ca^{2+} , and La^{3+} Cation-Exchanged Sodium Zeolite Y"; J. Phys. Chem.; 99(22), 9236-9240 (1995).
- 54 - Kim, J. G.; Kompany, T.; Ryoo, R.; Ito, T.; Fraissard, J.; " ^{129}Xe NMR Study of Y^{3+} , La^{3+} , and Ce^{3+} -Exchanged X Zeolites"; Zeolites; 14(6), 427-431 (1994).
- 55 - Chen, Q. J.; Ito, T.; Fraissard, J.; " ^{129}Xe -NMR Study of Rare Earth-Exchanged Y Zeolites"; Zeolites;

- 11(3), 239-243 (1991).
- 56 - Herreros, B.; Man, P. P.; Manoli, J. M.; Fraissard, J.; "Solid State ^{139}La NMR Investigation of Lanthanum-Exchanged Y Zeolites"; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*; (6), 464-466 (1992).
- 57 - Hunger, M.; Engelhardt, G.; Weitkamp, J.; "Cation Migration in Zeolite LaNaY Investigated by Multinuclear Solid-State NMR"; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 84, 725-732, (1994).
- 58 - Li, Q.; Dai, L.; Xiong, J.; Zhu, L.; Xue, Z.; " ^{29}Si MAS NMR Studies of the Distribution of Si and Al in the Framework of Zeolite LaHY"; *Zeolites*; 14(5), 367-373 (1994).
- 59 - Gaare, K.; Akporiaye, D.; "Effects of La Exchanged on NaY and NaX Zeolites As Characterized by ^{29}Si NMR"; *J. Phys. Chem. B*; 101(1), 48-54 (1997).
- 60 - Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Charnell, J. F.; "The Solid State - Crystal Structure of Cerium(III) Exchanged Faujasite"; *Nature*; 215(5098), 270-271 (1967).
- 61 - Cheetham, A. K.; Eddy, M. M.; Thomas, J. M.; "The Direct Observation of Cation Hydrolysis in Lanthanum Zeolite-Y by Neutron Diffraction"; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*; (20), 1337-1338 (1984).
- 62 - Shy, D. S.; Chen, S. H.; Lievens, J.; Liu, S. B.; Chao, K. J.; "Distribution of Cations in Lanthanum-Exchanged NaY Zeolites"; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 87(17), 2855-2859 (1991).
- 63 - Berry, F. J.; Marco, J. F.; Steel, A. T.; "An EXAFS and XANES Study of Europium and Europium-Nickel-Exchanged Y Zeolite and the Effects of Reduction"; *Zeolites*; 14(5), 344-348 (1994).
- 64 - Grünert, W.; Sauerlandt, U.; Schlögl, R.; Karge, H. G.; "XPS Investigations of Lanthanum in Faujasite-Type Zeolites"; *J. Phys. Chem.*; 97(7), 1413-1419 (1993).
- 65 - Li, R. S.; Wen, R. W.; Zhang, W. Y.; "Preparation of Highly Exchanged LaHZSM-5 Zeolite"; *Zeolites*; 13(3), 229-230 (1993).
- 66 - Ames, Jr., L. L.; "Zeolite Type X Equilibria with Trivalent Cerium and Yttrium Cations"; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; 27(4), 885-894 (1965).
- 67 - Carvajal, R.; Chu, P. J.; Lunsford, J. H.; "The Role of Polyvalent Cations in Developing Strong Acidity: A Study of Lanthanum-Exchanged Zeolites"; *J. Catal.*; 125(1), 123-131 (1990).
- 68 - Suib, S. L.; Carrado, K. A.; "Zeolite Photochemistry: Energy Transfer between Rare-Earth and Actinide Ions in Zeolites"; *Inorg. Chem.*; 24(2), 200-202 (1985).
- 69 - Brennan, D.; Catlow, C. R. A.; Jackson, R. A.; "The Computer Modeling of Lanthanum in the Framework of Faujasite: Part 2. Hydrated Lanthanum Zeolite Y"; *Zeolites*; 14(8), 660-674 (1994).
- 70 - Berry, F. J.; Marco, J. F.; Steel, A. T.; "An Investigation by EXAFS of the Thermal Dehydration and Rehydration of Cerium- and Erbium-Exchanged Y-Zeolite"; *J. Alloys Comp.*; 194(1), 167-172 (1993).
- 71 - Guerzoni, F. N.; Abbot, J.; "Catalytic Cracking of a Gippsland Reduced Crude on a Rare Earth Exchanged Ultrastable Y Zeolite"; *Appl. Catal. A: General*; 127(1-2), 41-50 (1995).
- 72 - Misono, M.; Nojiri, N.; "Recent Progress in Catalytic Technology in Japan"; *Appl. Catal.*; 64(1-2), 1-30 (1990).
- 73 - Songip, A. R.; Masuda, T.; Kuwahara, H.; Hashimoto, K.; "Kinetics-Studies for Catalytic Cracking of Heavy Oil from Waste Plastics over REY Zeolite"; *Energy & Fuels*; 8(1), 131-135 (1994).
- 74 - Fletcher III, W. P.; Biaglow, A. I.; "Alkane Cracking Reactions in Zeolites with Coadsorbed Metal Halides"; *Catal. Lett.*; 54(4), 217-222 (1998).

- 75 - Pillai, R. B. C.; Pillai, C. N.; "Alkylation of Aniline by 2-Propanol over Zeolites"; Indian J. Chem.; **32B(5)**, 592-594 (1993).
- 76 - Zinner, L. B.; Zinner, K.; Ishige, M.; Araujo, A. S.; "Catalytic Activity of Lanthanide-Doped Y Zeolite on the Alkylation of Benzene with 1-dodecene Model Reaction"; J. Alloys Comp.; **193(1-2)**, 65-67 (1993).
- 77 - Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A.; "Theoretical Study of the Mechanism of Zeolite-Catalyzed Isomerization Reactions of Linear Butenes"; J. Phys. Chem.; **102(6)**, 982-989 (1998).
- 78 - Klein, H.; Fuess, H.; "Aromatic-Molecules in Zeolite-Y - A Model System for Catalytic Processes"; Stud. Surf. Sci. Catal.; **84**, 2067-2074, (1994).
- 79 - Vankelecom, I. F. J.; Parton, R. F.; Casselman, M. J. A.; Uytterhoeven, J. B.; Jacobs, P. A.; "Oxidation of Cyclohexane Using FePcY-Zeozymes Occluded in Polydimethylsiloxane Membranes"; J. Catal.; **163(2)**, 457-464 (1996).
- 80 - Sheldon, R. A.; "Redox Molecular Sieves as Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Oxidations"; Stud. Surf. Sci. Catal.; **110**, 151-175 (1997).
- 81 - Arends, W. C. E. I.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves"; Angew. Chem. Int. Ed. Eng.; **36(11)**, 1144-1163 (1997).
- 82 - Frei, H.; Blatter, F.; Sun, H.; "Photocatalyzed Oxidation of Hydrocarbons in Zeolite Cages"; Chemtech; **26(6)**, 24-30 (1996).
- 83 - Farzaneh, F.; Sadeghi, S.; Turkian, L.; Ghandi, M.; "The Oxidation of Alkanes in the Presence of Some Transition Metal Elements Exchanged with Zeolites"; J. Mol. Catal. A: Chemical; **132(2-3)**, 255-261 (1998).
- 84 - Corma, A.; Palomares, A. E.; Fornés, V.; A.; "Comparative Study on the Activity of Metal Exchanged MCM22 Zeolite in the Selective Catalytic Reduction of NO_x"; Res. Chem. Intermed.; **24(5)**, 613-623 (1998).
- 85 - Reddy, K. M.; Wei, B.; Song, C.; "Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Supported Co-Mo Catalyst for Hydrodesulfurization of Petroleum Resids"; Catal. Today; **43(3-4)**, 261-272 (1998).
- 86 - Davis, M. E.; "Zeolite-based Catalysts for Chemicals Synthesis"; Microporous Mesoporous Mat.; **21(4-6)**, 173-182 (1998).
- 87 - Herron, N.; Farneth, W. E.; "The Design and Synthesis of Heterogeneous Catalyst Systems"; Adv. Mater.; **8(12)**, 959-968 (1996).
- 88 - Ribeiro, F. R.; "Adaptation of the Porosity of Zeolites for Shape-Selective Reactions"; Catal. Lett.; **22(1-2)**, 107-121 (1993).
- 89 - Herron, N.; "A Cobalt Oxygen Carrier in Zeolite Y - A Molecular "Ship in a Bottle" "; Inorg. Chem.; **25(26)**, 4714-4717 (1986).
- 90 - Bowers, C.; Dutta, P. K.; "Olefin Oxidation by Zeolite-Encapsulated Mn(SALEN)⁺ Complexes under Ambient Conditions"; J. Catal.; **122(2)**, 271-279 (1990).
- 91 - Balkus Jr., K. J.; Gabrielov, A. G.; Bell, S. L.; Bedioui, F.; Roué, L.; Devynck, J.; "Zeolite Encapsulated Cobalt(II) and Copper(II) Perfluorophthalocyanines. Synthesis and Characterization"; Inorg. Chem.; **33(1)**, 67-72 (1994).

- 92 - Parton, R. F.; Starzyk, F. T.; Reynders, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Bezoukhanova, C. P.; Sun, W.; Wu, Y.; "Stacked Phthalocyanines in VPI-5 Pores as Evidenced by CPDOR ^1H - ^{27}Al NMR"; J. Mol. Catal. A: Chemical; 97(3), 183-186 (1995).
- 93 - Yuvaraj, S.; Palanichamy, M.; Krishnasamy, V.; "Chromium Substitution in a Large-Pore High-Silica Zeolite BEA: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity"; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; (24), 2707-2708 (1996).
- 94 - Bellussi, G.; Rigutto, M. S.; "Metal Ions Associated to the Molecular Sieve Framework: Possible Catalytic Oxidations Sites"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 85, 177-213 (1994).
- 95 - Rigutto, M. S.; van Bekkum, H.; "Vanadium Site in VAPO-5: Characterization and Catalytic Properties in Liquid-Phase Alkene Epoxidation and Benzylic Oxidation"; J. Mol. Catal.; 81(1), 77-98 (1993).
- 96 - Czarnetzki, B. K.; Dogterom, R. J.; Stormk, W. H. J.; Emeis, K. A.; Houckgeest, J. P. B.; "Isomorphous Substitution and the Generation of Catalytic Activity in VPI-5"; J. Catal.; 141(1), 140-147 (1993).
- 97 - Reddy, K. M.; Moudrakovski, I.; Sayari, A.; "Synthesis of Mesoporous Vanadium Silicate Molecular Sieves"; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; (9), 1059-1060 (1994).
- 98 - Tuel, A.; Taarit, Y. B.; "Synthesis and Catalytic Properties of Titanium-Substituted Silicoaluminophosphate TAPSO-5"; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; (14), 1667-1668 (1994).
- 99 - Park, C. H.; Nam, S. S.; Kim, S. B.; Kim, S. B.; Jun, K. W.; Lee, K. W.; "The Selective Oxidation of Cyclohexane Using Iron(III) Incorporated Zeolite Y and Iron(III) Supported Zeolite Y in a Heterogeneous Biomimetic Oxidation System"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 105, 1117-1123 (1997).
- 100 - Baba, T.; Kim, G. J.; Ono, Y.; "Catalytic Properties of Low-Valent Lanthanide Species Introduced into Y-Zeolite"; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 88(6), 891-897 (1992).
- 101 - Starzyk, F. T.; Parton, R. F.; Jacobs, P. A.; "Oxidation of Cyclohexanone and Cyclohexane to Adipic Acid by Iron-Phthalocyanine on Zeolite Y"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 84, 1419-1424, (1994).
- 102 - H.G. Karge, H.K. Beyer; "Introduction of Cations into Zeolites by Solid-State Reaction"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 69, 43-64 (1991).
- 103 - Reddy, T. I.; Varna, R. S.; "Rare-Earth (RE) Exchanged NaY Zeolite Promoted Knoevenagel Condensation"; Tetrahedron Lett.; 38(10), 1721-1724 (1997).
- 104 - Gaare, K.; Akporiaye, D.; "Modified Zeolites as Catalysts in the Friedel-Crafts Acylation"; J. Mol. Catal. A: Chemical; 109(2), 177-187 (1996).
- 105 - Gauthier, C.; Chiche, B.; Finiels, A.; Geneste, P.; "Influence of Acidity in Friedel-Crafts Acylation Catalyzed by Zeolites"; J. Mol. Catal.; 50(2), 219-229 (1989).
- 106 - Rao, Y. V. S.; Kulkarni, S. J.; Subrahmanyam, M.; Rao, A. V. R.; "A Novel Acylative Cyclization Reaction of Phenol over Modified Y Zeolites"; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; (18), 1456-1455 (1993).
- 107 - Baba, T.; Hikita, S.; Koide, R.; Ono, Y.; Hanada, T.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; "Physico-Chemical and Catalytic Properties of Ytterbium Introduced into Y-Zeolite"; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 89(16), 3177-3180 (1993).
- 108 - Watson, B. A.; Klein, M. T.; Harding, R. H.; "Mechanistic Modeling of n-Hexadecane Cracking on

- Rare Earth Y"; *Energy & Fuels*; **11**(2), 354-363 (1997).
- 109 - Puente, G.; Sedran, U.; "Conversion of Methylcyclopentane on Rare Earth Exchanged Y Zeolite FCC Catalysts"; *Appl. Catal. A: General*; **144**(1-2), 147-158 (1996).
- 110 - Xiao, F. S.; Pang, G.; Ji, T.; Meng, X.; Pang, W.; Xu, R.; "Catalytic Cracking Activity and Physicochemical Properties of REY Zeolite Mixed with Kaolin Clay Treated by Hydrothermal Hot Pressing Method"; *Appl. Catal. A: General*; **133**(2), 305-320 (1995).
- 111 - Aguiar, E. F. S.; Mota, C. J. A.; Valle, M. L. M.; Silva, M. P.; Silva, D. F.; "Catalytic Cracking of Decalin Isomers over REHY-Zeolites with Different Crystallite Sizes"; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **104**(3), 267-271 (1996).
- 112 - Yamanaka, I.; Nakagaki, K.; Akimoto, T.; Otsuka, K.; "Epoxidation of Alkenes with O₂ Catalyzed by EuCl₃ under Ambient Conditions"; *Chem. Lett.*; (9), 1717-1720 (1994).
- 113 - Yamanaka, I.; Akimoto, T.; Nakagaki, K.; Otsuka, K.; "Oxidation and Epoxidation of Hydrocarbons with O₂ Catalysed by EuCl₃"; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **110**(2), 119-128 (1996).
- 114 - Yamanaka, I.; Otsuka, K.; "Catalysis of Sm³⁺ for the Oxidation of Alkanes with O₂ in the Liquid Phase"; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **95**(2), 115-120 (1995).
- 115 - Ohyoshi, E.; "Spectrophotometric Determination of Formation Constants of 1:1 Complexes of Lanthanides with 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol (PAR)"; *Talanta*; **31**(12), 1129-1132 (1984).
- 116 - Sommer, L.; Novotná, H.; "Complexation of Aluminium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanides with 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol (PAR)"; *Talanta*; **14**(4), 457-471 (1967).
- 117 - Hannus, I.; Kónya, Z.; Nagy, J. B.; Lentz, P.; Kiricsi, I.; "Solid State MAS NMR Investigation of Y-Type Zeolites Reacted with Chlorofluorocarbons"; *Appl. Catal. B: Environmental*; **17**(1-2), 157-166 (1998).
- 118 - Nery, J. G.; Mascarenhas, Y. P.; Bonagamba, T. J.; Mello, N. C.; Aguiar, E. F. S.; "Location of Cerium and Lanthanum Cations in CeNaY and LaNaY after Calcination"; *Zeolites*; **18**(1), 44-49 (1997).
- 119 - Jia, C.; Beaunier, P.; Massiani, P.; "Comparison of Conventional and Solid-State Ion Exchange Procedures for the Incorporation of Lanthanum in H-Beta Zeolite"; *Microporous Mesoporous Mater.*; **24**(1-3), 69-82 (1998).
- 120 - Handbook of Chemistry and Physics; Lide, D. R. (Ed.); 76th Ed.; CRC Press, Boca Raton (1996).
- 121 - Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; "Calcination of Cerium(III) Exchanged Y Zeolite"; *Zeolites*; **7**(5), 446-450 (1987).
- 122 - Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; "Effect of Calcination on Location and Valency of Lanthanum Ions in Zeolite Y"; *Zeolites*; **7**(2), 143-147 (1987).
- 123 - Ward, J. W.; "The Nature of Active Sites on Zeolites. VIII: Rare Earth Y Zeolite"; *J. Catal.*; **13**(3), 321-327 (1969).
- 124 - Bolton, A. P.; "The Nature of Rare-Earth Exchanged Y Zeolites"; *J. Catal.*; **22**(1), 9-15 (1971).
- 125 - Azároff, L. V.; "Elements of X-Ray Crystallography"; McGraw-Hill; New York (1968).
- 126 - Norma técnica da American Society for Testing and Materials; "Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-Type Zeolite"; **D3942-90**, 894-896 (1997).
- 127 - Treacy, M.M.J.; Higgins, J.B.; von Ballmoos, R.; "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for

- Zeolites*"; *Zeolites*; 16(5-6), 323-802 (1996).
- 128 - Norma técnica da American Society for Testing and Materials; "*Standard Test Method for Relative Zeolite Diffraction Intensities*"; D3906-90, 879-884 (1997).
- 129 - Friedlander, G.; Kennedy, J. W.; Miller, J. M.; "*Nuclear and Radiochemistry*"; 2nd Ed.; John Wiley & Sons, New York (1964).
- 130 - Bolton, A. P.; "*Molecular Sieve Zeolites*"; Linde Molecular Sieves - Union Carbide Zeolite Catalyst Bulletin; (1976).
- 131 - Flanigen, E. M.; Khatami, H.; Szymanski, H. A.; "*Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks*" in "*Molecular Sieve Zeolites-I*"; Editor Gould, R. F.; *Adv. Chem. Ser.*; Vol. 101; Washington (1971).

*...é mais fácil passar um camelo pelo
fundo de uma agulha, do que entrar um
rico no reino de Deus...
S. Marcos 10:25*

II – CATÁLISE: SELETIVIDADE E MECANISMO

1 – Introdução

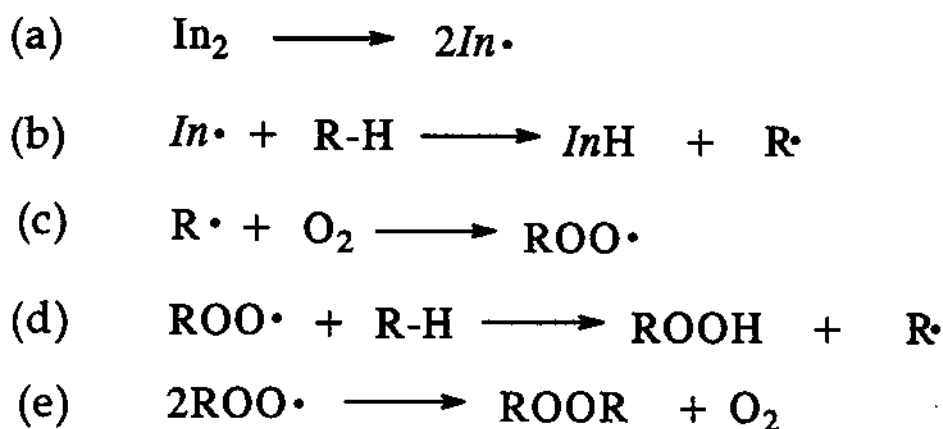
As reações de oxidação (definidas aqui como reações em que ocorre a substituição de um átomo por outro de maior eletronegatividade⁽¹⁾) incluem diferentes processos tais como a combustão, oxidação biológica, corrosão de metal e envelhecimento de polímeros.

Antes da segunda guerra mundial, materiais orgânicos eram largamente oxidados por agentes oxidantes inorgânicos e raramente diretamente com O₂, uma vez que os principais produtos da indústria química orgânica eram os fármacos e corantes, os quais requeriam quantidades relativamente pequenas de intermediários orgânicos⁽²⁾. Na “era do plástico” (pós guerra), com a produção em massa de poliamidas, poliésteres, poliuretanas, etc., uma nova necessidade surgiu: o uso de catalisadores, os quais garantiriam uma produção maior, mais rápida e com menor custo. Tais fatores econômicos junto com a recente e crescente razão ambiental levam a um decréscimo no uso de agentes inorgânicos, os quais geram uma enorme quantidade de resíduos.

A catálise oxidativa vem sendo utilizada extensivamente na produção industrial de matérias primas e na química fina tendo, entretanto, como barreira a dificuldade de ativação das ligações C-H, as quais possuem elevada energia de ligação (tipicamente 380-420 kJ·mol⁻¹) e reduzida acidez (pK_a variando de 45 a 60)⁽³⁻⁴⁾.

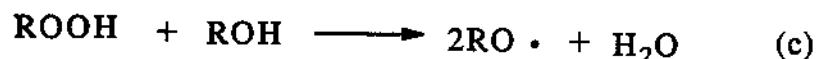
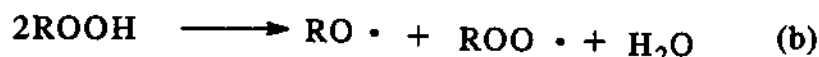
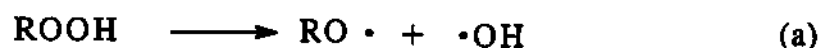
Industrialmente os principais processos ocorrem na presença de catalisadores e/ou iniciadores heterogêneos a temperaturas relativamente elevadas ($> 420\text{ K}$)^(3,5). As oxidações *via* radicalar normalmente são conduzidas em condições mais brandas mas, mesmo assim, as seletividades dessas reações são em geral muito baixas e uma mistura de produtos é gerada. A interação entre radicais e hidrocarbonetos em fase líquida ou gasosa leva à formação de radicais alcoxi ou peroxi, que iniciam uma reação em cadeia em que os produtos finais dependem da estabilidade relativa dos intermediários radicalares. Exemplos são a combustão de substratos orgânicos que, normalmente iniciadas por radicais $\text{HO}\cdot$ (ou $\text{HOO}\cdot$) e propagadas por $\text{OO}\cdot$ e $\text{O}\cdot$, são altamente reativas e têm como produtos finais as espécies mais estáveis CO , CO_2 e H_2O , ou ainda processos biológicos como a autooxidação e peroxidação de lipídeos, gorduras e ácidos graxos, iniciados normalmente pela formação de radicais carbônicos a partir da abstração de hidrogênio das ligações C-H por $\text{HO}\cdot$ ⁽⁶⁻⁸⁾.

Em geral, a autooxidação de hidrocarbonetos pode ser descrita pelas reações apresentadas no Esquema 2.1^(1,2,9).

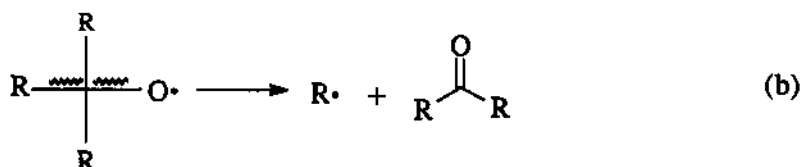
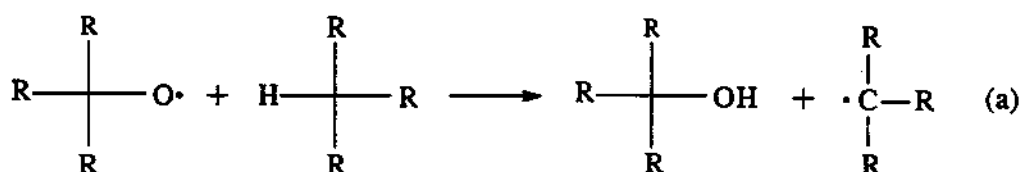


Esquema 2.1 – Reações genéricas para oxidações *via* radicalar^(1,2,9).

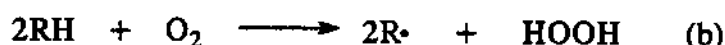
O passo inicial é a geração de radicais *via* clivagem homolítica da ligação R-H por intermédio de uma molécula iniciadora (reações (a) e (b) no Esquema 2.1). No caso de reações de autooxidação não catalisadas a iniciação tem lugar principalmente através da clivagem da ligação O-O no produto primário, hidroperóxidos: $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$. Contudo, mecanismos alternativos são propostos, envolvendo duas moléculas de hidroperóxido ou uma molécula de hidroperóxido e uma de álcool (Esquema 2.2)^(2,10).

Esquema 2.2 – Reações de formação de radicais^(2,10).

Os radicais hidroxila e alquinoxila reagem *via* abstração de hidrogênio de moléculas de substrato, e dá-se início à geração dos demais radicais. Porém, há uma reação competitiva: clivagem β de radical alquinoxila para formação de composto carbonilado e de um radical alquila, a qual é a principal rota de formação de subprodutos. Segundo Tolman *et al.*⁽¹⁰⁾, as energias de ativação são por volta de 12,5 kJ·mol⁻¹ para a abstração de hidrogênio e 50-58 kJ·mol⁻¹ para a clivagem β (Esquema 2.3).

Esquema 2.3 – Reações radiculares: (a) abstração de hidrogênio e (b) clivagem β para radicais alquinoxila.

Da literatura^(2,11) tem-se ainda que a formação de radicais pode ser iniciada por três outros caminhos quando peróxidos não estão presentes: (a) abstração de hidrogênio pela molécula de oxigênio, (b) dupla abstração de hidrogênio por duas moléculas de substrato para formar dois radicais e uma molécula de peróxido de hidrogênio ou (c) quebra da ligação C-C ou C-H (Esquema 2.4).

Esquema 2.4 – Diferentes caminhos de iniciação radicalar para meios reacionais na ausência de peróxidos^(2,11).

As velocidades dessas reações dependem da energia da ligação C-H. Enquanto compostos aromáticos possuem energia tão elevada que os produtos obtidos são geralmente resultantes de adição, hidrocarbonetos saturados sofrem abstração de hidrogênio formando radicais alquila. A Tabela 2.1 mostra a reatividade dos radicais oxigenados $\text{XO}\cdot$ em função da energia livre de formação da ligação XO-H e da energia de dissociação dos hidrocarbonetos R-H ⁽¹²⁾.

Tabela 2.1 - Reatividade de alguns radicais em função da força da ligação XO-H e energia da dissociação de substratos orgânicos R-H ⁽¹²⁾.

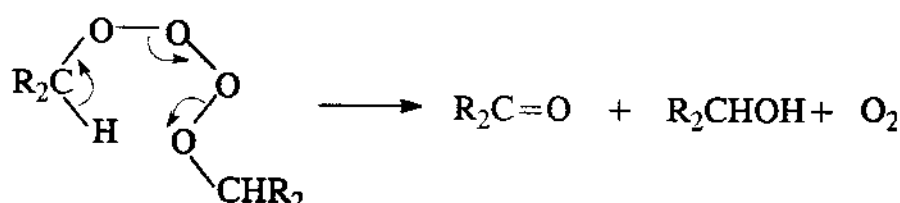
ligação R-H	ΔH / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ligação XO-H	- ΔG / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H-CH ₃	439	HO-H ($\cdot\text{OH}$)	464
H- π -C ₃ H ₇	418	$\cdot\text{O-H}$ ($\cdot\text{O}\cdot$)	410
H- σ -C ₆ H ₁₁	397	$\cdot\text{O-H}$ ($\cdot\text{O}\cdot$)	456
H- t -C ₄ H ₉	389	H-OOH ($\text{HOO}\cdot$)	343
H-CH ₂ Ph	368	$\cdot\text{OO-H}$ ($\cdot\text{OO}\cdot$)	301
H- σ -C ₆ H ₇	305	$\cdot\text{OO-H}$ ($\cdot\text{OO}\cdot$)	213
H-C(O)Ph	364	CH ₃ O-H ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$)	401
H-Ph	464	t -C ₄ H ₉ O-H (t -C ₄ H ₉ O $\cdot$)	405
H-SH	380	PhO-H ($\text{PhO}\cdot$)	330
H-SCH ₃	372	CH ₃ OO-H ($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$)	343
H-SPh	347	t -C ₄ H ₉ OOH (t -C ₄ H ₉ OO $\cdot$)	347
H-OPh	359	CH ₃ C(O)O-H ($\text{CH}_3\text{C(O)O}\cdot$)	410

A energia de para oxigênio atômico ($\cdot\text{O}\cdot$) e dioxigênio ($\cdot\text{O}_2\cdot$) com metais de transição é muito menor que com carbono ou hidrogênio e, portanto promove a formação de importantes formas ativas estáveis de oxigênio [$\cdot\text{O}\cdot \rightarrow \text{MO}\cdot$; $\cdot\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{M}(\text{O}_2)\cdot$; $\cdot\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{MOOM}\cdot$]. Embora a fraca ligação metal-oxigênio atenua a reatividade do oxigênio atômico, esta é mais compensada pelo aumento do tempo médio de vida. A energia de ativação do acoplamento entre radicais é, em geral, muito próxima a zero, implicando que a formação de radical alquilperoxila a partir da reação entre $\text{R}\cdot$ e $\cdot\text{OO}\cdot$ ocorre em alta velocidade ($k > 10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)⁽¹²⁾.

As etapas de propagação envolvem duas reações básicas, a adição de oxigênio molecular ao radical alquila com formação de um radical alquilperoxila e a abstração de um átomo de hidrogênio de uma molécula de substrato por um radical alquilperoxila, resultando na formação de um alquilidroperóxido e de um radical alquila, consumido no primeiro passo da propagação. A

baixas pressões parciais de oxigênio (no caso da oxidação do cicloexano, abaixo de 13×10^{-3} MPa), a adição de oxigênio ao radical alquila é limitada pela difusão e é o passo limitante cineticamente, com energias de ativação que variam entre 30 e 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, estimados pela diferença entre a energia da ligação O-H na molécula de hidroperóxido e a energia da ligação C-H do substrato (cicloexano)^(2,10). A natureza da ligação C-H é fator determinante na seletividade; ligações C-H mais fracas são preferencialmente atacadas. Uma regra geral é que quanto mais reativo for o radical, menor a seletividade⁽⁹⁾.

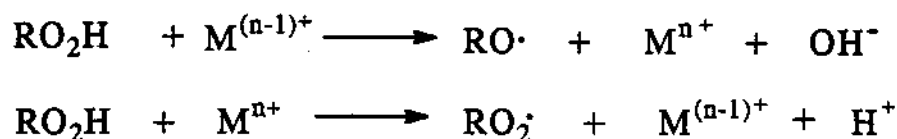
Os processos de terminação ocorrem principalmente pela combinação de dois radicais alquilperoxilas, resultando na formação de um estado de transição tetróxido, o qual consecutivamente sofre rearranjo, formando produtos não radiculares e oxigênio molecular (energias de ativação geralmente baixas, 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). No caso da oxidação de carbonos secundários, o rearranjo resulta na formação de uma molécula de álcool, uma molécula de cetona e uma molécula de oxigênio, a chamada terminação de Russell (Esquema 2.5)⁽¹³⁾.



Esquema 2.5 – Terminação de Russell para processos radiculares.

Para hidrocarbonetos terciários, o tetróxido pode sofrer rearranjo dando dialquilperóxidos e oxigênio molecular, ou decompor-se formando dois radicais alquinoxila e oxigênio molecular. A formação destes radicais pode dar início a uma nova reação em cadeia de radicais, não apresentando, neste caso, uma terminação de fato⁽¹⁴⁾.

As reações catalíticas de autooxidação normalmente são conduzidas com a adição de pequenas quantidades de sais solúveis de metais de transição como por exemplo o naftenato, octoato ou etilhexanoato de cobalto; sais de cobalto, manganês e outros metais de transição são capazes de catalisar a decomposição homolítica de peróxidos *via* o processo conhecido como Haber-Weiss (Esquema 2.6)⁽¹⁵⁾. A função estabilizadora de radicais $\cdot\text{OH}$ por parte dos metais tem sido discutida^(1,9,16) e, mais recentemente, tem sido sugerido que o mecanismo pode envolver múltiplos centros de metais de transição, e que reações paralelas podem ocorrer⁽¹⁷⁾.



Esquema 2.6 – Mecanismo catalítico Haber-Weiss para a decomposição de hidroperóxidos por íons de metais de transição.

Outros tipos de reações são conhecidos, como por exemplo a autooxidação radicalar de alquilaromáticos em meio fortemente ácido, em que a adição de compostos de haletos à mistura reacional pode ser favorável ao processo de oxidação pela produção de radicais altamente reativos durante o processo^(18,19). Outros trabalhos, também envolvendo sais de cobalto em meio fortemente ácido, revelaram que o ataque a ligações C-H de carbonos na posição 2 em alcanos é altamente favorecida quando carbonos terciários (C-H) estão presentes e, para alquilaromáticos, um grupo metila é atacado preferencialmente ao grupo isopropila que é normalmente mais reativo^(20,21). A oxidação de cicloexano a ácido adípico em meio de ácido acético concentrado também tem sido intensamente estudada⁽²²⁻²⁴⁾. Também em oxidações usando hidroperóxido como agente oxidante primário, muitas vezes a atividade catalítica resultante da decomposição de radicais livres de peróxidos pode erroneamente ser atribuída à formação de intermediários de oxo ou peroxometais. Por exemplo, a atividade catalítica de catalisadores de ferro com ligantes *tris*(piridinilmetil)amina na oxidação de cicloexano usando *t*-BHP foi originalmente atribuída à formação de espécies $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, porém, mais tarde foi mostrado que os produtos se originavam via oxidação radicalar^(25,26).

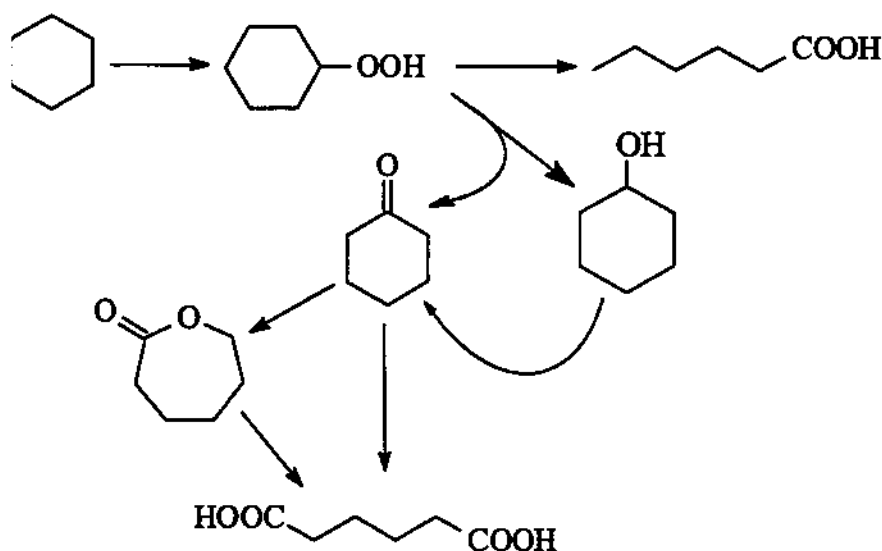
Tem-se ainda que processos de oxidação catalítica podem ocorrer via complexos enzimáticos cuja atividade é devida principalmente a complexos metálicos localizados no centro prostético da molécula. Enzimas contendo íons metálicos como Fe, Co, Cu ou Mo estão presentes sob forma solúvel no citosol ou ligados à membranas intracelulares^(1,27). Dentre as enzimas empregadas, as monooxigenase do tipo P-450 são as mais estudadas⁽²⁸⁻³⁰⁾.

Processos chamados biomiméticos que têm como exemplo base a química de porfirinas^(31,32), têm apresentado resultados bastante promissores, sobretudo com a “família” de sistema químicos chamada Gif, que apresentam quimiosseletividade singular, oxidando preferencialmente as ligações C-H de carbonos secundários e formando cetonas como produto principal com rendimentos variando entre 20 e 30 %⁽³³⁻³⁵⁾. Processos envolvendo heteropoliácidos^(36,37), suportes poliméricos⁽³⁸⁾ ou mesmo assistidos por radiação⁽³⁹⁾ são outras alternativas na busca de sistemas mais eficientes.

2 - Oxidação catalítica de cicloexano

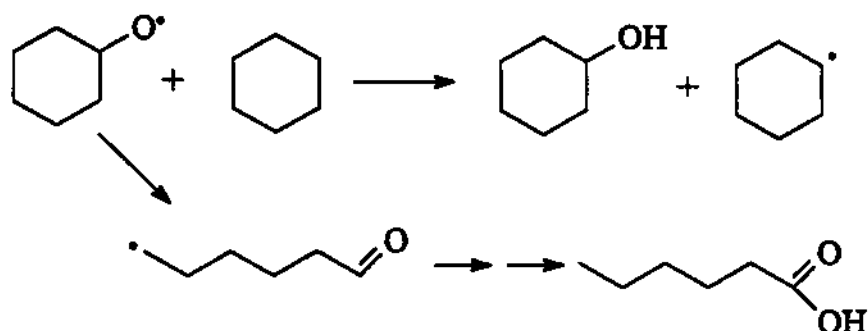
Atualmente, a produção anual de cicloexanol e cicloexanona pela oxidação do cicloexano por oxigênio molecular é de aproximadamente 10^9 kg, tendo como principal utilização a síntese da ϵ -caprolactama e do ácido adípico, intermediários na manufatura do Nylon-6 e Nylon-6,6⁽⁴⁰⁾. Devido aos produtos de oxidação, cicloexanona e cicloexanol, serem mais suscetíveis à oxidação que o próprio substrato, cicloexano, nas condições de reação utilizadas pela indústria, a reação é realizada com apenas cerca de 4 % de conversão, sendo assim, necessária a reciclagem de 30 toneladas de cicloexano por tonelada de cicloexanona e cicloexanol produzida. Outros processos industriais incluem a hidrogenação de fenol, a hidratação do cicloexeno ou, o mais difundido, a oxidação do cicloexano. O processo industrial de oxidação é conduzido com catalisadores de Co ou Mn em fase homogênea, com temperaturas entre 410 e 450 K e pressões de 0,8 a 2 MPa. O tempo de residência com o oxidante é de 10 a 40 min e, apesar da baixa conversão, a seletividade atinge níveis que são considerados apenas aceitáveis, 80 %⁽⁴¹⁾.

A autooxidação do cicloexano é uma reação tipicamente radicalar que segue os processos descritos no Esquema 2.1. O cicloexano possui 12 átomos de hidrogênio idênticos sobre 6 carbonos secundários; o ataque radicalar nas ligações C-H produz o radical cicloexila e os produtos finais principais são: cicloexanol, cicloexanona e cicloexilidroperóxido (CEHP). Os coprodutos mais comumente encontrados nos processos de oxidação são mostrados no Esquema 2.7⁽¹⁰⁾.



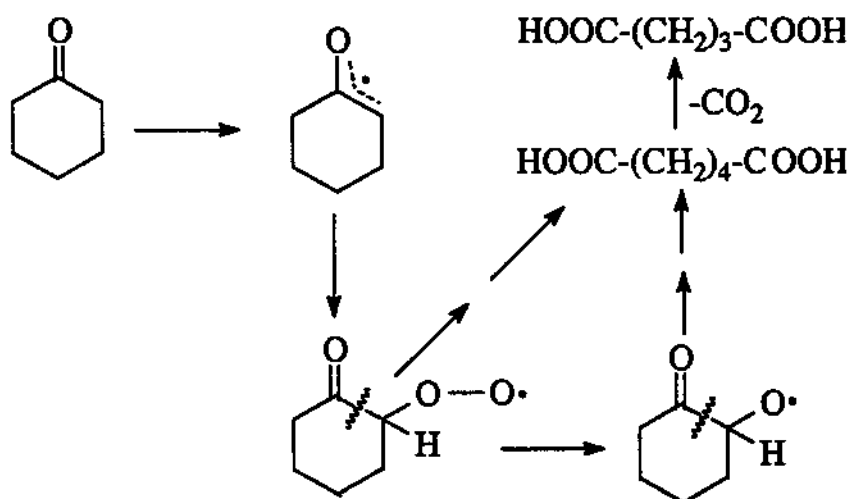
Esquema 2.7 - Coprodutos da oxidação de cicloexano⁽¹⁰⁾.

Uma das principais reações paralelas envolve o radical cicloexoila. Num processo “normal”, esse radical abstrai um átomo de hidrogênio do substrato porém, uma reação competitiva de clivagem da ligação C-C toma lugar dando origem a um radical 6-*n*-hexanalila, o qual pode reagir produzindo o *n*-hexanal (aldeído caprótico) que, por sua vez, pode ser oxidado a ácido *n*-hexanóico (ácido caprótico) via descarboxilação oxidativa e/ou esterificação, surgindo uma série de ácidos monofuncionais e os seus respectivos ésteres⁽⁴¹⁾ (Esquema 2.8).



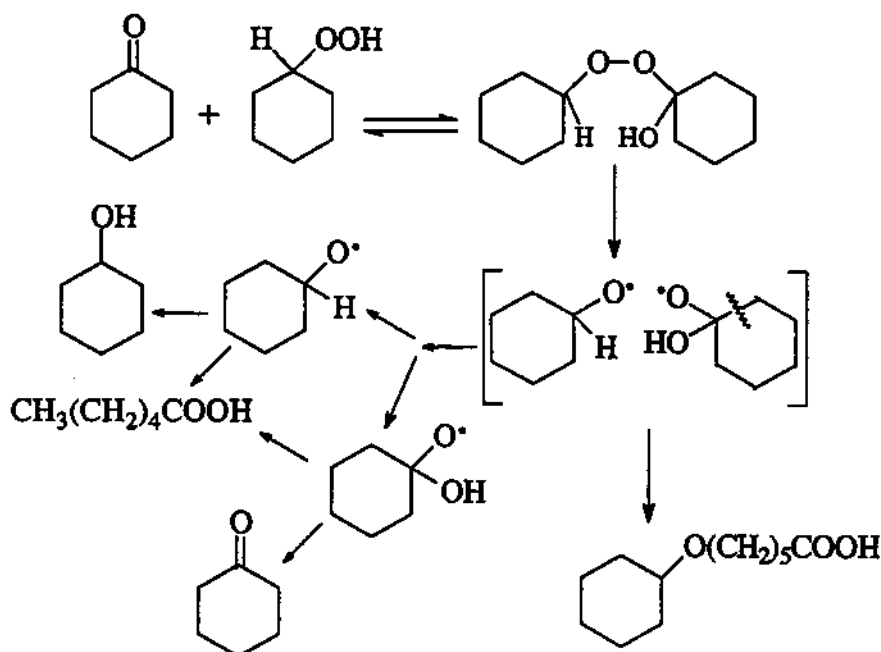
Esquema 2.8 – Abstração de hidrogênio e clivagem β para formação do radical cicloexoila.

Outra reação paralela é a abstração de hidrogênio a partir da cicloexanona. Os átomos de hidrogênio próximos à carbonila são mais facilmente abstraídos devido à estabilização do radical formado (Esquema 2.9).



Esquema 2.9 – Reações “paralelas” a partir da cicloexanona.

Embora a abstração de hidrogênio na posição α em cetonas seja mais fácil que a abstração dos hidrogênio do substrato e conseqüentemente uma cooxidação de cetona e substrato sejam de fato observadas, há um modo mais fundamental em que cetonas contribuem para uma aceleração da reação: a formação de peremicetais (Esquema 2.10). A energia da ligação O-O em um cetal é muito mais baixa que a do hidroperóxido original e assim a iniciação da reação radicalar é consideravelmente acelerada.



Esquema 2.10 – Formação do peremicetal de cicloexilhidroperóxido (CEHP) e cicloexanona e rotas de formação de produtos “paralelos” a partir desse peremicetal^(9,10).

Na autooxidação de hidrocarbonetos secundários, como o cicloexano, cetonas são formadas no passo final e por meio deste mecanismo elas contribuem para a natureza autocatalítica da reação. Isto também explica porque a decomposição térmica de hidrocarbonetos secundários é autocatalítica. Essa reação foi evidenciada pela observação de produtos como o ácido ϵ -cicloexiloxicapróico em misturas reacionais⁽⁹⁾.

Atualmente vários sistemas estão sendo pesquisados no que concerne a uma mais eficiente oxidação do cicloexano, sejam esses sistemas homogêneos⁽⁴²⁻⁴⁴⁾, enzimas minerais^(35, 45, 46) ou sistema heterogêneos por complexos “aprisionados” em zeólitas^(47,48) ou por peneiras moleculares modificadas⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾.

3 - Propriedades oxiredutoras de zeólitas e de lantanídeos

Existem basicamente três métodos para a obtenção de peneiras moleculares redox. O mais simples deles seria a introdução de íons de metais de transição por troca iônica (conforme descrito no capítulo anterior) ou deposição de um óxido metálico sobre a superfície da peneira. Alternativamente o metal pode ser incorporado à rede cristalina por substituição isomórfica, seja pela introdução de íons do metal ao gel de síntese ou por modificação pós síntese. O terceiro método seria a síntese de complexos contendo metais de transição dentro das cavidades das peneiras⁽⁵²⁾.

Para a substituição isomórfica, o mais bem sucedido sistema é a substituição de titânio em silicalita, dando origem ao material denotado TS-1 (MFI). A TS-1 tem mostrado ser bastante ativa e seletiva na catálise de a) oxidação de fenol a hidroquinona⁽⁵³⁾, b) epoxidação de olefinas^(54,55) e c) oxidação de ciclohexanona à oxima de ciclohexanona usando peróxido de hidrogênio como oxidante⁽⁵⁶⁾.

Diante do “sucesso” da TS-1, novas variedades de peneiras moleculares substituídas por Ti^{4+} foram preparadas como, por exemplo a Ti-ZSM-48, a Ti- β e a Ti-MCM-41⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾, sendo seguidas pelas sínteses de outros sistemas contendo metais como Cr, Mn, Ti, Fe, Co e V em peneiras moleculares do tipo ALPO, SAPO e materiais mesoporosos como a MCM-41^(51,60-62). Diversos tipos de peneiras moleculares redox são apresentadas na Figura 2.1.

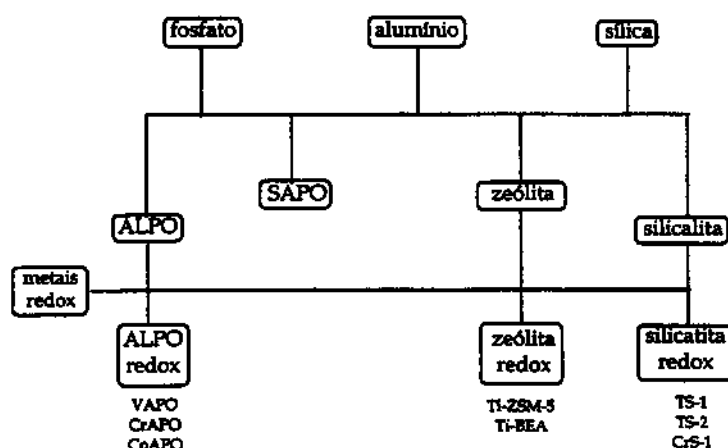


Figura 2.1 - Fluxograma ilustrativo dos diversos tipos de peneiras moleculares redox.

A técnica para a incorporação de metais redox em silicalitas mesoporosas também pode ser utilizada na preparação de óxidos mesoporosos de metais de transição; exemplos são as sínteses de óxidos de tungstênio, molibdênio, ferro, chumbo e antimônio similares à MCM-41⁽⁶³⁻⁶⁴⁾. As sínteses de niobiotungstato⁽⁶⁵⁾ e vanadiofosfato⁽⁶⁶⁾, também análogos à MCM-41, foram igualmente descritas.

Sistemas baseados na deposição de óxidos metálicos ou troca iônica de metais em zeólitas têm apresentado resultados bastante promissores. A BASF patenteou o produto da deposição de óxido de cobalto sobre a superfície da zeólita A (LTA) como um catalisador estável e ativo na conversão de cicloexilidropéroxido a cicloexanol e cicloexanona quando da oxidação do cicloexano⁽⁶⁷⁾. Estudos envolvendo Co, Mn e Ni trocados em zeólita X (FAU) na catálise de oxidação de *n*-alcanos têm mostrado a ocorrência de lixiviação dos metais; a estabilidade da zeólita X em condições altamente ácidas é duvidosa⁽⁶⁸⁾.

Ainda com relação à substituição isomórfica, é possível a introdução de metais na estrutura *via* modificação pós-síntese; por exemplo, o tratamento de zeólitas com solução aquosa de hexafluorossilicato de amônio, que permite a substituição de alumínio localizado na rede cristalina por silício⁽⁶⁹⁾, ou ainda o tratamento de zeólitas com estrutura FAU ou MFI com solução aquosa de tetrafluoroborato, produzindo boroaluminossilicatos em que átomos de boro ocupam posições na rede cristalina⁽⁷⁰⁾. Seguindo essa sistemática, a introdução de metais redox tem sido feita, como por exemplo no caso da substituição de alumínio por ferro e titânio por meio de tratamento de zeólitas com solução dos respectivos sais de flúor e amônio relatadas por Skeels e Flanigen⁽⁷¹⁾. Outros exemplos são as incorporações de titânio por tratamento com vapor de TiCl_4 ⁽⁷²⁾ e de vanádio com vapor de VOCl_3 ⁽⁷³⁾.

O emprego de peneiras moleculares contendo metais redox em sua rede estrutural como catalisadores tem mostrado relativa eficiência. Silicalitas contendo vanádio foram empregadas como catalisadores em reações de oxidação tanto em fase gasosa como líquida^(74,75). Os resultados empregando-se V-MFI, V-MEL e V-ZSM-48 na oxidação de alcanos e na hidroxilação de fenóis, demonstraram seletividades, atividades e eficiências em relação ao agente oxidante bastante inferiores aos obtidos quando do uso de TS-1, sendo que a principal diferença reside no fato de que silicalitas contendo vanádio apresentam elevada atividade na oxifuncionalização de carbonos primários.

Por outro lado, a peneira molecular contendo cromo, Cr-MCM-41, foi capaz de catalisar a oxidação de cicloexano a cicloexanona e cicloexanol com H_2O_2 ou *t*BHP como agentes oxidantes, porém ocorrendo a lixiviação do metal⁽⁵¹⁾.

Para o método de “aprisionamento”, existem duas maneiras de obter-se o sistema zeólita-complexo: a) síntese *via* agente direcionador, e b) síntese intrazeolítica do complexo.

Na síntese *via* agente direcionador, o próprio complexo metálico tem o papel de direcionador de estrutura. A maior restrição a esse método é que o complexo deve apresentar-se estável durante todo o processo de síntese; o número de complexos é bastante limitado. Complexos de ftalocianina de Fe, Co, Cu, Ni e Ru têm sido incorporados a zeólitas com estrutura FAU⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾ com sucesso assim como várias metaloftalocianinas e complexos de fenantrolina e bipyridinas também têm sido incorporadas a aluminofosfatos do tipo AFI e AEL^(79,80).

No caso da síntese intrazeolítica, os ligantes (pequenos) difundem-se através dos poros da zeólita e formam o complexo metálico em seu interior, na supercavidade. Uma vez formado o complexo, esse é grande o suficiente para não poder sair pelos poros. Geralmente, a zeólita de partida é uma zeólita que já sofreu troca iônica e possui o átomo de metal necessário à formação do complexo. Os sistemas que apresentaram melhores desempenhos são aqueles com ligantes de complexos metálicos de ftalocianinas, salicilaldeídos e bipyridina os quais apresentaram atividade e seletividade na oxidação de alcanos aos correspondentes álcoois e cetonas, sob condições brandas de reação, utilizando-se *t*BHP como agente oxidante^(47,48,81).

Porém, conforme já mencionado, o processo mais simples de introduzir um metal redox num sistema zeolítico é por meio de reações de troca iônica. A introdução de metais redox por esse método é bastante rápida e eficiente, apresentando como desvantagem uma possível lixiviação do metal incorporado, seja por meio do solvente utilizado ou mesmo por ação do agente oxidante.

Baseando-se nas estruturas apresentadas no capítulo I (Figura 1.12) e nas estruturas eletrônicas características, íons de terras raras, particularmente Ce(IV) e Sm(III), poderiam virem a ser bastante interessantes para uso como catalisadores em diversas reações como por exemplo nas investigadas nos estudos sobre o comportamento catalítico de óxidos de terras raras na desidrociclicização de *n*-heptano a tolueno⁽⁸²⁾, na desidrogenação de vários hidrocarbonetos cíclicos incluindo cicloexano⁽⁸³⁾, nas acilações de Friedel-Crafts e no craqueamento de hidrocarbonetos por meio de íons terras raras introduzidos em zeólitas⁽⁸⁴⁻⁸⁹⁾.

As atividades e tendências de comportamento de catalisadores com óxidos de terras raras também têm sido exploradas em diversas reações de oxidação⁽⁹⁰⁻⁹⁹⁾. Para a oxidação de monóxido de carbono, Claude *et al.* investigaram detalhadamente a ação catalítica do CeO₂, incluindo estudos sobre o comportamento de adsorção de O₂, CO e CO₂^(97,98). Alguns estudos mostraram que tanto hidrocarbonetos insaturados como parafínicos sofrem, na presença de excesso de O₂, oxidação completa a dióxido de carbono e água a temperaturas entre 573 e 773 K^(96,99). A oxidação em fase líquida de cicloexano sobre óxido de Ce como catalisador foi estudada por Shen *et al.*⁽⁹⁴⁾, produzindo ácidos diprotônicos que são estáveis nas condições reacionais. Recentemente, o uso de Sm(III) como catalisador para oxidação de alcanos com oxigênio molecular em fase líquida foi relatado por Yamanaka *et al.*⁽⁹⁵⁾. Os resultados obtidos, utilizando um sistema muito similar ao sistema Gif IV⁽³³⁾, exceto pelo uso de SmCl₃ e CH₂Cl₂ em substituição a FeCl₃ e piridina, respectivamente, mostram que os cátions de Sm(III) catalisam a oxidação de alcanos à temperatura ambiente⁽⁹²⁾. A oxidação de cicloexano a altas temperaturas sobre óxidos de terras raras foi estudada por Topchieva *et al.*⁽¹⁰⁰⁾ que observaram a formação de cicloexeno e benzeno sobre óxidos de Ce, Tb, e Pr, enquanto o uso de óxidos de La, Y, Lu, e Sc levou à formação de CO₂.

4 - Objetivo

Uma vez que processos industriais para a síntese de cicloexanona e cicloexanol a partir de cicloexano apresentam baixa conversão e seletividade⁽⁴¹⁾, o desenvolvimento de novos catalisadores visando maiores rendimentos é bastante relevante. Assim, catalisadores baseados em íons lantanídeos introduzidos em zeólitas Y tornam-se uma alternativa bastante apropriada. Assim, objetivando o desenvolvimento de novos catalisadores altamente eficientes para tal processo, estudos quanto à influência de fatores como temperatura, pressão de oxigênio, concentração e tipo de agente oxidante (H₂O₂ e *t*BHP) serão realizados. Experimentos envolvendo o uso de solventes, capacidade de reciclagem do catalisador e de lixiviação do metal também serão verificados.

5 - Parte experimental

5.1 - Tratamento dos reagentes

O cicloexano utilizado como substrato foi previamente tratado conforme descrito na literatura⁽¹⁰¹⁾; 100 mL de H_2SO_4 (Merck, 98 %) foram adicionados a 100 mL de cicloexano (Nitrocarbono S.A., 99,9 %) em um balão de 500 mL conectado a um condensador. A mistura foi agitada magneticamente durante 12 h. A fase orgânica foi então separada e lavada com 50 mL de água destilada, com 50 mL de solução de NaHCO_3 5 % e novamente com porções de 50 mL de água até pH neutro. O cicloexano foi seco com CaCl_2 anidro, filtrado e destilado, utilizando uma coluna de Vigreux de 30 cm. Todos os reagentes utilizados possuem grau analítico (demais características apresentadas no Apêndice A).

5.2 - Testes catalíticos

5.2.1 - Reações catalíticas e acompanhamento cinético

As reações foram conduzidas em balão de fundo redondo imerso em banho de óleo, acoplado a um condensador de refluxo; o substrato empregado foi o cicloexano (200 mmol), sendo o agente oxidante *tert*-butilidroperóxido - *t*BHP, 86 % em cicloexano - (10 mmol) e catalisador, Ln-Y (descritos e identificados no capítulo I), previamente seco em estufa a 393 K por 12 horas (200 mg). As reações foram conduzidas à temperatura de 343 K durante um período total de 24 horas sob constante agitação. Amostras ($\approx 0,2$ mL) foram retiradas em intervalos de tempo periódicos e então filtradas (separação dos catalisadores) e analisadas com relação aos produtos de reação por cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama (CG / HP5890, coluna: 10 % Carbowax 20 M sobre Chromosorb WAW 80/100; 2,5 m x 3,2 mm $\varnothing$) sendo ainda utilizado para a quantificação desses, ciclooctano como padrão interno e curva de calibração. Também foi utilizada a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM / HP5970-HP5890, coluna capilar Carbowax 20M) para a identificação de demais possíveis produtos formados durante a oxidação do cicloexano. Todas as reações foram feitas em duplicata ou triplicata com

desvios relativos menores que 7 % para todos os casos. As condições de análise são descritas na Tabela 2.2 e cromatograma típico apresentado no Apêndice B.

Tabela 2.2 - Condições cromatográficas de análise com a coluna Carbowax 20M.

	CG	CG-EM
Temperatura do injetor / K	523	523
Temperatura da coluna / K	313 (5 min)	313 (4 min)
	313-443 (10 K·min ⁻¹)	313-443 (7 K·min ⁻¹)
	463 (3 min)	463 (3 min)
Temperatura do detector / K	523	553

5.2.1.1 - Análise da mistura reacional após esterificação

Para possibilitar a análise de possíveis ácidos carboxílicos formados como sub produtos de reação, uma amostra da porção final de reação foi submetida a uma reação de esterificação; uma alíquota de 1,0 mL foi colocada em um balão de fundo redondo imerso em banho de óleo, acoplado a um condensador de refluxo juntamente com 1,0 mL de H₂SO₄ (98 %) e 5,0 mL de CH₃OH. A reação foi conduzida a 363 K durante um período de 4 horas sob constante agitação. Após esse período foi feita a extração etérea da amostra reacional a qual consistiu dos seguintes passos: a) adição de 20 mL de água destilada a 5 mL da amostra; b) extração com 20 mL de éter etílico (3 porções); c) neutralização com NaHCO₃ e, d) secagem com MgSO₄. A amostra assim tratada foi então analisada por CG e CG-EM com uso do mesmo padrão interno, ciclooctano.

5.2.1.2 - Análise da mistura reacional após reação com trifenilfosfina

Essas reações foram efetuadas com o intuito de quantificar uma possível existência de cicloexilidroperóxido e são baseadas na reação de decomposição de hidroperóxidos orgânicos a alcoóis⁽¹⁰²⁾. Foi preparada uma amostra para análise cromatográfica, seguindo o procedimento

padrão descrito na seção 5.2.1, porém adicionando uma pequena quantidade (0,5 a 1 g) de trifenilfosfina. Após agitação vigorosa e retirada da trifenilfosfina restante, a amostra foi analisada por CG.

As reações descritas nos itens 5.2.1.1 e 5.2.1.2 foram efetuadas para todas as amostras de testes catalíticos.

5.2.2 – Reações de ‘controle’

Foram feitas duas reações distintas como ‘reações de controle’. As reações foram efetuadas e analisadas em condições similares às descritas na seção 5.2.1 tendo como diferença básica o emprego do catalisador; na primeira reação de controle foi utilizado uma zeólita do tipo HY (200 mg) e na segunda reação não foi utilizado nenhuma substância além de cicloexano e *t*BHP.

5.2.3 – Reações a diferentes temperaturas

As reações foram efetuadas e analisadas nas mesmas condições descritas na seção 5.2.1 tendo como diferença as temperaturas de reação, 323 K e 363 K (sendo que para as reações a 363 K foi utilizado uma autoclave de aço inoxidável revestida de vidro, com volume de aproximadamente 100 mL) e que somente foram feitas reações com catalisadores do tipo CedY-2,6, CeY-12,5, YbY-12,5 e SmY-12,5.

5.2.4 – Reações com diferentes agentes oxidantes

Essas reações foram efetuadas e analisadas segundo as condições descritas nas seções 5.2.1 e envolveram apenas os catalisadores CedY-2,6, CeY-12,5, CeY-28, CeY-60 e CeY-100. Os agentes oxidantes utilizados foram o *t*BHP e o H_2O_2 (10 mmol para ambos os casos). No caso do H_2O_2 um tratamento prévio foi dado a esse reagente: 10 g de $MgSO_4$ anidro foram adicionados a uma mistura de 25 mL de cicloexano e 5 mL de H_2O_2 70 %, permanecendo sob agitação por aproximadamente 3 horas em um erlenmeyer com tampa. A seguir, a mistura foi filtrada e as fases

separadas por meio de funil de separação. Repetiu-se mais uma vez o procedimento e então fez-se a titulação de peróxido na fase orgânica⁽¹⁰³⁾.

5.2.5 – Reações com variação da concentração de *t*BHP

As reações foram efetuadas e analisadas segundo as condições descritas nas seções 5.2.1 porém a concentração do agente oxidante, *t*BHP, variou de 4 a 25 mmol.

5.2.6 – Reações sob pressão de oxigênio

As reações foram efetuadas e analisadas segundo as condições descritas nas seções 5.2.1 tendo como diferença que essas reações foram conduzidas em autoclave de aço inoxidável (item 5.2.3) a qual foi conectada a um cilindro de O₂. A pressão de O₂ variou de 0 a 3 MPa, controlada por manômetro. No caso da reação sob pressão 0 de O₂, foi utilizado argônio como gás inerte, sendo o sistema inicialmente purgado com esse gás por aproximadamente 15 minutos e só então deu-se início à reação.

5.2.7 – Reações acumulativas

Essas reações seguiram as condições padrões (seção 5.2.1) porém, com as seguintes introduções no procedimento: após o término de um ciclo reacional (24 horas de reação), foi retirada uma alíquota para fins de análise e então nova porção de agente oxidante (10 mmol) foi adicionada ao meio. Repetiu-se tal procedimento até completar-se 4 ciclos.

5.2.8 – Reações de reciclagem

Essas reações seguiram as mesmas condições descritas na seção 5.2.1 contudo, após um ciclo reacional (24 horas de reação), foi efetuada a filtragem do catalisador e a retirada de uma amostra para fins de análise; o catalisador foi seco em estufa (393 K, 12 h), pesado e então reutilizado em nova reação. Este procedimento se repetiu até completar-se quatro ciclos de reação.

Numa outra série de reações, o procedimento acima foi igualmente seguido porém, antes de cada nova reação, o catalisador foi novamente calcinado sob as condições similares à de síntese (800 K, 6 h) tendo como diferença a aplicação de fluxo de ar sintético (vazão = 600 mL·h⁻¹) ao invés do emprego de pressão reduzida.

Foram feitas as análises termogravimétricas (ATG / Du Pont 951) tanto para o catalisador 'virgem' como para os catalisadores utilizados (pré- e pós-calcinação).

5.2.9 – Reações utilizando catalisador modificado

Essas reações foram conduzidas de modo similar à reação padrão (seção 5.2.1) tendo por diferença o tratamento de síntese aplicado ao catalisador. São eles: a) catalisador sintetizado e analisado conforme procedimento anteriormente descrito (capítulo I, seção 6) porém utilizando Ce₂O₃ como fonte de cério e, b) catalisador CeY-12,5 "convencional" submetido a calcinação adicional à temperatura de 1053 K.

5.2.10 – Testes de lixiviação

Consistiram basicamente de dois tipos de testes:

5.2.10.1 – Teste de lixiviação e atividade em fase homogênea

Preparou-se uma reação padrão (seção 5.2.1) e, após 1 hora de reação, filtrou-se, a quente, a mistura reacional. A porção filtrada foi então recolocada sob condições reacionais (sem o catalisador) e, em intervalos regulares de tempo, foram coletadas amostras para análise cromatográfica. Outra reação foi executada em condições similares à anterior, diferenciando somente com relação ao tempo decorrido até a retirada do catalisador, 4 horas.

Uma terceira reação foi executada utilizando cicloexano (200 mmol), *t*-BHP (10 mmol) e CeCl₃·7H₂O (0,4 mmol) ao invés da zeólita CeY-12,5. A reação foi acompanhada sob as mesmas condições experimentais e de análise.

5.2.10.2 – Teste de lixiviação via substituição de substrato

Preparou-se uma reação similar à descrita na seção 5.2.1, contudo substituindo o substrato padrão (cicloexano) por um outro, acetona (200 mmol). Passadas 24 horas sob refluxo, filtrou-se a solução, calcinou-se e pesou-se o catalisador. Tal catalisador foi então utilizado para uma reação padrão (seção 5.2.1). Ao término de um ciclo de reação (24 horas) uma amostra foi coletada e analisada.

5.2.11 – Reações utilizando diferentes solventes

As reações foram conduzidas de modo similar à padrão (seção 5.2.1) tendo como mudança principal a introdução de um solvente ao sistema (diclorometano, 1,2-dicloroetano, acetona, acetonitrila e piridina). As misturas reacionais passaram então a ter as seguintes características: cicloexano (200 mmol), *t*BHP (10 mmol), solvente (50 mL) e catalisador (200 mg).

As reações descritas nas seções 5.2.5 a 5.2.11 envolveram apenas o catalisador CeY-12,5.

6 – Resultados e discussão

As reações de controle apresentaram valores relativamente pequenos (0,1 a 0,3 mmol) com relação à produção de cicloexanol, cicloexanona e cicloexeno assim como as análises das amostras esterificadas e tratadas com trifenilfosfina não apresentaram quaisquer produtos adicionais.

Todos os resultados das reações catalíticas são apresentados já descontadas as quantidades de produtos formados nas reações de controle.

Nas Tabelas 2.3 e 2.4 são apresentados os resultados da reações descritas na seção 5.2.1 para a oxidação catalítica do cicloexano a 343 K pelos diversos catalisadores sintetizados quanto à distribuição dos produtos, conversões ($\Sigma(\text{mmol produto})/\text{mmol cicloexano} \times 100 \%$) e números de “turnover” (NT, mol de produto / mol de metal).

Tabela 2.3- Distribuição dos produtos de oxidação do cicloexano catalisada por Ln-Y (10 mmol de tBHP, 200 mmol de cicloexano, 200 mg de catalisador; T = 343 K e t = 24 h).

	Si:Al = 2,6						Si:Al = 12,5					
	ona ^a	ol ^a	eno ^a	al ^a	cehp ^a	ac. ^a	ona ^a	ol ^a	eno ^a	al ^a	cehp ^a	ac. ^a
Ce	0,8	0,6	1,2	0,5	0,2	0,2	2,1	1,6	3,3	5,6	1,2	1,7
Ce ^b	2,0	1,2	2,9	3,6	1,1	1,1	—	—	—	—	—	—
Nd	0,1	0,1	0,7	0,3	0,3	0,2	0,7	0,5	2,1	0,7	0,6	0,4
Sm	0,2	0,1	0,8	0,3	0,2	0,1	0,4	0,3	0,9	0,9	0,6	0,3
Eu	0,2	0,1	0,6	0,5	0,3	0,2	0,6	0,6	1,7	0,6	0,4	0,3
Yb	0,3	0,1	1,0	1,1	0,2	0,3	1,1	0,5	2,1	0,5	0,9	0,4

^a Produto / mmol; (ona = cicloexanona; ol = cicloexanol; eno = cicloexeno; al = *n*-hexanal; chep = cicloexilidroperóxido; ac = Σ ácidos: adípico, hexanóico)

^b Catalisador CeY-2,6

Tabela 2.4– Conversões e número de “turnover” para os diversos catalisadores do tipo LnY-2,6 e LnY-12,5.

	Si:Al = 2,6		Si:Al = 12,5	
	conv. / %	NT	conv. / %	NT
Ce	1,9	37	8,4	403
Ce ^a	6,4	69	—	—
Nd	0,9	20	2,7	134
Sm	0,9	19	1,8	81
Eu	1,0	22	2,3	101
Yb	1,6	35	3,0	146

^a Catalisador CeY-2,6.

Pode-se observar facilmente que a atividade dos catalisadores é fortemente dependente do metal utilizado, obedecendo a seqüência $Ce \gg Yb > Nd > Eu > Sm$, sendo que a conversão utilizando o catalisador CeY-12,5 chega a 8,4 %, significativamente maior que aquela obtida em processos industriais (≈ 4 %)⁽⁴¹⁾, porém com formação de cicloexeno e *n*-hexanal como produtos majoritários (contribuindo com 4,8 % da conversão) e de ácidos adípico e hexanóico. A formação de produtos de sobreoxidação tais como os ácidos adípico e hexanóico e do aldeído *n*-hexanal (aldeído capróico) eram esperados, uma vez que o potencial para a oxidação do substrato (cicloexano) é maior que o potencial para a oxidação dos produtos da oxidação (cicloexanona e cicloexanol). O aparecimento de cicloexeno como produto de reação deve ser devido à ação dos sítios ácidos existentes na superfície da zeólita ou então devido às propriedades ácidas das espécies de terras raras que se encontram inseridas na zeólita ou ainda devido ao caráter anfotérico dos metais terras raras⁽¹⁰⁴⁾.

Para o catalisador CeY-12,5, que apresentou o maior índice de conversão, foi feito o acompanhamento cinético da reação no qual pode ser verificada a formação dos principais produtos formados em função do tempo de reação (Figura 2.2).

As curvas apresentadas na Figura 2.2 indicam que tanto a cicloexanona como o cicloexanol apresentam um perfil cinético muito semelhante, assim como o perfil cinético de formação do cicloexeno, tendo este contudo, um maior índice de produção. A curva de produção do *n*-hexanal,

por outro lado, apresenta uma inclinação mais acentuada e contínua, diferenciando-se bastante das três anteriores. A curva de formação do cicloexilhidroperóxido, que apresenta um acúmulo até aproximadamente 12 horas de reação quando então dá-se início a um período em que ocorre um maior consumo, diminuindo sua concentração no meio reacional. Aparentemente esse consumo se traduz na formação de cicloexanona e principalmente *n*-hexanal; uma participação mais discreta na geração do cicloexanol e cicloexeno são observadas a partir de 12 horas de reação.

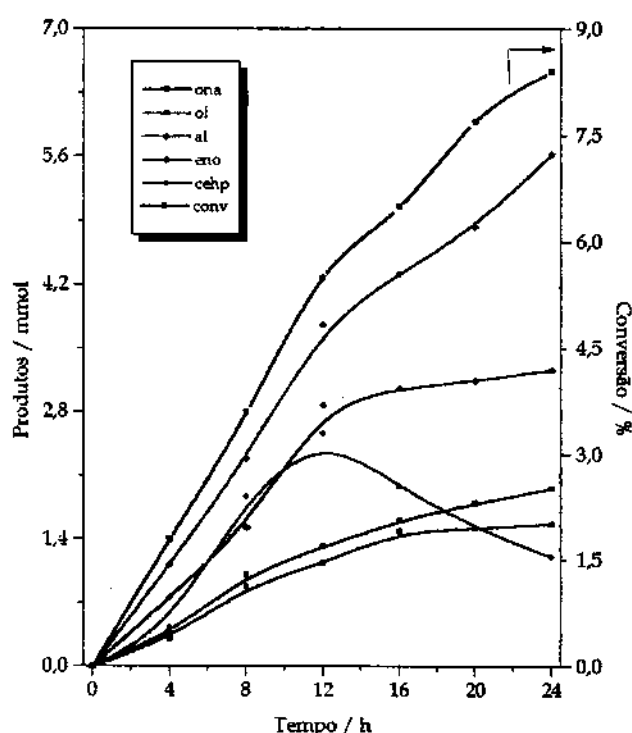


Figura 2.2 - Conversão e principais produtos da reação de oxidação catalisada por CeY-12,5 em função do tempo. ona = cicloexanona, ol = cicloexanol, al = *n*-hexanal, eno = cicloexeno e cehp = cicloexilhidroperóxido; T = 343 K e t = 24 h.

Aplicando-se a derivada matemática a essas curvas (Figura 2.3), pode-se observar a velocidade de formação desses produtos e verificar mais estreitamente possíveis relações entre as formações dos mesmos produtos.

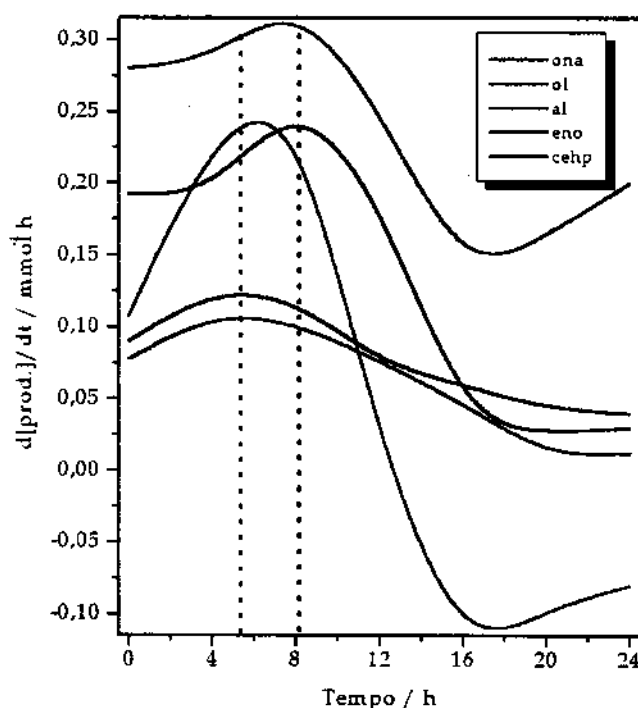


Figura 2.3 – Derivadas matemáticas das curvas cinéticas apresentadas na Figura 2.2; (---) velocidade máxima de formação do cicloexanol e (---) velocidade máxima de formação do cicloexeno.

Os perfis das curvas derivadas para cicloexanol, cicloexanona, cicloexeno e *n*-hexanal parecem acompanhar a formação do intermediário cicloexilidroperóxido porém, conforme destacado na Figura 2.3, a velocidade de formação do cicloexeno atinge seu máximo num intervalo de tempo superior àquele estabelecido para o cicloexanol, sugerindo, em conformidade com as curvas cinéticas, que o cicloexeno possa estar sendo formado, em parte, pela desidratação do cicloexanol^(105,106).

Para os catalisadores que tiveram melhores desempenhos quanto aos índices de conversão (CeY-12,5, CeY-2,6, YbY-12,5 e NdY-12,5) foram efetuadas reações catalíticas a diferentes temperaturas de reação (323 K e 363 K); para as reações a 323 K e 363 K foram feitas novas reações de controle, as quais foram devidamente descontadas das reações catalíticas. Os resultados mostrados na Tabela 2.5 mostram uma grande influência da temperatura sobre as conversões, principalmente com relação aos ácidos formados, para sistemas contendo Ce, quando comparado aos sistemas contendo Yb e Nd; elevando-se a temperatura de 323 K a 363 K, as reações catalisadas por CeY-2,6 e CeY-12,5 apresentaram conversões aproximadamente duplicadas (de 4,3 para 8,9 mmol e de 5,3 para 10,0 mmol, respectivamente). Os “principais” responsáveis por essas elevações são os aumentos nas quantidades produzidas de cicloexeno, chegando a 4,77 mmol e 5,82 mmol

para CeY-2,6 e CeY-12,5, respectivamente, e de ácidos, com 4,10 mmol e 5,77 mmol para CeY-2,6 e CeY-12,5, respectivamente, para a temperatura de 363 K, em ambos os casos. Esses resultados são esperados, pois o aumento da temperatura de reação conseqüentemente leva a um aumento na energia fornecida ao sistema, favorecendo as reações de sobreoxidação de álcoois, cetonas e outros que necessitam de menores energias de ativação que os alcanos.

Tabela 2.5 - Influência da temperatura sobre a oxidação de cicloexano.

temperatura de reação / K	ona ^a	ol ^a	eno ^a	al ^a	cehp ^a	ácidos ^{a,b}	conv. / %
323	0,9	0,5	2,6	2,9	0,9	0,6	4,3
CeY-2,6 343	2,0	1,2	2,9	3,6	1,1	1,1	6,4
363	2,3	2,0	4,8	2,8	0,5	4,1	8,9
323	1,5	1,2	2,2	3,3	1,0	0,6	5,3
CeY-12,5 343	2,1	1,6	3,3	5,6	1,2	1,7	8,4
363	2,3	2,5	5,8	1,5	0,7	5,8	10,0
323	0,3	0,2	1,4	0,4	0,3	0,1	1,4
NdY-12,5 343	0,7	0,5	2,1	0,7	0,6	0,4	2,7
363	0,8	0,6	2,7	0,4	0,2	0,3	2,7
323	0,6	0,3	1,7	0,2	0,5	0,1	1,8
YbY-12,5 343	1,1	0,5	2,1	0,5	0,9	0,4	3,0
363	1,5	0,8	2,4	0,2	0,5	0,4	3,2

^a Produtos em mmol.

^b Ácido adípico e hexanóico.

O efeito da razão Si:Al foi estudado para os catalisadores contendo cério. Os resultados apresentados na Tabela 2.6 mostram uma forte influência da razão Si:Al sobre a atividade dos catalisadores, sendo que a ordem decrescente de atividade foi: CeY-12,5 > CeY-2,6 >> CeY-28 ≥ CeY-60 ≥ CeY-100. Essa diferença pode ser entendida baseando-se na hidrofobicidade apresentada por essas zeólitas: quanto maior a razão Si:Al maior a hidrofobicidade. Segundo Berke *et al.*⁽¹⁰⁷⁾ a razão Si:Al influencia grandemente as propriedades de adsorção das zeólitas Y, sendo que para zeólitas do tipo NaY, com razões Si:Al iguais a 2,5, 8 e 35, foram encontrados índices de hidrofobicidade relativa (baseados na razão tolueno/água adsorvidos) iguais a 0,2, 1,1 e 14,8, respectivamente. Assim, zeólitas com razões Si:Al próximas a 10 devem adsorver quantidades

aproximadamente iguais de substâncias hidrofóbicas (tolueno) e hidrofílicas ("água"). Tem-se então que, por similaridade de comportamento, a adsorção concomitante de cicloexano (substrato, hidrofóbico) e *t*BHP (oxidante, hidrofílico) seria favorecida quando do uso de catalisadores do tipo CeY-12,5. Dessa maneira, quando este o catalisador ativa o sistema, ou seja, o agente oxidante (*t*BHP), existe no microambiente quantidade suficiente de substrato (cicloexano) para que a reação ocorra com relativamente grande probabilidade, elevando assim a eficiência do processo catalítico.

Tabela 2.6 - Influência da razão Si:Al sobre catalisadores do tipo CeY na oxidação de cicloexano (T = 343 K, t = 24h).

	ona ^a	ol ^a	eno ^a	al ^a	cehp ^a	ác. ^{a,b}	conv. / %
CeY-2,6	2,0	1,2	2,9	3,6	1,1	1,1	6,4
CeY-12,5	2,1	1,6	3,3	5,6	1,2	1,7	8,4
CeY-28	0,3	0,3	0,7	0,5	0,1	0,3	1,2
CeY-60	0,3	0,4	0,6	0,2	0,2	0,4	1,1
CeY-100	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,9

^a Produtos em mmol.

^b Ácido adípico e hexanóico.

Vale lembrar que as análises de MEV (capítulo I, seção 6) mostraram que os tamanhos das partículas são similares ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) para todos os catalisadores, eliminando assim qualquer possibilidade de difusão diferenciada para os sistemas utilizados. Outro fator a ser considerado é que, apesar do conteúdo de íons cério no catalisador CeY-2,6 ser por volta de 2,5 vezes maior que para o catalisador CeY-12,5, uma grande parte desses íons está localizada em sítios necessários (unidade sodalita).

Esses mesmos catalisadores contendo razões Si:Al iguais a 2,6, 12,5, 28, 60 e 100 foram submetidos a uma nova série de reações nas quais houve a substituição do agente oxidante para H_2O_2 . Os resultados podem ser avaliados pela Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Formação de cicloexanol pela ação de *terc*-butil-hidroperóxido (*t*BHP) e H_2O_2 , com uso de diversos catalisadores do tipo CeY ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).

	Cicloexanol / mmol	
	<i>t</i> BHP	H_2O_2
CeY-2,6	1,2	0,2
CeY-12,5	1,6	0,4
CeY-28	0,3	0,6
CeY-60	0,4	0,7
CeY-100	0,2	0,7

O primeiro e mais importante fator observado quando do emprego de H_2O_2 como agente oxidante foi que somente cicloexanol foi produzido em quantidades tais que pudessem ser quantificadas; os demais produtos apresentaram-se apenas em concentrações em nível de traços ($< 0,1\text{ mmol}$). A baixa conversão pode ser explicada pelo mesmo motivo observado nos experimentos com variações nas razões de Si:Al: a hidrofobicidade. Por apresentar um caráter bastante hidrofílico, o H_2O_2 tem maior dificuldade de permear pelos canais da zeólita e atingir os sítios ativos localizados em seu interior, ficando assim supostamente a sua ativação limitada aos sítios superficiais da peneira molecular onde aparentemente a principal reação é a formação do cicloexanol. Esses resultados mostram que, diferentemente do sistema TS1/ H_2O_2 aplicado sob condições trifásicas à hidroxilação de aromáticos, em que ocorre um aumento na velocidade e seletividade de reação⁽¹⁰⁸⁾, para sistemas contendo zeólita Y ocorre uma forte diminuição na conversão apesar de um aparente aumento na seletividade.

Para as reações submetidas à pressão de oxigênio, pode-se observar pela Figura 2.4 que quando aumenta-se a pressão de 0 para 3 MPa ocorre um aumento nas conversões em aproximadamente 4 vezes para todos os produtos envolvidos. Porém, se atentarmos para os valores de conversões obtidos pelos produtos “paralelos”, isto é, ácidos carboxílicos e aldeído, veremos que o favorecimento maior é justamente sobre a formação desses compostos, conforme demonstrado pela Tabela 2.8.

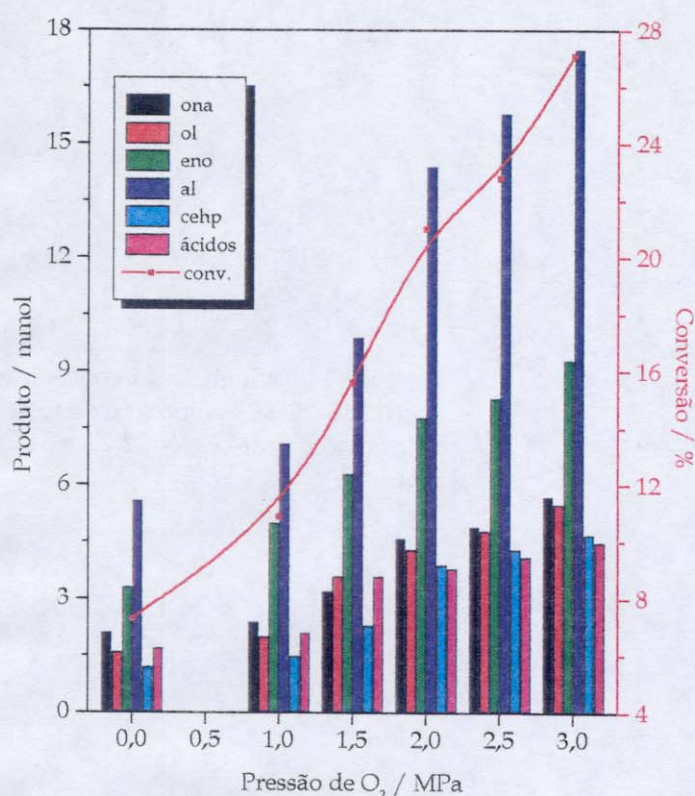


Figura 2.4 - Conversões dos produtos principais da oxidação de cicloexano em função do aumento de pressão de oxigênio molecular sobre o sistema ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$, CeY-12,5).

Tabela 2.8 - Formação dos produtos principais e dos produtos de sobreoxidação para a reação de oxidação do cicloexano utilizando o catalisador CeY-12,5 e pressão de oxigênio ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).

pressão / MPa	ona + ol + eno / mmol	al + ác. / mmol	(ona + ol + eno) conv. / %	(al + ác.) conv. / %
0	7,0	2,9	3,8	1,6
1	9,4	3,6	5,1	1,9
1,5	13,1	5,9	7,1	3,2
2	16,7	7,7	9,0	4,2
2,5	18,0	8,4	9,7	4,5
3	19,5	9,2	10,5	5,0

Os experimentos envolvendo a variação na concentração do agente oxidante permitiram verificar que, numa variação entre 4 e 25 mmol de *t*BHP, empregado sob condições padrões de reação ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$, CeY-12,5), os perfis de conversão e da distribuição dos produtos são razoavelmente alterados, isto é, os aumentos na formação dos produtos foram distintos (Figura 2.5).

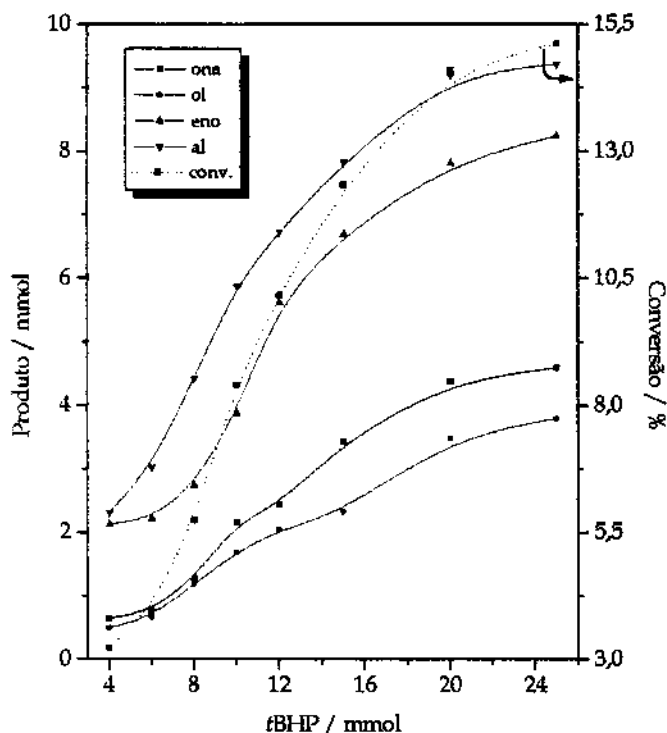


Figura 2.5 - Influência da concentração inicial de *t*BHP sobre a oxidação do cicloexano usando CeY-12,5 ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).

O aumento na produção de cicloexanona e cicloexanol é de aproximadamente 7,5 vezes para uma variação de 4 para 25 mmol de *t*BHP enquanto que para a produção de cicloexeno e *n*-hexanal é de apenas 4 vezes; a seletividade $(\text{ona} + \text{ol})/(\text{eno} + \text{al})$ varia de 0,26 com 4 mmol de *t*BHP para 0,48 com 25 mmol de *t*BHP. Apesar dessa aparente vantagem, tem-se que, de maneira similar ao ocorrido com as reações com variação na pressão de O_2 , ocorre um favorecimento na formação de ácidos carboxílicos o que é altamente indesejável (para a reação com 25 mmol de *t*BHP, a formação de aldeído e ácidos é responsável por 40 % da conversão). Outro fato também observado é que a variação na quantidade de produtos formados em função da quantidade de agente oxidante apresenta uma estabilização com relação a esse aumento por volta de 22 mmol de *t*BHP.

Ainda investigando a ação do *t*BHP, foram realizadas reações acumulativas, ou seja, reações em que houve a adição consecutiva de porções de *t*BHP (10 mmol) ao final de cada ciclo de reação (24 horas). Esses experimentos demonstraram (Figura 2.6) que após a adição de nova "porção" de *t*BHP a reação ainda continua a produzir os produtos iniciais (cicloexanona, cicloexanol, cicloexeno,

n-hexanal e ácidos) porém numa menor proporção (redução de aproximadamente 50 % na produção do 4º ciclo com relação à produção do 1º ciclo). Este comportamento sugere a ocorrência de um processo de “entupimento” dos canais de acesso por parte tanto do substrato como dos produtos formados e/ou de lixiviação do metal para o meio reacional. No caso dessa última hipótese, a quantidade de metal lixiviado deve ser baixa ou então o metal lixiviado deve apresentar baixa atividade, pois caso contrário observaria-se um aumento na formação dos produtos ao invés de uma diminuição, como é o caso.

Assim, foram feitas as análises termogravimétricas (termobalança DuPont 951, fluxo de ar sintético - 0,6 mL·h⁻¹, taxa de aquecimento - 600 K·h⁻¹) dos catalisadores antes e após seu uso nas reações de oxidação a fim de se obter informações a respeito de possíveis adsorções de substratos. Os termogramas são apresentados na Figura 2.7.

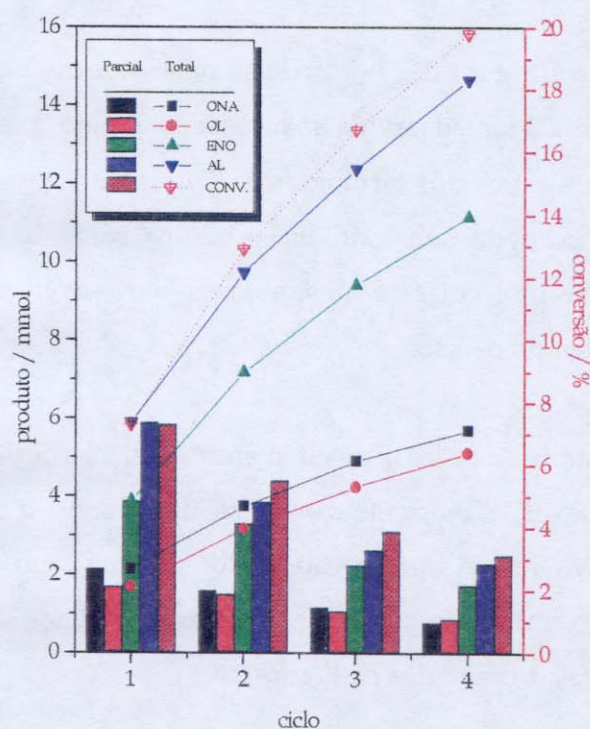


Figura 2.6 - Reações acumulativas com porções adicionais de *t*BHP (10 mmol) para cada ciclo de reação de 24 h ($T = 343\text{ K}$, CeY-12,5).

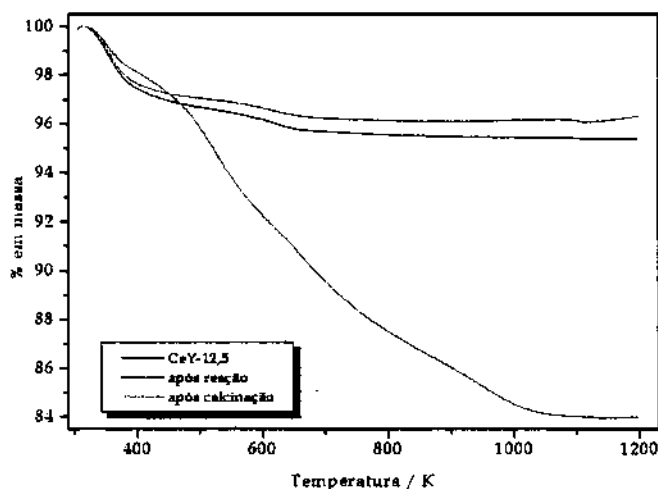


Figura 2.7 - Termogramas do catalisador CeY-12,5 sem uso e utilizado (pré e pós calcinação).

Para o catalisador sem uso (Figura 2.7, —) pode-se notar que há uma perda de massa de aproximadamente 3 % referente à água adsorvida sobre a zeólita; para o catalisador utilizado em uma reação é possível verificar através dos termogramas (Figura 2.7, — pré calcinação e — pós calcinação) que ocorre a adsorção de substrato ou produtos sobre a zeólita, o qual estaria obstruindo a passagem de demais moléculas de substrato para dar seqüência à reação, diminuindo assim a conversão ao longo do tempo de uso.

Em continuidade ao estudo do "reaproveitamento", as reações de reciclagem foram conduzidas sob a ótica de uma avaliação dos efeitos da calcinação sobre o catalisador já utilizado, no intuito de verificar sua atividade. Assim, o catalisador utilizado em um ciclo reacional foi submetido a tratamento térmico (calcinado conforme descrito na seção 4.2.8) e submetido a novo ciclo reacional. Os resultados são apresentados na Figura 2.8.

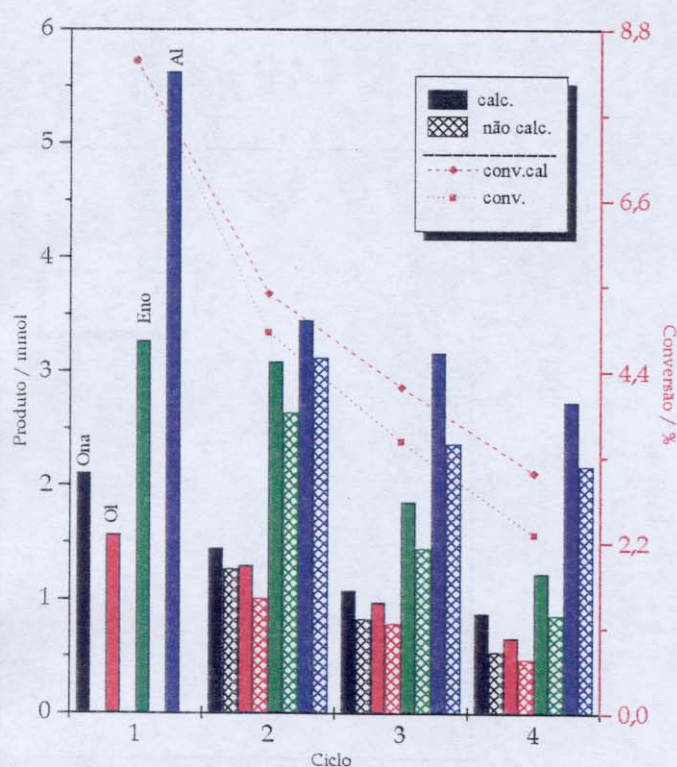


Figura 2.8 – Principais produtos da oxidação do cicloexano com o catalisador CeY-12,5 utilizado em diversos ciclos de reação e conversões para os catalisadores sem e pós calcinados ($T = 343\text{ K}$, $t = 24\text{ h}$).

Uma vez que as análises termogravimétricas revelaram que é possível a remoção eficiente do substrato adsorvido sobre a zeólita por meio do procedimento de calcinação, esperava-se que a eficiência do catalisador após tal procedimento retornasse a um valor próximo ao inicial, caso o "entupimento dos canais da zeólita pelo substrato fosse a causa da perda de atividade. Porém, conforme o experimento de reciclagem revela, existe provavelmente outro processo atuando na desativação do catalisador. A Figura 2.9, a qual é baseada na porcentagem de conversão de cada ciclo relativamente ao primeiro ciclo, demonstra tanto para o catalisador calcinado como para o não calcinado o mesmo perfil de atividade, o que sugere a ocorrência de um processo comum a ambas as zeólitas. Tal processo deve portanto estar relacionado ao conteúdo de metal ou a modificações estruturais na zeólita.

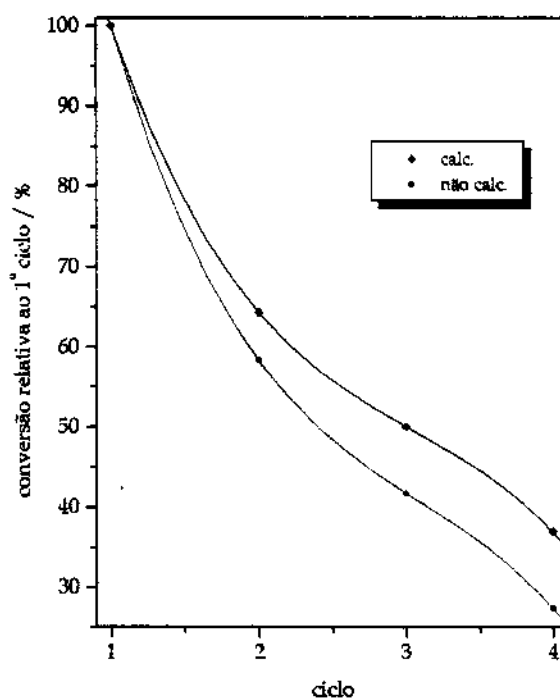


Figura 2.9 - Variação da atividade em cada ciclo de reciclagem relativa ao 1º ciclo reacional ($T = 343$ K, $t = 24$ h, CeY-12,5).

Sabendo-se que a zeólita Y possui alta estabilidade térmica estrutural (confirmada pelos difratogramas e espectros no infravermelho apresentados no capítulo I, seção 7) a possibilidade mais plausível é a da ocorrência de lixiviação do metal.

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos de maneira a analisar a possível desativação dos catalisadores por meio da perda do metal incorporado, assim como a avaliação da atividade do metal em meio homogêneo (por meio da adição ao meio reacional de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,4 mmol). Pela Figura 2.10 pode-se avaliar o comportamento em relação à formação dos produtos de interesse (cicloexanona e cicloexanol) para os sistemas heterogêneos em que o catalisador foi retirado do meio reacional 1 e 4 horas depois do início da reação. Nesta Figura também pode-se comparar esses resultados com aqueles do sistema heterogêneo sob influência do catalisador durante 24 horas de reação e do sistema homogêneo.

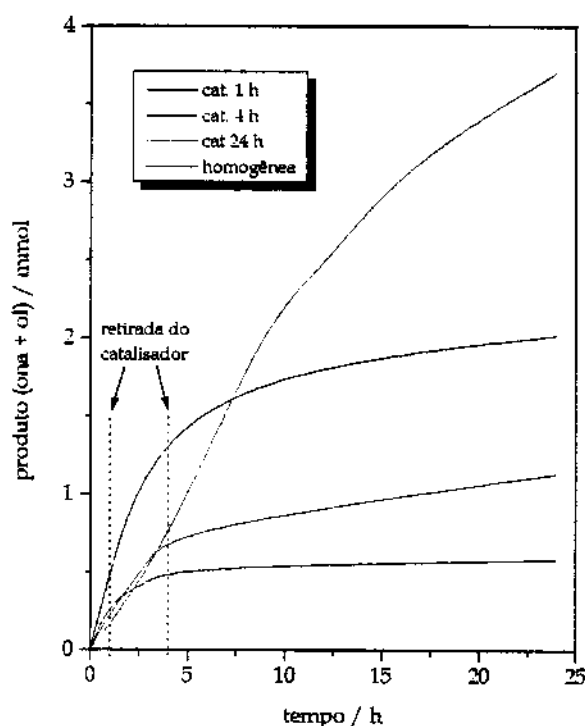


Figura 2.10 - Formação dos produtos principais (cicloexanona e cicloexanol) para testes de lixiviação de metal com retirada com catalisador a 1 e 4 horas após início de reação e em sistemas heterogêneo (com catalisador em período integral) e homogêneo (Ce³⁺).

Nos sistemas em que há a remoção do catalisador é possível notar que mesmo após sua retirada ainda ocorre uma pequena atividade catalítica; no sistema de 1 h há um aumento na formação dos produtos que varia de 0,32 mmol até 1 h de reação para 0,58 mmol ao final de 24 h enquanto que para o sistema de 4 h há um aumento de 0,77 mmol em 4 h para 1,1 mmol também ao final de 24 h. Para o sistema homogêneo foi constatada uma formação um pouco maior (2,0 mmol, 24 h) que aquelas encontradas para os sistemas em que houve a retirada do catalisador, sugerindo que ocorreu uma pequena lixiviação do metal (em sistemas homogêneos^(95,109) contendo Sm³⁺ ou Eu³⁺ foi verificada a formação de até 3,8 mmol de cicloexanona + cicloexanol sob condições ambientes). As curvas cinéticas para os sistemas com retirada do catalisador e para o sistema homogêneo apresentam-se bastante semelhantes com relação ao seus perfis, enquanto que para a catálise ocorrida na presença do sistema heterogêneo o perfil foi relativamente distinto, levando a crer, devido aos índices de conversão obtidos, na forte influência e participação do sistema heterogêneo sobre a oxidação do hidrocarboneto.

Para o experimento de lixiviação *via* substituição de substrato também foi possível notar uma diminuição na conversão, com valores similares àqueles apresentados nos experimentos de reciclagem (Figura 2.9), ou seja, cerca de 60 % da atividade inicial quando do uso do catalisador após período de "lavagem" com acetona.

O catalisador CeY-12,5 utilizado na oxidação do cicloexano foi, após nova calcinação, submetido a análise por espectroscopia de ressonância magnética de ^{27}Al , a qual mostrou um relativo grande aumento na intensidade do pico referente ao alumínio octaédrico (extra rede), o que pode ser associado por sua vez a uma perda de átomos da estrutura da zeólita levando conseqüentemente, a uma perda na quantidade de sítios ácidos e, provavelmente, também a uma perda de metal (Figura 2.11).

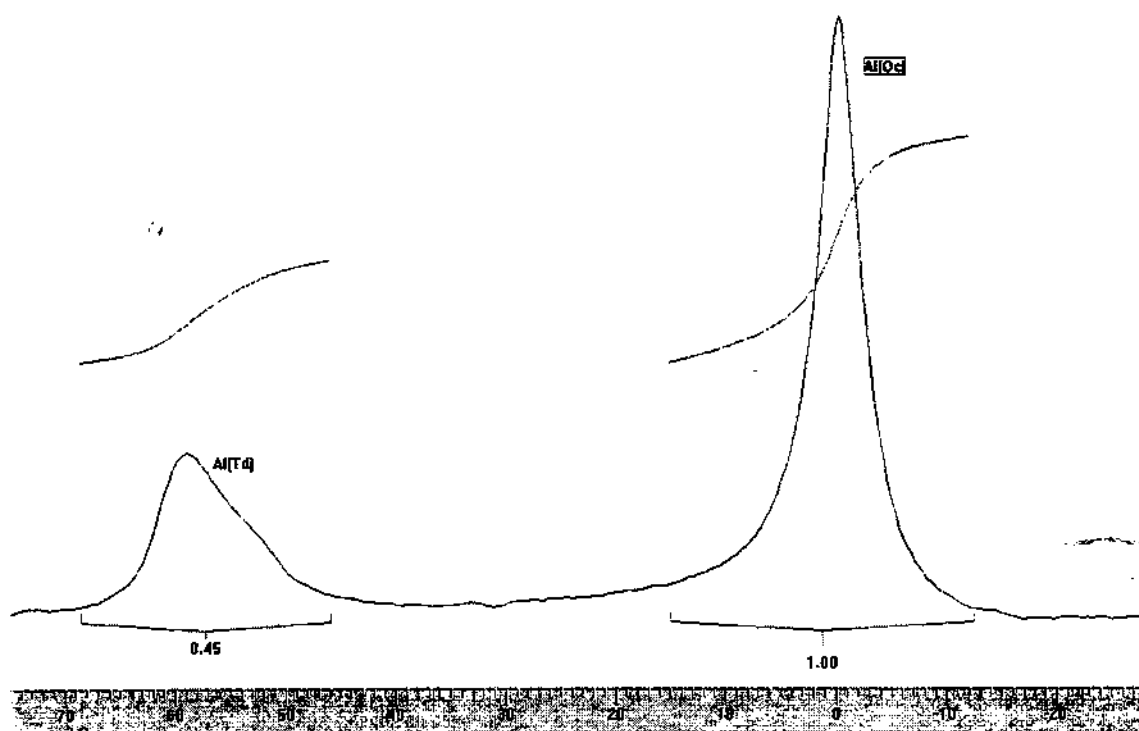


Figura 2.11 - Espectro de RMN de ^{27}Al do catalisador CeY-12,5 utilizado em reação catalítica (um ciclo, $t = 24$ h).

Quando porém verificamos o espectro de RMN de ^{29}Si (Figura 2.12) pode-se observar que houve apenas uma pequena alteração nas intensidades dos sinais referentes ao silício sem alumínio em sua vizinhança, $\text{Si}(0\text{Al})$, e ao silício com um alumínio em sua vizinhança, $\text{Si}(1\text{Al})$, com aqueles apresentados nos espectros do catalisador sem uso. Esses resultados sugerem que as alterações presentes nos espectros de ^{27}Al sejam indicativos de um processo de hidratação ou complexação de moléculas orgânicas existentes no meio reacional com o alumínio octaédrico presente inicialmente na zeólita m, porém não observável no espectro da zeólita original (antes do emprego na catálise). Assim, a pequena alteração na razão $\text{Si}:\text{Al}$ pode ainda ser associada a ocorrência de lixiviação do meta. Em virtude de tais fatos, os experimentos conduzidos com catalisadores CeY-12,5 modificados por calcinação vêm a auxiliar a elucidação da contribuição do suporte (zeólita Y) sobre a atividade catalítica.

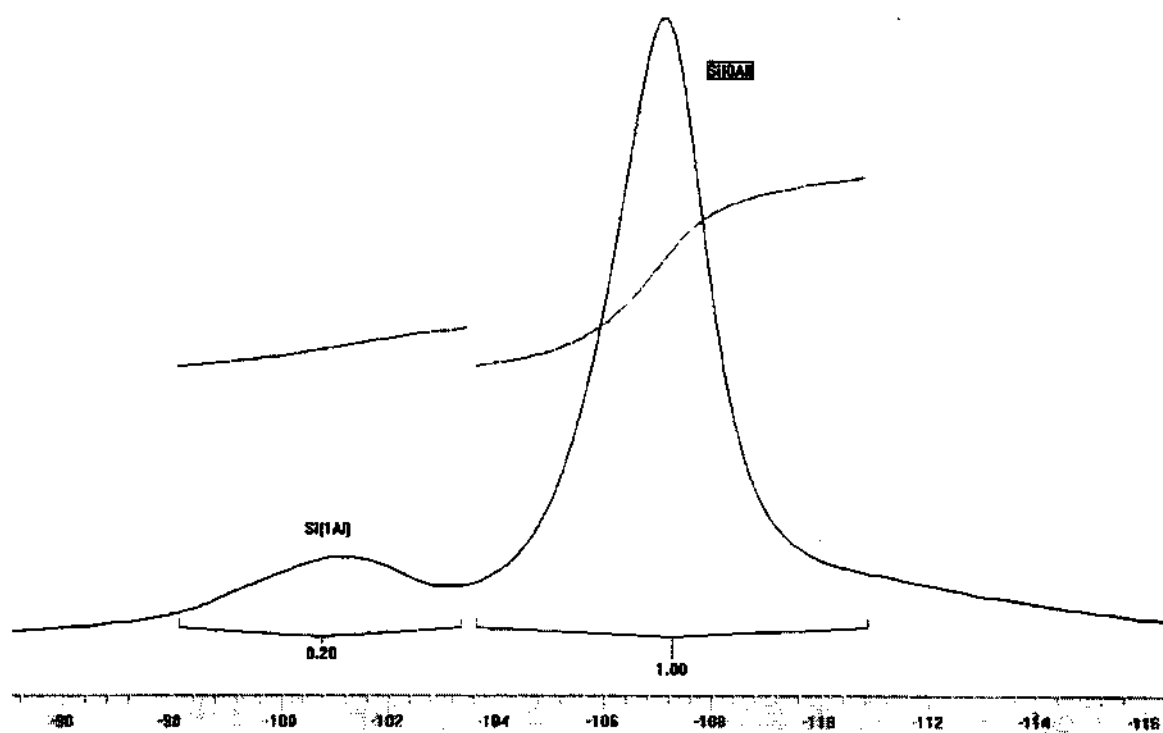


Figura 2.12 - Espectro de RMN de ^{29}Si do catalisador CeY-12,5 utilizado em reação catalítica (um ciclo, $t = 24$ h).

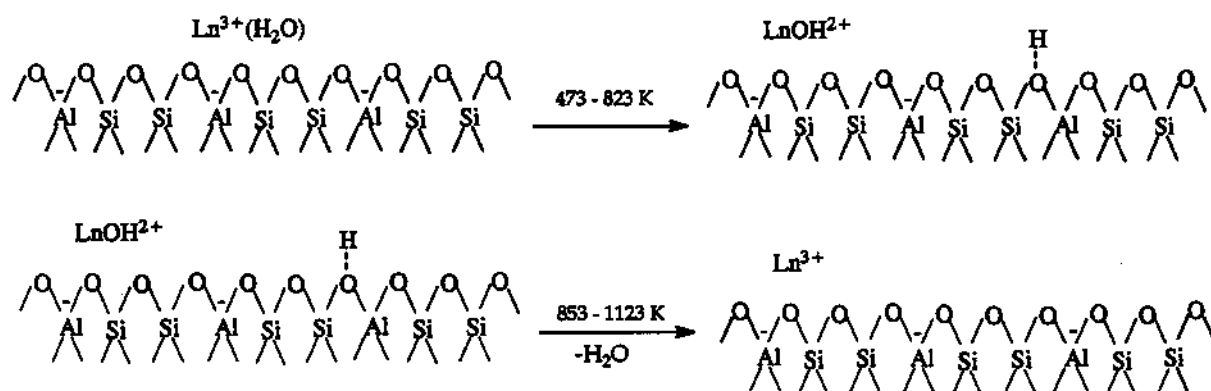
Segundo Lee e Rees^(110,111) a acidez em zeólitas Y contendo terras raras pode ser modificada *via* calcinação da zeólita a temperaturas mais elevadas (acima de 973 K). Sendo assim, foi feita a calcinação do catalisador CeY-12,5 a 1053 K e também a síntese de um catalisador do mesmo tipo, a partir de Ce_2O_3 (CeOY-12,5) segundo o procedimento de síntese padrão descrito no capítulo I, seção 6.1⁽¹¹²⁾. Os resultados dos testes catalíticos são apresentados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Produtos da oxidação do cicloexano com emprego de catalisadores do tipo CeY-12,5 obtidos a partir de diferentes fontes de Ce(III) e diferentes tratamentos térmicos.

catalisador	ona / mmol	ol / mmol	eno / mmol	al / mmol	conv. ^a / %
CeY-12,5 800 K	2,1	1,6	3,3	5,6	8,4
CeY-12,5 1053 K	0,9	1,0	1,8	2,4	3,3
CeOY-12,5 800 K	1,6	1,4	3,1	5,0	6,5

^a considerando a formação de ácidos e CEHP.

Os resultados (Tabela 2.9) demonstram que o uso de Ce_2O_3 como fonte de Ce foi tão eficiente quanto ao do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pois, se for levado em consideração que a extensão de troca para tal catalisador foi de apenas 37 % ($\approx 2,2$ % em massa de Ce), os valores encontrados são equivalentes às conversões empregando-se o catalisador CeY-12,5. Por outro lado, quando o catalisador CeY-12,5 foi levado à calcinação a 1053 K, pôde-se verificar um decréscimo na formação de cicloexanol e cicloexeno em cerca de 40 e 45 %, respectivamente, e de cerca de 25 e 10 % para a cicloexanona e *n*-hexanal, respectivamente.



Esquema 2.11 – Espécies de complexos de lantanídeos em peneiras moleculares quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos⁽¹¹²⁾.

A calcinação a 1053 K é responsável pela desidroxilação dos complexos de lantanídeos presentes nas zeólitas levando a uma "situação" menos ácida a qual parece promover um comportamento diferenciado para a formação dos produtos. A influência dos sítios ácidos da zeólita e das espécies lantanídicas sobre o mecanismo de formação dos produtos é bastante complexa e de difícil entendimento. Uma maneira de avaliar a influência dos sítios ácidos é por meio de reações catalíticas utilizando diversos solventes com características ácido-base distintas.

Desse modo, as reações envolvendo os solventes diclorometano, 1,2-dicloroetano, acetona, acetonitrila e piridina foram estudadas e demonstraram uma maior eficiência com relação à conversão na seguinte ordem: sem solvente > 1,2-dicloroetano > diclorometano > acetona > acetonitrila > piridina. Para os solventes diclorometano e piridina não foi verificada a formação de *n*-hexanal, sendo que para o diclorometano houve uma queda acentuada na formação de cicloexanona e cicloexanol enquanto que para a piridina foi verificada (apesar da menor conversão total) os melhores índices de formação de cicloexanona e cicloexanol (Tabela 2.10).

Tabela 2.10 – Produtos da oxidação do cicloexano por tBHP utilizando diversos solventes e CeY-12,5 como catalisador; T = 343 K, t = 24 h.

Solvente	ona ^a	ol ^a	eno ^a	al ^a	outros ^a	conv. / %
sem solvente	2,1	1,6	3,3	5,6	ác. adípico - 1,0	8,4
					ác. hexanóico - 0,4	
					ác. 2-metil-hexanóico - 0,3	
Diclorometano	0,4	0,8	1,6	1,9	ác. hexanóico - 2,3 cloro-cicloexano - 3,1	5,4
1,2-dicloroetano	1,1	1,1	4,2	2,9	cloro-cicloexano - 1,4	5,8
acetona	1,3	1,4	1,6	2,2	—————	3,5
acetonitrila	1,4	1,5	0,8	0,8	—————	2,4
piridina	1,8	1,8	0,4	———	—————	2,2

^a produtos em mmol.

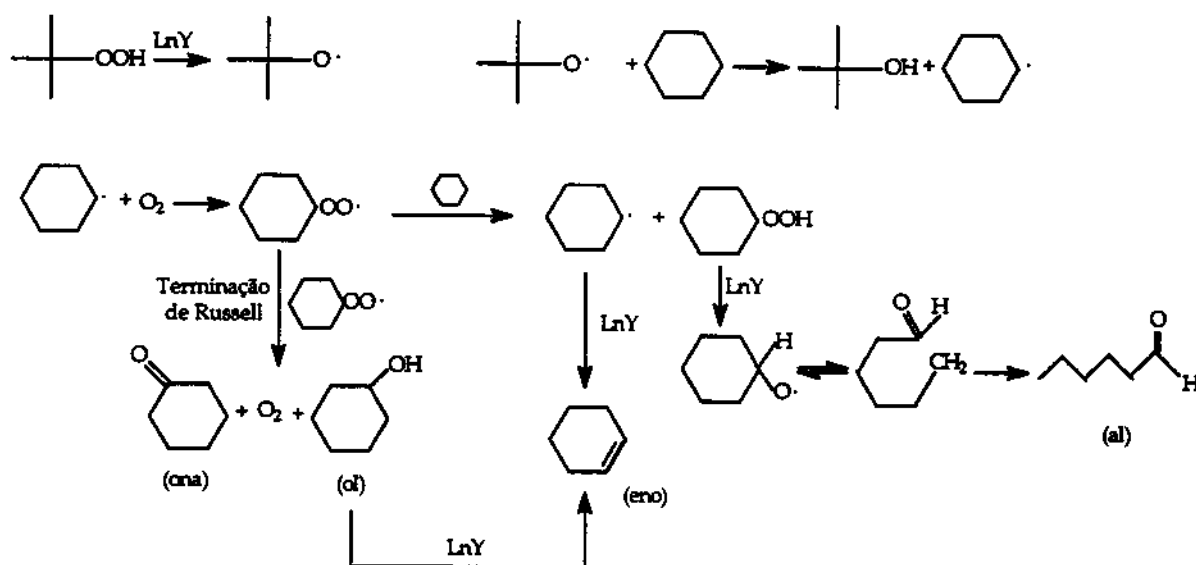
Com relação à seletividade, foi possível verificar que quando solventes com maior caráter básico foram utilizados (acetona, acetonitrila e piridina) a razão (ona + ol + eno):(al + outros) aumentou consideravelmente, sobretudo para a piridina (Tabela 2.10). Tal fato leva a crer na participação dos sítios ácidos da zeólita na formação do cicloexeno e, para a formação do *n*-hexanal, aparentemente um mecanismo paralelo está envolvido, visto que a formação desse, apesar de também ser bastante afetada pela presença de solventes com caráter básico, parece sofrer influências bastante características quanto ao seu mecanismo (visto as bruscas variações na seletividade de formação do *n*-hexanal, Tabela 2.11).

Tabela 2.11 – Seletividade para os principais produtos formados na oxidação do cicloexano com CeY-12,5 na presença de diversos solventes (T = 343 K, t = 24h).

solvente	(ona + ol + eno):al	(ona + ol + eno):(al + outros)	seletividade ona + ol + eno / %
sem solvente	1,25	0,96	49,0
diclorometano	1,47	0,38	27,7
1,2-dicloroetano	2,21	1,49	59,8
acetona	1,95	1,95	66,2
acetonitrila	4,63	4,63	88,1
piridina	∞	∞	100,0

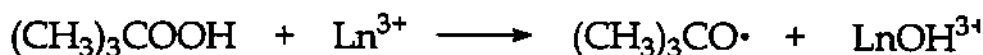
6.1 – Mecanismo

Um mecanismo para a formação dos produtos cicloexanona (ona) e cicloexanol (ol), *via* terminação de Russell, juntamente com a formação de cicloexeno (eno), *via* desidratação do cicloexanol e dehidrogenação do radical cicloexila, e a formação de *n*-hexanal (al) pela abertura do anel do radical cicloexoila pode ser proposto (Esquema 2.12).



Esquema 2.12 – Mecanismo proposto para a oxidação do cicloexano por tBHP utilizando catalisadores do tipo LnY.

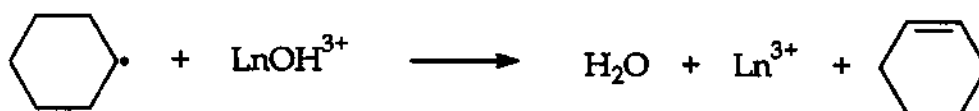
Assume-se que o passo inicial é a decomposição do tBHP por LnY, o qual atua como iniciador da oxidação, gerando os radicais *terc*-butoxila (Esquema 2.13) que, por sua vez, abstraem um hidrogênio do cicloexano formando o radical cicloexila (etapas de iniciação).



Esquema 2.13 – Etapa inicial da reação de oxidação do cicloexano por tBHP. Formação do radical *terc*-butoxila.

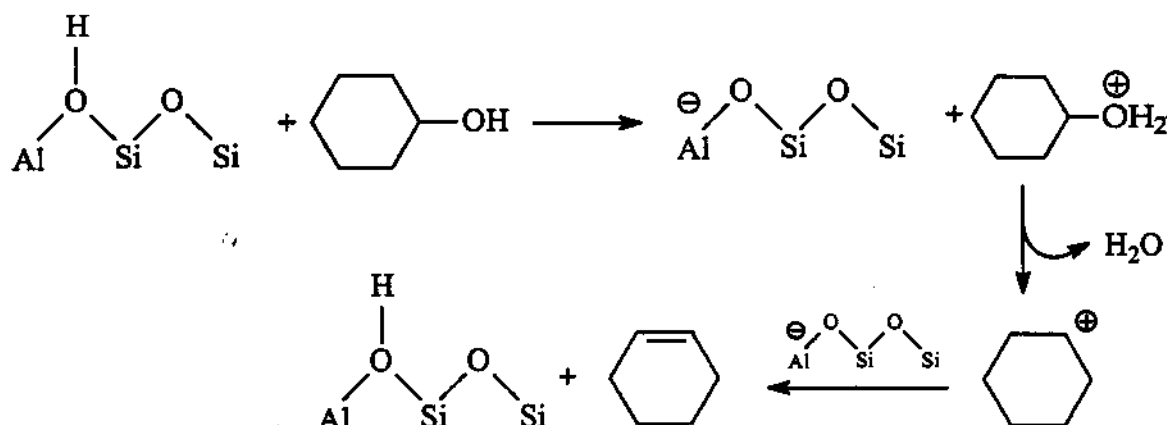
Uma vez formado o radical cicloexila, esse reage facilmente com oxigênio molecular gerando o radical cicloexilperoxila, o qual, por sua vez, pode sofrer duas reações distintas: a) reagir com outro radical cicloexilperoxila, passando por um estado de transição tetróxido, o qual consecutivamente sofre rearranjo, formando oxigênio molecular e os produtos não radicalares desejados, cicloexanol e cicloexanona (Terminação de Russell⁽¹³⁾, Esquema 2.5); e, b) reagir com uma molécula de cicloexano (substrato) abstraindo um hidrogênio formando o cicloexilidroperóxido e regenerando o seu precursor, o radical cicloexila.

O radical cicloexila pode ainda se coordenar ao LnY sofrendo uma β eliminação de hidrogênio formando cicloexeno (Esquema 2.14),



Esquema 2.14 - Desidrogenação do radical cicloexila pelo catalisador LnY , gerando cicloexeno.

que pode também ser gerado pela desidratação do cicloexanol por intermédio dos sítios ácidos existentes no catalisador LnY (sítios ácidos de Brønsted).

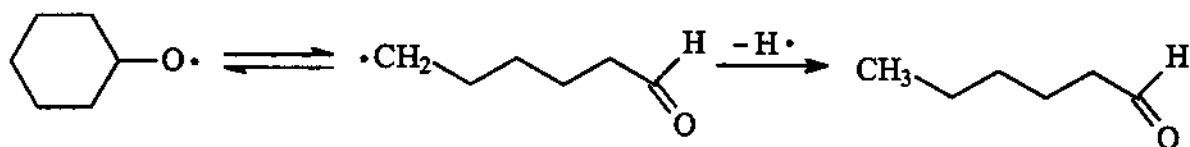


Esquema 2.15 - Formação do cicloexeno por ação dos sítios ácidos de Brønsted existentes no catalisador LnY sobre o cicloexanol.

Porém, esse mecanismo de formação parece não ter grande influência visto que a razão cicloexanona/cicloexanol encontrada é aproximadamente mantida em 1, razão esperada para a formação desses *via* terminação de Russell.

Por outro lado, a acidez do catalisador parece ter bastante influência na abertura do anel e conseqüente formação do *n*-hexanal, visto a seletividade alcançada quando do uso de solventes com maior caráter básico. Como o lantanídeo é muito ativo na clivagem da ligação O-O do *t*BHP, ele também promove a clivagem da ligação O-O do cicloexilidroperóxido quando presente em

maior quantidade. O radical cicloexoila formado assim sofre rápida abertura anelar conforme descrito por Beckwith e Hay⁽¹¹³⁾ formando o radical *n*-hexanoila que abstrai um hidrogênio para formar *n*-hexanal



Esquema 2.16 - Abertura do anel radical cicloexoila com formação do *n*-hexanal.

Esse mecanismo mostra que o catalisador na verdade é um iniciador da reação de oxidação, e que também atua na decomposição do cicloexilidroperóxido, o que é bastante prejudicial devido a redução da seletividade.

7 – Conclusões

De acordo com os resultados obtidos pode-se dizer que catalisadores contendo íons lantanídeos introduzidos em zeólitas do tipo Y apresentam relativa atividade na oxidação de cicloexano em condições brandas. A atividade desses catalisadores é fortemente dependente do metal introduzido na zeólita, assim como da razão Si:Al da mesma. Os lantanídeos que apresentaram melhor desempenho, em ordem decrescente, foram $Ce > Yb > Nd > Eu > Sm$. Com relação à razão Si:Al foi notada uma correlação muito grande com respeito à hidrofobicidade da zeólita e à eficiência de oxidação, sendo os catalisadores com razão Si:Al = 12,5 os que apresentaram maiores conversões. Tal fato é devido à capacidade de zeólitas com essas características poderem adsorver substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas com uma razão próxima a um, ou seja, aproximadamente iguais.

Apesar das conversões calculadas apresentarem valores relativamente altos (aproximadamente o dobro dos valores alcançados nos processos industriais) as seletividades obtidas deixa muito a desejar. A formação de ácidos e, principalmente, a de cicloexeno e *n*-hexanal, as quais chegam a ser maiores que as do álcool e da cetona, são os principais responsáveis por esse fato.

Os resultados obtidos sugerem a participação efetiva dos sítios ácidos tanto na formação dos produtos principais (cicloexanona e cicloexanol) como sobretudo na formação dos subprodutos (cicloexeno, *n*-hexanal e demais ácidos), sendo que a formação do cicloexeno deve estar relacionada à desidratação do cicloexanol formado.

8 – Bibliografia

- 1 - Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds"; Academic Press, New York (1981).
- 2 - Franz, G.; Sheldon, R. A.; "Oxidation"; em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Elvers, B.; Hawkins, S. (Ed.); Vol. A18; 5th Ed. Rev.; VCH Publishers, Weinheim, 261-311 (1986).
- 3 - Crabtree, R. H.; "The Organometallic Chemistry of Alkanes"; Chem. Rev.; **85**(4), 245-269 (1985).
- 4 - Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H.; "Selective Intermolecular Carbon-Hydrogen Bond Activation by Synthetic Metal-Complexes in Homogeneous Solution"; Acc. Chem. Res.; **28**(3), 154-162 (1995).
- 5 - Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B.; "Activation and Catalytic Reactions of Alkanes in Solutions of Metal Complexes"; Russ. Chem. Rev.; **56**(5), 442-464 (1987).
- 6 - Neumann, B.; Steinbock, O.; Müller, S. C.; Dalal, N. S.; "Oxidation of Glyoxylic Acid by Cerium(IV): Oxygen-Induced Enhancement of the Primary Radical Concentration"; J. Phys. Chem.; **100**(30), 12342-12348 (1996).
- 7 - Myers, C. E.; McGuire, W. P.; Liss, R. H.; Ifrim, I.; Grotzinger, K.; Young, R. C.; "Adriamycin: The Role of Lipid Peroxidation in Cardiac Toxicity and Tumor Response"; Science; **197**(4299), 165-167 (1977).
- 8 - Parton, R. F.; Neys, P. E. Jacobs; P. A.; Sosa, R. C. Rouxhet, P. G.; "Iron-Phthalocyanine Immobilized on Activated Carbon Black: A Selective Catalyst for Alkane Oxidation"; J. Catal.; **164**(2) 341-346 (1996).
- 9 - Tolman, C. A.; Druliner, J. D.; Nappa, M. J.; Herron, N.; "Alkane Oxidation Studies in Du Pont's Central Research Department" em "Activation and Functionalization of Alkanes"; 303-360; Hill, C. L. (ED.); Wiley, New York (1989).
- 10 - Vanoppen, D.; "Autoxidation of Cyclohexane, Cyclohexene and Cumene in the Presence of Zeolites and Other Solid Catalysts"; Tese de Doutorado; Katholieke Universiteit Leuven; Leuven (1997).
- 11 - Takeda, K.; Kajii, Y.; Shibuya, K.; Obi, K.; "Heats of Formation of Intermediate Radicals in Solution"; J. Photochem. Photobio. A: Chemistry; **115**(2), 109-115 (1998).
- 12 - Sawyer, D. T.; "Oxygen Chemistry"; Oxford Press, Oxford (1991).
- 13 - Russell, G. A.; "Deuterium-Isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals"; J. Am. Chem. Soc.; **79**(14), 3871-3877 (1957).
- 14 - Howard, J. A.; Ingold, K. U.; "Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XV. The Induced Decomposition of Some t-Hydroperoxides"; Can. J. Chem.; **47**(20), 3797-3801 (1969).
- 15 - Sheldon, R. A.; "Fine Chemicals by Catalytic Oxidation"; Chemtech; **21**(9), 566-576 (1991).
- 16 - Sharpless, K. B.; Teranishi, A. Y.; Bäckvall, J. E.; "Chromyl Chloride Oxidations of Olefins. Possible Role of Organometallic Intermediates in the Oxidations of Olefins by Oxo Transition Metal Species"; J. Am. Chem. Soc.; **99**(9), 3120-3128 (1977).
- 17 - Houghton, R. P.; Rice, C. R.; "Cobalt(II)-Catalysed Decomposition of Hydroperoxides. Implications for

- Alkane Functionalization*"; Polyhedron, **15**(11), 1893-1897 (1996).
- 18 - Holtz, H. D.; "Selectivity Differences of Some Cobalt Catalyst Systems in the Liquid Phase Oxidation of Alkyl Aromatics"; J. Org. Chem., **37**(13), 2069-2074 (1972).
- 19 - Kamiya, Y.; Kashima, M.; "Autoxidation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed with Cobaltic Acetate in Acetic Acid Solution. II. Oxidation of Ethylbenzene and Cumene"; Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**(3), 905-908 (1973).
- 20 - Hanotier, J.; Bridoux, M. H.; "Kinetics of the Oxidation of Ethylbenzene by Cobaltic Acetate in Acetic Acid"; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (7), 1035-1039 (1973).
- 21 - Hanotier, J.; Bridoux, M. H.; "Mechanism of the Liquid Phase Homogeneous Oxidation of Alkylaromatic Hydrocarbons by Cobal Salts"; J. Mol. Catal., **12**(2), 133-147 (1981).
- 22 - Guerreiro, M. C.; Schuchardt, U.; Shul'pin, G. B.; "Oxidation with the $^{\text{t}}\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{VO}_3$ -Pyrazine-2-Carboxylic Acid" Reagent. 6. Oxidation of n-Heptane and Cyclohexane. Direct Determination of Alkyl Hydroperoxides by Gas-Liquid Chromatography"; Russ. Chem. Bull., **46**(4) 749-754 (1997).
- 23 - Belkhir, I.; Germain, A.; Fajula, F.; Fache, E.; "Role of Cobalt Molecular Sieves in the Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane to Adipic Acid"; J. Chem. Soc. Faraday Trans., **94**(12), 1761-1764 (1998).
- 24 - Lin, S. S.; Weng, H. S.; "Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane over CoAPO-5: Synergism Effect of Coreactant and Solvent Effect"; Appl. Catal. A: General, **118**(1) 21-31 (1994).
- 25 - Arends, I. W. C. E.; Ingold, K. U.; Wayner, D. D. M.; "A Mechanistic Probe for Oxygen Activation by Metal Complexes and Hydroperoxides and Its Application to Alkane Functionalization by $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{tris}(2\text{-pyridinylmethyl)amine}]^+\text{BF}_4^{1-}$ "; J. Am. Chem. Soc., **117**(16), 4710-4711 (1995).
- 26 - MacFaul, P. A.; Arends, I. W. E. C.; Ingold, K. U.; Wayner, D. D. M.; "Oxygen Activation by Metal Complexes and Alkyl Hydroperoxides. Applications of Mechanistic Probes to Explore the Role of Alkoxy Radicals in Alkane Functionalization"; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 135-145 (1997).
- 27 - McMurry, T. J.; Groves, J. T.; "Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry"; Montellano, P. R. O., (Ed.); Plenum Press, New York (1986).
- 28 - Ingold, K. U.; "At the Organic Chemistry/Bioscience Interface: Rate Processes in Complex Systems"; Aldrichim Acta, **22**(3), 69-74 (1989).
- 29 - Frey, P. A.; "Importance of Organic Radicals in Enzymatic Cleavage of Unactivated C-H Bonds"; Chem. Rev., **90**(7), 1343-1357 (1990).
- 30 - Tsuchiya, S.; "Stable Oxo-Iron(IV) Porphyrin π Radical Cation Related to the Oxidation Cycles of Cytochrome P-450 and Peroxidase"; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (10), 716-717 (1991).
- 31 - Du, P.; Loew, G. H.; "Role of Axial Ligand in the Electronic-Structure of Model Compound-I Complexes"; Int. J. Quantum Chem., **44**(2), 251-261 (1992).
- 32 - Maldotti, A.; Amadelli, R.; Bartocci, C.; Carassiti, V.; Polo, E.; Varani, G.; "Photochemistry of Iron-Porphyrin Complexes - Biomimetics and Catalysis"; Coord. Chem. Rev., **125**(1-2), 143-154 (1993).
- 33 - Barton, D. H. R.; Gastiger, M. J.; Motherwell, W. B.; "A New Procedure for the Oxidation of Saturated Hydrocarbons"; J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1), 41-43 (1983).
- 34 - Barton, D. H. R.; Doller, D.; "The Selective Functionalization of Saturated-Hydrocarbons-Gif Chemistry"; Acc. Chem. Res., **25**(11), 504-512 (1992).

- 35 - Guerreiro, M. C.; "Estudos Mecanísticos da Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos Funcionalizados pelo Sistema Gif"; Teses de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas; Campinas (1998).
- 36 - Passoni, L. C.; "Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácido"; Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas; Campinas (1998).
- 37 - Neumann, R.; Vega, M.; "Oxidation of Alkylaromatic Compounds with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mixed Addenda Keggin Heteropolyanions"; *J. Mol. Catal.*; **84**(1), 93-108 (1993).
- 38 - John, J.; Dalal, M. K.; Ram, R. N.; "Oxidation of Cyclohexane Using Polymer Bound Ru(III) Complexes as Catalysts"; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; **110**, 1165-1174 (1997).
- 39 - Podsoblyayev, A. P.; "Radiation-Induced Oxidation of Cyclohexane: The Mechanism of Formation of Hydroperoxides"; *High Energ. Chem.*; **29**(6), 407-409 (1995).
- 40 - Musser, M. T.; "Cyclohexanol and Cyclohexanone"; em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 5ª Ed.; Weinheim: VCH Publishers, Vol. 8A, 217-226 (1987).
- 41 - Schuchardt, U.; Carvalho, W. A.; Spinacé, E. V.; "Why is it Interesting to Study Cyclohexane Oxidation?"; *Synlett*; **10**, 713-718 (1993).
- 42 - Yamanaka, I.; Otsuka, K.; "Cyclohexane Oxidation with Dioxygen Catalyzed by Samarium(III); *J. Mol. Catal.*; **83**(3), L15-L18 (1993).
- 43 - Pereira, R.; "Oxidação de Cicloexano por terc-Butil-Hidroperóxido Catalisada por Complexos de Ferro(III) e Cobre(II) Solúveis em Cicloexano"; Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas; Campinas (1997).
- 44 - Iamamoto, Y.; Assis, M. D.; Ciuffi, K. J.; Prado, C. M. C.; Prellwitz, B. Z.; Moraes, M.; Nascimento, O. R.; Sacco, H. C.; "Manganese(III) Porphyrins: Catalytic Activity and Intermediate Studies in Homogeneous Systems"; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **116**(3) 365-374 (1997).
- 45 - Barton, D. H. R.; Li, T.; MacKinnon, J.; "Synergistic Oxidation of Cyclohexane and Hydrogen Sulfide under Gif Conditions"; *Chem. Commun.*; (6), 557-558 (1997).
- 46 - Schuchardt, U.; Krähenbühl, C. E. Z.; Carvalho, W. A.; "Cyclohexane Oxidation by the GoAggIII System: Formation of Iron (Hydr)Oxide Particles and Reactivation"; P-19 (1993).
- 47 - Parton, R. F.; Peere, G. J.; Neys, P. E.; Jacobs, P. A.; Claessens, R.; Baron, G. V.; "Cyclohexane Oxidation with tertiary-Butylhydroperoxide Catalyzed by Iron-Phthalocyanines Homogeneously and Occluded in Y Zeolite"; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **113**(3), 445-454 (1996).
- 48 - Bowers, C.; Dutta, P. K.; "Olefin Oxidation by Zeolite-Encapsulated Mn(SALEN)⁺ Complexes under Ambient Conditions"; *J. Catal.*; **122**(2), 271-279 (1990).
- 49 - Maschmeyer, T.; Oldroyd, R. D.; Sankar, G.; Thomas, J. M.; Shannon, I. J.; Klepetko, J. A.; Masters, A. F.; Beattie, J. K.; Catlow, R. A.; "Designing a Solid Catalyst for the Selective Low-Temperature Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone"; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **36**(15), 1639-1642 (1997).
- 50 - Spinacé, E. V.; Pastore, H. O.; Schuchardt, U.; "Cyclohexane Oxidation Catalyzed by Titanium Silicate (TS-1): Overoxidation and Comparison with Other Oxidation Systems"; *J. Catal.*; **157**(2), 631-635 (1995).
- 51 - Carvalho, W. A.; "Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos Saturados catalisada por Metais de Transição Incorporados em Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41"; Teses de Doutorado; Universidade

- Estadual de Campinas; Campinas (1997).
- 52 - Sheldon, R. A.; "Redox Molecular Sieves as Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Oxidations"; Stud. Surf. Sci. Catal.; **110**, 151-175 (1997). *o próximo!!*
 - 53 - Notari, B.; "Titanium Silicalites"; Catal. Today; **18**(2), 149-157 (1981).
 - 54 - Clerici, M. G.; Bellusi, G.; Romano, U.; "Synthesis of Propylene Oxide from Propylene and Hydrogen Peroxide Catalyzed by Titanium Silicalite"; J. Catal.; **129**(1), 159-167 (1991).
 - 55 - Clerici, M. G.; Ingallina, P.; "Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicate"; J. Catal.; **140**(1), 71-83 (1993).
 - 56 - Roffia, P.; Leofanti, G.; Cesana, A.; Mantegazza, M.; Padovan, M.; Petrini, G.; Tonti, S.; Gervasutti, P.; "Cyclohexanone Ammoximation: A Break through in the 6-Caprolactam Production Process"; Stud. Surf. Sci. Catal.; **55**, 43-51 (1992).
 - 57 - Tuel, A.; "Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of the New TiZSM-12 Zeolite"; Zeolites; **15**(3), 236-242 (1995).
 - 58 - Van der Waal, J. C.; Kooyman, P. J.; Jansen, J. C.; van Bekkum, H.; "Synthesis and Characterization of Aluminum-Free Zeolite Titanium Beta Using di(cyclohexylmethyl)dimethylammonium as a New and Selective Template"; Microporous Mesoporous Mater.; **25**(1-3), 43-57 (1998).
 - 59 - Anpo, M.; Yamashita, H.; Ikeue, K.; Fujii, Y.; Zhang, S. G.; Ichihashi, Y.; Park, D. R.; Suzuki, Y.; Koyano, K.; Tatsumi, T.; "Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 Mesoporous Zeolite Catalysts"; Catal. Today; **44**(1-4), 327-332 (1998).
 - 60 - Luna, F. J.; Ukawa, S. E.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Cyclohexane Oxidation Using Transition Metal-Containing Aluminophosphates (MAPO-VFI)"; J. Mol. Catal. A: Chemical; **117**(1-3), 405-411 (1997).
 - 61 - Carvalho, W. A.; Varaldo, P. B.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Mesoporous Redox Molecular Sieves Analogous to MCM-41"; Zeolites; **18**(5-6), 408-416 (1997).
 - 62 - Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Oxidative Transformation of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves"; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; **36**(11), 1144-1163 (1997).
 - 63 - Ciesla, U.; Demuth, D.; Leon, R.; Petroff, P.; Stucky, G.; Unger, K.; Schüth, F.; "Surfactant Controlled Preparation of Mesostructured Transition-Metal Oxide Compounds"; J. Chem. Soc., Chem Commun.; (11) 1387-1388 (1994).
 - 64 - Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D.; "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays"; Chem. Mater.; **6**(8), 1176-1191 (1994).
 - 65 - Stein, A.; Fendorf, M.; Jarvie, T. P.; Mueller, K. T.; Benesi, A. J.; Mallouk, T. E.; "Salt-Gel Synthesis of Porous Transition-Metal Oxides"; Chem. Mater.; **7**(2), 304-313 (1995).
 - 66 - Abe, T.; Taguchi, A.; Iwamoto, M.; "Non-Silica-Based Mesostructured Materials. 1. Synthesis of Vanadium Oxide-Based Materials"; Chem. Mater.; **7**(8), 1429-1430 (1995).
 - 67 - Hartig, J.; Stössel, A.; Herrmann, G.; Marosi, L.; "Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon"; Patente Alemã **3222144** (1983).

- 68 - Rouchaud, J.; Sondengam, L.; Fripiat, J. J.; "Activité Catalytique en Oxydation des Zéolithes d'Éléments de Transition"; *Bull. Soc. Chim. Belg.*; 77(9-10), 505-512 (1968).
- 69 - Weitkamp, J.; Sakuth, M.; Chen, C.; Ernst, S.; "Dealumination of Zeolite Beta Using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and SiCl_4 "; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (24), 1908-1910 (1989).
- 70 - Han, S.; Schimtt, K. D.; Schramm, S. E.; Reischmann, P. T.; Shihabi, D. S.; Chung, C. D.; "Isomorphous Substitution of Boron into Zeolites ZSM-5 and Y with Aqueous NH_4BF_4 "; *J. Phys. Chem.*; 98(15), 4118-4124 (1994).
- 71 - Skeels, G. W.; Flanigen, E. M.; "Zeolite Chemistry-Substitution of Iron or Titanium for Aluminum in Zeolites via Reaction with Respective Ammonium Fluoride Salts"; *ACS Symp. Ser.*; 398, 420-435 (1989).
- 72 - Kraushaar, B.; Dehaan, J. W.; Vandeven, L. J. M.; van Hooff, J. H. C.; "Cation Assisted Lattice Improvement of Highly Siliceous ZSM-5 upon Prolonged Heat-Treatment"; *Chem. Lett.*; (9), 1523-1526 (1986).
- 73 - Whittington, B. I.; Anderson, J. R.; "Vanadium-Containing ZSM5 Zeolites: Reaction between Vanadyl Trichloride and ZSM5/Silicalite"; *J. Phys. Chem.*; 95(8), 3306-3310 (1991).
- 74 - Rao, P. R. H. P.; Belhekar, A. A.; Hegde, S. G.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy, P.; "Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicates. II. FTIR, NMR, and ESR Spectroscopy and Catalytic Oxidation of Alkylaromatics over VS-2"; *J. Catal.*; 141(2), 595-603 (1993).
- 75 - Ratnasamy, P.; Kumar, R.; "Transition Metal-Silicate Analogs of Zeolites"; *Catal. Lett.*; 22(3), 227-237 (1993).
- 76 - Paezmozo, E.; Gabriunas, N.; Lucaccioni, F.; Acosta, D. D.; Patrono, P.; Laginestra, A.; Ruiz, P.; Delmon, B.; "Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y-Zeolite - A Physicochemical Study"; *J. Phys. Chem.*; 97(49), 12819-12827 (1993).
- 77 - Balkus, Jr., K. J.; Gabrielov, A. G.; Bell, S. L.; Bedioui, F.; Roué, L.; Devynck, J.; "Zeolite Encapsulated Cobalt(II) and Copper(II) Perfluorophthalocyanines. Synthesis and Characterization"; *Inorg. Chem.*; 33(1), 67-72 (1994).
- 78 - Balkus, Jr., K. J.; Eissa, M.; Levado, R.; "Oxidation of Alkanes Catalyzed by Zeolite-Encapsulated Perfluorinated Ruthenium Phthalocyanines"; *J. Am. Chem. Soc.*; 117(43), 10753-10754 (1995).
- 79 - Kowalak, S.; Balkus, Jr., K. J.; "AlPO₄ Molecular Sieves Modified with Metal Chelate Complexes"; *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 57(4), 774-780 (1992).
- 80 - KnopsGerrits, P. P. H. J. M.; DeSchryver, F. C.; van der Auweraer, M.; VanMingroot, H.; Li, X. Y.; Jacobs, P. A.; "Emission from Zeolite-Occluded Manganese-Diimine Complexes"; *Chem. Euro. J.*; 2(5), 592-597 (1996).
- 81 - Vos, D. E.; Gerrits, P. P. K.; Vanoppen, D. L.; Jacobs, P. A.; "Catalytic and Physico-Chemical Properties of New Schiff Base Complexes"; *Supramol. Chem.*; 6(1-2), 49-57 (1995).
- 82 - Rosynek, M. P.; "Catalytic Properties of Rare Earth Oxides"; *Catal. Rev. Sci. Eng.*; 16(1), 111-154 (1977).
- 83 - McGough, C. B.; Houghton, G.; "Catalytic Activity of the Lanthanide Oxides for the Dehydrogenation of Cyclohexane"; *J. Phys. Chem.*; 65(10), 1887-1891 (1961).
- 84 - Gaare, K.; Akporiaye, D.; "Modified Zeolites as Catalysts in the Friedel-Crafts Acylation"; *J. Mol.*

- Catal. A: Chemical; 109(2), 177-187 (1996).
- 85 - Gauthier, C.; Chiche, B.; Finiels, A.; Geneste, P.; "Influence of Acidity in Friedel-Crafts Acylation Catalyzed by Zeolites"; J. Mol. Catal.; 50(2), 219-229 (1989).
 - 86 - Xiao, F. S.; Pang, G.; Ji, T.; Meng, X.; Pang, W.; Xu, R.; "Catalytic Cracking Activity and Physicochemical Properties of REY Zeolite Mixed with Kaolin Clay Treated by Hydrothermal Hot Pressing Method"; Appl. Catal. A: General; 133(2), 305-320 (1995).
 - 87 - Aguiar, E. F. S.; Mota, C. J. A.; Valle, M. L. M.; Silva, M. P.; Silva, D. F.; "Catalytic Cracking of Decalin Isomers over REHY-Zeolites with Different Crystallite Sizes"; J. Mol. Catal. A: Chemical; 104(3), 267-271 (1996).
 - 88 - Buchanan, J. S.; Adewuyi, Y. G.; "Effects of High Temperature and High ZSM-5 Additive Level on FCC Olefins Yields and Gasoline Composition"; App. Catal. A: General; 134(2), 247-262 (1996).
 - 89 - Watson, B. A.; Klein, M. T.; Harding, R. H.; "Mechanistic Modeling of n-Hexadecane Cracking on Rare Earth Y"; Energy & Fuels; 11(2), 354-363 (1997).
 - 90 - Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; "Photochemical and Thermal Reduction of Cerium(IV) Carboxylates. Formation and Oxidation of Alkyl Radicals"; J. Am. Chem. Soc.; 90(24), 6688-6698 (1968)
 - 91 - Kanemoto, S.; Tomioka, H.; Oshima, K.; Nozaki, H.; "Cerium or Ruthenium Catalyzed Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds by Means of Sodium Bromate"; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 59(1), 105-108 (1989)
 - 92 - Otsuka, K.; Jinno, K.; Morikawa, A.; "The Catalysts Active and Selective in Oxidative Coupling of Methane"; Chem. Lett.; (4), 499-500 (1985).
 - 93 - Littler, J. S.; "The Mechanisms of Oxidation of Cyclohexanone under Acid Conditions. Part II. One-Electron Oxidants"; J. Chem. Soc., 832-837 (1962)
 - 94 - Shen, H. C.; Weng, H. S.; "Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexanone over Cerium Oxide Catalyst"; Ind. Eng. Chem. Res.; 29(5), 713-719 (1990)
 - 95 - Yamanaka, I.; Otsuka, K.; "Catalysis of Sm^{3+} for the Oxidation of Alkanes with O_2 in the Liquid Phase"; J. Mol. Catal. A: Chemical; 95(2), 115-120 (1995).
 - 96 - Tiernan, M. J.; Finlayson, O. E.; "Effects of Ceria on the Combustion Activity and Surface Properties of Pt/ Al_2O_3 Catalysts"; Appl. Catal. B: Environmental; 19(1), 23-35 (1998).
 - 97 - Breyse, M.; Guenin, M.; Claudel, B.; Latrielle, H.; Véron, J.; "Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation by Cerium Dioxide. I. Correlations between Catalytic Activity and Electrical Conductivity"; J. Catal.; 27(2), 275-280 (1972).
 - 98 - Breyse, M.; Guenin, M.; Claudel, B.; Veron, J.; "Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation by Cerium Dioxide. II. Microcalorimetric Investigation of Adsorption and Catalysis"; J. Catal.; 28(1), 54-62 (1973).
 - 99 - Klissurski, D.; "Die Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd na Cerdioxid"; Z. Chem.; 9(10), 394 (1969).
 - 100 - Topchieva, K. V.; Loginov, A. Y.; Mezhidov, D. K.; "The Adsorbed Forms of Oxygen in Oxidation of Cyclohexane on some Rare Earth Metal-Oxides"; Vestn. Mosk. Univ. Khim. Ser. 2; 23(4), 357-361 (1982).
 - 101 - Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; "Purification of Laboratory Chemicals"; 3ª Ed.; Pergamon

- Press, Oxford (1988).
- 102 – Shul'pin, G. B.; Attanasio, D.; Suber, L.; "Efficient H_2O_2 Oxidation of Alkanes and Arenes to Alkyl Peroxides and Phenols Catalyzed by the System Vanadate-Pyrazine-2-Carboxylic Acid"; *J. Catal.*; **142**, 147-152 (1993).
- 103 – Johnson, R. M.; Siddiqi, I. W.; "The Determination of Organic Peroxides"; Pergamon Press, Oxford (1970).
- 104 – Kim, J. H.; Sugi, Y.; Matsuzaki, T.; Hanaoka, T.; Kubota, Y.; Tu, X.; Matsumoto, M.; Nakata, A. S.; Kato, A.; Seo, G.; Pak, C.; "Cerium Impregnated H-Mordenite as a Catalyst for Shape-Selective Isopropylation of Naphthalene-Selective Deactivation of Acid Sites on the External Surface"; *Appl. Catal. A: General*; **131**(1), 15 (1995).
- 105 – Rudham, R.; Spiers, A. I.; "Catalytic Dehydration of Propan-2-ol by Lanthanum-Y Zeolite"; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **93**(7), 1445-1448 (1997).
- 106 – Floor, M.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H.; "Alumina- and Y-Zeolite-Catalyzed Reaction of Cyclohexanol with tert-Butyl Hydroperoxide"; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*; **107**(5), 362-365 (1988).
- 107 – Berke, C. H.; Kiss, A.; Kleinschmit, P.; Weitkamp, J.; "Der Hydrophobizitäts-Index: Eine neue Methode zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften zeolithischer Adsorbentien"; *Chem. Ing. Tech.*; **63**(6), 623-625 (1991).
- 108 – Mukherjee, P.; Bhaumik, A.; Kumar, R.; "Significant Enhancement in the Reaction Rates and Reversal of Regioselectivity in the Hydroxylation of Aromatics Catalyzed by TS-1/ H_2O_2 System under Solvent-Free, Tri-Phase Conditions"; *Bull. Catal. Soc. India*; **7**(5), 1-4 (1997).
- 109 – Yamanaka, I.; Akimoto, T.; Nakagaki, K.; Otsuka, K.; "Oxidation and Epoxidation of Hydrocarbons with O_2 Catalysed by $EuCl_3$ "; *J. Mol. Catal. A: Chemical*; **110**(2), 119-128 (1996).
- 110 – Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; "Dehydroxylation of Lanthanum Exchanged Zeolite Y"; *Zeolites*; **7**(6), 545-548 (1987).
- 111 – Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; "Calcination of Cerium(III) Exchanged Y Zeolite"; *Zeolites*; **7**(5), 446-450 (1987).
- 112 – H.G. Karge, H.K. Beyer; "Introduction of Cations into Zeolites by Solid-State Reaction"; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; **69**, 43-64 (1991).
- 113 – Beckwith, A. L. J.; Hay, B. P.; "Kinetics and Mechanism of the Exo Cyclizations of Omega-Formylalkyl Radicals"; *J. Am. Chem. Soc.*; **111**(7), 2674-2681 (1989).

Apêndices:

APÊNCICES:

APÊNDICE - A

REAGENTES

Sólidos

Zeólita Y (Si:Al = 2,6, 12,5, 28, 60, 100).....	Degussa AG
CeCl ₃ ·7H ₂ O.....	Aldrich / 22,893-1
NdCl ₃ ·6H ₂ O.....	Aldrich / 28,918-3
YbCl ₃ ·6H ₂ O.....	Aldrich / 33,792-7
SmCl ₃ ·6H ₂ O.....	Aldrich / 24,880-0
EuCl ₃ ·6H ₂ O.....	Aldrich / 21,288-1
CeO ₂	Aldrich / 20,297-5
Nd ₂ O ₃	Aldrich / 22,856-6
Yb ₂ O ₃	Aldrich / 24,699-9
Sm ₂ O ₃	Aldrich / 39,253-7
Eu ₂ O ₃	Aldrich / 28,922-1
AgNO ₃	Sigma / 7761-88-8
C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ - [4-(2-piridilazo)resorcinol].....	Fluka / 82970
CaCl ₂ ·6H ₂ O.....	Nuclear / 0995
NaHCO ₃	Aldrich / 43,144-3
MgSO ₄	Synth / 1046
(C ₆ H ₅) ₃ P - tri-fenilfosfina).....	Merck / 808270

Líquidos

H ₂ SO ₄	Merck / 100731
H ₂ O ₂	CRIQ / 0020
CH ₃ COCH ₃ (acetona).....	Merck / 100014
C ₆ H ₅ OH (cicloexanol).....	Merck / 822328
CH ₂ Cl ₂ (diclorometano).....	Nuclear / 1310
CH ₃ CN (acetonitrila).....	QM / 12020
C ₅ H ₅ N (piridina).....	Merck / 21621
C ₈ H ₁₆ (ciclooctano).....	Fluka / 29600
C ₂ H ₂ Cl ₂ (1,2-dicloroetano).....	QM / 13120
C ₆ H ₅ O (cicloexanona).....	Merck / 2888
CH ₃ OCH ₃ - (éter etílico).....	Aldrich / 34,613-6
C ₆ H ₆ - (cicloexano).....	Nitrocarbono S. A.
(CH ₃) ₃ COOH - <i>terc</i> -butil hidróperóxido, <i>t</i> BHP).....	Nitrocarbono S. A.

APÊNDICE - C

REPERCUSSÃO DO TRABALHO

- 3rd World Congress on Oxidation Catalysis - San Diego, 21-26 Setembro (1997)
- Autores: Pires, E. L.; Wallau, M.; Schuchardt, U.
- Título: "Selective Oxidation of Cyclohexane over Rare Earth Exchanged Zeolite Y"
- IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - Angra dos Reis, 10-13 Setembro (1998)
- Autores: Pires, E. L.; Magalhães, J. C.; Schuchardt, U.
- Título: "Influence of O₂ Pressure on Cyclohexane Oxidation Catalysed by Rare Earth Exchanged Zeolite Y"
- 10^o Congresso Brasileiro de Catálise - Salvador, 22-24 Setembro (1999)
- Autores: Pires, E. L.; Magalhães, J. C.; Schuchardt, U.
- Título: "Influência de Solventes e Agentes "Sequestradores" de Radicais Livres na Oxidação de Cicloexano por Zeólita do tipo CeY"
- Pires, E. L.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Selective Oxidation over Rare Earth Exchanged Zeolite Y"; Stud. Surf. Sci. Catal.; 110, 1025-1027 (1997)
- Pires, E. L.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; "Cyclohexane Oxidation over Rare Earth Exchanged Zeolite Y"; J. Mol. Catal. A: Chemical; 136(1), 69-74 (1998)

ANEXO: PUBLICAÇÕES

Selective Oxidation of Cyclohexane over Rare Earth Exchanged Zeolite Y

Emerson L. Pires, Martin Wallau, Ulf Schuchardt: Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas-SP, Brasil; e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

Rare earth oxides are known to exhibit strong redox properties and to catalyze, in the presence of oxygen, the oxidation of hydrocarbons like n-butane, propylene and benzene to carbon dioxide and water. Recently the selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone in the liquid phase catalyzed by SmCl_3 was reported.¹ Also Ce(IV) impregnated on a cation exchange resin was used as catalyst for the oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds.² Although these results demonstrate the performance of rare earth cations as catalysts for the oxidation of hydrocarbons, no attention has been given to the redox properties of rare earth cation exchanged zeolites, which are very well studied as acid catalysts in petrochemical processes. In this work we report first results on the redox properties of rare earth exchanged zeolites with FAU structure as catalyst for the oxidation of cyclohexane with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) in the liquid phase.

The catalysts were prepared from a sodium zeolite Y (NaY) with a Si/Al ratio of 3, by solid state ion exchange with $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectively. The NaY was mixed with the rare earth chloride (RECl_3) in a molar ratio Al/ RECl_3 of 3. The homogenized mixture was placed in a reaction tube, evacuated and heated to 450°C for 6 h. After cooling to room temperature, the solid was separated, carefully washed with water and dried at 120°C for 12 h. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy and elemental analysis. The oxidation of cyclohexane was carried out in a suspension of the REY (200 mg) in 15.6 g of cyclohexane. 10 mmol of TBHP dissolved in 1.1 g of cyclohexane was added and the reaction mixture was stirred for 24 h under reflux. After filtering off the solid catalyst, the reaction products were quantified by gas chromatography, using internal standard and calibration curves.

All peaks observed in the XRD patterns of the REY can be assigned to the FAU

structure and the unit cell parameter a_0 , calculated by linear regression, does not vary compared to the parent NaY. The absence of a broad reflection between 20 and 25° (2θ), which would indicate the presence of amorphous silica, demonstrates that the FAU structure remains intact after the solid state ion exchange. The decreased intensity of the reflections observed in the patterns of the REY may be attributed to an enhanced adsorption of the X-rays in the presence of the rare earth cations, rather than to a decreased crystallinity. It can be observed in the FTIR spectra that the ratio of intensities between the bands around 1000 , 710 and 460 cm^{-1} , attributed to internal tetrahedra vibrations (structure insensitive)³ and the bands around 1130 , 780 and 570 cm^{-1} , attributed to the vibrations of the external linkages (structure sensitive),³ do not differ between the parent NaY and the REY. This is a further confirmation that the FAU structure remains intact after the solid state ion exchange.

The results of the catalytic oxidation of cyclohexane with TBHP are given in *Table 1*. The amounts of oxidized products obtained in a blank experiment are subtracted. Besides the main products cyclohexyl hydroperoxide (chhp), cyclohexanol (ol) and cyclohexanone (one), small amounts of other still unidentified products were also obtained. While NaY is inactive for the oxidation of cyclohexane, the activity of the REY increases in the following order: SmY $\approx$ NdY < YbY < CeY. An ol/one ratio close to unity, observed for NdY, SmY and YbY, indicates that both products are formed simultaneously from a common intermediate as already claimed for the cyclohexane oxidation catalyzed by SmCl₃.¹ A probable reaction mechanism is the hydrogen abstraction catalyzed by the REY. The resulting cyclohexyl radicals react with molecular oxygen to cyclohexylperoxy radicals, which decompose in a bimolecular reaction to cyclohexanone, cyclohexanol and oxygen, or are reduced and protonated to cyclohexyl hydroperoxide. The enhanced cyclohexanol selectivity of CeY may be due to a selective decomposition of cyclohexyl hydroperoxide to cyclohexanol. The relative low activity of the REY is due to its high hydrophilicity, which leads to a rapid deactivation by adsorption of the polar reaction products. Studies to increase the activity of REY by using NaY with a higher Si/Al ratio are in progress. To the best of our knowledge, this is the first report on the redox activity of rare earth cations supported on zeolites in liquid phase oxidation.

Table 1: Results of the oxidation of cyclohexane with TBHP catalyzed by REY

catalyst	ol (mmol)	one (mmol)	chhp (mmol)	ol/one
NaY	traces	traces	traces	-
CeY	1.14	0.44	0.74	2.6
NdY	0.22	0.21	0.56	1.0
SmY	0.39	0.30	0.22	1.3
YbY	0.39	0.43	0.46	0.9

- 1 I. Yamanaka, K. Otsuka, *J. Mol. Catal. A* 1995, 95, 115
- 2 S. Kanemoto, H. Saimoto, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 3317
- 3 D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley & Sons, New York, 1974

Cyclohexane oxidation over rare earth exchanged zeolite Y

Emerson L. Pires, Martin Wallau, Ulf Schuchardt *

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

Received 9 September 1997; accepted 18 December 1997

Abstract

Rare earth exchanged zeolites Y (REY) were prepared from HY with Si:Al ratios of 2.6, 12.5 and 28 by solid-state ion exchange with CeCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 or YbCl_3 . The resulting REY were used as catalysts for the liquid-phase oxidation of cyclohexane with *tert*-butyl hydroperoxide. Cyclohexene, *n*-hexanal, cyclohexanone and cyclohexanol are the principal products formed. The activity of the catalysts depends on the Si:Al ratio: $12.5 > 2.6 > 28$, on the rare earth cations: $\text{Ce} \gg \text{Yb} > \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Nd}$, and on the temperature. Using CeY with a Si:Al ratio of 12.5, at 50, 70 and 90°C, cyclohexane conversions of 4.7, 7.3 and 10% and turnover numbers of 236, 366 and 505, respectively, are observed after 24 h. However, at 90°C large amounts of carboxylic acids are formed. Leaching experiments with CeY show that most of the products are formed in a heterogeneously catalysed reaction. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Rare earth metals; Molecular sieves; FAU zeolites; Redox catalysts; Cyclohexane oxidation; *tert*-Butyl hydroperoxide

1. Introduction

Rare earth metal oxides are known to exhibit strong redox properties and to catalyse, in the presence of oxygen, the oxidation of hydrocarbons, such as *n*-butane, propylene and benzene, to carbon dioxide and water [1,2]. Recently the selective liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone catalysed by SmCl_3 was reported [3]. Also Ce(IV) exchanged cation exchange resin was used as catalyst for the oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds [4]. Al-

though these results demonstrate the suitability of rare earth cations as catalysts for the oxidation of hydrocarbons, no attention has been given to the redox properties of rare earth cation exchanged zeolites, which have been very well studied as acid catalysts in petrochemical processes [5]. Recently, we communicated first results of the application of REY (Si:Al = 3) as catalysts for the liquid-phase oxidation [6] and could demonstrate that REYs are active catalysts for the oxidation of cyclohexane with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP). Here we will describe in more detail the influence of the rare earth cation, the Si:Al ratio of the parent zeolite and of the reaction temperature on the activity and selectivity of the REY catalyst. Also a proposed mechanism for the cyclohexane oxidation over REY will be discussed.

* Corresponding author. Fax: +55-19-788-3023; e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

2. Experimental

2.1. Synthesis of the catalysts

The catalysts were prepared from acid zeolite Y (HY) with Si:Al ratios of 2.6, 12.5 and 28 by solid-state ion exchange [7] with $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectively. The HY was mixed with the rare earth chloride (RECl_3) in a molar ratio $\text{Al}:\text{RECl}_3 = 3:1$. The homogenised mixture was placed in a reaction tube, which was sealed, evacuated to 0.1 mmHg and heated to 520°C for 6 h. After cooling to room temperature, the solid REY was separated, carefully washed with an excess of water and dried at 120°C for 12 h.

2.2. Catalyst characterisation

The REY catalysts were characterised by X-ray diffraction (XRD) using a Shimadzu XD-3A diffractometer with Cu K α radiation. Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer 1600 FTIR spectrophotometer from KBr wavers containing the zeolite. The metal contents were determined with a Spectrace TX-500 X-ray fluorescence spectrometer, using calibration curves prepared from mixtures of SiO_2 and the respective rare earth oxides.

2.3. Catalytic reaction

The oxidation of cyclohexane was carried out in a suspension of 200 mg of the REY, dried at 80°C under vacuum, in 15.6 g of cyclohexane. A solution of 10 mmol of TBHP (86% in cyclohexane) was added and the reaction mixture was refluxed for 24 h at 70°C under an atmosphere of air. The CeY zeolite with Si:Al = 12.5 was also used as catalyst at 50 and 90°C. After filtering off the solid catalyst, the reaction products were quantified by gas chromatography on a 10% Carbowax 20M on Chromosorb WAW 80/100 (2.5 m $\times$ 3.2 mm i.d.) column coupled to a flame ionization detector,

using an internal standard and appropriate calibration curves. In two additional experiments at 70°C the CeY (Si:Al = 12.5) catalyst was removed from the reaction mixture after 1 and 4 h, and the homogeneous reaction solution was submitted to the reaction conditions. All results presented in the tables and figures were corrected by the amounts of oxidation products obtained in blank experiments carried out under the same conditions described above but using the parent HY as catalyst.

3. Results and discussions

All peaks observed in the XRD patterns of the REY can be assigned to the FAU structure and the unit cell parameters a_0 , calculated by linear regression, do not vary with respect to the parent HY. The absence of a broad reflection between 20 and 25° (2 θ), which would indicate the presence of amorphous silica, demonstrates that the FAU structure remains intact after the solid-state ion exchange. The decreased intensity of the reflections observed in the patterns of the REY may be attributed to an enhanced adsorption of X-rays in the presence of the rare earth cations, rather than to a decreased crystallinity, and can be taken as a first indication for the successful ion exchange. The FTIR spectra reveal that the intensity ratios between the bands around 1000, 710 and 460 cm^{-1} , attributed to vibrations of the internal tetrahedra linkages (structure insensitive) [8] and the bands around 1130, 780 and 570 cm^{-1} , attributed to the vibrations of the external linkages (structure sensitive) [8], do not differ between the parent HY and the REY, thus confirming that the FAU structure remains intact after the solid-state ion exchange.

The results of the elemental analyses are given in Table 1. It can be seen that for the zeolite Y with a high aluminium content (Si:Al = 2.6) the exchange degree after one ion exchange reaches only approximately 25%. However, a higher exchange degree can be achieved

Table 1
Elemental analysis of the rare earth exchanged zeolite Y

	Si:Al = 2.6			Si:Al = 12.5			Si:Al = 28		
	metal content (wt.%)		exchange degree (%)	metal content (wt.%)		exchange degree (%)	metal content (wt.%)		exchange degree (%)
	observed	calculated		observed	calculated		observed	calculated	
Ce	4.3	17.7	24	2.6	5.4	48	1.5	2.6	58
Ce ^a	11.5	17.7	65	—	—	—	—	—	—
Nd	4.5	18.2	25	2.8	5.6	50	—	—	—
Sm	4.4	18.8	23	3.6	5.8	62	—	—	—
Eu	4.3	19.0	23	2.1	5.9	36	—	—	—
Yb	4.6	21.0	22	4.0	6.6	61	—	—	—

^aExchanged twice.

by repeating the ion exchange. For the silicon rich zeolites Y (Si:Al = 12.5 and 28) exchange degrees of approximately 50% are already achieved after the first ion exchange.

The results of the oxidation of cyclohexane at 70°C catalysed by REY and HY are given in Table 2. It can be seen that the cyclohexane conversion over HY is very low (0.1%), while the rare earth exchanged zeolites are very active catalysts for the oxidation of alkanes in the liquid phase. The cyclohexane conversion of 7.3%, which is obtained after 24 h with CeY (Si:Al = 12.5) as catalyst, is significantly higher than that obtained in the industrial process (ca. 4%) [9] and corresponds to a turnover number of 366. However, the REY catalysts produce cyclohexene (ene) and *n*-hexanal (al) as the principal products and less of the desired cyclo-

hexanone (one) and cyclohexanol (ol). The results given in Table 2 demonstrate, further, that the activity of the REY catalysts depends on their aluminium content and decrease in the following order of the Si:Al ratio: 12.5 > 2.6 > 28.

The different activities of the REY catalysts with different Si:Al ratios might be explained by their different hydrophobicities. As shown by Berke et al. [10] the aluminium content of zeolite Y strongly influences the adsorption properties. To characterise the adsorption properties they define the ratio of adsorbed toluene and adsorbed water (wt.%,wt.%) from a gaseous mixture of these components as the hydrophobicity index (HI). For NaY zeolites with Si:Al ratios of 2.5, 8 and 35 they found HI equal to 0.2, 1.1 and 14.8, respectively [10]. This

Table 2
Results of the oxidation of cyclohexane with TBHP catalysed by REY^a

	Si:Al = 2.6					Si:Al = 12.5					Si:Al = 28				
	conversion (%)	products ^b (mmol)				conversion (%)	products ^b (mmol)				conversion (%)	products ^b (mmol)			
		ene	al	one	ol		ene	al	one	ol		ene	al	one	ol
HY	—	—	—	—	—	0.1	0.0	0.0	0.14	0.10	—	—	—	—	—
Ce	1.7	1.16	0.52	0.77	0.60	7.3	3.87	5.88	2.15	1.68	1.0	0.80	0.51	0.34	0.26
Ce ^c	5.4	3.13	3.15	2.09	1.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd	0.7	0.76	0.30	0.18	0.11	1.3	0.88	0.85	0.43	0.29	—	—	—	—	—
Sm	0.6	0.65	0.28	0.12	0.05	2.2	2.35	0.65	0.58	0.53	—	—	—	—	—
Eu	0.7	0.56	0.52	0.17	0.12	1.9	1.74	0.66	0.60	0.58	—	—	—	—	—
Yb	1.3	0.99	1.05	0.32	0.11	2.3	2.25	0.48	0.95	0.54	—	—	—	—	—

^a10 mmol TBHP; 187 mmol C₆H₁₂; 200 mg of catalyst; 70°C, 24 h.

^bThe amounts of oxidation products obtained in blank experiments without REY are already subtracted.

^cExchanged twice.

Ene = cyclohexene, al = *n*-hexanal; one = cyclohexanone; ol = cyclohexanol.

demonstrates that zeolite Y, with an intermediate content of aluminium, adsorbs the hydrophobic toluene and the hydrophilic water in approximately equal amounts. A high activity of redox zeolite as catalysts for the liquid phase oxidation of alkanes requires that the hydrophobic substrate (e.g., cyclohexane) and the hydrophilic oxidant (e.g., TBHP) are adsorbed in equal amounts, which is probably possible for the zeolite Y with Si:Al = 12.5, while for zeolite Y with Si:Al = 2.6 (HI $\approx$ 0.2), the adsorption of the hydrophobic substrate is hampered and, for zeolite Y with Si:Al = 28 (HI $\approx$ 14), the adsorption of the hydrophilic oxidant is more difficult, thus resulting in a reduced activity of these catalysts. However, also the CeY with Si:Al = 2.6 and an exchange degree of 65% shows a remarkable good cyclohexane conversion of 5.4%.

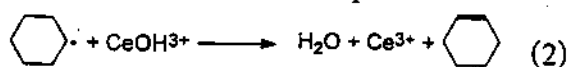
For the REY catalysts with a Si:Al ratio of 12.5 the activity at 70°C decreases in the following order: CeY $\gg$ YbY > SmY > EuY > NdY. For the CeY (Si:Al = 12.5) catalyst, the time dependence of cyclohexane conversion and the product distribution are given in Fig. 1. It can be seen that the catalyst is still active after 24 h. The observed peroxide efficiency (mol oxidised products:mol TBHP consumed) which

is around 130% indicates the participation of molecular oxygen in the reaction. Reactions performed under an inert atmosphere produced much less oxidation products, confirming that molecular oxygen takes part in the reaction.

We therefore propose a reaction mechanism for the REY catalysed cyclohexane oxidation as depicted in Fig. 2. It is assumed that the rare earth cation in REY is oxidised by decomposing TBHP, thus forming *tert*-butoxy radicals, as illustrated in the following equation [11]:



These radicals abstract hydrogen from cyclohexane forming cyclohexyl radicals which react with molecular oxygen from air. The cyclohexylperoxy radicals thus formed can suffer a bimolecular Russell termination [12] to form cyclohexanone (one) and cyclohexanol (ol) or abstract a hydrogen from cyclohexane to form cyclohexyl hydroperoxide, whose formation was confirmed by capillary gas chromatography [13]. Hydroxy radical abstraction from cyclohexyl hydroperoxide by REY forms cyclohexyloxy radicals which are in equilibrium with the open-chain isomer [14], thus forming the observed *n*-hexanal (al). The cyclohexyl radicals may also suffer dehydrogenation to cyclohexene (ene) by reduction of the Ce(IV) formed by the decomposition of the TBHP, thus regenerating the REY as illustrated in the equation:



The cyclohexane conversion, turnover number, peroxide efficiency and the products observed at 50, 70 and 90°C, respectively, are summarised in Table 3. It can be seen that the activity and the efficiency increase with the temperature. However, at 90°C the yield of *n*-hexanal (al) is strongly reduced and a large amount of carboxylic acids, such as hexanoic acid and adipic acid, are formed by overoxidation of the aldehyde.

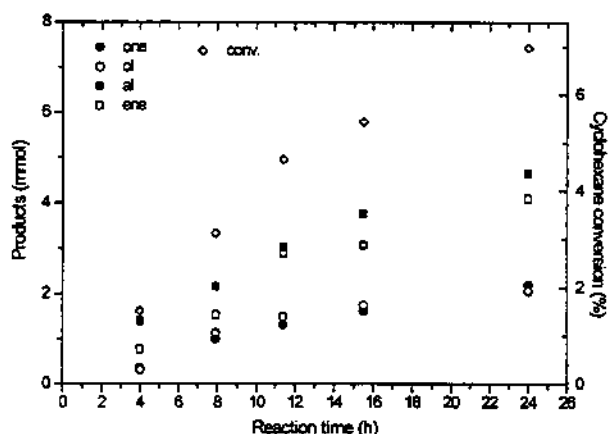


Fig. 1. Time dependence and product distribution from cyclohexane oxidation catalysed by CeY (10 mmol TBHP; 187 mmol C_6H_{12} ; 200 mg of catalyst; Si:Al = 12.5, 70°C; 24 h; the amounts of oxidation products obtained in blank experiments are already subtracted).

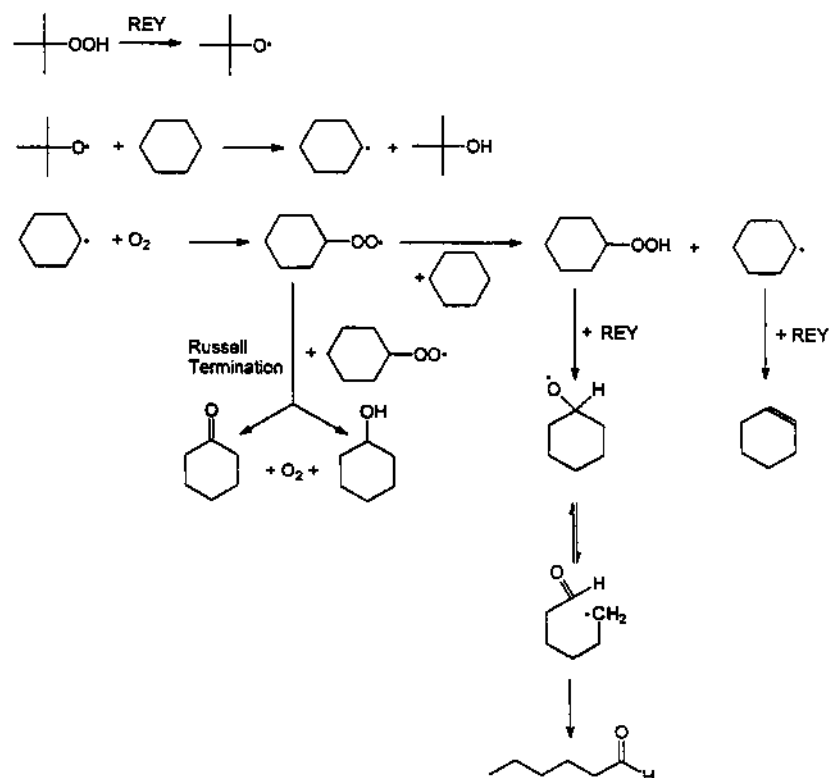


Fig. 2. Proposed reaction mechanism for the oxidation of cyclohexane catalysed by REY.

Analysis by X-ray fluorescence of the used CeY shows that no detectable leaching of the Ce had occurred during the reaction. Furthermore the catalyst can be recycled without significant loss of activity. However, it was recently demonstrated that a quantity of leached metal too small to be detected by elemental analysis could be responsible for the observed activity

[15]. We therefore performed two experiments at 70°C in which the CeY was separated from the reaction mixture after 1 and 4 h of reaction time, respectively, and the reactions were continued in the absence of the solid catalyst. As shown in Fig. 3, the homogeneous reaction solution shows very low activity, and only negligible amounts of cyclohexanone (one) and cy-

Table 3
Temperature dependence of the oxidation of cyclohexane catalysed by CeY^a

Temperature (°C)	Cyclohexane conversion (%)	Turnover number	Peroxide efficiency ^b (%)	Products ^c (mmol)			
				ene	al	one	ol
50	4.7	236	88	3.22	3.31	1.06	1.17
70	7.3	366	136	3.87	5.88	2.15	1.68
90 ^d	10.0 ^e	505 ^e	187	6.82	1.08 ^d	1.98	2.86

^a10 mmol TBHP; 187 mmol C₆H₁₂; 200 mg of catalyst; Si:Al = 12.5, 24 h.

^bMol cyclohexane converted:mol TBHP consumed.

^cThe amounts of oxidation products obtained in blank experiments are already subtracted.

^dApproximately 6 mmol of carboxylic acids are formed by overoxidation.

^eThe carboxylic acids formed are already considered.

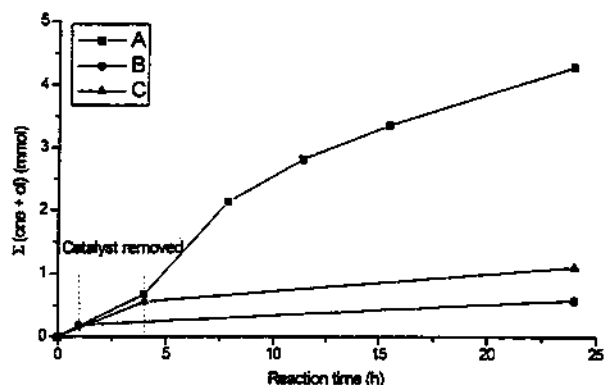


Fig. 3. Formation of cyclohexanone (one) and cyclohexanol (ol) catalysed by CeY (A) and after removal of the catalyst at 1 h (B) and 4 h (C); (10 mmol TBHP; 187 mmol C_6H_{12} ; 200 mg of catalyst; Si:Al = 12.5, 70°C; 24 h; the amounts of oxidation products obtained in blank experiments are already subtracted).

cyclohexanol (ol) are formed after the removal of the catalyst. This result clearly demonstrates that the reaction is catalysed by CeY in heterogeneous phase.

4. Conclusions

Rare earth exchanged zeolites Y are active catalysts for the oxidation of cyclohexane with TBHP, forming, besides cyclohexanone and cyclohexanol, *n*-hexanal and cyclohexene as the main products. The activity strongly depends on the Si:Al ratio of the zeolite, on the rare earth cation and on the temperature. The highest activity is obtained for CeY with a Si:Al ratio = 12.5 at 90°C. However, at this temperature large amounts of carboxylic acids are formed by overoxidation of *n*-hexanal. The reaction probably proceeds via formation of *tert*-butoxy radicals catalysed by CeY. CeY is also active in the catalytic decomposition of the cyclohexyl hydroperoxide formed, which gives *n*-hexanal, and in hydrogen abstraction from intermediate cyclohexyl radicals to form cyclohexene.

Acknowledgements

This work was financed by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Fellowships from FAPESP and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) are acknowledged. The authors thank Nitrocarbonyl for gifts of cyclohexane and *tert*-butyl hydroperoxide in cyclohexane, and Prof. Dr. K.K. Unger, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany, for providing the Zeolite Y samples.

References

- [1] K.V. Topchieva, A.Y. Oginov, D.K. Mechinov, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* 23 (1982) 357.
- [2] K.V. Topchieva, A.Y. Oginov, D.K. Mechinov, *Chem. Abstr.* 97, 181512q.
- [3] I. Yamanaka, K. Otsuka, *J. Mol. Catal. A* 95 (1995) 115.
- [4] S. Kanemoto, H. Saimoto, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3317.
- [5] M.P. Rosynek, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 16 (1977) 111.
- [6] E.L. Pires, M. Wallau, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 1025.
- [7] H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 83 (1994) 135.
- [8] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974, p. 418.
- [9] U. Schuchardt, W.A. Carvalho, E.V. Spinacé, *Synlett* 10 (1993) 713.
- [10] C.H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 63 (1991) 623.
- [11] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981, p. 38.
- [12] G.A. J Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871.
- [13] G.B. Shul'pin, M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, *Tetrahedron* 52 (1996) 13051.
- [14] A.L.J. Beckwith, B.P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2674.
- [15] H.E.B. Lempers, R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1061.