

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica

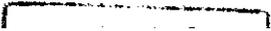
**Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos Saturados  
Catalisada por Metais de Transição Incorporados em  
Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41**

Wagner Alves Carvalho

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

1997



UNIDADE	IQ
N.º DE FOLHAS:	
V.º	
T.º	31637
PR	281/17
C.º	D   x
PR.º	31637
DE.º	281/17
N.º	

CM.00100795-3

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

Carvalho, Wagner Alves  
C253o Oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados catalisada por metais de transição incorporados em peneiras moleculares do tipo MCM-41 / Wagner Alves Carvalho. --Campinas, [SP : s.n], 1997

Orientador: Ulf Schuchardt

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

1. \*Oxidação de alcanos. 2. \*Peneiras moleculares redox. 3. \*Peneiras mesoporosas. I. Schuchardt, Ulf. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Aos meus pais,

Oswaldo e Iracema

e à minha esposa,

Edivandra,

com muito amor.

## Agradecimentos

Minha gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação e para o desenvolvimento deste trabalho.



## ÍNDICE

Resumo.....	1
Summary.....	2
1. Introdução .....	3
1.1 Ativação de Alcanos .....	5
1.2 Processo Industrial de Oxidação do Cicloexano .....	6
1.3 Tipos de Oxidantes.....	7
1.4 Tipos de Processos Catalíticos de Oxidação .....	8
1.5 Peneiras Moleculares Como Suportes Sólidos de Catalisadores.....	9
1.5.1 Estruturas e Propriedades de Peneiras Moleculares .....	10
1.5.2 A Titanossilicalita-1 (TS-1) .....	15
1.5.3 Silicalitas Contendo Outros Metais Redox .....	17
1.6 Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41.....	18
1.6.1 Catálise Redox em Fase Líquida .....	25
2. Objetivos .....	27
3. Parte Experimental.....	28
3.1 Reagentes e Solventes.....	28
3.1.1 Cicloexano .....	28
3.1.2 Cicloexanol.....	28
3.1.3 Cicloexanona .....	29
3.2 Síntese das silicalitas MCM-41 .....	29
3.2.1 Método de síntese 1:.....	29
3.2.2 Método de síntese 2:.....	29
3.2.3 Método de síntese 3:.....	30
3.2.4 Método de síntese 4:.....	30
3.2.5 Método de síntese 5:.....	30

3.3 Remoção do Agente Direcionador.....	31
3.4 Amostras impregnadas .....	31
3.5 Amostras organofuncionalizadas.....	31
3.6 Caracterização dos Catalisadores .....	32
3.6.1 Difração de Raios-X: .....	32
3.6.2 Análise termogravimétrica:.....	32
3.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho:.....	32
3.6.4 Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa: .....	32
3.6.5 Análise elementar:.....	32
3.6.6 Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios-X: .....	33
3.6.7 Adsorção de nitrogênio: .....	33
3.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura: .....	33
3.6.9 Ressonância magnética nuclear de sólidos de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$ :.....	33
3.6.10 Ressonância paramagnética de elétrons: .....	34
3.7 Reações Catalíticas.....	34
3.8 Reciclagem do Catalisador .....	34
3.9 Identificação dos Produtos Formados nas Reações de Oxidação .....	35
3.10 Análise Cromatográfica Quantitativa dos Produtos de Oxidação .....	35
3.11 Reprodutibilidade dos testes catalíticos.....	35
3.12 Definições .....	36
4. Resultados e Discussão .....	37
4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	39
4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	44
4.3 Análise elementar e área superficial.....	46
4.4 Termogravimetria.....	48
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50

4.6 Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ .....	51
4.7 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .....	55
4.8 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do UV-visível e Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE) .....	56
4.8.1 Ti-MCM-41 .....	56
4.8.2 V-MCM-41 .....	58
4.8.3 Fe-MCM-41 .....	60
4.8.4 Cr-MCM-41 .....	62
4.8.5 Co-MCM-41 .....	64
4.8.6 Mn-MCM-41 .....	66
4.9 Testes Catalíticos .....	67
4.9.1 Testes Preliminares.....	67
4.9.2 Comparação Entre os Métodos de Obtenção .....	70
4.9.3 Influência do Oxidante .....	73
4.9.4 Catálise Homogênea vs. Catálise Heterogênea .....	75
4.9.5 Remoção do Agente Direcionador .....	77
4.9.6 Utilização de Metilsilanos .....	79
4.9.7 Organofuncionalização da MCM-41 .....	81
4.9.8 Reciclagem do Catalisador .....	85
4.9.9 Acompanhamento Cinético .....	86
4.9.10 Oxidação de substratos volumosos .....	88
4.10 Considerações finais.....	90
5. Conclusões.....	94
6. Repercussão do Trabalho .....	95
7. Referências Bibliográficas .....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Produtos químicos primários obtidos por oxidação catalítica, onde <math>RO_2H</math> representa um hidroperóxido orgânico.<sup>1</sup></i>	3
<i>Tabela 2: Agentes oxidantes, onde a % de oxigênio ativo é calculada como a razão entre o peso máximo de oxigênio que pode ser transferido para o substrato e o peso molecular do oxidante.</i>	7
<i>Tabela 3: Exemplos de peneiras moleculares.</i>	13
<i>Tabela 4: Reações catalisadas pela TS-1.</i>	16
<i>Tabela 5: Aplicações da MCM-41.</i>	24
<i>Tabela 6: Oxidações catalisadas por Ti- e V-MCM-41.</i>	25
<i>Tabela 7: Valor médio e desvio padrão para as quantidades de cicloexanona e cicloexanol formados, a seletividade, o <math>H_2O_2</math> consumido e a eficiência em relação ao <math>H_2O_2</math>, na oxidação do cicloexano. Condições: acetona/cicloexano/<math>H_2O_2</math>, 15/2/2, 0,10 g de Ti-MCM-41, 12 h, 100°C.</i>	36
<i>Tabela 8: Parâmetro <math>a_0</math> (Å) para os metalossilicatos não calcinados.</i>	42
<i>Tabela 9: Parâmetros <math>a_0</math> para os metalossilicatos não calcinados (sínteses 2 e 4).</i>	43
<i>Tabela 10: Resultados de análise elementar e adsorção de nitrogênio (BET).</i>	47
<i>Tabela 11: Deslocamentos nos espectros de <math>^{29}Si</math> NMR de M-MCM-41.</i>	53
<i>Tabela 12: Resultados preliminares de M-MCM-41 na oxidação do cicloexano. Condições: solvente/cicloexano/<math>H_2O_2</math>, 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.</i>	68
<i>Tabela 13: Comparação da atividade de catalisadores obtidos pelo método 1 (M(1)), método 2 (M(2)), método 3 (M(3)), método 4 (M(4)) e impregnados (M-impreg). Condições: vide Tab. 12, utilizando acetona com solvente.</i>	71
<i>Tabela 14: Resultados obtidos com os catalisadores do método 2 em função do oxidante e do solvente. Condições: vide Tab. 12, exceto para as reações sem acetona, onde a razão volumétrica cicloexano:TBHP foi de 15/2.</i>	74
<i>Tabela 15: Resultados de oxidação com catalisadores tratados com <math>H_2O_2</math>.</i>	75
<i>Tabela 16: Resultados de oxidação com Ti-, Cr- e V-MCM-41. Condições: razão volumétrica acetona/cicloexano/<math>H_2O_2</math> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.</i>	76

<i>Tabela 17: Análise elementar e atividade de Ti-MCM-41 submetidos a extração.</i>	78
<i>Tabela 18: Resultados de análise elementar de Ti-MCM-41 metilada não calcinada.</i>	80
<i>Tabela 19: Resultados de oxidação de Ti- e V-MCM-41 metiladas. Condições: acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.</i>	81
<i>Tabela 20: Resultados da oxidação de cicloexano com Fe-MCM-41, Cu-MCM-41 e com ferro e cobre complexados em MCM-41 organofuncionalizada. Condições: acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h.</i>	84
<i>Tabela 21: Reciclagem da Ti-MCM-41. Condições: acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.</i>	85
<i>Tabela 22: Oxidação de ciclododecano e decalina com Ti-MCM-41. Condições: acetona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.</i>	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Utilização de compostos metálicos em processos industriais.</i>	4
<i>Figura 2: Produção de Nylon-6 a partir do cicloexano.</i>	6
<i>Figura 3: Auto-oxidação em cadeia.</i>	8
<i>Figura 4: Mecanismo peroxometálico (a) e oxometálico (b).</i>	9
<i>Figura 5: Estrutura MFI da TS-1 e sistema de canais tridimensionais formado.</i>	15
<i>Figura 6: Representação esquemática da estrutura de MCM-41, com distância interplanar de 35 Å, paredes amorfas e poros hexagonais.</i>	19
<i>Figura 7: Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante.</i>	20
<i>Figura 8: Mecanismo de formação do cristal líquido.</i>	21
<i>Figura 9: Formação de estruturas micelares: esfera e bastão.</i>	22
<i>Figura 10: Difratogramas de MCM-41 não calcinadas (sínteses 1 a 4).</i>	40
<i>Figura 11: Difratogramas de M-MCM-41 não calcinadas (sínteses 1, 3 e 5).</i>	41
<i>Figura 12: Difratogramas de M-MCM-41 não calcinadas (sínteses 2 e 4).</i>	41
<i>Figura 13: Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma.</i>	44
<i>Figura 14: Espectro de IV de MCM-41 não calcinada (síntese 1).</i>	45
<i>Figura 15: Termogravimetria de uma amostra sem metal (A) e com ferro incorporado (B) (método de síntese 2, amostras não calcinadas).</i>	49
<i>Figura 16: Micrografia de Ti-MCM-41 (método 1). Barra = 10 µm.</i>	50
<i>Figura 17: Micrografias de Cr-MCM-41 obtidas pelos métodos 2 (a) e 4 (b). Barra = 10 µm.</i>	51
<i>Figura 18: Micrografia de Cr-MCM-41 (método 3). Barra = 10 µm.</i>	51
<i>Figura 19: Espectros de <sup>29</sup>Si MAS-NMR (método 2, amostras não calcinadas).</i>	52
<i>Figura 20: Espectros de <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR de MCM-41 e M-MCM-41 (método 2, amostras não calcinadas).</i>	52
<i>Figura 21: Espectros de <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR de Cr-MCM-41 (método 3, amostra não calcinada).</i>	54
<i>Figura 22: Espectros de a) <sup>13</sup>C MAS-NMR e <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C CP-MAS-NMR de Si-MCM-41 e b) <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C CP-MAS-NMR de M-MCM-41 (amostras obtidas pelo método 2, não calcinadas).</i>	55
<i>Figura 23: Espectros de UV-vis das amostras calcinadas contendo titânio (método 1).</i>	57
<i>Figura 24: Espectros de UV-vis de Ti-MCM-41 calcinada.</i>	58
<i>Figura 25: Espectros de UV-vis de V-MCM-41 calcinada.</i>	58

<i>Figura 26: RPE de V-MCM-41 (2) não calcinada.</i>	59
<i>Figura 27: RPE de V-MCM-41 (2) calcinada.</i>	59
<i>Figura 28: Modelo de transformações dos complexos de vanádio.</i>	60
<i>Figura 29: Espectros de UV-vis de Fe-MCM-41 calcinada e não calcinada.</i>	61
<i>Figura 30: RPE de Fe-MCM-41 (2) não calcinada.</i>	61
<i>Figura 31: RPE de Fe-MCM-41 (2) calcinada.</i>	62
<i>Figura 32: Espectros de UV-vis de Cr-MCM-41 calcinada.</i>	63
<i>Figura 33: RPE de Cr-MCM-41 (2) não calcinada.</i>	63
<i>Figura 34: RPE de Cr-MCM41 (2) calcinada.</i>	64
<i>Figura 35: Espectro de RPE de Cr-MCM-41 calcinada obtida em meio fluoreto.</i>	64
<i>Figura 36: Espectros de UV-vis de Co-MCM-41 calcinada.</i>	65
<i>Figura 37: RPE de Co-MCM-41 (2) calcinada.</i>	65
<i>Figura 38: Espectros de UV-vis de Mn-MCM-41 calcinada.</i>	66
<i>Figura 39: RPE de Mn-MCM-41 (2) não calcinada.</i>	66
<i>Figura 40: Intermediários formados em solventes (a) próticos e (b) apróticos.</i>	69
<i>Figura 41: Decomposição do cicloexil-hidroperóxido na presença de trifetilfosfina.</i>	72
<i>Figura 42: Espectros de IV da Ti-MCM-41 extraída (a) e calcinada (b).</i>	79
<i>Figura 43: Espectros de <math>^1\text{H}</math>, <math>^{29}\text{Si}</math> CP-MAS-NMR das amostras de MCM-41.</i>	80
<i>Figura 44: Espectro de <math>^{13}\text{C}</math> MAS-NMR de MCM-41 organofuncionalizada.</i>	82
<i>Figura 45: Espectro de <math>^1\text{H}</math>, <math>^{29}\text{Si}</math> CP-MAS-NMR de MCM-41 organofuncionalizada.</i>	83
<i>Figura 46: RPE de MCM-41 contendo ferro complexado.</i>	83
<i>Figura 47: Difrátogramas de Ti- e Cr-MCM-41 após a reação.</i>	86
<i>Figura 48: Cinética de oxidação do cicloexano com Ti-MCM-41.</i>	87
<i>Figura 49: Evolução do consumo de <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> com Ti-MCM-41.</i>	88
<i>Figura 50: Produtos da oxidação de trans-decalina.</i>	89
<i>Figura 51: Estruturas do a) peroxo- e b) hidroperoxo-titânio.</i>	90
<i>Figura 52: Proposta de mecanismo radicalar envolvido com a Ti-MCM-41.</i>	91
<i>Figura 53: Interações do titânio na TS-1.</i>	92
<i>Figura 54: Espécie ativa baseada no vanádio.</i>	92
<i>Figura 55: Espécie ativa baseada no crômio(VI).</i>	93

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ano =	cicloexano
BET =	área superficial conforme Brunauer, Emmett e Teller
CMC =	concentração micelar crítica
CP =	polarização cruzada
CrS-1 =	cromossilicalita-1
CTMABr =	brometo de cetiltrimetilamônio
DSM =	<i>Dutch State Mines</i>
eno =	cicloexeno
FCC =	craqueamento catalítico fluido
HMS =	silicato mesoporoso hexagonal
IUPAC =	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV =	infravermelho
IZA =	<i>International Zeolite Association</i>
MAS =	rotação no ângulo mágico
MCM =	<i>Mobil's Composition of Matter</i>
NMR =	ressonância magnética nuclear
NT =	número de <i>turnover</i>
Oac =	acetato
Oet =	etóxido
ol =	cicloexanol
ona =	cicloexanona
ona/ol =	razão molar cicloexanona/cicloexanol
ox =	oxalato
PPh <sub>3</sub> =	trifenilfosfina
RPE =	ressonância paramagnética de elétrons
TBHP =	<i>terc</i> -butil-hidroperóxido
TEOS =	tetraetoxisilano
TMAOH =	hidróxido de tetrametilamônio
TMS =	tetrametilsilano
TPD =	dessorção à temperatura programada
TS-1 =	titanossilicalita-1
UV-vis =	ultravioleta-visível

## **OXIDAÇÃO SELETIVA DE HIDROCARBONETOS SATURADOS CATALISADA POR METAIS DE TRANSIÇÃO INCORPORADOS EM PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41**

Autor: Wagner Alves Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP

### **Resumo**

A síntese de Si-MCM-41 e M-MCM-41 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu) foi estudada através de 4 métodos em meio básico e 1 em meio ácido. Todos os materiais obtidos foram caracterizados por métodos físico-químicos, que indicaram a incorporação de vanádio ligado a grupos silanóis da superfície da silicalita e a substituição isomórfica de titânio, crômio e ferro na estrutura. Os catalisadores foram utilizados em reações de oxidação do ciclohexano. Dos três solventes testados (acetona, acetonitrila e metanol), a acetona apresentou os melhores resultados de atividade e foi, então utilizada como solvente nos testes catalíticos. Mn-, Fe- e Co-MCM-41 são pouco ativos e apresentaram elevados valores de lixiviação. A adição de cobre ao gel de síntese forneceu um material com baixa atividade e reduzida área superficial. Os catalisadores com maior atividade foram V-, Cr- e Ti-MCM-41. Entretanto, com exceção de Ti-MCM-41, todos os catalisadores apresentaram lixiviação do metal, que foi confirmada pela atividade catalítica do sistema homogêneo obtido após separação do catalisador utilizado. A investigação do processo responsável pela lixiviação demonstrou que, para Cr- e V-MCM-41, a retirada de metal da estrutura da silicalita tem início no processo de calcinação para a retirada do agente direcionador utilizado na síntese. Processos alternativos, como a extração em meio ácido, se mostraram ineficientes. Uma parte da lixiviação também ocorre durante o processo de oxidação do substrato, demonstrando a reduzida estabilidade dos catalisadores no sistema reacional utilizado. A única exceção foi a Ti-MCM-41, que manteve a sua atividade em reações com catalisador reciclado, sem haver perda de metal. Cr-MCM-41 obtida em meio ácido também demonstrou uma estabilidade maior do que os demais catalisadores mas, em reações de reciclagem, ficou comprovada a lixiviação do metal. O catalisador Ti-MCM-41 foi testado em reações de oxidação de ciclododecano e *trans*-decalina, e demonstrou ser capaz de oxidar substratos volumosos.

**SELECTIVE OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS CATALYZED BY TRANSITION METALS INCORPORATED IN MCM-41 TYPE MOLECULAR SIEVES**

Author: Wagner Alves Carvalho

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP

**Summary**

The synthesis of Si-MCM-41 and M-MCM-41, (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu) was studied by 4 methods in basic medium and 1 in acid medium. All the obtained materials were characterized by physicochemical methods which showed the incorporation of vanadyl cations, coordinated to the silanol groups at the silicate surface, and the isomorphous substitution of silicon atoms by titanium, chromium and iron in the structure. The catalysts were used for the oxidation of cyclohexane. Acetone showed the best results of the three solvents tested (acetone, acetonitrile and methanol), so that it was used as solvent in the catalytic tests. Mn-, Fe- e Co-MCM-41 are little active and show enhanced leaching of the metal. The addition of copper to the synthesis gel gave a material with low activity and reduced surface area. The most active catalysts were V-, Cr- and Ti-MCM-41. However, with exception of Ti-MCM-41, all the catalysts showed leaching of the metal, confirmed by the catalytic activity of the homogeneous system after the removal of the used catalyst. The investigation of the leaching process showed that for Cr- and V-MCM-41 the leaching of the metal from the silicate structure starts at the calcination process, needed for the elimination of the template used in the synthesis. Alternative processes, like the extraction of the template in an acid medium, was seen to be inefficient. The only exception is the Ti-MCM-41, that maintains its activity in reactions with the recycled catalyst without occurrence of metal loss. Cr-MCM-41 obtained in acid medium also shows a stability higher than the other catalysts. However, in the recycling reactions also leaching of the metal was confirmed. The Ti-MCM-41 was tested for the oxidation of cyclododecane and *trans*-decaline, and demonstrates that it is a suitable catalyst for the oxidation of voluminous molecules.

## 1. Introdução

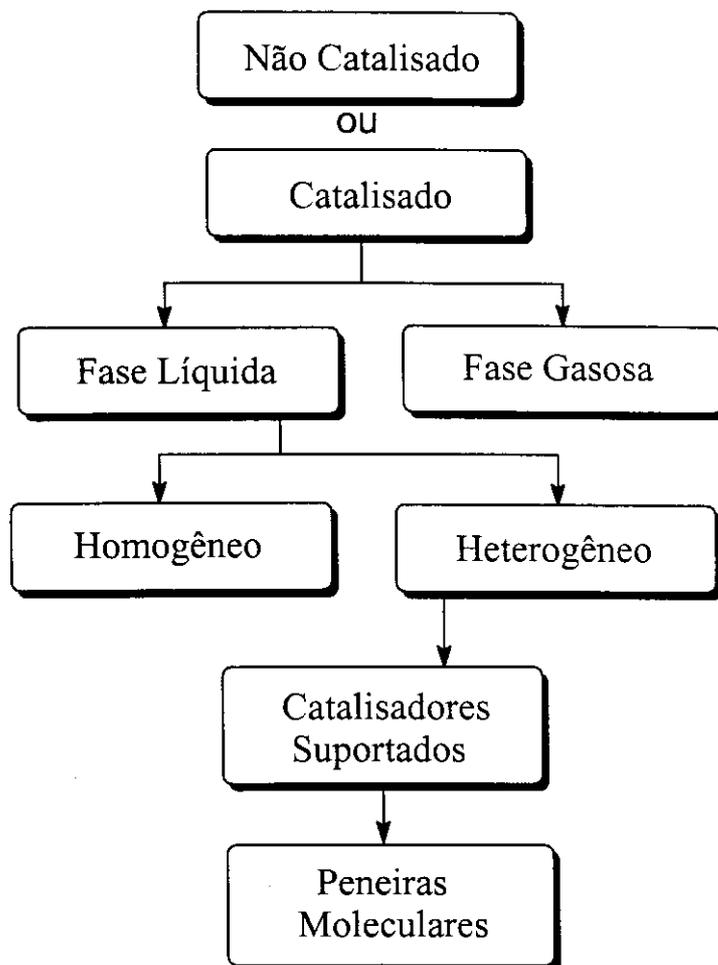
Processos catalíticos estão envolvidos na produção de compostos químicos em larga escala e na química fina. Com o desenvolvimento da indústria petroquímica a partir da década de 20, a oxidação catalítica tem sido amplamente utilizada na conversão de matérias-primas como olefinas, alcanos e aromáticos em derivados oxigenados de grande importância comercial. Na Tabela 1 são apresentados alguns desses compostos.<sup>1</sup>

**Tabela 1:** Produtos químicos primários obtidos por oxidação catalítica, onde RO<sub>2</sub>H representa um hidroperóxido orgânico.<sup>1</sup>

Produto	Matéria-prima	Oxidante	Processo <sup>#</sup>	Catalisador
Ácido tereftálico	p-Xileno	O <sub>2</sub>	L	Co(Oac) <sub>2</sub> /NaBr
Óxido de etileno	Etileno	O <sub>2</sub>	G	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Acetaldeído	Etileno	O <sub>2</sub>	L	PdCl <sub>2</sub> /CuCl <sub>2</sub>
Ácido acético	n-Butano	O <sub>2</sub>	L	Co(Oac) <sub>2</sub>
Óxido de propileno	Propileno	RO <sub>2</sub> H	L	Ti <sup>IV</sup> /SiO <sub>2</sub>
Acrilonitrila	Propileno	O <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	G	Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>
Ácido benzóico	Tolueno	O <sub>2</sub>	L	Co(Oac) <sub>2</sub>
Anidrido ftálico	o-Xileno	O <sub>2</sub>	G	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>
Anidrido maleico	n-Butano	O <sub>2</sub>	G	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cicloexanona	Cicloexano	O <sub>2</sub>	L	Co <sup>II</sup>

\*L = em fase líquida, G = em fase gasosa

Entretanto, em muitos dos processos ocorre a formação de subprodutos em quantidades que chegam a ser 5 vezes superiores ao produto de interesse, o que eleva consideravelmente o custo, além de não estar de acordo com o aumento das restrições impostas para proteção ao meio ambiente.<sup>2</sup> Várias opções podem, em princípio, ser utilizadas em processos industriais de oxidação. Na Figura 1 temos um resumo das principais opções.<sup>1,2</sup>



**Figura 1:** Utilização de compostos metálicos em processos industriais.

A primeira opção está claramente direcionada para o processo catalítico, mais eficiente e limpo do que o não catalisado. A escolha entre fase líquida e gasosa depende do ponto de ebulição e da estabilidade térmica dos reagentes e produtos envolvidos. Quando a oxidação em fase gasosa com  $O_2$  é possível, esta é a opção mais atrativa economicamente pois, em fase líquida, pode ocorrer perda de seletividade por sobre-oxidação dos produtos formados. Em fase gasosa tem-se uma menor concentração de substrato na vizinhança do catalisador, o que favorece uma oxidação mais seletiva. Por outro lado, os processos em fase gasosa geralmente envolvem um gasto elevado com energia, necessária para manter as altas temperaturas reacionais. Portanto, um dos objetivos dos processos industriais modernos é encontrar meios de criar “condições de fase gasosa” em fase líquida. Se a natureza do substrato

determina o uso de fase líquida, pode-se ainda optar pelos sistemas homogêneos ou heterogêneos. Oxidações em fase líquida tendem a utilizar catalisadores homogêneos, geralmente na forma de um complexo solúvel de metal. Apesar das grandes vantagens dos sistemas heterogêneos, como estabilidade, facilidade de recuperação e reciclagem do catalisador, existem poucos exemplos práticos destes sistemas. Em relação ao suporte do catalisador, é possível a utilização de peneiras moleculares, o que compreende o estudo desenvolvido neste trabalho.

### **1.1 Ativação de Alcanos**

Reações catalíticas que ocorrem com a quebra de ligações C-H de hidrocarbonetos constituem um extenso e importante campo da catálise. A ativação das ligações C-H em alcanos, que não contém elétrons  $\pi$  ou  $n$  e são, portanto, inertes a muitos reagentes usados na química orgânica, é de especial interesse, pois alcanos constituem uma importante fonte de matéria-prima para a produção de uma grande diversidade de produtos orgânicos.<sup>3</sup>

A falta de reatividade de alcanos não tensionados está relacionada à elevada energia de ligação (tipicamente 90-100 kcal/mol) e à sua reduzida acidez ( $pK_a$  estimado entre 45 e 60) e basicidade.<sup>4</sup> As ligações carbono-hidrogênio de alcanos são geralmente mais susceptíveis a ataques que as ligações carbono-carbono simples. Um reagente típico para interagir com alcanos deveria:<sup>4</sup>

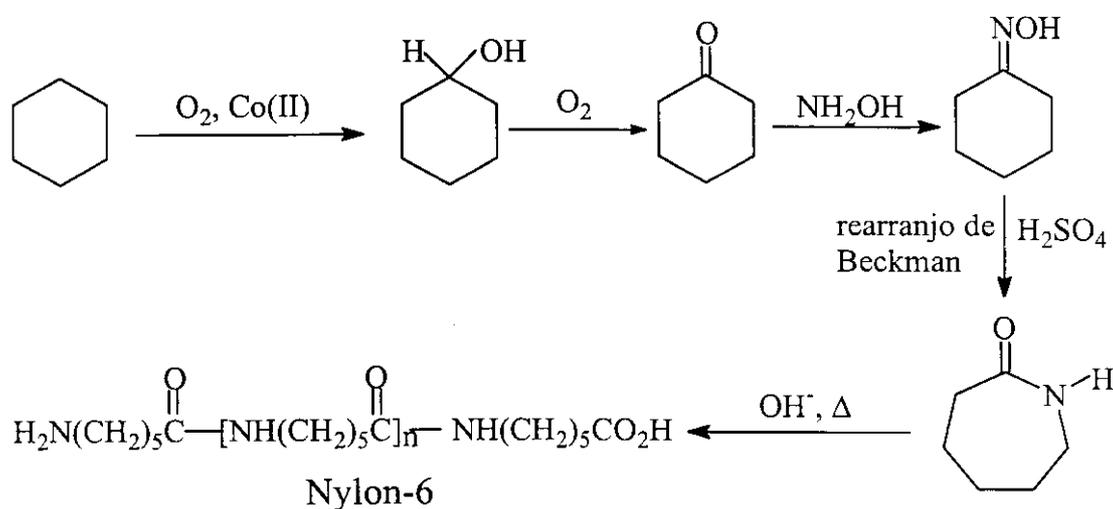
- doar densidade eletrônica ao orbital  $\sigma^*$ ,
- abstrair densidade eletrônica da ligação  $\sigma$ , ou
- atuar em ambos os passos simultaneamente.

A primeira estratégia parece ser a menos bem sucedida, pois nucleófilos não reagem com alcanos. A segunda é adotada por uma variedade de reagentes eletrofilicos como os ácidos de Lewis. A terceira tem se mostrado a

mais bem sucedida, sendo adotada por radicais carbeno, superfícies metálicas e por complexos metálicos de baixo estado de oxidação.<sup>5</sup>

## 1.2 Processo Industrial de Oxidação do Cicloexano

A oxidação de cicloexano por oxigênio molecular é responsável pela produção mundial de cerca de  $2,8 \times 10^6$  ton/ano de cicloexanol e cicloexanona,<sup>6</sup> utilizados para a fabricação de Nylon-6 (Figura 2). Porém, este é um dos processos químicos industriais de menor eficiência.<sup>7</sup> Através do processo da Dutch State Mines (DSM), utilizado no Brasil pela Nitrocarbono S. A., cicloexano é oxidado pelo ar a  $160^\circ\text{C}$  (aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  acima do seu ponto de ebulição) em grandes reatores pressurizados (8-10 bar), usando sais solúveis de Co(II) como catalisador. Devido ao fato dos produtos de oxidação desejados, cicloexanona e cicloexanol, serem mais susceptíveis à oxidação que o próprio cicloexano nestas condições, a reação é realizada com apenas 4% de conversão, o que significa a reciclagem de 30 ton de cicloexano para cada ton de cicloexanol e cicloexanona produzida. Apesar da baixa taxa de conversão, os compostos de interesse correspondem a apenas 80% dos produtos.<sup>8</sup>



**Figura 2:** Produção de Nylon-6 a partir do cicloexano.

A adição de ácido bórico melhora a seletividade e a conversão do sistema,<sup>9</sup> mas formam-se grandes quantidades de sólidos, que devem ser separados e decompostos, e o ácido bórico deve ser reciclado. Outros métodos

de oxidação utilizam peróxido de hidrogênio ou outras fontes de oxigênio ativo em fase homogênea, na presença de complexos de metais de transição como catalisadores.<sup>10</sup> Nestes processos, ocorre a produção de efluentes aquosos contendo uma quantidade variável de sais metálicos.<sup>2</sup> Por razões econômicas e de proteção ao meio ambiente, estes efluentes precisam ser separados e reciclados, o que nem sempre é possível. Em casos extremos, os sais metálicos necessitam ser eliminados por precipitação e descartados.<sup>10</sup>

### 1.3 Tipos de Oxidantes

Por razões econômicas, em processos químicos industriais de larga escala o oxigênio molecular tem sido o principal oxidante primário utilizado. Entretanto, oxidações em fase líquida com oxigênio molecular geralmente ocorrem *via* mecanismo de auto-oxidação, com a formação de radicais alquilperoxi e alquiloxi como intermediários no processo, o que significa uma baixa seletividade da reação.<sup>1</sup> Outros oxidantes que podem ser utilizados são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Agentes oxidantes, onde a % de oxigênio ativo é calculada como a razão entre o peso máximo de oxigênio que pode ser transferido para o substrato e o peso molecular do oxidante.<sup>1</sup>

Doador	% de oxigênio ativo	subproduto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,0	H <sub>2</sub> O
N <sub>2</sub> O	36,4	N <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	33,3	O <sub>2</sub>
t-BuO <sub>2</sub> H	17,8	t-BuOH
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	21,0	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
NaClO	21,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
KHSO <sub>5</sub>	10,5	KHSO <sub>4</sub>
NaIO <sub>4</sub>	7,5	NaIO <sub>3</sub>
PhIO	7,3	PhI

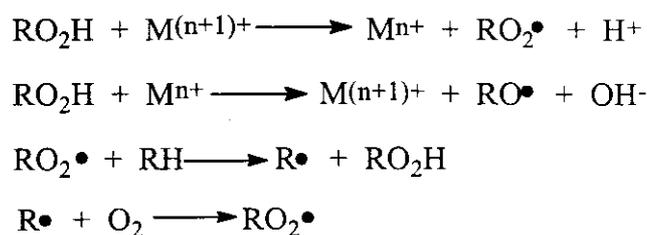
Além do custo e da facilidade de manuseio, dois outros fatores que influem na escolha do oxidante são a natureza do subproduto e a porcentagem de oxigênio ativo. O primeiro é importante no contexto ambiental e o último tem influência direta na produtividade do processo.<sup>1</sup> Os cinco primeiros exemplos apresentados na Tabela 2 podem ser considerados como oxidantes “limpos” ou recicláveis, enquanto os demais promovem a formação de sais como subprodutos.

O peróxido de hidrogênio é o oxidante preferido, pois apresenta elevada quantidade de oxigênio ativo e forma água como subproduto.<sup>11</sup> O *terc*-butil hidroperóxido também apresenta vantagens, uma vez que o *terc*-butanol formado é um importante intermediário utilizado na indústria química como, por exemplo, na produção de metil-*terc*-butil-éter.<sup>12</sup>

#### 1.4 Tipos de Processos Catalíticos de Oxidação

As oxidações catalíticas podem ser classificadas em três categorias segundo o tipo de mecanismo envolvido:<sup>2</sup>

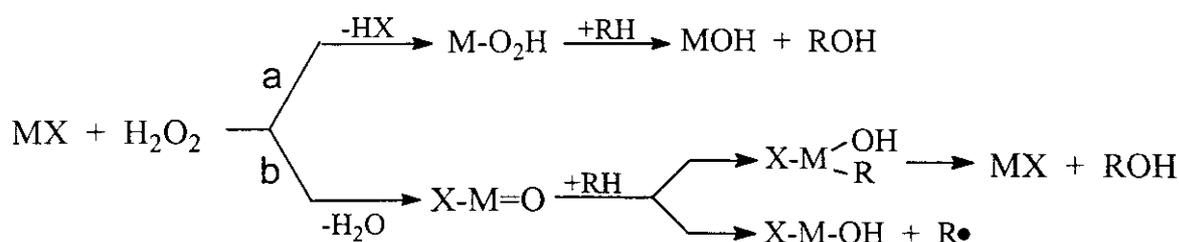
- Auto-oxidação em cadeia. Envolve a decomposição do peróxido em radicais *via* mecanismo de Haber-Weiss, seguido pela auto-oxidação (Figura 3). Tais processos tendem a apresentar uma elevada velocidade, mas são muito pouco seletivos.



**Figura 3:** Auto-oxidação em cadeia.

- Oxidação de substratos coordenados. O íon metálico oxida o substrato coordenado e é reoxidado pelo agente oxidante terminal (por exemplo, oxigênio molecular).

- Transferência catalítica de oxigênio. Este processo envolve a reação de um doador de oxigênio, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{RO}_2\text{H}$ , com um substrato orgânico na presença de um catalisador metálico. Os oxidantes ativos são espécies oxometálicas ou peroxometálicas, representadas na Figura 4. Ti, Zr, Mo e W envolvem intermediários peroxometálicos, enquanto Cr, Mn e Fe envolvem intermediários oxometálicos. Outros elementos como V, dependendo do substrato, envolvem intermediários oxo- ou peroxometálicos.<sup>2</sup>



**Figura 4:** Mecanismo peroxometálico (a) e oxometálico (b).

A maior diferença entre os mecanismos é que no mecanismo peroxometálico não há mudança no estado de oxidação do metal, enquanto no oxometálico o metal sofre uma redução e é reoxidado pelo doador de oxigênio. Neste caso, o radical formado após a abstração de um hidrogênio pode ficar coordenado ao metal, sofrendo eliminação redutiva para formar o álcool, ou formar um radical livre que, então, reage com o oxigênio molecular. Em contrapartida, o mecanismo peroxometálico é de natureza não-radicalar, e requer doadores de oxigênio como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{RO}_2\text{H}$ .<sup>13</sup>

### 1.5 Peneiras Moleculares Como Suportes Sólidos de Catalisadores

Catalisadores heterogêneos para oxidações em fase líquida podem ser obtidos por imobilização da espécie ativa em suportes sólidos. Isto permite a recuperação e a reciclagem destes catalisadores, além de evitar a formação de oligômeros das espécies oxo-metal, normalmente inativos. O uso de peneiras moleculares como suporte ou através de substituição isomórfica em sua estrutura, possibilita o isolamento de íons de metais redox em uma matriz inorgânica com boa estabilidade.<sup>14</sup>

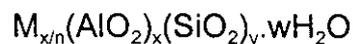
### 1.5.1 Estruturas e Propriedades de Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são sólidos que possuem canais e poros pequenos o bastante para discriminar entre moléculas de diferentes tamanhos. Podemos obter materiais que apresentam microporos a partir de vidros inorgânicos, carbono, polímeros e óxidos cristalinos e amorfos.<sup>15</sup> Uma classe especial, formada pelos sólidos cristalinos que contém poros de tamanho, forma e espaçamento regulares, é composta por óxidos de elementos presentes nas famílias do Al, Si e P. Os principais exemplos são os aluminossilicatos (comumente chamados de zeólitas), as silicas, e os fosfatos e arsenatos de alumínio, gálio e zinco.<sup>14</sup> Dentre estes, as zeólitas são as mais importantes, pois encontram ampla aplicação industrial, como na formulação de detergentes em substituição aos fosfatos, na adsorção seletiva de poluentes e como catalisadores em importantes processos petroquímicos (craqueamento catalítico, hidrocraqueamento e isomerização de alcanos e xilenos).<sup>16</sup> Uma outra característica marcante das zeólitas é o fato dos tetraedros se ligarem de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades regulares e uniformes, com dimensões da ordem de alguns ângstroms. No interior destes situam-se os cátions de compensação e as moléculas de água, os quais possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação. Esta rede porosa é responsável também pela elevada superfície específica interna das zeólitas.<sup>14</sup>

O início dos estudos relativos às zeólitas pode ser atribuído à descoberta do mineral estilbita, em 1756, por A. F. Cronstedt,<sup>17</sup> que foi quem atribuiu o termo *zeolithos* ao material. Literalmente, *zeolithos* significa “pedra que ebule”, do grego ζεω e λιθος, uma referência ao fato de se observar a saída de bolhas de vapor d’água do material sólido ao ser rapidamente aquecido.

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio, os quais são comuns a dois tetraedros vizinhos. Assim, temos a formação de estruturas tridimensionais (polímeros inorgânicos

cristalinos). Os átomos de Al ou Si (chamados de átomos T) ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos T vizinhos faz com que existam duas vezes mais átomos de O do que átomos T. Como o alumínio é trivalente, a sua presença ou a de qualquer outro cátion trivalente causa um desbalanceamento de carga na estrutura, que deve ser compensado por outros cátions.<sup>18</sup> A estrutura de uma zeólita pode ser representada por:



onde M é um cátion de valência n.

Muitas zeólitas como a estilbita, a chabazita, a mordenita e a faujasita, ocorrem como minerais.<sup>19</sup> Nestas zeólitas naturais, o cátion M freqüentemente é sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Em zeólitas sintéticas também pode ocorrer a substituição isomórfica do Si ou do Al por outros átomos como Ge, P, B, Ga, etc.<sup>14</sup> Certamente, a espécie a ser introduzida deve ter a capacidade de assumir uma coordenação tetraédrica em óxidos. Embora esta propriedade seja comum a muitos elementos, tais compostos nem sempre são de fácil obtenção, pois a adição de um íon estranho pode alterar as condições de solubilidade, a formação de espécies e a cristalização do sistema. Neste sentido, muitas pesquisas têm sido feitas com o objetivo de se determinar as condições ideais de obtenção de zeólitas sintéticas. Esta tendência é confirmada pelo grande número de trabalhos publicados a partir da década de 60, quando foram estudadas principalmente a zeólita Y e a mordenita. Na década de 70, pesquisadores da Mobil Research and Development obtiveram novas estruturas, como a ZSM-5, não encontradas na natureza.<sup>20</sup> Neste período também passam a ser estudadas as silicalitas, peneiras moleculares obtidas na ausência de alumínio.<sup>21</sup> Nos anos 80 surgiram grandes progressos em relação aos aluminofosfatos (AIPO)<sup>22</sup> e aos materiais contendo cátions de metais de transição incorporados na estrutura. Os trabalhos culminaram com a descoberta de uma peneira molecular com base em sílica, com estrutura MFI, contendo baixos teores de titânio ( $Ti/(Ti+Si) < 0,024$ ).<sup>23</sup> Este material, designado titanossilicalita-1 (TS-1), é capaz de atuar como catalisador em reações de

oxidação. A sua descoberta induziu muitos estudos no sentido de se obter peneiras moleculares contendo metais de transição incorporados na estrutura e analisar suas possíveis propriedades catalíticas.<sup>24</sup>

Apesar do volume de pesquisas ter se tornado significativo apenas a partir da década de 60, a síntese das primeiras zeólitas se deu entre o final dos anos 40 e o início dos anos 50 por Breck e colaboradores, nos laboratórios da Union Carbide.<sup>25</sup> A utilização comercial de zeólitas sintéticas data do início dos anos 50, quando a Union Carbide começou a comercializar as zeólitas do tipo A e X para secagem de gases refrigerantes e gás natural.<sup>25</sup> Desde então, o seu uso tem se diversificado bastante, sendo que, no início da década de 90, o consumo de zeólitas no mundo ocidental foi estimado em cerca de  $10^6$  ton/ano, das quais 89% correspondem às sintéticas.<sup>26</sup> O grande mercado das zeólitas naturais está relacionado ao seu baixo custo e às especificações de pureza menos rígidas: tratamento de águas residuais e de efluentes nucleares, ração animal e condicionamento de solos.<sup>26</sup>

A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de peneiras moleculares, com o diâmetro dos poros e a dimensão do sistema poroso (determinada em função da capacidade de difusão dos reagentes e/ou produtos no sólido).<sup>27</sup>

As estruturas de peneiras moleculares estão identificadas por um código mnemônico de três letras, conforme recomendado pela IZA e pela IUPAC. Segundo definição da IUPAC,<sup>28</sup> materiais microporosos são aqueles que apresentam poros com diâmetro inferior a 2 nm, enquanto os mesoporosos possuem poros com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm. Considerando os sólidos microporosos, temos ainda a classificação das peneiras moleculares de poros pequenos, médios e grandes, dependendo do número de átomos T que compõem a abertura do sistema de canais ( $\leq 8$ , 10 e 12 átomos T, respectivamente).<sup>29</sup> Assim, estruturas contendo mais de 12 átomos na abertura correspondem a peneiras com poros extra-grandes.<sup>29</sup>

**Tabela 3:** Exemplos de peneiras moleculares.<sup>27</sup>

tamanho dos poros	tipo de estrutura	nome	diâmetro do poro (Å)	dimensão do sistema poroso
pequeno	LTA	zeólita A	4,1	3
médio	MFI	ZSM-5; TS-1, VS-1	5,3x5,5; 5,1x5,5	3
	MEL	ZSM-11, TS-2, VS-2	5,3x5,4	3
	MTT	ZSM-23	4,5x5,2	1
	EUO	EU-1	4,1x5,7	1
	AEL	AIPO <sub>4</sub> -11	3,9x6,3	1
grande	MTW	ZSM-12	5,5x6,2	1
	MOR	Mordenita	6,5x7,0	1
	BEA	zeólita β	7,6x6,4; 5,5x5,5	1;2
	FAU	Faujasita, zeólita X ou Y	7,4	3
	AFI	AIPO <sub>4</sub> -5	7,3	1
extra-grande	AET	AIPO <sub>4</sub> -8	7,9x8,7	1
extra-grande	VFI	VPI-5	12,1	1
	CLO	Cloverita	13,2	3
mesoporoso	*	MCM-41	20-100	1

\*não incluída na ref. 27

De maneira simplificada, pode-se dizer que as zeólitas formam uma classe especial de materiais inorgânicos cristalinos devido às seguintes propriedades:

- ⇒ a sua estrutura é microporosa, com poros de dimensões uniformes, que permitem a difusão seletiva de moléculas;
- ⇒ a sua capacidade de troca iônica, devido à mobilidade e ao fácil acesso dos cátions de compensação, é elevada;
- ⇒ a sua acidez interna pode ser alterada, o que permite a sua atuação como catalisadores de muitas reações orgânicas; os sítios cataliticamente ativos, ao contrário do que ocorre com a maioria dos catalisadores heterogêneos, distribuem-se uniformemente por todo o cristal. Além disso, elas podem

suportar e/ou incorporar pequenas partículas metálicas e, assim, assumir um caráter bifuncional;

⇒ a sua grande estabilidade térmica (para uma dada zeólita, tanto maior quanto maior for a relação Si/Al).

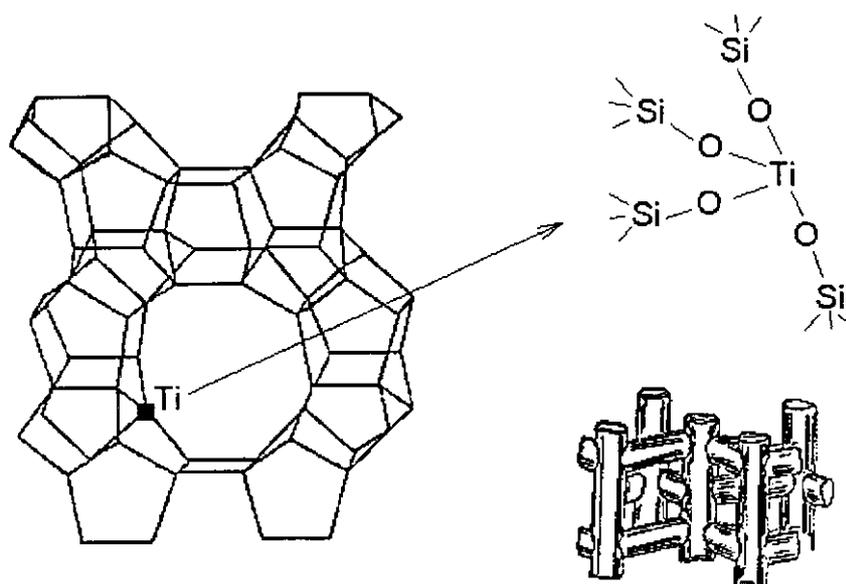
Devido a estas propriedades, as zeólitas têm sido utilizadas como catalisadores em processos industriais economicamente importantes. Nos últimos 25 anos, a indústria petroquímica tem feito uso de zeólitas, particularmente no processo FCC (craqueamento catalítico fluido), onde emprega-se como um dos componentes do catalisador uma zeólita com estrutura FAU (zeólita Y).<sup>29</sup> As dimensões dos canais deste material permitem o acesso, a conversão e a saída de produtos baseados em compostos alifáticos e aromáticos encontrados no petróleo. A adição de zeólitas com anéis pequenos, do tipo MFI, permitiu a obtenção de uma gasolina de elevada octanagem, pois tornou-se possível craquear seletivamente os hidrocarbonetos lineares.<sup>29</sup> Apesar deste avanço, as pesquisas prosseguem no sentido de se empregar peneiras de poros ultra-grandes e, com isso, permitir o processamento de frações mais pesadas (“fundo de barril”).<sup>29</sup> A grande aplicação industrial desses catalisadores motivou um elevado número de publicações envolvendo catalisadores ácidos. Por outro lado, relativamente poucas informações são encontradas em relação ao uso de zeólitas como catalisadores redox, obtidos pela introdução de metais de transição na sua estrutura. A imobilização de catalisadores com base em metais de transição em suportes sólidos tem sido o objetivo de muitos grupos de pesquisa.<sup>30</sup> Os pontos-chave desses estudos incluem:

- O controle sobre as espécies que estão sendo imobilizadas ⇒ ao contrário de materiais como a sílica e a alumina, as zeólitas possuem um micro-ambiente regular em razão de suas estruturas internas serem altamente homogêneas.
- O controle sobre os reagentes e produtos ⇒ o tamanho e o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da cavidade onde se encontra o sítio ativo podem ser ajustados, permitindo catálise com seletividade de forma.

- A suficiente estabilidade contra desativação e lixiviação  $\Rightarrow$  a imobilização dos metais de transição na estrutura previne a desativação causada pela oligomerização das espécies oxometal ativas e a perda de metal para o meio reacional.

### 1.5.2 A Titanossilicalita-1 (TS-1)

O primeiro exemplo de uma peneira molecular redox, a titanossilicalita-1, desenvolvida por pesquisadores da Enichem, apresenta estrutura MFI (Figura 5) formada por canais tridimensionais com dimensões de 5,6 x 5,4 Å (circulares) e 5,1 x 5,7 Å (elípticos), onde uma pequena fração dos íons  $\text{Si}^{4+}$  é substituída por  $\text{Ti}^{4+}$ .<sup>31,32</sup>



**Figura 5:** Estrutura MFI da TS-1 e sistema de canais tridimensionais formado.

A oxidação de vários compostos orgânicos por peróxido de hidrogênio tem sido relatada com o uso da TS-1. A Tabela 4 ilustra alguns exemplos.

**Tabela 4:** Reações catalisadas pela TS-1.

Reação	Referências
epoxidação de olefinas	33
hidroxilação de aromáticos	33a, 34
oxidação de álcoois	33, 35
amoxidação da cicloexanona	36
oxidação de alcanos	37

As oxidações ocorrem geralmente sob pressão atmosférica ou autógena, em temperaturas que variam da ambiente a 100°C. As olefinas são seletivamente epoxidadas, sendo que os únicos produtos secundários são formados pela abertura do anel.<sup>33a</sup> Compostos aromáticos são geralmente oxidados a fenóis e seus derivados.<sup>34d</sup> A TS-1 é utilizada desde 1986 para a conversão em escala industrial de fenol a hidroquinona e catecol. Uma planta com capacidade para produzir 10.000 ton/ano está sendo operada pela Enichem em Ravenna, Itália. Neste processo a eficiência em relação ao peróxido de hidrogênio atinge 84%. Por outro lado, o catalisador deve ser periodicamente regenerado por calcinação, para eliminação dos depósitos de carbono.<sup>38</sup>

Álcoois primários são oxidados a aldeídos e álcoois secundários, a cetonas. Em ambos os casos, pode ocorrer a formação de produtos de sobre-oxidação, como ácidos carboxílicos.<sup>38</sup> A conversão de cicloexanona à respectiva oxima está sendo operada em escala de planta-piloto. Uma planta em Porto Marghera, Itália, produz 12.000 ton/ano e gera uma quantidade substancialmente menor de sulfato de amônio em relação ao processo tradicional, o que significa um grande avanço em termos ecológicos.<sup>38</sup>

Alcanos são convertidos a álcoois secundários e/ou terciários e cetonas. Embora a reatividade de carbonos terciários seja maior, os produtos majoritários são aqueles formados pelo ataque em posições secundárias.<sup>37b</sup> Assim, a formação de álcoois é ligeiramente regioseletiva, o que pode ser atribuído às

restrições impostas pela estrutura porosa da TS-1. Pelo mesmo motivo, a oxidação de substratos volumosos é menos eficiente.<sup>37c</sup>

A TS-1 apresenta uma grande versatilidade em relação aos substratos passíveis de oxidação. Das conversões exemplificadas acima, as mais difíceis, ou seja, hidroxilação de benzeno e oxigenação de alcanos, não podem ser eficientemente conduzidas nem mesmo em reações onde o metal está presente em quantidades estequiométricas. Além disso, compostos solúveis de titânio não são catalisadores ativos na oxidação com hidroperóxidos orgânicos e, muito menos, com peróxido de hidrogênio. Portanto, a atividade observada para a TS-1 deve ser atribuída à configuração e ao ambiente hidrofóbico do titânio na estrutura da silicalita. As sínteses de materiais com estrutura MEL (TS-2) e ZSM-5 contendo titânio, também foram relatadas.<sup>39,40</sup> Recentemente, a incorporação de titânio tem sido feita em peneiras moleculares cujas estruturas apresentam canais de dimensões maiores, como a zeólita  $\beta$ <sup>41</sup> e a MCM-41,<sup>30a</sup> de modo que possam ser obtidos catalisadores apropriados para oxidar substratos volumosos.

### 1.5.3 Silicalitas Contendo Outros Metais Redox

A incorporação de metais de transição na estrutura de peneiras moleculares não se restringe ao titânio. As conhecidas propriedades catalíticas de óxidos de vanádio suportados na oxidação e amoxidação de compostos orgânicos,<sup>42</sup> induziu vários estudos no sentido de inserir este metal em estruturas microporosas de silicatos e aluminossilicatos.<sup>43</sup> Materiais contendo ferro,<sup>44</sup> crômio<sup>45</sup> e cobalto<sup>46</sup> também têm sido relatados.

Silicalitas contendo vanádio foram testadas como catalisadores em reações de oxidações, utilizando diferentes tipos de oxidantes:  $O_2$  e  $N_2O$  para reações em fase gasosa<sup>47</sup> e  $H_2O_2$  em fase líquida.<sup>48</sup> Os resultados em fase líquida demonstraram que o uso de V-MFI, V-MEL<sup>49</sup> ou V-ZSM-48<sup>43d</sup> na oxidação de alcanos e na hidroxilação de fenóis fornece resultados comparáveis a TS-2, mas as seletividades, atividades e eficiências em relação ao oxidante são

inferiores aos valores obtidos com a TS-1. A principal diferença de comportamento entre as silicalitas contendo titânio e vanádio é que estas apresentam elevada atividade na oxifuncionalização de carbonos primários em alcanos e de tolueno, indicando que o complexo ativo de vanádio tem uma tendência maior em atuar *via* mecanismo radicalar.<sup>49</sup>

Silicalitas contendo ferro também já foram descritas na literatura,<sup>43a</sup> mas o ferro(III) incorporado se mostrou muito pouco ativo. Por outro lado, Cr-MFI foi capaz de catalisar a oxidação de compostos insaturados a aldeídos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.<sup>50</sup> Por exemplo, metacrilato de metila foi oxidado a piruvato de metila com 80% de seletividade e 95% de conversão (em fase homogênea o crômio(VI) iria decompor rapidamente o oxidante).<sup>50</sup>

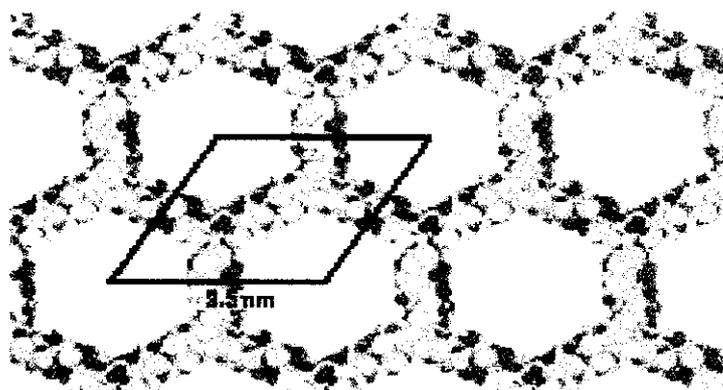
## 1.6 Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41

A descoberta de uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas (M-41S) abriu novas oportunidades para a concepção de catalisadores heterogêneos.<sup>51</sup>

No início da década de 90, dois grupos de pesquisa publicaram trabalhos a respeito de peneiras moleculares mesoporosas cujo sistema de poros é bem definido. O primeiro grupo a relatar seus trabalhos é ligado à Toyota e à Universidade de Waseda, no Japão.<sup>52</sup> O artigo inicial descreve a intercalação de cátions alquiltrimetilamônio em kanemita, um silicato lamelar, com subsequente calcinação e formação de uma estrutura porosa. Logo a seguir, pesquisadores da Mobil Research and Development publicaram os primeiros resultados a respeito de uma família de materiais mesoporosos denominada M41S,<sup>18,51</sup> embora várias patentes já tivessem sido registradas.<sup>53</sup> Nesta família encontramos alguns membros com estruturas hexagonal, cúbica e lamelar. A fase hexagonal recebeu o nome de MCM-41 (**M**obil's **C**omposition of **M**atter), que identifica materiais com diferentes aberturas de poros.

O sistema poroso obtido após a calcinação do agente direcionador da MCM-41 apresenta canais com tamanho e forma bem definidos (Figura 6),<sup>54</sup> o

que a torna potencialmente útil como catalisador na produção de compostos químicos em larga escala e na química fina.<sup>55,56</sup> Esses materiais mesoporosos são sintetizados com o auxílio de moléculas surfactantes que atuam como um agente direcionador (*template*) no processo de polimerização tridimensional dos silicatos. Deste modo, o tamanho do poro pode ser, dentro de certos limites, alterado de acordo com a estrutura do agente direcionador utilizado. Além disso, a peneira molecular MCM-41 apresenta elevada estabilidade em relação à presença de água e à temperatura. Estas propriedades pouco usuais são decorrentes do processo de síntese, onde temos a intercalação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e espécies silicato em fase aquosa.<sup>57</sup>



**Figura 6:** Representação esquemática da estrutura de MCM-41, com distância interplanar de 35 Å, paredes amorfas e poros hexagonais.

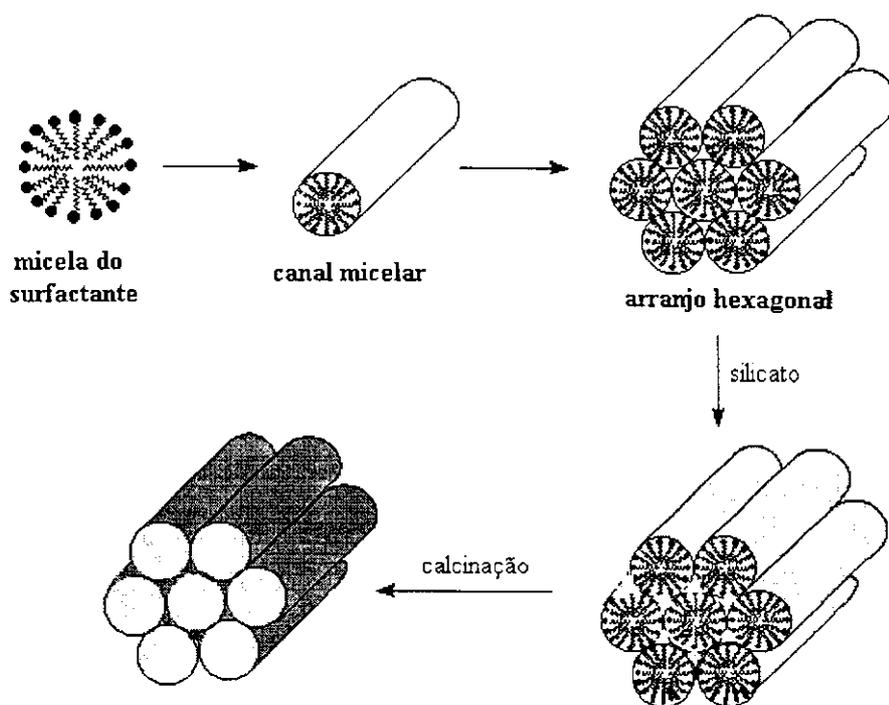
A preparação da MCM-41 pode ser feita de várias maneiras diferentes. De modo geral, o sistema reacional pode ser representado por:



onde  $(\text{TAA})_2\text{O}$  é uma espécie tetraalquilamônio de cadeia curta ( $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ ) e  $(\text{ATMA})_2\text{O}$  é um cátion alquiltrimetilamônio de cadeia longa (neste trabalho,  $\text{C}_{16}$ ). Óxido de sódio aparece entre parênteses porque a sua inclusão é opcional. A fonte de alumínio pode ser a pseudo-boehmita, o aluminato de sódio ou o sulfato de alumínio; a fonte de sílica, tetraetoxisilano, sílica amorfa ou silicato de sódio. A razão molar sílica/alumina é variada, podendo ser obtidas silicalitas,

onde o alumínio aparece apenas como impureza. A cristalização do material pode ser feita em uma ampla faixa de temperatura, da ambiente até 250°C, com tempos que variam de 5 min a 14 dias. O surfactante pode ser aniônico, catiônico, geminal ou neutro, sob condições básicas ou ácidas.<sup>58</sup> A razão surfactante:silica é determinante na formação da estrutura do material; em razões inferiores a 1, a fase dominante é hexagonal, enquanto razões mais elevadas direcionam para a formação da fase cúbica, denominada MCM-48.<sup>18</sup>

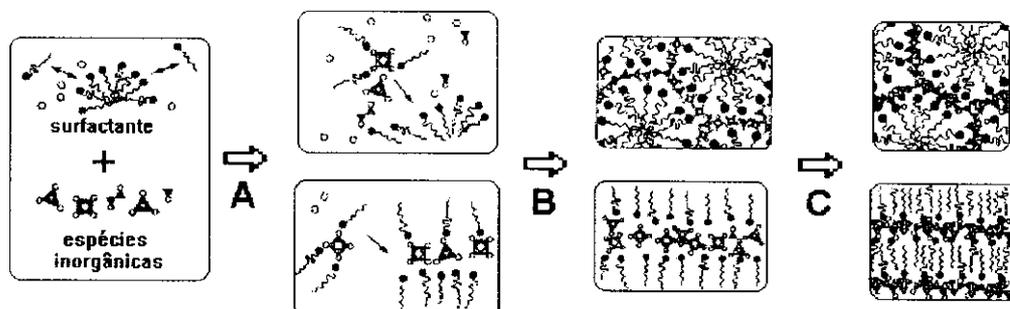
A formação deste tipo de material esteve inicialmente relacionada a um mecanismo do tipo cristal líquido, onde as estruturas micelares do surfactante dão origem aos canais e se arranjam de modo a fornecer a estrutura hexagonal encontrada na MCM-41 (Figura 7).<sup>18</sup>



**Figura 7:** Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante.

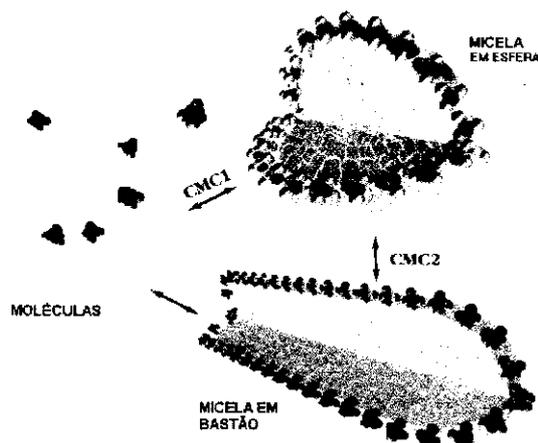
Entretanto, uma modificação neste mecanismo foi recentemente proposta.<sup>59</sup> O bastão ou canal micelar só seria formado na presença de espécies silicato, que seriam as responsáveis pelo ordenamento do surfactante. Hoje parece consenso que a formação desses materiais na presença de surfactantes iônicos ocorre *via* mecanismo cooperativo, onde as interações eletrostáticas

entre os íons inorgânicos e do surfactante têm um papel essencial na determinação da morfologia da mesofase obtida. Este mecanismo é composto basicamente de três etapas (Figura 8).<sup>59</sup>



**Figura 8:** Mecanismo de formação do cristal líquido.

O primeiro passo, comandado pelas interações eletrostáticas, é a formação de pares iônicos entre espécies inorgânicas polidentadas e policarregadas e o surfactante (A). Os pares iônicos então, se auto-organizam em uma mesofase, correspondente à formação do cristal líquido com estrutura hexagonal, lamelar ou cúbica (as duas primeiras exemplificadas em B). Dependendo da relação surfactante:espécies inorgânicas, do pH e da temperatura, podem ser formadas diferentes estruturas nesta etapa. O passo final é a condensação de espécies inorgânicas, levando à formação de uma estrutura rígida (C).<sup>59</sup> De fato, este tipo de material pode ser obtido e os canais micelares têm sido observados em concentrações do surfactante muito inferiores àquela necessária para a formação dos canais em solução aquosa (CMC2, *vide* Figura 9).<sup>60</sup> Na presença de surfactantes neutros, ligações de hidrogênio substituem as interações eletrostáticas na formação da mesofase orgânica/inorgânica.<sup>59</sup>



**Figura 9:** Formação de estruturas micelares: esfera e bastão.

Os materiais da família M41S apresentam difratogramas típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo (em torno de  $2\theta = 2^\circ$ ). As demais reflexões possuem intensidade muito menor e normalmente ocorrem abaixo de  $2\theta = 10^\circ$ . O padrão de difração da MCM-41 pode ser indexado a uma cela unitária hexagonal, cuja reflexão  $hk0$  é observada como a principal. Behrens<sup>61</sup> sugere que a estrutura das paredes deste material é amorfa, o que está de acordo com os estudos de  $^{29}\text{Si-NMR}$  feitos por Beck *et al.*<sup>18</sup> Neste estudo, determinou-se que, após calcinação, cerca de 30% dos átomos de Si estão ligados a grupos -OH, o que representa um resultado similar ao da sílica amorfa.<sup>18</sup> As áreas superficiais obtidas são, tipicamente, superiores a  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  e estes materiais apresentam uma enorme capacidade de adsorção em relação a outras zeólitas e sílica amorfa (por exemplo, a adsorção de benzeno por grama de material a 40 torr de pressão, corresponde a cerca de 20 mg por g de sílica amorfa, 200 mg por g de uma zeólita do tipo USY e mais de 600 mg por g de MCM-41).<sup>18</sup> Tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis têm sido detectados em amostras de MCM-41 com altos teores de alumínio.<sup>62</sup> Através de experimentos de dessorção de  $\text{NH}_3$  à temperatura programada (TPD), Chen *et al.*<sup>63</sup> demonstraram que aluminossilicatos MCM-41 apresentam acidez similar àquela observada em sílica/alumina amorfa. No material não submetido à calcinação, o alumínio é encontrado em posições tetraédricas mas, após calcinação ao ar, ocorre uma desaluminação parcial, que diminui a acidez de Brønsted e aumenta

a acidez de Lewis, devido ao Al extra-rede formado.<sup>64</sup> A silicalita MCM-41 pode ser aquecida até 850°C sem que ocorra o colapso de sua estrutura.<sup>63</sup>

A dimensão dos poros (ou distâncias interplanares) da MCM-41 pode ser ajustada através de três procedimentos diferentes:

- por mudança no tamanho da cadeia carbônica da molécula de surfactante;<sup>18,51</sup>
- por adição de uma molécula que se dissolve na parte hidrofóbica da micela (como, por exemplo, 1,3,5-trimetilbenzeno) aumentando o seu tamanho;<sup>18,51,59</sup>
- por envelhecimento da amostra preparada em temperaturas baixas (por exemplo, 70°C) na sua própria água-mãe em temperaturas elevadas (por exemplo, 150°C).<sup>65</sup>

Além do fácil acesso aos canais, a MCM-41 apresenta a possibilidade de modificação por incorporação de diferentes cátions, levando à formação de materiais com propriedades ácidas, básicas ou redox.

Muitos exemplos de catálise envolvendo MCM-41 têm sido apresentados, sendo uma parte significativa na forma de patentes da Mobil Oil Corporation. Nas comunicações feitas na literatura, encontramos exemplos de aplicação da MCM-41 como catalisadores ácido-base e de oxidação, envolvendo moléculas relativamente volumosas. Além disso, também ocorrem aplicações como suporte de outras espécies cataliticamente ativas. Alguns exemplos são dados Tabela 5.

**Tabela 5:** Aplicações da MCM-41.

Reação	Referências
polimerização de estireno	66
alquilação Friedel-Krafts	67, 68
hidrogenação com complexo Sn/Mo	69
hidrocraqueamento com Ni/Mo impregnados	70
catálise ácido-base de compostos carbonílicos	71
oxidação de CO com Pt impregnada	72
oxidações sobre Ti- e V-MCM-41	30a, 73, 74
suporte para filamentos de polianilina	75

Para aplicação na catálise ácida, sítios ácidos podem ser gerados em MCM-41 com a substituição isomórfica do Si por cátions trivalentes como Al e B, ou por adição de um constituinte ácido como um heteropoliácido, uma zeólita Y ultra-estável (USY) ou uma zeólita ZSM-5 contendo Al.<sup>58</sup> A síntese hidrotérmica na presença de uma fonte de alumínio é o modo mais comum de obtenção de sítios ácidos na MCM-41. Entretanto, comparada aos aluminossilicatos típicos, MCM-41 contendo alumínio apresenta forte tendência a desaluminação durante a etapa de remoção do surfactante por calcinação. A desaluminação ocorre principalmente devido a hidrólise do alumínio estrutural pelo vapor gerado durante a combustão do surfactante. Corma *et al.*<sup>64</sup> observaram que a calcinação direta de amostras ricas em alumínio a 540°C, sob fluxo de ar, fornece materiais com uma quantidade significativa de alumínio extra-rede, poros menores e baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted quando comparados a amostras tratadas inicialmente sob nitrogênio e então, sob ar à mesma temperatura. Assim, o volume de vapor d'água gerado durante o processo é muito menor.<sup>76</sup>

Em aplicações catalíticas, MCM-41 contendo alumínio foi testada em vários processos de refinamento de petróleo, demonstrando a sua capacidade em converter substratos volumosos.<sup>58</sup> Para aplicação na catálise básica, a forma

ácida da MCM-41 pode ser submetida a um processo de troca iônica com um cátion alcalino ou ser impregnada com óxidos alcalinos.<sup>71</sup>

### 1.6.1 Catálise Redox em Fase Líquida

Após o grande impulso dado na área de oxidações seletivas pela introdução da TS-1, vários estudos têm sido feitos no sentido de se obter novos materiais que possuam metais de transição incorporados em zeólitas com poros grandes o suficiente para permitir o acesso de moléculas volumosas. Assim, o uso de Ti- e V-MCM-41 como catalisadores em oxidações parciais e seletivas sob condições brandas é o objetivo de vários grupos de pesquisa. Como mostrado na Tabela 6, a oxidação de vários compostos orgânicos, inclusive alguns volumosos, é possível. Na maioria dos casos, solventes como metanol, diclorometano, clorofórmio, acetona e acetonitrila são utilizados. Na maioria dos casos, os materiais contêm Ti ou V incorporados na estrutura da MCM-41, através de síntese hidrotérmica.

**Tabela 6:** Oxidações catalisadas por Ti- e V-MCM-41.

Substrato	Oxidante	Produto principal	T (°C)	Metal (%)	Ref.
1-hexeno	TBHP	epóxido	56	Ti (2,3)	30 <sup>a</sup>
cicloexeno	TBHP	epóxido	40	Ti (6,8)	74
norborneno	TBHP	epóxido	40	Ti (2,2)	77
$\alpha$ -terpineol	TBHP	epóxido	40	Ti (2,2)	77
$\alpha$ -pineno	TBHP	epóxido	40	Ti (6,8)	74
fenol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hidroquinona	65	Ti (2,9)	78
2,6-di- <i>terc</i> -butilfenol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,6-di- <i>terc</i> -butilquinona	62	V (1,5)	79
benzeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	fenol	62	V (1,5)	79
ciclododecano	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ciclododecanona	100	V (2,9)	73
1-naftol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,4-naftoquinona	80	V (2,9)	73

A obtenção de Ti-MCM-41 foi inicialmente publicada na forma de patente.<sup>80</sup> A seguir, vários grupos de pesquisa apresentaram resultados de

síntese e caracterização tanto da Ti-MCM-41,<sup>30a,77,81</sup> quanto da Ti-HMS (“hexagonal mesoporous silicate”).<sup>82</sup> A principal diferença entre a Ti-MCM-41 e a Ti-HMS é que esta é obtida na presença de surfactantes neutros, como aminas primárias, e a sua estrutura porosa é muito menos regular do que a da MCM-41.<sup>82</sup> Utilizados como catalisadores, esses materiais foram capazes de oxidar seletivamente substratos orgânicos volumosos na presença de TBHP ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando comparados, Ti-MCM-41 se mostrou mais eficiente do que Ti-HMS, provavelmente devido a limitações difusionais menos severas.<sup>77</sup> Se por um lado estes materiais são capazes de oxidar substratos volumosos o bastante para impedir a sua entrada nos poros da TS-1, os resultados de oxidação em fase líquida de n-hexano e de aminas primárias e a amoxidação de cicloexanona são inferiores aos obtidos com a TS-1.<sup>83</sup> Embora a incorporação de titânio em peneiras moleculares mesoporosas facilita o acesso dos substratos aos sítios ativos, este não parece ser o único fator envolvido na eficiência do catalisador. Deve-se também considerar que a alteração da estrutura do suporte tem influência na hidrofobicidade, nos ângulos de ligação e na seletividade de forma do catalisador.<sup>58</sup> No caso particular da MCM-41, ainda ocorre a presença simultânea do solvente, do oxidante e do substrato nos canais mesoporosos do material. Isto poderia explicar variações na atividade catalítica do titânio em várias matrizes zeolíticas.

Os catalisadores V-MCM-41 e V-HMS também foram sintetizados, caracterizados e testados como catalisadores.<sup>71,84</sup> Estes se mostraram eficientes na hidroxilação de compostos aromáticos, em particular na conversão de 2,6-di-*terc*-butilfenol a 2,6-di-*terc*-butil-1,4-benzoquinona.<sup>79</sup>

A busca por aplicações em catálise orgânica nas áreas de química fina, farmacêuticos e intermediários deve continuar a se expandir no futuro. Uma área de particular interesse é a sua utilização na oxidação catalítica seletiva sob condições brandas. O potencial dessa família de materiais na conversão de substratos volumosos ainda está por ser explorada.

## 2. Objetivos

A incorporação de metais redox na estrutura da MCM-41 pode levar à obtenção de catalisadores ativos e seletivos na oxidação de compostos orgânicos volumosos. No entanto, poucos exemplos são encontrados na literatura sobre o uso desses catalisadores na oxidação de alcanos. Estudamos a oxidação de hidrocarbonetos saturados usando catalisadores contendo metais redox (Ti, Fe, V, Co, Cr e Mn) incorporados em MCM-41, obtidos por cinco diferentes métodos. As amostras são caracterizadas e testadas na oxidação do cicloexano. O metal, o solvente e o oxidante são variados, de modo a otimizar a atividade dos catalisadores. Para o catalisador com os melhores resultados, tanto de atividade quanto de estabilidade (Ti-MCM-41), é feito um acompanhamento cinético da reação, uma análise da influência dos produtos de oxidação sobre o sistema e a reciclagem do catalisador. Além disso, são utilizados substratos mais volumosos (ciclododecano e *trans*-decalina). Os resultados são comparados com aqueles obtidos em nosso laboratório com outras peneiras moleculares redox. Para os catalisadores que apresentam perda de metal durante as reações, um estudo das variáveis envolvidas na lixiviação é realizado. Também foram feitas alterações na superfície da MCM-41, por organofuncionalização do material final ou por adição de um agente silanizante na síntese de Ti- e V-MCM-41, de modo a reduzir o número de grupos silanóis.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes tetraetoxisilano (Aldrich), sílica amorfa (Aerosil-200, Degussa), metassilicato de sódio (Aldrich), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Aldrich), solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio a 25% (TMAOH, Aldrich), todos utilizados nas sínteses de MCM-41, não sofreram nenhum tratamento prévio. Os reagentes contendo os metais de transição também foram utilizados da forma como recebidos: tetraetoxitânio (Aldrich), oxalato de ferro(II), acetato de cobalto(II) (Aldrich), cloreto de cobalto(II) (Aldrich), acetato de crômio(III) (Aldrich), nitrato de crômio(III) (Aldrich), acetato de manganês(II) (Aldrich), nitrato de ferro(III) (Aldrich) e sulfato de vanadila(IV) (Aldrich).

Nas reações de oxidação o ciclododecano (Fluka), o *trans*-decaidronaftaleno (*trans*-decalina, Aldrich), os solventes (acetona, acetonitrila, metanol e metiletilcetona - Merck) e os agentes oxidantes (solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 30% - Merck e *terc*-butil-hidroperóxido a 80% em cicloexano - Nitrocarbony) foram utilizados sem tratamento prévio.

##### 3.1.1 Cicloexano

O cicloexano (Nitrocarbony) foi tratado e destilado conforme método descrito por Perrin e Armarego.<sup>85</sup> Cicloexano e ácido sulfúrico p.a. (Merck) foram misturados na proporção volumétrica 1:1 e agitados por 12 h à temperatura ambiente. Um condensador de refluxo foi utilizado para evitar perdas por evaporação. O ácido foi separado e a fase orgânica foi lavada com água destilada, com solução de carbonato de sódio a 5% e novamente com água destilada até pH neutro. Foi então seca com cloreto de cálcio, filtrada e destilada utilizando uma coluna de Vigreux.

##### 3.1.2 Cicloexanol

O cicloexanol (Merck) foi seco com carbonato de sódio e destilado utilizando uma coluna de Vigreux.

### 3.1.3 Cicloexanona

A cicloexanona (Merck) foi seca com sulfato de magnésio e destilada utilizando uma coluna de Vigreux.

## 3.2 Síntese das silicalitas MCM-41

As peneiras moleculares do tipo MCM-41 foram preparadas conforme cinco métodos diferentes. Para todos os métodos, foram obtidos materiais na ausência e na presença de um metal de transição. Um resumo desses métodos é apresentado ao final do trabalho.

### 3.2.1 Método de síntese 1:<sup>77</sup>

Reações de géis contendo sílica amorfa (Aerosil-200), uma fonte de metal de transição (oxalato de ferro(II), tetraetoxititânio, acetato de cobalto(II), acetato de crômio(III), acetato de manganês(II) e sulfato de vanadila), brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de tetrametilamônio. A composição molar do gel de síntese foi  $1 \text{ SiO}_2 : 0,175 \text{ CTMABr} : 0,263 \text{ TMAOH} : x \text{ M} : 27,4 \text{ H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}$  ou  $\text{V}$ ), onde  $x = 0,018, 0,036$  ou  $0,072$ . Após envelhecimento por 2 h, o gel foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclaves revestidas com *teflon*, sob pressão hidrostática e aquecidas a  $140^\circ\text{C}$  por 16 h. O produto final foi filtrado, lavado com água e seco em estufa.

### 3.2.2 Método de síntese 2:<sup>57</sup>

Reações de géis contendo metassilicato de sódio, sílica amorfa (Aerosil-200), uma fonte de metal de transição (nitrato de ferro(III), tetraetoxititânio, cloreto de cobalto(II), nitrato de crômio(III), acetato de manganês(II) e sulfato de vanadila), brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de tetrametilamônio. A composição molar do gel de síntese foi  $1 \text{ SiO}_2 : 0,209 \text{ CTMABr} : 0,080 \text{ TMAOH} : 0,018 \text{ M} : 126,2 \text{ H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}$  ou  $\text{V}$ ). O gel foi submetido a tratamento hidrotérmico sob refluxo por 16 h. O produto final foi filtrado, lavado com água e seco em estufa.

### 3.2.3 Método de síntese 3:<sup>59</sup>

Reações de géis contendo tetraetoxissilano, uma fonte de metal de transição (tetraetoxititânio, nitrato de cromo(III) e sulfato de vanadila), brometo de cetiltrimetilamônio e um ácido (fluorídrico, clorídrico ou bromídrico). A composição molar do gel de síntese foi 1 SiO<sub>2</sub> : 0,209 CTMABr : 0,080 HX : 0,018 M : 126,2 H<sub>2</sub>O (X = F, Cl ou Br, M = Cr, Ti ou V). O envelhecimento foi feito à temperatura ambiente (alternativamente, sob refluxo) por um período que variou de 20 h a 254 h. O produto final foi filtrado, lavado com água e seco em estufa.

### 3.2.4 Método de síntese 4:<sup>86</sup>

Reações de géis contendo tetraetoxissilano, uma fonte de metal de transição (tetraetoxititânio, nitrato de cromo(III) e sulfato de vanadila), brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de sódio. A composição molar do gel de síntese foi 1 SiO<sub>2</sub> : 0,200 CTMABr : 0,500 NaOH : 0,018 M : 150,0 H<sub>2</sub>O (M = Cr, Ti ou V). O envelhecimento foi feito sob agitação, à temperatura ambiente, por um período de 2 h. O material sólido foi filtrado, lavado com água e seco a 100°C por 4 h. Ao sólido foram adicionados 60 mL de água e a mistura foi submetida a tratamento hidrotérmico em autoclave a 100°C por 12 dias. O produto final foi filtrado, lavado com água e seco em estufa.

### 3.2.5 Método de síntese 5:

A síntese 2 foi repetida, substituindo-se parte da sílica amorfa por um agente silanizante: metiltriclorossilano (substituindo 10% da sílica) ou metiltriétoxissilano (substituindo 10% ou 20% da sílica). Os metais incorporados foram titânio e vanádio. O produto final foi separado por filtração, lavado com água e seco em estufa.

### 3.3 Remoção do Agente Direcionador

A remoção do agente direcionador orgânico foi normalmente feita por calcinação a 540°C sob fluxo (100 mL.min<sup>-1</sup>) de nitrogênio por 1 h e ar sintético por 6 h. Alternativamente, dois métodos de extração foram utilizados:

- extração em meio ácido: 2 g de amostra, 100 mL de etanol, 100 mL de heptano e 2,5 mL de HCl concentrado foram mantidos sob refluxo por 24 h. O catalisador foi filtrado, lavado com água, etanol e seco sob vácuo a 100°C;
- extração em meio neutro: 1 g de amostra, 100 mL de etanol e 1 g de cloreto de sódio foram misturados e mantidos sob refluxo por 12 h; o catalisador foi filtrado e o processo de extração, repetido por mais 12 h. O catalisador foi então, filtrado, lavado com água, etanol e seco sob vácuo a 100°C.

### 3.4 Amostras impregnadas

Amostras calcinadas de MCM-41 sem metal, obtidas pelo método de síntese 1, foram submetidas a impregnação com os mesmos sais de metais utilizados nas sínteses. Uma amostra de 1,0 g da peneira molecular foi adicionada a 100 mL de solução 1M do metal desejado e mantida sob agitação por 24 h. Após serem separadas por filtração, lavadas com água e secas em estufa, as amostras foram calcinadas a 540°C sob fluxo de nitrogênio por 1 h e ar sintético por 6 h.

### 3.5 Amostras organofuncionalizadas

Amostras de MCM-41 sem metal, obtidas pelo método de síntese 1, foram organofuncionalizadas. Uma amostra de 5 g de MCM-41 calcinada e previamente seca sob vácuo a 300°C por 24 h foi adicionada a um balão de três bocas contendo 180 mL de tolueno e 2 mL (11 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano. O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 48 h a 100°C. O sólido foi filtrado, lavado com água, posteriormente com éter, e seco sob vácuo a 100°C. A presença de grupos amina foi verificada colorimetricamente pela adição de uma solução alcoólica de cloreto de cobre(II)

0,025 M. A incorporação de metal foi feita por agitação de 0,5 g da amostra em 100 mL de solução alcoólica 0,01 M de nitrato de ferro(III) ou acetato de cobre(II) por 3 h à temperatura ambiente. O catalisador foi isolado por filtração, lavado com etanol e acetona e seco sob vácuo a 100°C.

### **3.6 Caracterização dos Catalisadores**

#### **3.6.1 Difração de Raios-X:**

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XD-3A, com radiação Cu K $\alpha$ . Os espectros foram registrados entre  $2\theta = 1,5^\circ$  e  $10^\circ$  (difratogramas completos foram registrados até  $2\theta = 50^\circ$ ), com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , usando uma corrente no cátodo de 25 mA e uma voltagem de 35 kV.

#### **3.6.2 Análise termogravimétrica:**

A análise foi efetuada sob fluxo de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de ar sintético em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , na faixa de  $25^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

#### **3.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho:**

Os espectros foram registrados entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1600 M-80, a partir de pastilhas contendo uma mistura mecânica da peneira molecular com KBr.

#### **3.6.4 Espectroscopia de absorção eletrônica por reflectância difusa:**

Os espectros foram registrados na região do UV-visível (200 a 800 nm) em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645, usando BaSO<sub>4</sub> como padrão.

#### **3.6.5 Análise elementar:**

A relação C/H/N foi obtida em um analisador elementar Perkin Elmer, modelo 2401.

### 3.6.6 **Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios-X:**

A quantificação foi feita em um espectrômetro Spectrace modelo TX-5000, utilizando curvas de calibração compostas de misturas mecânicas do óxido metálico de interesse e de SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200).

### 3.6.7 **Adsorção de nitrogênio:**

A análise foi efetuada em um medidor de área superficial Micromeritics Flowsorb II modelo 2300, sendo calculada a área superficial das amostras pelo método B.E.T. As amostras foram previamente tratadas a 300°C, sob fluxo de nitrogênio por 3 h.

### 3.6.8 **Microscopia Eletrônica de Varredura:**

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-T300, usando uma tensão de aceleração de 25 kV e aumentos na faixa de 1500 a 4000 vezes.

### 3.6.9 **Ressonância magnética nuclear de sólidos de <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C:**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC300/P (7,05 T), operando a 59,6 e 75,4 Mhz, respectivamente, utilizando rotores de óxido de zircônio, uma frequência de rotação de 4000 Hz e TMS como referência externa. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si com rotação no ângulo mágico (<sup>29</sup>Si-MAS-NMR) foram obtidos pela acumulação de 1200 varreduras com tempo de espera de 5 s entre cada varredura. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada (<sup>1</sup>H,<sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR) foram obtidos utilizando as seguintes condições: 90° de rotação de magnetização de <sup>1</sup>H, pulso de 10,60 μs, tempo de contato de 3 ms e acumulação de 300 a 6000 varreduras, com tempo de espera de 3 s entre cada varredura. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C com rotação no ângulo mágico (<sup>13</sup>C-MAS-NMR) foram obtidos pela acumulação de 300 varreduras com tempo de espera de 5 s entre cada varredura. Os espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C com rotação no ângulo mágico e

polarização cruzada ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR) foram obtidos utilizando as seguintes condições:  $90^\circ$  de rotação de magnetização de  $^1\text{H}$ , pulso de  $9,80 \mu\text{s}$ , tempo de contato de 1 ms e acumulação de 200 a 3000 varreduras, com tempo de espera de 3 s entre cada varredura.

#### 3.6.10 Ressonância paramagnética de elétrons:

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker, pelo Prof. Dr. Antônio S. Mangrich, do Centro Politécnico da Universidade Federal de Curitiba e em um espectrômetro Bruker ESP300E, pelo Prof. Dr. Douglas Wagner Franco, do Instituto de Química da USP - São Carlos. Os espectros na banda-X (frequência 9 GHz) foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando o radical difenilpicril-hidrazil (DPPH) como referência.

### 3.7 Reações Catalíticas

Os catalisadores foram testados em reações de oxidação do cicloexano, ciclododecano e decalina. As reações foram realizadas a  $100^\circ\text{C}$ , em autoclave de 30 mL revestida de *Teflon*, usando agitação magnética e banho de óleo termostaticado. Tipicamente, foi utilizada uma razão volumétrica solvente/substrato/oxidante de 15/2/2, perfazendo um volume total de 19 mL. Foram testados os oxidantes peróxido de hidrogênio (30% em água) e *terc*-butil hidroperóxido (TBHP, 80% em cicloexano). Após o tempo de reação indicado, o meio reacional foi resfriado e o catalisador foi separado por filtração. O consumo de oxidante durante a reação foi determinado por titulação iodométrica do peróxido restante.<sup>87</sup> O filtrado foi analisado por cromatografia em fase gasosa.

### 3.8 Reciclagem do Catalisador

No estudo da reciclagem, foram utilizadas amostras de Ti-MCM-41 obtida pelo método 2 e Cr-MCM-41 obtida pelo método 3 (meio fluoreto) que, após cada reação, foram separadas por filtração, secas a  $100^\circ\text{C}$  sob vácuo e reutilizadas nas mesmas condições de reação.

### **3.9 Identificação dos Produtos Formados nas Reações de Oxidação**

A identificação dos produtos de oxidação foi feita por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), utilizando um cromatógrafo a gás HP5890 série II acoplado a um espectrômetro de massas HP5970B. No caso do substrato ser cicloexano ou ciclododecano, foi utilizada uma coluna capilar HP-1 de 12,5 m de comprimento e 0,2 mm de diâmetro interno. A temperatura foi programada por 10 min a 40°C e após a 10°C min<sup>-1</sup> até 250°C. Para reações onde o substrato foi a *trans*-decalina, foi utilizada uma coluna capilar Innowax de 25 m de comprimento e 0,2 mm de diâmetro interno. A temperatura foi mantida a 140°C por 40 min.

### **3.10 Análise Cromatográfica Quantitativa dos Produtos de Oxidação**

As misturas reacionais da oxidação do cicloexano e do ciclododecano foram analisadas em um cromatógrafo a gás HP5890 série II, equipado com uma coluna empacotada (4 m x 1/8") de Carbowax 20M (15%) sobre Chromosorb W-HP, acoplada a um detector por ionização em chama. A elevação de temperatura foi programada a 10°C min<sup>-1</sup>, de 40°C a 170°C, a qual foi mantida por 10 min. Cicloexano (ano), cicloexeno (eno), cicloexanona (ona), cicloexanol (ol), ciclododecano, ciclododecanona e ciclododecanol foram quantificados com curvas de calibração, utilizando ciclooctano como padrão interno. *trans*-decalona-2, *cis*- e *trans*-decalona-3 e *cis*-decalol-1 foram utilizados na quantificação dos produtos de oxidação da *trans*-decalina, em condições idênticas às descritas na identificação desses produtos (item 3.9).

### **3.11 Reprodutibilidade dos testes catalíticos**

O valor médio e o desvio padrão para uma série de reações de oxidação do cicloexano são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Valor médio e desvio padrão para as quantidades de ciclohexanona e cicloexanol formados, a seletividade, o  $H_2O_2$  consumido e a eficiência em relação ao  $H_2O_2$  na oxidação do cicloexano. Condições: acetona/cicloexano/ $H_2O_2$  15/2/2, 0,10 g de Ti-MCM-41, 12 h, 100°C.

reação	ona (mmol)	ol (mmol)	ona/ol	consumo $H_2O_2$ (%)	eficiência (%)
1	0,90	0,40	2,3	98	11,0
2	0,81	0,39	2,1	95	10,6
3	1,01	0,48	2,1	99	12,6
média	0,91	0,42	2,2	97	11,5
desvio padrão ( $\pm$ )	0,10	0,05	0,1	2	0,7

### 3.12 Definições

Os números de *turnover* (NT) não expressam a atividade do catalisador, mas são uma medida da sua eficiência e foram calculados como mmol de produtos oxidados por mmol de metal presente no catalisador.<sup>88</sup>

As eficiências em relação ao oxidante ( $H_2O_2$  ou TBHP) foram calculadas como a razão entre a quantidade de oxidante convertido para formar cicloexanol, cicloexeno e ciclohexanona (1 mol de oxidante/mol de álcool ou alceno e 2 mol oxidante/mol de cetona) e a quantidade de oxidante adicionado no início da reação. Os valores foram expressos em porcentagem.

A seletividade na oxidação do cicloexano (ona/ol) foi definida como a razão entre as quantidades de ciclohexanona e cicloexanol formadas.

A porcentagem de incorporação de metal ao material não calcinado foi calculada em relação à quantidade de metal adicionado ao gel de síntese.

A lixiviação do metal foi calculada como a diferença entre os teores inicial e final (catalisador usado, após filtração e secagem) de metal no catalisador. Os valores foram expressos em porcentagem em relação ao teor inicial.

## 4. Resultados e Discussão

Vários métodos de síntese de MCM-41 têm sido descritos na literatura. Inicialmente testamos as sínteses em meio básico, identificadas como métodos 1 e 2. Conforme descrito na Parte Experimental, a fonte de sílica utilizada na síntese 1 é apenas sílica amorfa, e a peneira é obtida em autoclave a 140°C. A síntese 2 utiliza uma mistura de sílica amorfa e metassilicato de sódio, sendo feita sob refluxo.

Os métodos de síntese inicialmente descritos para a obtenção de MCM-41 contendo metais de transição incorporados (M-MCM-41) não utilizavam reagentes contendo metais alcalinos. Esta preocupação foi herdada das sínteses de TS-1, onde a presença de metais alcalinos dificultava a obtenção de materiais onde a incorporação de titânio fosse satisfatória. Vários autores<sup>89</sup> determinaram que a presença de íons sódio ou potássio, algumas vezes originados somente da solução comercial de hidróxido de tetrapropilamônio utilizada, é suficiente para prevenir a inserção de titânio na estrutura da peneira molecular. O mecanismo pelo qual estes íons agem na síntese da TS-1 ainda não é bem conhecido. Uma influência possível seria no equilíbrio das espécies silicato presentes, provavelmente promovendo reações de hidrólise e recondensação de ligações Si-O-Si, estabilizando grupos Si-O<sup>-</sup> terminais por complexação.<sup>90</sup> Um fato similar poderia ser admitido para ligações Si-O-M, onde M é um metal de transição, cujo resultado seria a dificuldade em incorporar os íons metálicos, como observado para a TS-1. Entretanto, algumas sínteses de M-MCM-41 na presença de íons de metais alcalinos, normalmente sódio proveniente do metassilicato de sódio, foram descritas,<sup>57,86</sup> e a influência negativa de tais íons não foi observada.

A síntese 2 utiliza uma mistura de sílica amorfa e metassilicato de sódio. Nas condições utilizadas nesta síntese, temos o pH ideal para que o grau de condensação e ordenamento das paredes do material seja satisfatório. Este pH ideal está em torno de 12, sendo que um meio mais básico torna o silicato muito

solúvel, reduzindo o rendimento da síntese, além de favorecer a formação da fase lamelar.<sup>91</sup> Assim, a fonte de sílica combina metassilicato e sílica amorfa, pois a utilização apenas de metassilicato elevaria demais o pH.

Outro modo de se obter MCM-41 é a utilização de um meio extremamente ácido, embora os produtos não tenham estrutura tão ordenada quanto aqueles obtidos em meio básico.<sup>15</sup> Testamos sínteses em meio ácido (HCl, HBr ou HF), identificadas como método 3. Foi possível obter MCM-41 na presença dos três ácidos mas, apenas naquelas onde foi empregado ácido fluorídrico, houve a incorporação de metal e foram, então, caracterizadas. O uso de íons fluoreto foi descrito, para a síntese de TS-1, por Guth *et al.*<sup>92</sup> e Shilun *et al.*,<sup>93</sup> e forneceu materiais onde a quantidade de defeitos estruturais é muito baixa.<sup>94</sup> Além disso, pode-se evitar a formação de espécies hidroxó insolúveis dos metais de transição a serem incorporados. Entretanto, a presença de íons fluoreto tem dificultado a incorporação de metais na estrutura das peneiras moleculares. Lopez *et al.*<sup>95</sup> obtiveram TS-1 em meio fluoreto, onde foi determinada a presença de titânio extra-rede. A obtenção de V-silicalitas também não foi possível,<sup>43a</sup> uma vez que o vanádio forma ânions altamente estáveis e solúveis na presença de fluoreto, principalmente  $\text{VOF}_n(\text{H}_2\text{O})_m^{(2-n)-}$  e  $\text{VOF}_n(\text{H}_2\text{O})_m^{(3-n)-}$ , que não interagem facilmente com as espécies silicato.<sup>92</sup> Resultados positivos foram obtidos por Mambrin *et al.*,<sup>96</sup> que sintetizaram Cr-silicalita em meio fluoreto, com tratamento hidrotérmico a 170-175°C por 15 dias.

A utilização de um tratamento pós-síntese em amostras obtidas em meio básico (síntese 4) tem como objetivo formar um material com maior ordenamento em relação aos demais métodos. Neste sentido, podemos fazer algumas considerações a respeito do método de síntese 4:<sup>60</sup>

- A mistura agente direcionador/TEOS/NaOH é feita à temperatura ambiente, de modo a reduzir a desordem orgânica e propiciar, em tempo reduzido, a formação de uma estrutura composta de unidades de sílica parcialmente condensadas. Assim, temos menores restrições à organização das estruturas orgânicas.

- O material sólido é separado por filtração e submetido a um tratamento hidrotérmico em pH neutro, o que reduz o número de cargas na superfície da estrutura inorgânica e, conseqüentemente, diminui as interações entre as fases orgânica e inorgânica. Além deste fato, a reduzida solubilidade da sílica em pH neutro torna possível a retenção do agente direcionador numa estrutura orgânica mais organizada.

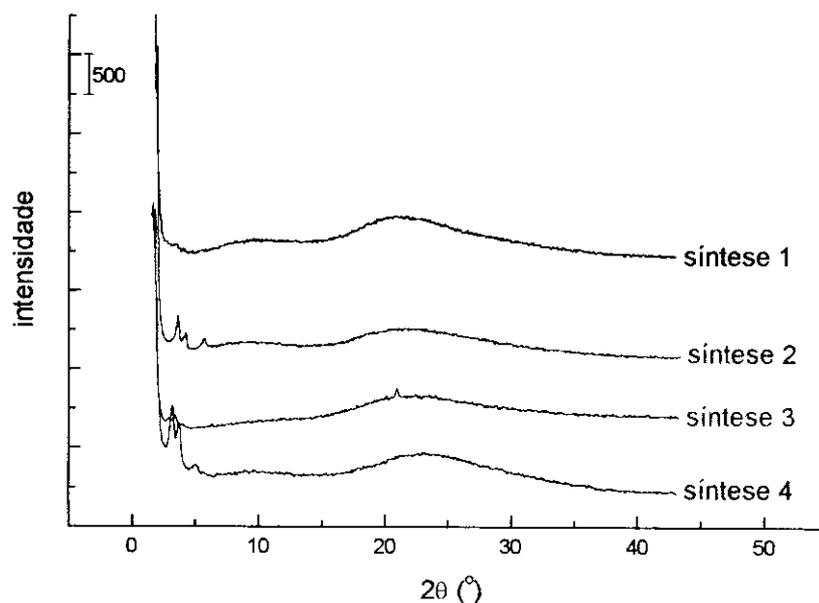
Alterações na superfície da MCM-41 foram testadas com a adição de um agente silanizante ao gel de síntese, também em meio básico (síntese 5), e com a organofuncionalização do material calcinado obtido pelo método de síntese 1.

Os resultados de caracterização dos materiais são apresentados nos itens 4.1 a 4.8. Os materiais obtidos em meio ácido, onde a incorporação de metais só foi conseguida recentemente, foram caracterizados apenas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X e, para Cr-MCM-41, por ressonância magnética nuclear de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  e ressonância paramagnética de elétrons. Os testes catalíticos de todos os materiais encontram-se no item 4.9. Na última página temos um resumo dos métodos de síntese, de modo a facilitar a sua consulta.

#### **4.1 Difração de Raios-X (DRX)**

Os difratogramas de MCM-41 obtida pelos métodos de síntese 1 a 4 são mostrados na Figura 10. Os picos podem ser indexados a uma estrutura com simetria hexagonal ( $hk0$ ).<sup>18,51</sup> De acordo com Sayari *et al.*,<sup>84</sup> os canais do material assumem uma conformação hexagonal, de modo a manter constante a espessura das paredes e maximizar a superfície de interação surfactante:silicato. Podemos observar até 4 ângulos de Bragg (sínteses 2 e 4), indexados a uma simetria P6 como 100, 110, 200 e 210. Não há picos com  $l \neq 0$ , indicando que não há ordenamento a grandes distâncias ao longo do eixo dos canais. Além da estrutura relativa à MCM-41, a difração de raios-X indica que não há fases cristalinas presentes. Como o arranjo atômico da MCM-41 não é cristalino, Cheng *et al.*<sup>97</sup> sugerem que o termo cristalinidade seja usado apenas

como referência à disposição regular dos canais, que representa o único elemento de ordem no material.



**Figura 10:** Difratogramas de MCM-41 não calcinadas (sínteses 1 a 4).

Assim como descrito por Corma *et al.*,<sup>64</sup> é observado um sinal largo próximo a  $2\theta = 25^\circ$ , normalmente indicativo de sílica amorfa. Entretanto, este sinal não é devido somente ao material amorfo, uma vez que as próprias paredes da MCM-41 apresentam estrutura desordenada, contribuindo para a intensidade do sinal.<sup>91</sup> Este fato dificulta a determinação da qualidade e cristalinidade da amostra: em zeólitas, a presença e intensidade desta banda é uma indicação da presença de material amorfo. No caso da MCM-41, esta banda larga é uma propriedade intrínseca do material, devido a estrutura desordenada das paredes e está presente mesmo em amostras contendo exclusivamente o arranjo hexagonal.<sup>91</sup> Os picos da MCM-41 situam-se na região abaixo de  $2\theta = 7^\circ$ , e podem ser melhor visualizados nos difratogramas apresentados na Figura 11 (M-MCM-41 obtidas pelos métodos 1, 3 e 5) e na Figura 12 (M-MCM-41 obtidas pelos métodos 2 e 4), todos para amostras não calcinadas.

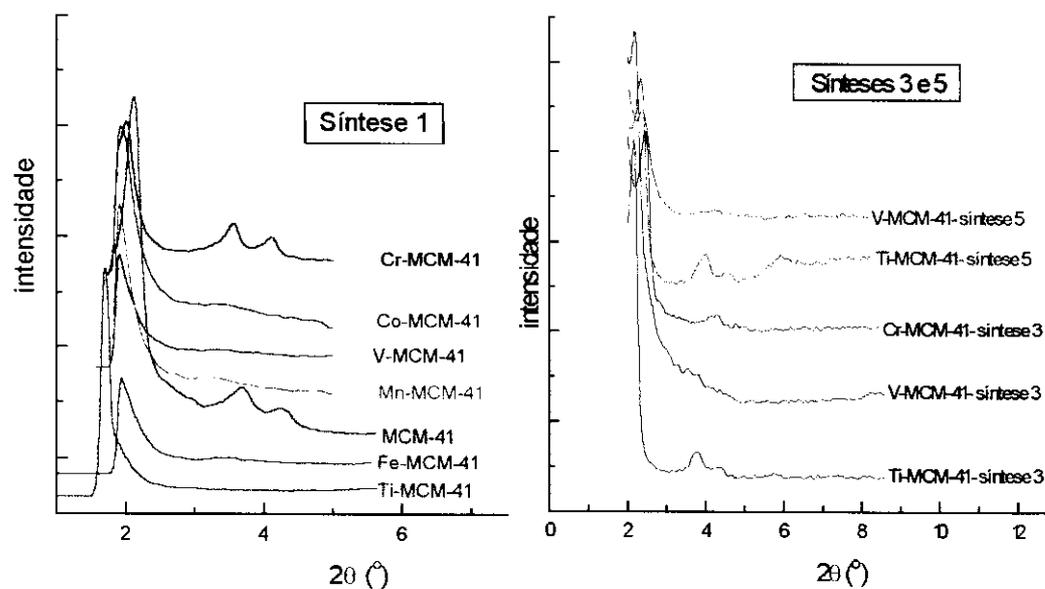


Figura 11: Difratoogramas de M-MCM-41 não calcinadas (sínteses 1, 3 e 5).

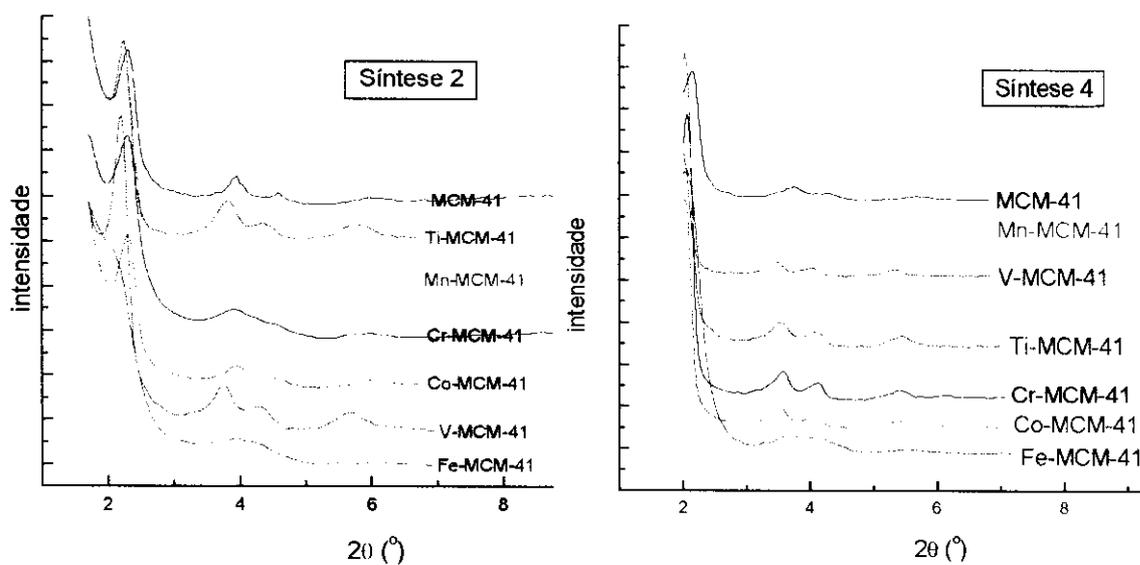


Figura 12: Difratoogramas de M-MCM-41 não calcinadas (sínteses 2 e 4).

Os valores do parâmetro de rede  $a_0$  são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Parâmetro  $a_0$  (Å) para os metalossilicatos não calcinados.

metal adicionado	-	Co	Cr	Fe	Mn	Ti	V
síntese método 1	48	53	50	53	54	56	53
síntese método 2	45,5	45,7	45,2	44,9	46,8	46,9	48,3
síntese método 3*	-	nd	39	nd	nd	40	40
síntese método 4	49,1	50,1	50,3	48,5	49,9	49,6	50,3
síntese método 5	-	-	-	-	-	38	37

\* em meio fluoreto

nd = não determinado

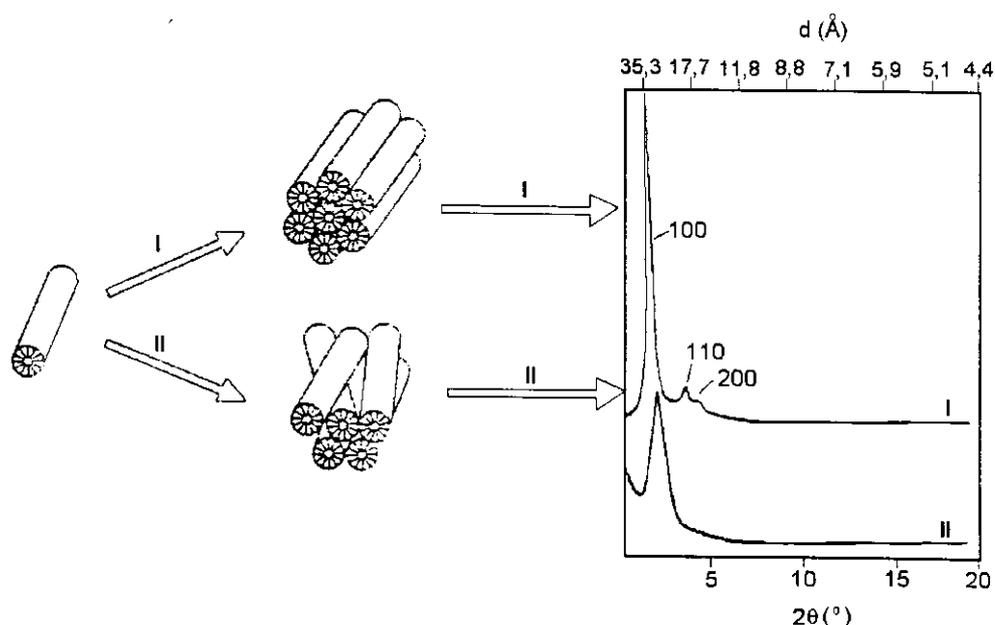
Cheng *et al.*<sup>97</sup> relataram que uma maior temperatura de síntese causa um aumento no valor de  $a_0$ , pois a temperatura favorece a formação de espécies silicato altamente agregadas e, com isto, aumenta a espessura das paredes do material. Para as amostras obtidas pelos métodos 1, 3 e 5, cujos difratogramas indicam um ordenamento não satisfatório, o parâmetro  $a_0$  foi calculado considerando as células unitárias hexagonais ( $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ).<sup>18</sup> A maior definição nos picos encontrados nas amostras obtidas pelos métodos 2 e 4 permitiu que o parâmetro  $a_0$  fosse calculado por regressão linear, conforme resultados da Tabela 9. A presença de 4 ângulos de Bragg nos materiais obtidos pelos métodos 2 e 4 indica um sistema poroso bem mais ordenado que aqueles dos demais métodos. Esta diferença de comportamento pode ser visualizada na Figura 13. A presença de estruturas formadas por canais hexagonais ordenados, fornece um difratograma com mais picos do que as estruturas onde os canais estão dispostos desordenadamente.<sup>98</sup>

**Tabela 9:** Parâmetros  $a_0$  para os metalossilicatos não calcinados (sínteses 2 e 4).

M-MCM-41	hkl	2 $\theta$ observado (°)		2 $\theta$ calculado* (°)		$a_0$ (Å)	
		(2)	(4)	(2)	(4)	(2)	(4)
Si-MCM-41	100	2,30	2,15	2,24	2,08	45,5	49,1
	110	3,95	3,76	3,88	3,60		
	200	4,58	4,28	4,48	4,16		
	210	5,95	5,68	5,93	5,50		
Ti-MCM-41	100	2,24	2,02	2,18	2,06	46,9	49,6
	110	3,83	3,55	3,77	3,56		
	200	4,34	4,05	4,35	4,12		
	210	5,79	5,43	5,76	5,45		
V-MCM-41	100	2,19	2,00	2,11	2,03	48,3	50,3
	110	3,76	3,47	3,65	3,51		
	200	4,32	4,03	4,22	4,06		
	210	5,62	5,35	5,58	5,37		
Cr-MCM-41	100	2,30	2,06	2,26	2,03	45,2	50,3
	110	3,92	3,59	3,91	3,51		
	200	4,54	4,11	4,52	4,06		
	210	n.o.	5,39	-	5,37		
Mn-MCM-41	100	2,27	1,98	2,18	2,05	46,8	49,9
	110	3,95	3,28	3,78	3,54		
	200	4,47	3,92	4,36	4,09		
	210	5,82	5,36	5,77	5,41		
Fe-MCM-41	100	2,08	2,02	2,27	2,10	44,9	48,5
	110	3,91	3,66	3,93	3,64		
	200	n.o.	4,17	-	4,21		
	210	n.o.	5,54	-	5,57		
Co-MCM-41	100	2,31	2,02	2,33	2,04	45,7	50,1
	110	3,95	3,53	3,87	3,53		
	200	4,59	4,05	4,47	4,07		
	210	5,94	5,39	5,91	5,39		

n.o. = não observado

$$* \left( d_{(hkl)}^2 = \frac{3a^2}{4(h^2 + k^2 + hk)} \right)$$

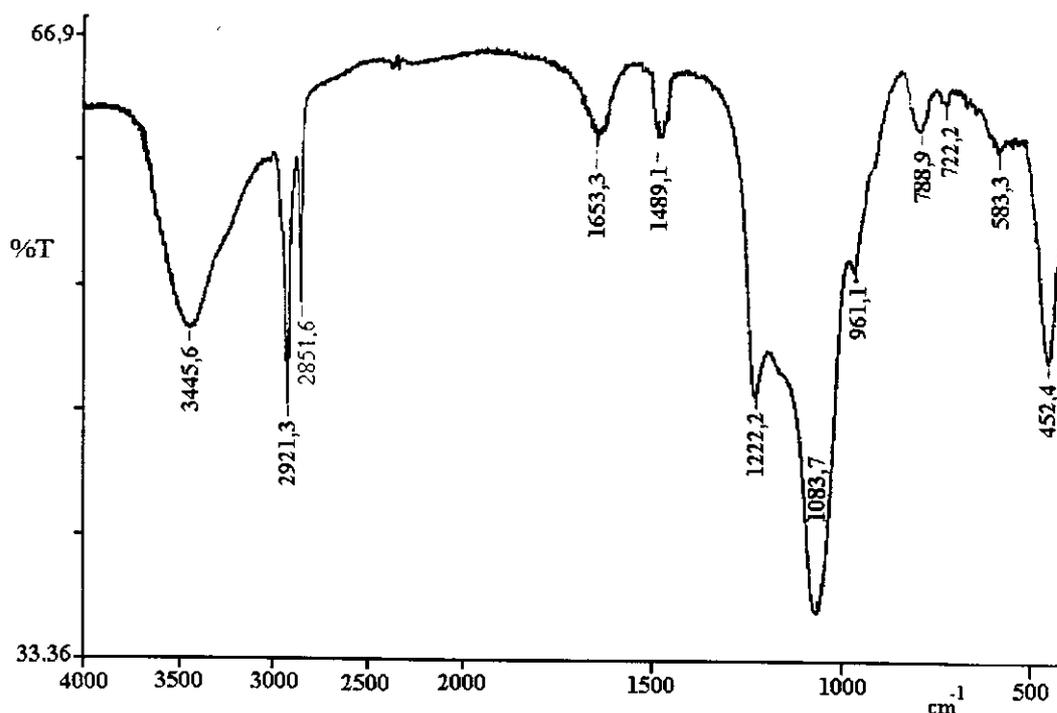


**Figura 13:** Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma.

Através de simulação com modelos estruturais, Feuston e Higgins<sup>99</sup> determinaram que uma diminuição na intensidade dos picos de maior ordem também pode ocorrer com o aumento da espessura das paredes. Isto explicaria a diminuição nos valores de  $a_0$  nos metalossilicatos obtidos pelo método 2, uma vez que este parâmetro inclui a parede do poro. Após a calcinação, o padrão de difração das amostras se mantém, indicando que a estrutura é preservada, mas foi observada uma redução em  $a_0$  nas amostras calcinadas. Para as amostras obtidas pelo método 1, a redução está em torno de 2-3 Å, enquanto as dos métodos 2 e 4 sofrem contração de 6-8 Å. Este comportamento, semelhante ao relatado na literatura,<sup>100,101</sup> pode ser analisado em relação à espessura das paredes. Assim, como as amostras do método 1 possuem paredes mais espessas, sua estabilidade térmica é maior e, conseqüentemente, são menos susceptíveis à contração ocorrida durante a calcinação.

#### 4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Amostras de MCM-41 apresentam um espectro típico, como mostrado na Figura 14.



**Figura 14:** Espectro de IV de MCM-41 não calcinada (síntese 1).

Por se tratar de uma amostra úmida, o espectro possui uma banda larga acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , região onde ocorre a absorção relativa ao estiramento da ligação O-H da água, o que impede a visualização das bandas características de grupos silanóis.<sup>102</sup> Observamos, também, duas bandas a  $2921\text{ cm}^{-1}$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento C-H de grupos  $\text{CH}_3$ - e  $\text{CH}_2$ - do agente direcionador, uma banda a  $1653\text{ cm}^{-1}$  relativa à deformação da ligação O-H da água e uma banda a  $1489\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação da ligação C-H em grupos  $\text{CH}_2$ - do agente direcionador.<sup>102</sup> Na região entre  $1400$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  temos as bandas referentes às vibrações fundamentais da rede.<sup>43c</sup> O espectro apresenta ainda, uma banda de baixa intensidade a  $961\text{ cm}^{-1}$ , presente tanto nas amostras não calcinadas quanto nas calcinadas. A interpretação da origem desta banda é controversa. Em amostras contendo titânio, esta absorção foi relacionada à ligação polarizada  $\text{SiO}^{\sigma-}\text{---Ti}^{\sigma+}$ <sup>57</sup> ou a grupos titanil ( $\nu\text{ Ti=O}$ ).<sup>88a</sup> Uma evidência da incorporação de vanádio na estrutura também foi sugerida com base nesta banda de absorção, uma vez que se atribuiu sua existência ao estiramento assimétrico de tetraedros estruturais  $[\text{SiO}_4]$  ligados a um íon metálico (Ti, V) por um átomo de oxigênio em ponte.<sup>103</sup> Entretanto, a presença desta banda em

amostras obtidas na ausência de metais de transição indica que ela provavelmente está relacionada à vibração de estiramento da ligação Si-O em grupos silanóis.<sup>104</sup>

A MCM-41 apresenta esta banda, relativa ao elevado número de grupos silanóis na sua estrutura, o que dificulta a caracterização de metais incorporados à mesma. Nas amostras obtidas com a adição de titânio, esta banda é mais intensa, o que está de acordo com Cambor *et al.*,<sup>41</sup> que chegaram à conclusão de que a banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  deve ser atribuída ao estiramento da ligação Si-OH e Si-OM, o que justifica a sua observação em zeólitas com elevada concentração de sítios defeituosos.

### **4.3 Análise elementar e área superficial**

A análise elementar do material não calcinado e a adsorção de nitrogênio após a calcinação forneceram os resultados apresentados na Tabela 10.

As relações molares C/N/H obtidas são semelhantes às aquelas presentes no agente direcionador orgânico utilizado (C/N=19, H/N=42, H/C=2,6), indicando que a sua estrutura permanece inalterada durante a síntese.<sup>19</sup> No caso das amostras obtidas pelos métodos de síntese 2 e 4 (exceto Cu-MCM-41 obtida pelo método 4), a porcentagem de material orgânico presente nas amostras não calcinadas e a área superficial das amostras calcinadas são indicações da formação de material mesoporoso ordenado e, provavelmente, com paredes menos espessas.

O método de síntese 2 forneceu materiais com uma maior quantidade de metal. No caso do cobalto obtivemos uma porcentagem de incorporação superior a 100%, o que sugere que a sílica utilizada no gel de síntese não foi totalmente recuperada. Podemos também observar uma reduzida incorporação de vanádio nas amostras, o que está de acordo com o comportamento encontrado em outros silicatos descritos na literatura.<sup>43a,105</sup>

**Tabela 10:** Resultados de análise elementar e adsorção de nitrogênio (BET).

Fonte de metal #	M (%)	% de incorp.*	$\Sigma$ CHN (%)	C/N	H/N	H/C	BET (m <sup>2</sup> /g)
método de síntese 1							
Co(Oac) <sub>2</sub>	1,8	100	27,44	17,6	49,2	2,7	474
Cr(Oac) <sub>3</sub>	1,1	69	26,93	18,1	46,0	2,5	575
Fe(ox)	1,1	68	27,89	17,5	44,0	2,5	525
Mn(Oac) <sub>2</sub>	1,0	58	30,44	17,9	50,3	2,7	499
Ti(Oet) <sub>4</sub>	1,2	84	44,12	19,1	43,7	2,3	985
VO(SO <sub>4</sub> )	0,4	29	30,35	18,1	38,9	2,2	661
-----	-	-	42,08	20,2	47,4	2,4	1112
método de síntese 2							
CoCl <sub>2</sub>	2,2	125	48,17	18,7	44,9	2,4	1483
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,1	71	43,01	20,5	47,3	2,3	1192
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,6	98	45,30	19,5	43,5	2,2	1233
Mn(Oac) <sub>2</sub>	1,2	71	48,15	19,8	48,7	2,4	1523
Ti(Oet) <sub>4</sub>	1,5	100	48,21	19,6	40,7	2,5	1245
VO(SO <sub>4</sub> )	0,4	29	46,16	19,0	46,3	2,4	1232
-----	-	-	45,08	19,6	47,2	2,2	1296
método de síntese 4							
CoCl <sub>2</sub>	1,0	56	41,45	19,1	45,1	2,5	1192
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,6	100	31,60	19,0	47,0	2,4	940
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	62	43,21	19,1	44,8	2,4	1164
Mn(Oac) <sub>2</sub>	0,9	52	40,82	19,3	46,1	2,4	1139
Ti(Oet) <sub>4</sub>	1,1	77	40,36	19,6	47,0	2,4	1222
VO(SO <sub>4</sub> )	0,3	22	41,29	19,5	47,5	2,4	1147
Cu(Oac) <sub>2</sub>	0,8	50	21,31	19,2	46,9	2,4	350

\* Oac=acetato, ox=oxalato, Oet=etóxido

A área superficial da MCM-41 (métodos 2 e 4) calcinada mostrou um valor típico acima de 1000 m<sup>2</sup>/g, semelhante aos valores citados na literatura, que variam de 655 m<sup>2</sup>/g a 1462 m<sup>2</sup>/g.<sup>97,106</sup> Utilizando o método de síntese 1, a

adição de titânio causou uma pequena redução na área superficial da amostra, enquanto nos demais metais houve uma redução drástica. Por outro lado, todas as amostras obtidas pelo método 2 mantiveram os valores de área superficial elevados (acima de 1100 m<sup>2</sup>/g). A redução na área superficial das amostras sugere um aumento na espessura das paredes ou a presença de sílica amorfa que, assim como os óxidos metálicos extra-rede, pode obstruir parcialmente os canais do material.<sup>107</sup> No caso das amostras obtidas pelo método 4, apenas para Cu-MCM-41 temos uma área superficial baixa, indicando a presença de material amorfo.

#### 4.4 Termogravimetria

A análise termogravimétrica mostra uma diferença de comportamento de amostras sintetizadas na ausência e na presença de metal (Figura 15). Podemos observar que, na ausência de metais, o agente direcionador orgânico é totalmente retirado da estrutura em temperaturas inferiores a 400°C, na forma de hexadeceno e trimetilamina, conforme determinou Beck *et al.*<sup>18</sup> Esta decomposição pode ser entendida como uma degradação de Hoffmann, onde ocorre o ataque nucleofílico a um hidrogênio do carbono  $\beta$  pelos grupos siloxi.

Como observado na Figura 15B, algumas moléculas do agente direcionador apresentam uma interação mais forte com as cargas negativas criadas na estrutura da MCM-41 pela incorporação de Cr(III) ou Fe(III), permitindo a sua retirada somente acima de 400°C. Em temperaturas elevadas ocorre, ainda, uma contínua redução de massa, devido à perda de água formada por condensação de grupos silanóis vizinhos.<sup>108</sup> Isto explica o fato da porcentagem de perda de massa na análise termogravimétrica ser sempre superior à somatória CHN obtida na análise elementar.

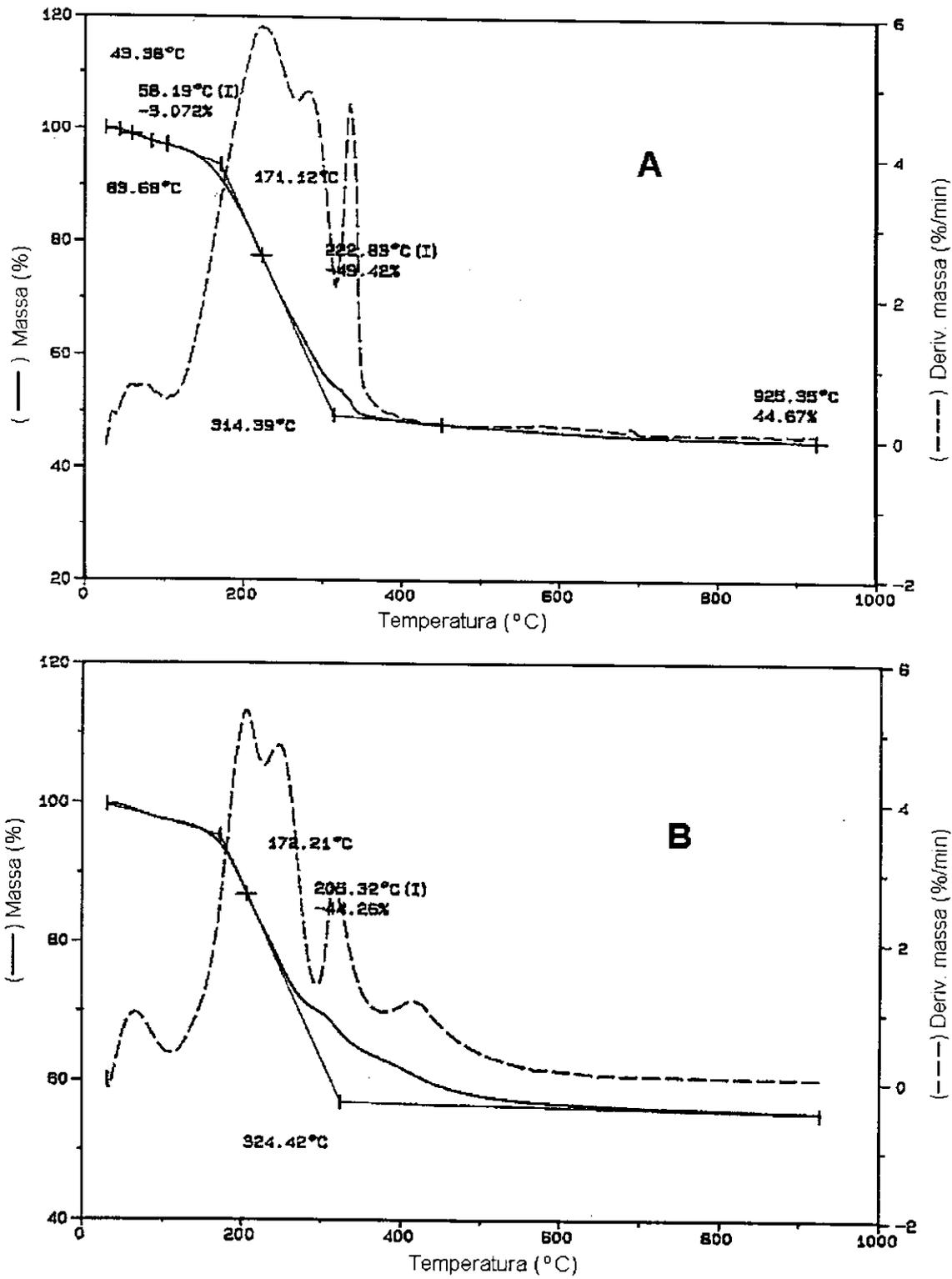


Figura 15: Termogravimetria de uma amostra sem metal (A) e com ferro incorporado (B) (método de síntese 2, amostras não calcinadas).

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias representativas dos métodos de síntese 1, 2, 3 e 4 foram selecionadas. A micrografia de Ti-MCM-41 obtida pelo método de síntese 1 é mostrada na Figura 16.



**Figura 16:** Micrografia de Ti-MCM-41 (método 1). Barra = 10  $\mu\text{m}$ .

Podemos observar a presença de partícula hexagonal com cerca de 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro, semelhante às obtidas por Kresge *et al.*<sup>51</sup> e uma grande quantidade de material sem forma definida, indicando uma cristalização incompleta do gel de síntese. Este resultado confirma a presença de sílica amorfa como responsável pelos baixos valores de área superficial e pelo reduzido teor de CHN das amostras, quando comparadas aos métodos 2 e 4.

Por outro lado, as amostras obtidas pelo método 2 (Figura 17a) apresentam morfologia na forma de vermes<sup>109</sup> com diâmetro médio de 1,8  $\mu\text{m}$  e não indicam a presença de material amorfo. Esta forma característica se deve ao fato do processo de síntese ser realizado sob agitação. O mesmo tipo de partículas, com diâmetro médio de 1,4  $\mu\text{m}$ , também foi obtido nas amostras do método 4 (Figura 17b).



Figura 17: Micrografias de Cr-MCM-41 obtida pelos métodos 2 (a) e 4 (b).  
Barra = 10  $\mu\text{m}$ .

As amostras obtidas em meio fluoreto pelo método 3 (Figura 18) apresentam uma morfologia diferente das demais. O material, composto por partículas não uniformes agregadas, possui aspecto semelhante ao encontrado em outras sínteses que também foram realizadas em meio ácido à temperatura ambiente.<sup>110,111</sup>

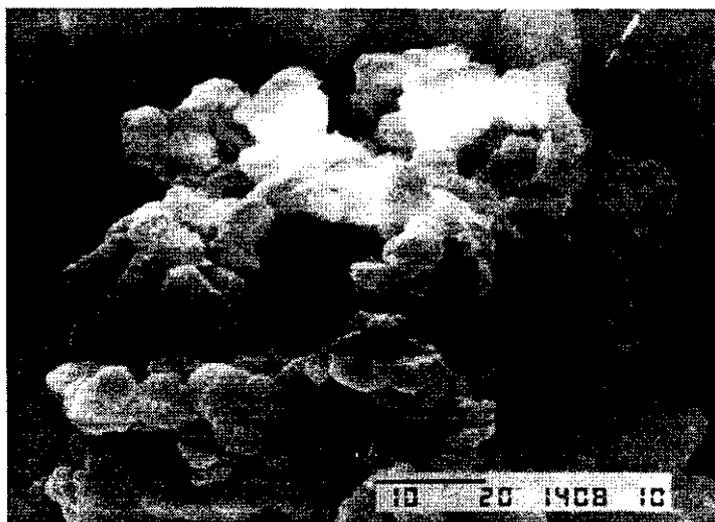


Figura 18: Micrografia de Cr-MCM-41 (método 3). Barra = 10  $\mu\text{m}$ .

#### 4.6 Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$

Os espectros das amostras obtidas pelo método 2 são apresentados na Figura 19 ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR) e na Figura 20 ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR).

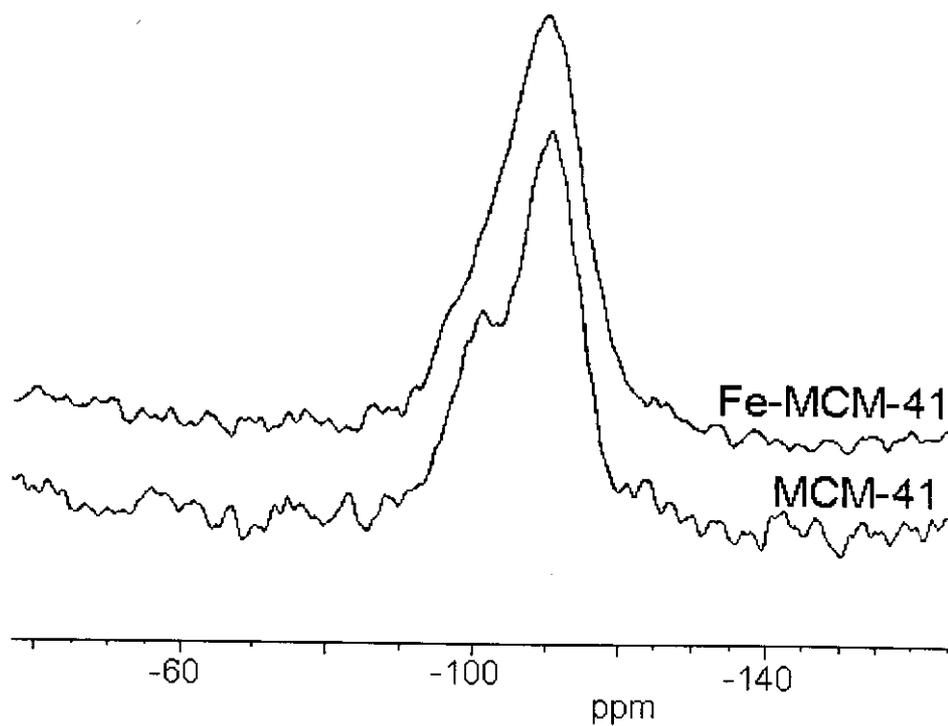


Figura 19: Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR (método 2, amostras não calcinadas).

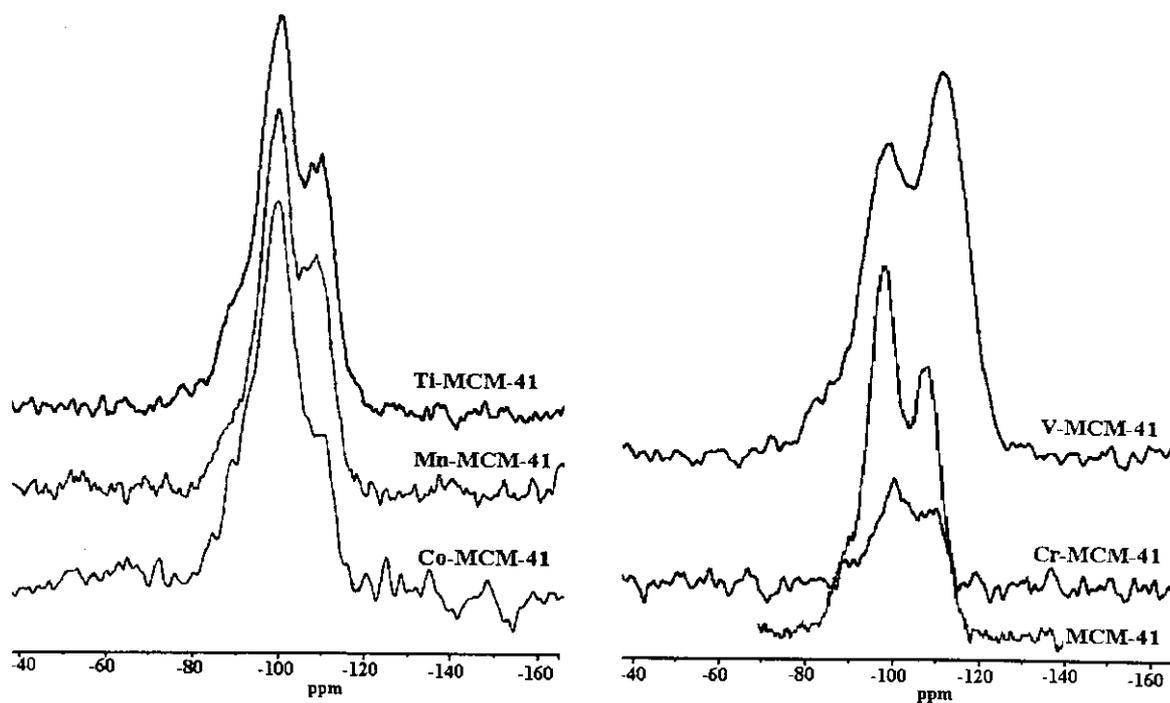


Figura 20: Espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR de MCM-41 e M-MCM-41 (método 2, amostras não calcinadas).

Devido à rápida relaxação dos prótons na presença de ferro,<sup>112</sup> não foi possível obter o espectro de Fe-MCM-41 no modo de polarização cruzada. As atribuições dos sinais são apresentadas na Tabela 11.<sup>44,113</sup> Os picos são largos, refletindo a grande variação de ângulos Si-O-Si existentes nas paredes não cristalinas da MCM-41.

**Tabela 11:** Deslocamentos nos espectros de <sup>29</sup>Si NMR de M-MCM-41.

M-MCM-41	método	atribuições			
		Q <sub>2</sub> δ (ppm)	Q <sub>3</sub> δ (ppm)	(-O) <sub>3</sub> Si-O-M δ (ppm)	Q <sub>4</sub> δ (ppm)
MCM-41	CP MAS	-91	-99		-109
Ti-MCM-41	CP MAS	-90	-99	-107 *	-109
V-MCM-41	CP MAS	-90	-100		-109
Cr-MCM-41	CP MAS		-100	-104 *	-110
Mn-MCM-41	CP MAS	-90	-99	-106 *	-108
Co-MCM-41	CP MAS	-90	-98		-110
MCM-41	MAS		-101		-110
Fe-MCM-41	MAS		-97 *		-110

\*ombro

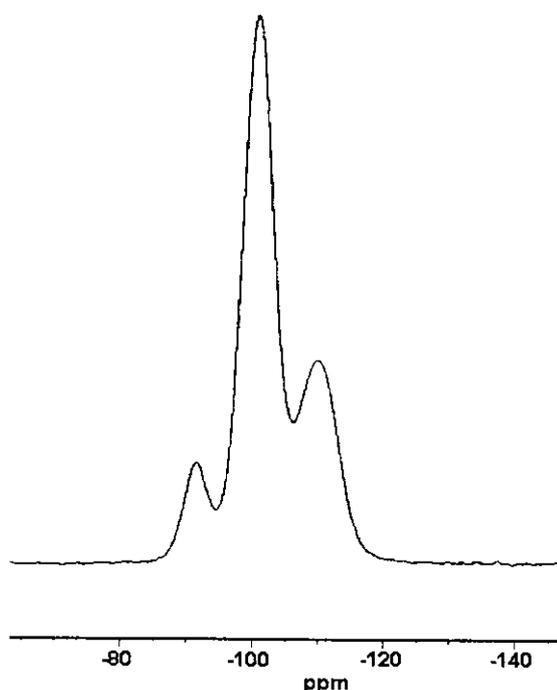
Os picos que podem ser observados na Figura 20 próximos a  $\delta = -109$ ,  $-99$  e  $-90$  são atribuídos a unidades Q<sub>4</sub> ((SiO)<sub>4</sub>Si), Q<sub>3</sub> ((SiO)<sub>3</sub>SiOH) e Q<sub>2</sub> ((SiO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>), respectivamente.<sup>112,114</sup> Com a utilização de polarização cruzada (CP), observamos a inversão de intensidade dos sinais correspondentes a Q<sub>3</sub> e Q<sub>4</sub> devido a intensificação dos sinais correspondentes aos núcleos de <sup>29</sup>Si ligados a grupos hidroxila.

Ombros adicionais, observados a  $\delta = -107$  (Ti-MCM-41),  $\delta = -104$  (Cr-MCM-41) e  $\delta = -106$  (Mn-MCM-41) poderiam ser atribuídos aos respectivos metais incorporados ou coordenados à estrutura da MCM-41.<sup>115</sup> Embora a coordenação de cátions vanadila tenha sido indicada pelos espectros de UV-vis (Figura 25), não observamos picos adicionais no espectro de NMR, mostrando que a sua quantidade não é suficiente para confirmar a incorporação dos metais na estrutura, o que está de acordo com os resultados obtidos por Luan *et al.*<sup>116</sup>

A intensidade e largura elevadas dos sinais relativos aos grupos  $Q_3$  e  $Q_4$  não permite uma identificação precisa dos grupos  $(SiO)_3SiOM$  nos metalossilicatos.

O espectro de CP-MAS-NMR de V-MCM-41, apresentou, contrariamente ao observado com os demais metalossilicatos, um sinal a  $\delta = -109$  mais intenso que o sinal a  $\delta = -100$ . Sayari *et al.*<sup>111</sup> e Luan *et al.*<sup>116</sup> observaram que, para amostras de V-ZSM-12, a intensidade do sinal relativo a  $Q_3$  é inversamente proporcional à quantidade de vanádio, o que indica uma interação entre o metal e os silanóis da superfície da estrutura. Também neste caso o alargamento das bandas é observado.

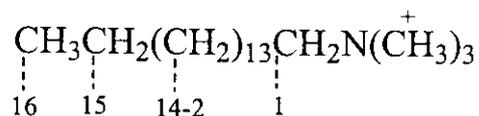
Para as amostras obtidas em meio ácido (método 3), o sinal relativo aos grupos  $Q_2$  é mais intenso (Figura 21) quando comparado aos espectros da Figura 20. Isto indica que, em meio ácido, obtém-se materiais com um menor grau de polimerização das espécies silicato.



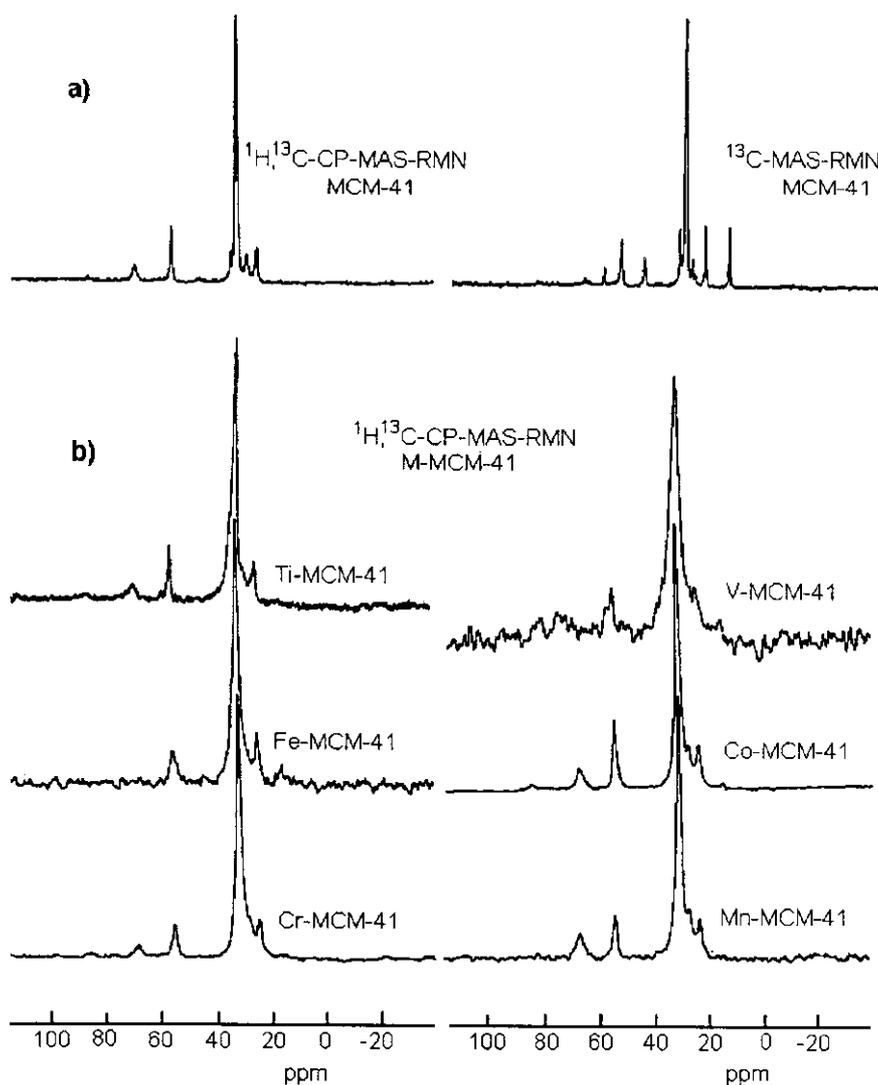
**Figura 21:** Espectros de  $^1H,^{29}Si$  CP-MAS-NMR de Cr-MCM-41 (método 3, amostra não calcinada).

#### 4.7 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

A análise dos espectros da Figura 22, semelhantes aos obtidos por Beck *et al.*,<sup>18</sup> mostra que o agente direcionador orgânico utilizado permaneceu inalterado após a síntese. As atribuições são:



$\text{C}_{16}=14$  ppm    $\text{C}_{15}=23$  ppm    $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{14}=33$  a 22 ppm    $\text{C}_1=67$  ppm    $\text{CH}_3=54$  ppm



**Figura 22:** Espectros de a)  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR e  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR de Si-MCM-41 e b)  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR de M-MCM-41 (amostras obtidas pelo método 2, não calcinadas).

No modo CP o sinal atribuído ao  $C_{16}$  não é observado e o sinal relativo ao  $C_{15}$  é reduzido. Este fato, também relatado por Beck *et al.*,<sup>18</sup> se deve à grande mobilidade dos carbonos terminais. Os picos adicionais em torno de 60 e 46 ppm, observados para MCM-41, podem ser atribuídos à presença de CTMABr no sólido. Um deslocamento similar foi observado para o brometo de tetrapropilamônio (TPABr) sólido em comparação com cátions TPA<sup>+</sup> incorporados em ZSM-5.<sup>117</sup> Em comparação com a MCM-41, as amostras de metalossilicatos apresentaram, no modo CP, um espectro com picos a 67 e 54 ppm mais alargados. Acreditamos que este comportamento represente moléculas do surfactante interagindo com as cargas negativas produzidas pela incorporação de metais di- e trivalentes na estrutura, o que está de acordo com o observado por Ratanasamy.<sup>118</sup> O alargamento dos picos da Ti-MCM-41 é muito pequeno, sendo que a incorporação de Ti(IV) não promove a formação de cargas negativas na estrutura. Vanádio está normalmente presente como cátions vanadila coordenados a grupos  $SiO^-$  ou  $SiOH$ ,<sup>103</sup> e a interação de cátions do agente direcionador com diferentes tipos de grupos na vizinhança dos cátions vanadila poderia causar o alargamento dos picos observado para V-MCM-41.

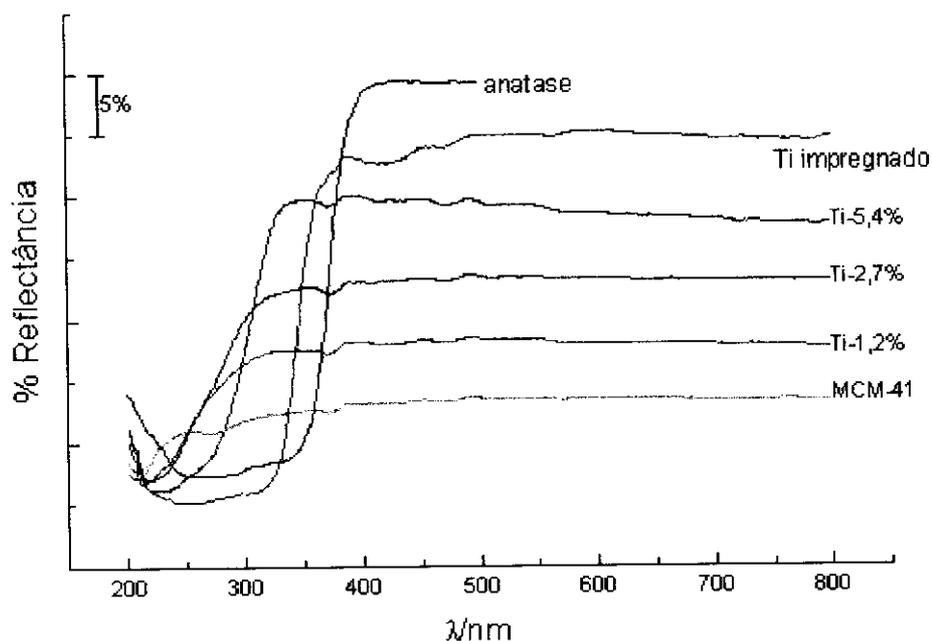
#### **4.8 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do UV-visível e Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE)**

Nas figuras que apresentam os espectros de UV-vis foram incluídos os espectros das amostras calcinadas e impregnadas com os respectivos metais. As amostras impregnadas trazem informações sobre a presença dos óxidos metálicos extra-rede, fornecendo um bom parâmetro de comparação. Os resultados de RPE referem-se às amostras sintetizadas conforme método 2.

##### **4.8.1 Ti-MCM-41**

Os espectros obtidos para amostras calcinadas contendo três porcentagens diferentes de titânio são mostrados na Figura 23 (método de síntese 1). Podemos observar nas amostras com diferentes porcentagens de

titânio uma banda intensa próxima a 210 nm, que tem sido atribuída à presença de átomos isolados de titânio em coordenação tetraédrica.<sup>59</sup> Na MCM-41 sem metal esta banda também é observada, porém, com menor intensidade.<sup>119</sup> A banda a 330 nm é intensa na anatase e na amostra impregnada e corresponde a átomos de Ti(IV) não isolados em coordenação octaédrica.<sup>59</sup> A banda a 260 nm, atribuída ao titânio em coordenação octaédrica ou tetraédrica não isolada,<sup>120</sup> está presente na anatase, na amostra impregnada e, com pouca intensidade, na amostra com concentração mais alta de titânio.



**Figura 23:** Espectros de UV-vis das amostras calcinadas contendo titânio (método 1).

Na Figura 24 temos uma comparação entre os espectros das amostras de Ti-MCM-41 obtidas pelos métodos 1, 2 e 4. Na amostra obtida pelo método 4, a presença de uma absorção próxima a 330 nm demonstra que parte do titânio está presente como anatase após a calcinação. Nas demais amostras, não há indicação da presença de anatase.

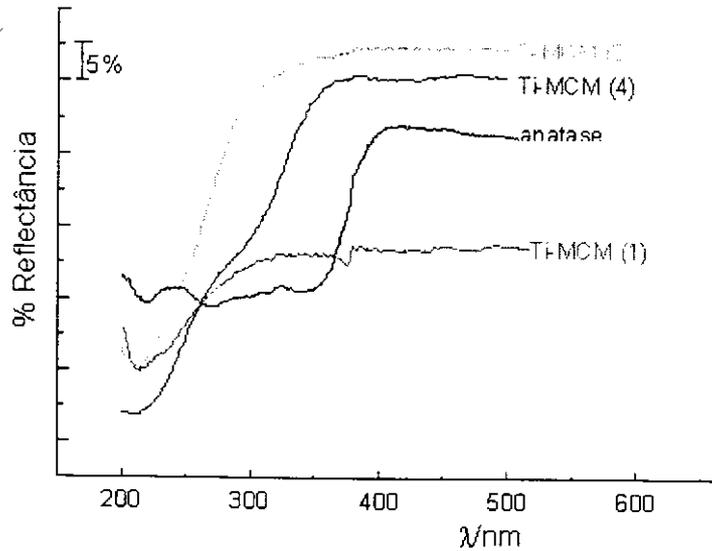


Figura 24: Espectros de UV-vis de Ti-MCM-41 calcinada.

#### 4.8.2 V-MCM-41

Os espectros das amostras contendo vanádio estão na Figura 25. Uma banda próxima a 400 nm, característica de  $V=O$ , é observada.<sup>98</sup> A banda de transferência de carga na região em torno de 280 nm é consistente com a presença de  $V(V)$  tetraédrico.<sup>98</sup> Assim como observado por Rigutto e van Bekkum,<sup>121</sup> o material não calcinado apresenta coloração esverdeada devido à presença de  $V(IV)$ . Logo após a calcinação o material é branco mas em poucos minutos torna-se alaranjado devido à hidratação dos íons  $V(V)$ .

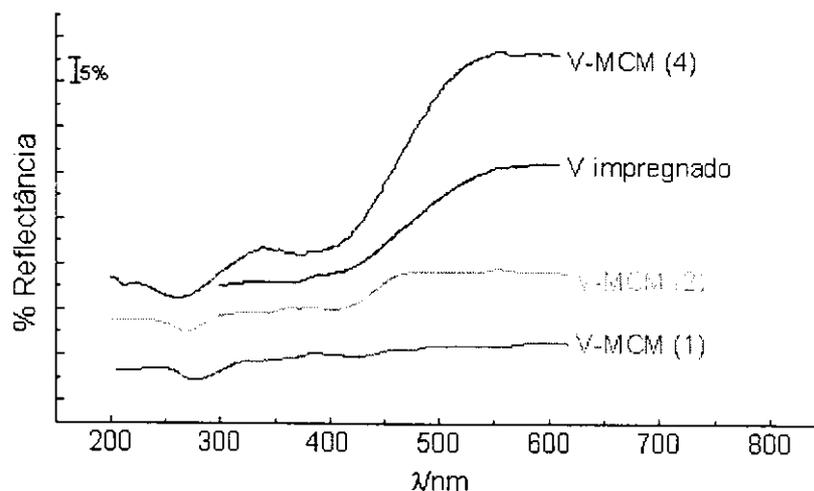
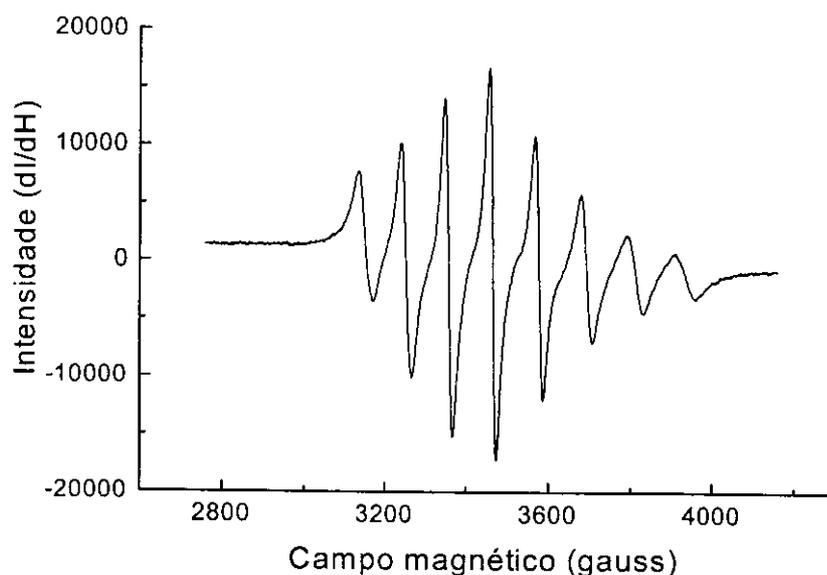
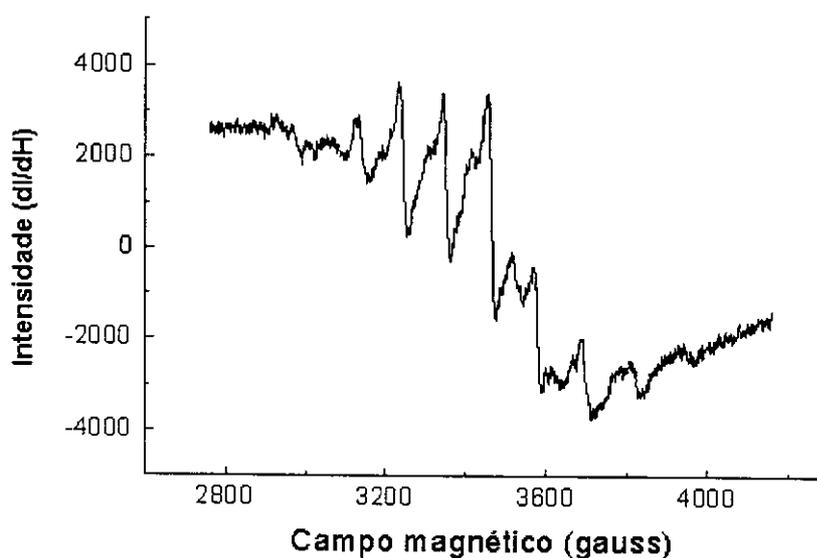


Figura 25: Espectros de UV-vis de V-MCM-41 calcinada.

O espectro de RPE de V-MCM-41 não calcinado (Figura 26) mostra linhas semelhantes às de V(IV), porém alargadas devido à interação entre átomos metálicos, indicando a formação de aglomerados.<sup>121,122</sup> Após calcinação o sinal não desaparece por completo (Figura 27), indicando que uma pequena parte do vanádio não foi oxidada.

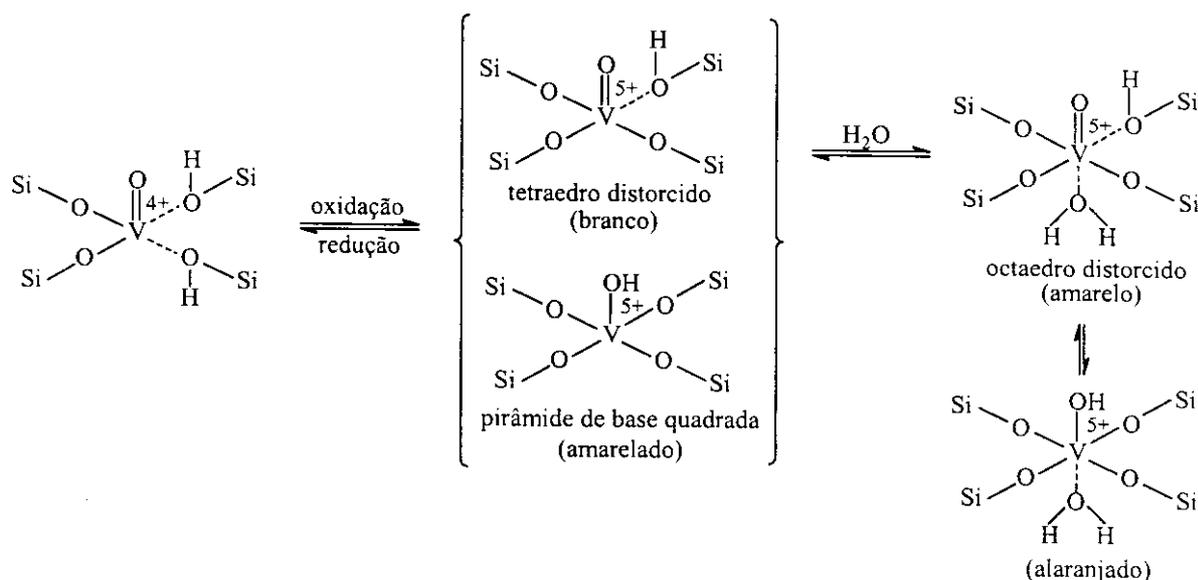


**Figura 26:** RPE de V-MCM-41 (2) não calcinada.



**Figura 27:** RPE de V-MCM-41 (2) calcinada.

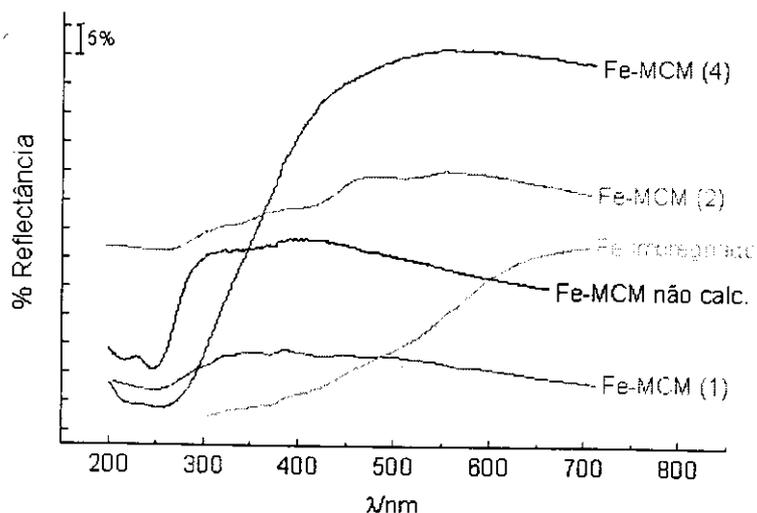
Resultados semelhantes foram obtidos por Luan *et al.*<sup>116</sup> que sugerem a presença de vanádio em dois sítios diferentes: dentro das paredes e sobre a superfície da MCM-41. Os íons localizados sobre a superfície poderiam apresentar números de coordenação superiores a quatro, pois estariam expostos a outros ligantes coordenantes, como a água. As transformações possíveis são mostradas na Figura 28.<sup>123</sup>



**Figura 28:** Modelo de transformações dos complexos de vanádio.

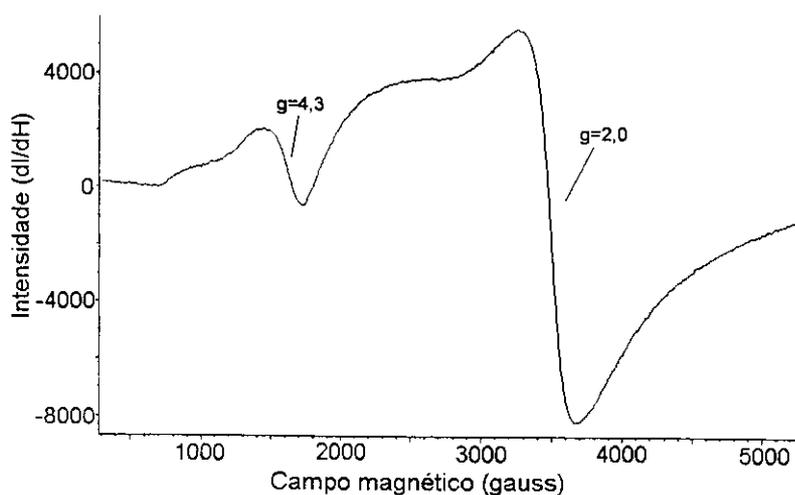
#### 4.8.3 Fe-MCM-41

Os espectros das amostras contendo ferro (Figura 29) apresentam absorções fracas na região de 200 nm a 300 nm, semelhantes às aquelas observadas por Bordiga *et al.*<sup>124</sup> e atribuídas a átomos isolados de Fe(III) tetraédrico.<sup>125</sup> Um alargamento nessas bandas após a calcinação indica a saída parcial do ferro da estrutura.<sup>125</sup> Todas as amostras são levemente marrons após a calcinação. A exceção é a amostra obtida pelo método 4, que apresenta uma banda a 260 nm, semelhante à encontrada no material não calcinado, com maior intensidade, e é a que possui coloração marrom menos intensa, indicando uma menor quantidade de óxidos extra-rede.



**Figura 29:** Espectros de UV-vis de Fe-MCM-41 calcinada e não calcinada.

A amostra de Fe-MCM-41 não calcinada forneceu um espectro de RPE (Figura 30) contendo sinais a  $g = 2,0$  e  $g = 4,3$ , geralmente atribuídos a Fe(III) octaédrico fora da estrutura e Fe(III) tetraédrico incorporado.<sup>124</sup> Entretanto, Ratnasamy e Kumar<sup>44</sup> demonstraram que essas atribuições não são confiáveis, pois a presença de ferro em substituição isomórfica causa um aumento na intensidade tanto do sinal em  $g = 4,3$  quanto em  $g = 2,0$ .



**Figura 30:** RPE de Fe-MCM-41 (2) não calcinada.

Após a calcinação, a amostra adquiriu uma tonalidade marrom e forneceu o espectro mostrado na Figura 31, onde o sinal a  $g = 4,3$  é mais intenso. Por outro lado, resultados obtidos por He *et al.*<sup>126</sup> indicam que o sinal a  $g = 4,3$

diminui e o sinal a  $g = 2,0$  aumenta de intensidade quando a coloração das amostras muda de branca para marrom, sugerindo que Fe(III) tetraédrico é parcialmente convertido a octaédrico durante a calcinação. Embora a coloração das amostras indique esta transformação, os espectros obtidos não apresentam o mesmo comportamento, provavelmente devido à contribuição simultânea das espécies de ferro aos dois sinais observados.<sup>44</sup> Também observamos na Figura 31 um sinal a  $g = 2,7$ , atribuído à presença de Fe(III) aglomerado.<sup>125</sup>

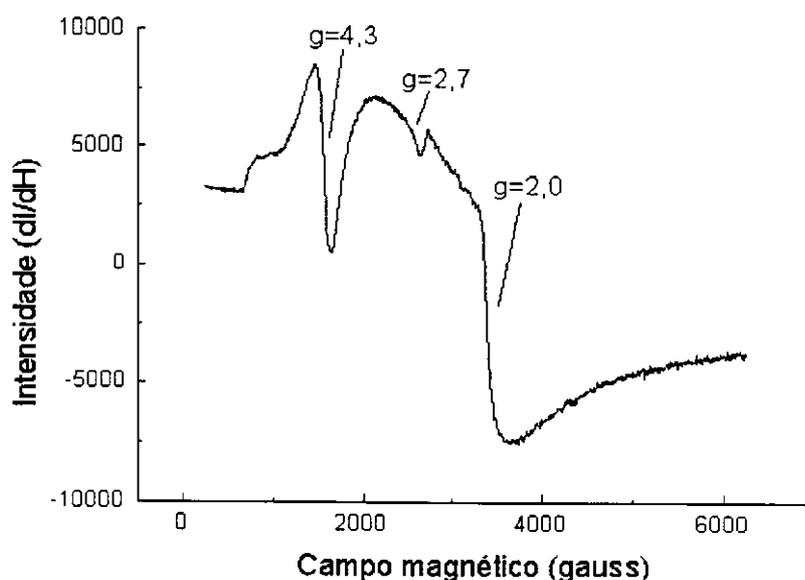
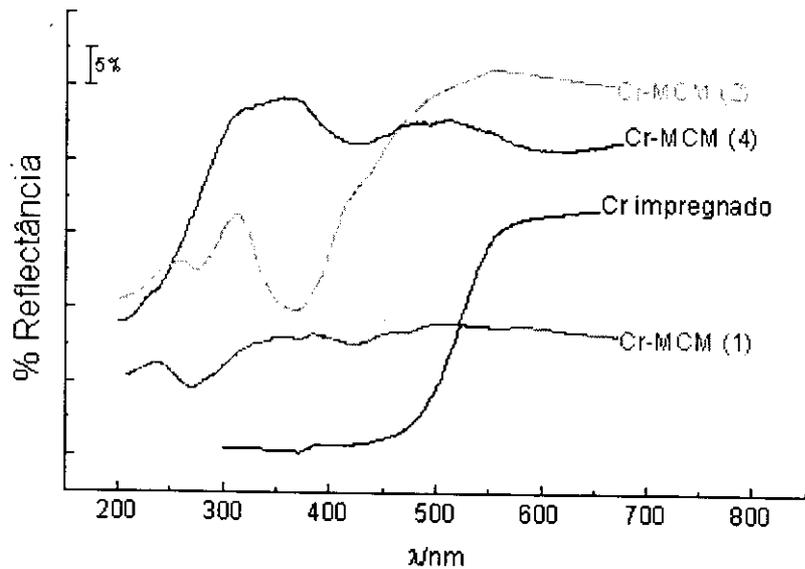


Figura 31: RPE de Fe-MCM-41 (2) calcinada.

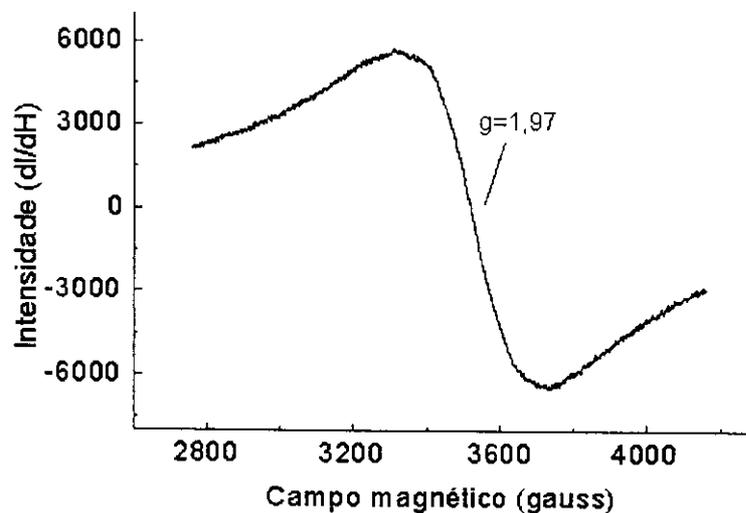
#### 4.8.4 Cr-MCM-41

As amostras de Cr-MCM-41 apresentam coloração verde quando não calcinadas, relativa à presença de Cr(III). Após calcinação, as amostras adquirem coloração laranja, característica de Cr(VI), o que é confirmado pelas bandas largas a 370 nm (amostra 2) e 260 nm (amostras 1 e 2), conforme pode ser visto Figura 32.<sup>127</sup> A banda a 430 nm indica a presença de Cr(III) octaédrico em maior quantidade na amostra 4 do que nas amostras 1 e 2.<sup>128</sup>

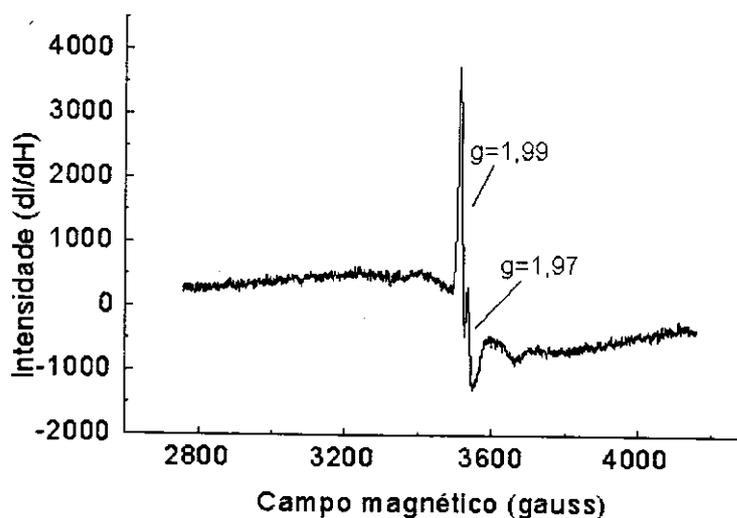


**Figura 32:** Espectros de UV-vis de Cr-MCM-41 calcinada.

O espectro de RPE da Cr-MCM-41 não calcinada, de coloração verde, apresenta um sinal a  $g = 1,97$  com largura de linha de 200 G (Figura 33), indicando a presença de Cr(III) octaédrico.<sup>127</sup> O espectro da amostra calcinada (Figura 34), de coloração amarela, apresenta sinais a  $g = 1,99$  e  $g = 1,97$ , relativos a Cr(V), com pouca intensidade.<sup>129</sup>

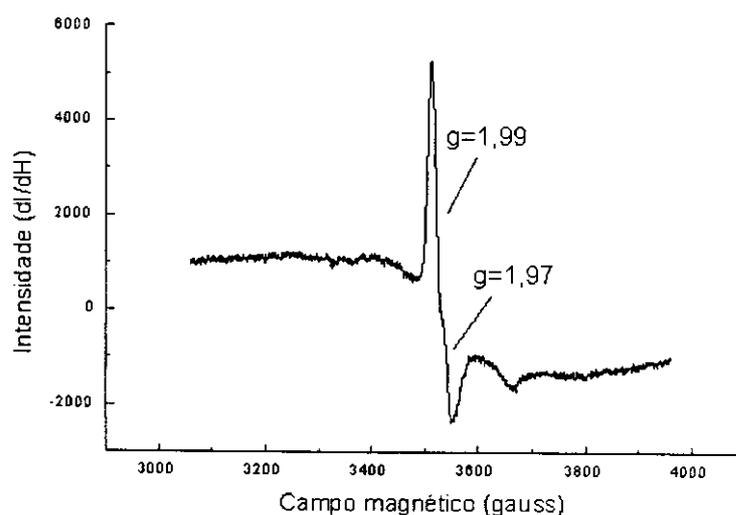


**Figura 33:** RPE de Cr-MCM-41 (2) não calcinada.



**Figura 34:** RPE de Cr-MCM41 (2) calcinada.

A amostra de Cr-MCM-41 obtida em meio fluoreto apresentou coloração verde mesmo após a calcinação e o espectro de RPE (Figura 35) mostra o sinal característico de Cr(V) mais intenso.<sup>129</sup>

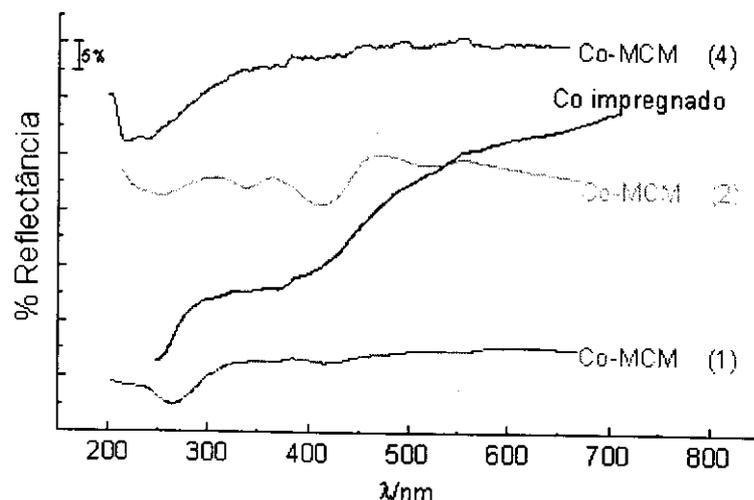


**Figura 35:** Espectro de RPE de Cr-MCM-41 calcinada obtida em meio fluoreto.

#### 4.8.5 Co-MCM-41

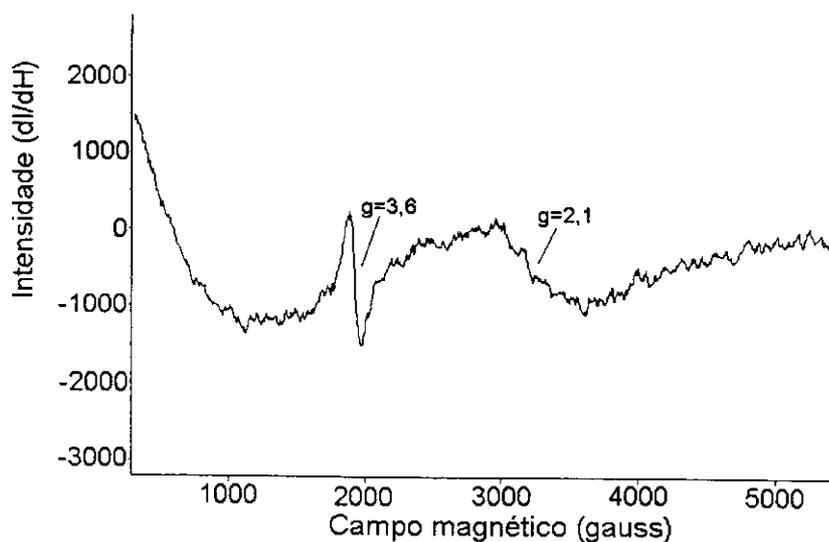
Os espectros de UV-vis são mostrados na Figura 36. Para a amostra obtida pelo método 2 temos uma banda próxima a 330 nm que, em uma amostra de CoAPO-11, foi atribuída à presença de Co(III) tetraédrico.<sup>130</sup> A banda na região de 410 nm, correspondente ao Co(III) octaédrico, também é

observada. Uma pequena absorção a 540 nm é atribuída a Co(II) tetraédrico.<sup>131</sup> Para as demais amostras, não é possível obter informações adicionais dos espectros.



**Figura 36:** Espectros de UV-vis de Co-MCM-41 calcinada.

O espectro de RPE de Co-MCM-41 calcinada (Figura 37) apresenta sinais largos e assimétricos a  $g = 2,1$  e  $g = 3,6$ , atribuídos a Co(III) octaédrico.<sup>132</sup> Estes resultados indicam que o cobalto não está substituindo isomorficamente átomos de silício estruturais.



**Figura 37:** RPE de Co-MCM-41 (2) calcinada.

#### 4.8.6 Mn-MCM-41

No espectro de UV-vis do manganês (Figura 38) temos bandas largas que não permitem uma avaliação sobre o estado de coordenação do metal.<sup>133</sup> Por outro lado, a coloração violeta adquirida pela amostra após a calcinação, indica a presença de Mn(VII).

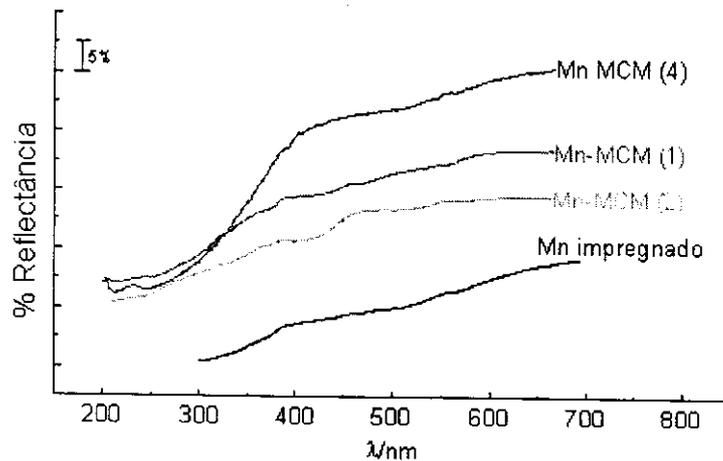


Figura 38: Espectros de UV-vis de Mn-MCM-41 calcinada.

No espectro de RPE de Mn-MCM-41 não calcinado uma banda larga e intensa a  $g = 2,0$  é atribuída à interação entre átomos de Mn(II) agregados. Uma estrutura hiperfina sobreposta apresenta 6 linhas (Figura 39), típicas de cátions Mn(II) isolados e imobilizados na estrutura. Após calcinação a ausência de sinal confirma a oxidação para Mn(VII).<sup>134</sup>

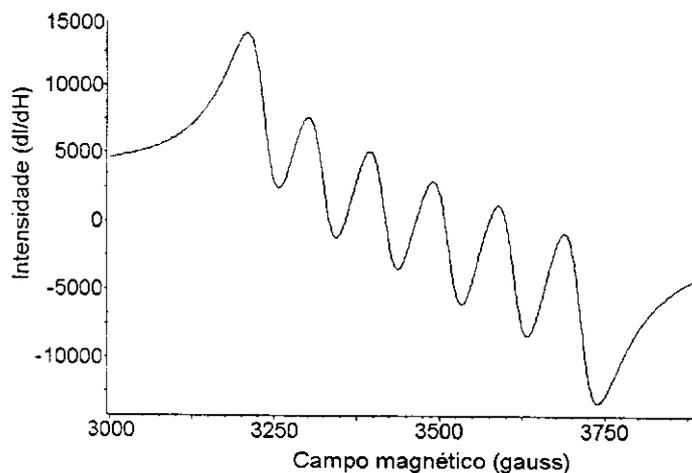


Figura 39: RPE de Mn-MCM-41 (2) não calcinada.

## 4.9 Testes Catalíticos

### 4.9.1 Testes Preliminares

Os testes preliminares foram realizados com os catalisadores obtidos pelo método 1. Inicialmente foram analisados a seletividade e o número de *turnover* no sistema catalítico em função do metal presente no catalisador e do solvente. Com base em estudos anteriores,<sup>30a,135,136</sup> foram escolhidos três solventes que formam uma única fase com o substrato orgânico e com o oxidante: a acetona e a acetonitrila (pouco susceptíveis à oxidação) e o metanol. As condições reacionais utilizadas foram as mesmas otimizadas por Spinacé<sup>137</sup> para o sistema que utiliza como catalisador a titanossilicalita-1 (TS-1). Os resultados preliminares estão contidos na Tabela 12.

Os valores apresentados já foram calculados descontando-se os testes em branco, realizados nas mesmas condições reacionais, sem a adição do catalisador. Os principais produtos de oxidação são a cicloexanona e o cicloexanol. Uma pequena quantidade de cicloexeno também foi obtida com V-MCM-41 (em acetonitrila e metanol) e Cr-MCM-41 (em metanol). A utilização de metanol como solvente promoveu a formação de outros produtos, como o ácido adípico, resultante da sobre-oxidação dos produtos principais. Neste caso, também foi observada a presença de formaldeído e ácido fórmico, resultantes da oxidação do metanol, assim como verificado por Clerici.<sup>37c</sup>

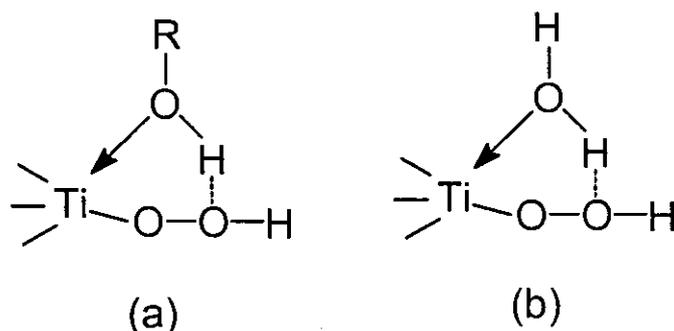
**Tabela 12:** Resultados preliminares de M-MCM-41 na oxidação do cicloexano. Condições: solvente/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.

Metal (solvente)	eno (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	seletividade (ona/ol)	NT	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
branco (metanol)	-	0,07	0,05	1,4	-	-
branco (acetona)	nd	0,07	0,06	1,2	-	-
branco (acetonitrila)	-	0,06	0,06	1,0	-	-
TS-1*	-	1,6	1,2	1,3	76	22,0
Ti (metanol)	-	0,3	0,8	0,4	44	7,0
Ti (acetona)	nd	0,6	0,3	2,0	36	7,5
Ti (acetonitrila)	-	0,5	0,3	1,7	32	6,5
V (metanol)	0,2	0,2	1,0	0,2	162	8,0
V (acetona)	nd	1,1	0,9	1,2	232	15,5
V (acetonitrila)	0,1	0,7	0,8	0,9	185	11,5
Cr (metanol)	0,1	0,3	0,9	0,3	63	8,0
Cr (acetona)	nd	1,3	0,8	1,6	101	17,0
Cr (acetonitrila)	-	0,9	0,7	1,3	77	12,5
Fe (metanol)	-	0,3	0,2	1,5	25	4,0
Fe (acetona)	nd	0,4	0,6	0,7	49	7,0
Fe (acetonitrila)	-	0,3	0,3	1,0	30	4,5
Mn (metanol)	-	0,1	-	-	6	1,0
Mn (acetona)	nd	0,4	0,5	0,8	52	6,5
Mn (acetonitrila)	-	0,2	0,4	0,5	34	4,0
Co (metanol)	-	0,2	0,3	0,7	17	3,5
Co (acetona)	nd	0,8	0,4	2,0	40	10,0
Co (acetonitrila)	-	0,5	0,4	1,3	30	7,0

nd = não determinado (tempo de retenção igual ao da acetona)

\* ref. 137

No caso do titânio, oxidações em fase líquida utilizando peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos, geralmente ocorrem *via* formação de um intermediário hidropéroxido.<sup>138</sup> Corma *et al.*<sup>139</sup> propõem a formação dos intermediários mostrados na Figura 40.



**Figura 40:** Intermediários formados em solventes (a) próticos e (b) apróticos.

Como o caráter doador do oxigênio da água (presente na solução de peróxido de hidrogênio 30%) é menor do que o do álcool, o metal em (b) tem um caráter eletrofílico maior, sendo mais reativo na oxidação.<sup>139</sup> Este fato explica as baixas atividades observadas com a utilização de metanol como solvente. Com a utilização de acetonitrila ou acetona, o sistema é mais ativo, sendo que os melhores resultados foram obtidos com a acetona. De um modo geral, podemos observar que os sistemas com maior número de *turnover* também são os mais seletivos para a formação de cicloexanona.

Com o uso de Ti-MCM-41 ( $\varnothing \sim 40 \text{ \AA}$ ) como catalisador obtivemos uma atividade inferior à da TS-1 ( $\varnothing = 5,5 \text{ \AA}$ ).<sup>140</sup> Um resultado semelhante foi encontrado por Corma *et al.*<sup>141</sup> na oxidação de n-hexano com  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando foram comparados sistemas que utilizaram TS-1 e uma zeólita com estrutura do tipo BEA ( $\varnothing = 7,6 \text{ \AA}$ ). Vanoppen *et al.*<sup>142</sup> observaram que, na oxidação do cicloexano, a atividade catalítica de CoAPO com estrutura AEL ( $\varnothing = 6,3 \text{ \AA}$ ), é maior do que a CoAPO com estrutura AFI ( $\varnothing = 7,3 \text{ \AA}$ ). Estes resultados indicam que a reação é mais eficiente em um ambiente com dimensões semelhantes às do substrato. Entretanto, os valores obtidos nos sistemas com Cr- e V-MCM-41 em acetona demonstram uma atividade maior que a do sistema TS-1 otimizado. Apesar dos valores relativamente elevados de número de *turnover*, os sistemas ainda são muito pouco eficientes. A maior quantidade obtida de produtos oxidados (2,1 mmol, Cr-MCM-41 em acetona) representa uma eficiência em relação ao peróxido de hidrogênio de apenas 17,0%.

As atividades catalíticas de Mn-, Fe- e Co-MCM-41 são semelhantes às observadas para a Ti-MCM-41. Isto está de acordo com o comportamento encontrado para os mesmos metais em metaloaluminofosfatos com estrutura VFI.<sup>143</sup> Uma diminuição na atividade da Ti-MCM-41 pode também ter sido causada pela sua baixa hidrofobicidade que, além de inibir a adsorção de substratos hidrofóbicos, dificulta a dessorção dos produtos de oxidação mais polares. De acordo com Weitkamp *et al.*,<sup>144</sup> um elevado grau de ordenamento da estrutura é fundamental no sentido de se obter uma superfície altamente hidrofóbica. Este não é o caso da MCM-41 pois, de acordo com o espectro de <sup>1</sup>H,<sup>29</sup>Si CP-MAS-NMR (Figura 20), temos a presença de grande quantidade de grupos SiOH, enquanto para a TS-1 um pequeno número é observado.<sup>139</sup> A elevada hidrofiliabilidade da MCM-41 também foi sugerida como a responsável pela baixa atividade observada por van der Waal *et al.*<sup>145</sup>

#### 4.9.2 Comparação Entre os Métodos de Obtenção

Na Tabela 13 temos uma comparação entre os resultados de oxidação, em acetona, para os catalisadores obtidos pelos métodos 1, 2, 3 e 4, bem como para os catalisadores impregnados.

O consumo de oxidante é praticamente total, o que está de acordo com observações feitas por Khouw *et al.*<sup>33c</sup> utilizando TS-1, onde foi verificado um consumo de 99% do oxidante em sistemas mantidos a 80°C por 12 h.

Os catalisadores obtidos pelo método 1 são menos ativos na oxidação, quando comparados aos do método 2. Além disso, pelo menos para Cr-MCM-41 a lixiviação é maior no método 1, indicando que este catalisador é menos estável. Uma vez que os catalisadores impregnados, onde temos a formação dos óxidos metálicos durante a calcinação, foram bem menos ativos, pode-se supor que a menor atividade e maior lixiviação dos catalisadores do método 1 são devidas à presença do metal na forma de óxidos.

**Tabela 13:** Comparação da atividade de catalisadores obtidos pelo método 1 (M(1)), método 2 (M(2)), método 3 (M(3)), método 4 (M(4)) e impregnados (M-impreg). Condições: vide Tab. 12, utilizando acetona com solvente.

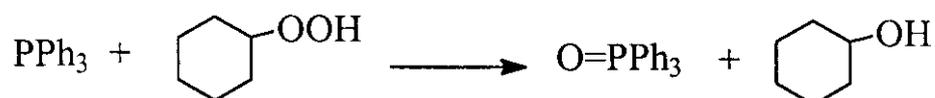
Metal (síntese)	ona (mmol)	ol (mmol)	seletiv. (ona/ol)	NT	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	lixiviação (%)	consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Ti (1)	0,6	0,3	2,0	36	7,5	n.d.	n.d.
Ti (2)	0,9	0,4	2,3	42	11,0	2	98
Ti (4)	0,5	0,3	1,7	35	6,5	0	99
Ti (4)*	0,2	0,7	0,3	35	5,5	0	99
Ti-impreg	0,2	0,9	0,2	1	6,5	25	100
V (1)	1,1	0,9	1,2	232	15,5	n.d.	n.d.
V (2)	1,2	0,9	1,3	274	16,5	27	99
V (3)	0,6	0,5	1,2	311	8,5	67	99
V (4)	0,8	0,3	2,7	216	9,5	10	99
V (4)*	0,8	0,3	2,7	216	9,5	10	99
V-impreg	0,5	0,5	1,0	63	7,5	60	100
Cr (1)	1,3	0,8	1,6	101	17,0	36	n.d.
Cr (2)	1,6	0,9	1,8	118	20,5	28	97
Cr (3)	0,9	0,5	1,8	54	11,5	3	100
Cr (4)	1,3	0,5	2,6	58	15,5	17	99
Cr (4)*	1,3	0,5	2,6	58	15,5	17	99
Cr-impreg	0,7	0,5	1,4	12	9,5	53	100
Fe (1)	0,4	0,6	0,7	49	7,0	n.d.	n.d.
Fe (2)	0,7	0,8	0,9	51	11,0	31	99
Fe (3)	1,8	1,0	1,8	174	23,0	21	90
Fe (4)	0,7	0,3	2,3	55	8,5	22	95
Fe (4)*	0,4	0,6	0,7	55	7,0	22	95
Fe-impreg	0,4	0,1	4,0	14	4,5	52	95
Mn (1)	0,4	0,5	0,8	52	6,5	n.d.	n.d.
Mn (2)	0,7	0,6	1,2	61	10,0	29	97
Mn (3)	1,2	0,5	2,4	105	14,5	7	100
Mn (4)	0,3	0,2	1,5	30	4,0	20	98
Mn (4)*	0,3	0,2	1,5	30	4,0	20	98
Mn-impreg	0	0	0	0	0	1	100
Co (1)	0,8	0,4	2,0	40	10,0	n.d.	n.d.
Co (2)	0,9	0,6	1,5	41	12,0	70	100
Co (3)	0,2	0,1	2,0	8	2,5	66	100
Co (4)	0,6	0,3	2,0	51	7,5	59	99
Co (4)*	0,3	0,6	0,5	51	6,0	59	99
Co-impreg	0,2	0,1	2,0	3	2,5	74	100
Cu (4)	0,2	0,1	2,0	3	2,5	74	100
Cu (4)*	0,1	0,2	0,5	3	2,0	74	100

\* reações analisadas na presença de trifetilfosfina

Com exceção de Co- e Fe-MCM-41, os valores de atividade e lixiviação dos catalisadores do método 4 são menores do que os do método 2. Isto indica que parte dos produtos deve estar sendo formada em fase homogênea. Portanto, uma menor lixiviação significa uma redução na atividade do sistema. Em relação à lixiviação, a maior estabilidade pode estar relacionada ao melhor ordenamento da estrutura obtido no processo de síntese 4, que favorece um maior grau de condensação das espécies silicato.

Para os catalisadores obtidos em meio fluoreto (método 3) temos comportamentos distintos. No caso do cobalto, os resultados são semelhantes aos do respectivo metal impregnado. Vanádio apresentou valores elevados de atividade e lixiviação. Ferro e manganês foram mais ativos do que nos demais métodos, embora a lixiviação ainda seja observada. Crômio apresentou uma atividade semelhante ao catalisador do método 4, porém com um valor de lixiviação bem menor (dentro da faixa de erro da análise). Sheldon *et al.*<sup>50</sup> sintetizaram CrS-1 em meio fluoreto, obtendo um material mais estável contra a lixiviação, porém, menos ativo que o catalisador sintetizado em meio básico.

As reações analisadas na presença de trifetilfosfina (PPh<sub>3</sub>) indicam, no caso do titânio, ferro, cobalto e cobre, a formação de cicloexil-hidroperóxido, que é decomposto para cicloexanol (Figura 41), enquanto que, na coluna cromatográfica, ocorre a sua decomposição com formação principal de cicloexanona. A elevada atividade de crômio e vanádio em meio homogêneo deve ser a responsável pela rápida decomposição do cicloexil-hidroperóxido, impedindo que se confirme a sua formação através da reação com trifetilfosfina.



**Figura 41:** Decomposição do cicloexil-hidroperóxido na presença de trifetilfosfina.

### 4.9.3 Influência do Oxidante

Os estudos prosseguiram com a utilização dos catalisadores obtidos pelo método 2. Na Tabela 14 temos os resultados da substituição do oxidante peróxido de hidrogênio pelo *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) em acetona e em cicloexano como solventes. No caso de Ti- e Fe-MCM-41, a desativação é mais pronunciada na presença de TBHP como oxidante, onde tanto os produtos de oxidação *ona* e *ol*, quanto o *tert*-butanol formado a partir do oxidante, devem estar adsorvidos com maior intensidade. Entretanto, quando TBHP é usado como oxidante em cicloexano como solvente, uma atividade aproximadamente 4 vezes superior e uma elevada eficiência são observados para Mn- e Co-MCM-41. Este comportamento também foi observado para um manganossilicato com estrutura MTW, sob condições similares,<sup>146</sup> e deve estar relacionado a um processo de auto-oxidação característico destes dois metais.<sup>147</sup> Elevadas atividades foram obtidas com V- e Cr-MCM-41, assim como os respectivos metalossilicatos com estrutura MTW<sup>146</sup> e os metaloaluminofosfatos com estrutura VFI.<sup>143</sup> Na presença destes metais, a utilização de TBHP como oxidante permite aumentar a atividade desses catalisadores e a eficiência em relação ao oxidante, ao mesmo tempo que aumenta a lixiviação, fato que também está de acordo com o observado para os metalossilicatos MTW.<sup>146</sup>

Os resultados demonstram que a incorporação de V e Cr em peneiras moleculares resulta em catalisadores ativos para a oxidação de alcanos. Todos os catalisadores sofrem lixiviação, exceto a Ti-MCM-41. Isto significa que as espécies lixiviadas poderiam estar sendo responsáveis (ou co-responsáveis) pela atividade observada. Os resultados de lixiviação e o processo pelo qual eles ocorrem são muito pouco explorados na literatura. Embora a lixiviação seja atribuída ao ataque do agente oxidante, a complexação e extração das espécies metálicas pelo solvente já foi citada.<sup>58</sup>

**Tabela 14:** Resultados obtidos com os catalisadores do método 2 em função do oxidante e do solvente. Condições: vide Tab. 12, exceto para as reações sem acetona, onde a razão volumétrica cicloexano:TBHP foi de 15/2.

metal	oxidante/ solvente	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	eficiência (%)	lixiviação (%)	consumo ROOH (%)
Ti	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	0,9	0,4	42	11,0	2	98
Ti	TBHP acetona	0,3	0,3	19	4,5	7	100
Ti	TBHP cicloexano	0,5	0,5	31	7,5	2	92
V	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	1,2	0,9	274	16,5	27	99
V	TBHP acetona	3,8	2,4	808	50,0	31	99
V	TBHP cicloexano	5,9	3,3	1197	75,5	47	99
Cr	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	1,6	0,9	118	20,5	28	97
Cr	TBHP acetona	3,8	1,0	227	43,0	28	86
Cr	TBHP cicloexano	2,0	0,7	133	23,5	45	96
Mn	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	0,7	0,6	61	10,0	29	97
Mn	TBHP acetona	0,3	0,2	23	4,0	14	93
Mn	TBHP cicloexano	2,5	2,4	232	37,0	34	95
Fe	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	0,7	0,8	51	11,0	31	99
Fe	TBHP acetona	0,6	0,6	40	9,0	62	83
Fe	TBHP cicloexano	0,1	0,1	10	1,5	68	77
Co	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	0,9	0,6	41	12,0	70	100
Co	TBHP acetona	1,3	0,6	51	16,0	70	97
Co	TBHP cicloexano	2,5	2,9	149	39,5	59	99
branco	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> acetona	0,07	0,06	-	1,0	-	n.d.
branco	TBHP acetona	0,09	0,07	-	1,2	-	n.d.
branco	TBHP cicloexano	0,11	0,10	-	1,6	-	n.d.

#### 4.9.4 Catálise Homogênea vs. Catálise Heterogênea

A ocorrência de catálise homogênea foi verificada para V-, Cr- e Ti-MCM-41, submetendo-se estes catalisadores, primeiramente, às condições reacionais na ausência de cicloexano. Após separação do catalisador, a cada fase líquida foi adicionado cicloexano (2 mL) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mL). Os sistemas foram, então, submetidos novamente às condições reacionais. O catalisador recuperado por filtração foi, por sua vez, utilizado em uma reação nas condições normais. Os resultados são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15:** Resultados de oxidação com catalisadores tratados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Catalisador	lixiviação (1) (%)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	eficiência (%)	lixiviação (2) (%)	consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Ti-MCM-41	1	0,8	0,5	41	10,5	2	97
fase líquida	-	0,1	0,1	-	1,5	-	67
V-MCM-41	19	0,8	0,2	139	9,0	32	95
fase líquida	-	0,5	0,3	-	6,5	-	97
Cr-MCM-41	59	1,1	0,3	167	12,5	22	99
fase líquida	-	0,4	0,8	-	8,0	-	99

(1) após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>      (2) após reação catalítica

Para a Ti-MCM-41, não há perda significativa de metal durante o tratamento e a atividade do catalisador tratado é praticamente a mesma do catalisador original. A fase líquida separada da Ti-MCM-41 apresenta um valor de atividade dentro do erro experimental, o que indica que a Ti-MCM-41 funciona como um catalisador heterogêneo. As quantidades de V e Cr diminuem consideravelmente nos catalisadores durante o tratamento preliminar. Os catalisadores V- e Cr-MCM-41 apresentam queda de atividade após serem tratados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A soma dos produtos obtidos com a fase líquida e com o catalisador tratado é equivalente ao resultado fornecido pelos catalisadores originais, demonstrando que parte dos produtos são formados através da catálise homogênea.

A diminuição no teor de metal pode estar ocorrendo através de dois processos distintos. O primeiro é a retirada de metal extra-rede e o segundo, a extração do metal incorporado na estrutura. Para que haja uma distinção entre os dois processos, os catalisadores obtidos pelo método 2 foram submetidos a um tratamento com acetato de amônio antes de serem utilizados nas reações de oxidação. Este processo, já descrito na literatura,<sup>105</sup> tem sido utilizado com o objetivo de remover espécies metálicas presentes na forma de partículas extra-rede. Os resultados são mostrados na Tabela 16. Os valores entre parênteses representam os resultados obtidos sem o tratamento com acetato de amônio.

**Tabela 16:** Resultados de oxidação com Ti-, Cr- e V-MCM-41. Condições: razão volumétrica acetona/ciclohexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.

cat.	ona (mmol)	ol (mmol)	ona/ol	NT	eficiência H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	lixiviação * (%)	consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Ti-	0,8 (0,9)	0,4 (0,4)	2,0 (2,3)	39 (42)	10,0 (11,0)	0 / 0 (2)	97 (98)
Cr-	1,0 (1,6)	0,5 (0,9)	2,0 (1,8)	89 (118)	12,5 (20,5)	17 / 14 (28)	99 (97)
V-	1,0 (1,2)	0,8 (0,9)	1,3 (1,3)	254 (274)	14,0 (16,5)	4 / 27 (27)	98 (99)

\* relativo ao tratamento e à reação catalítica

Os resultados obtidos com o catalisador Ti-MCM-41 confirmam a ausência de óxidos metálicos extra-rede e de lixiviação. Já os catalisadores V- e Cr-MCM-41 apresentaram redução no conteúdo de metal. No caso do V-MCM-41, uma pequena quantidade de metal (4%) foi retirada durante o tratamento, enquanto as condições reacionais causaram uma perda sete vezes superior. Por outro lado, cerca de metade do cromo lixiviado foi extraído com o acetato de amônio, o que está de acordo com os resultados obtido por Lempers e Sheldon<sup>148</sup> no tratamento de CrS-1. Isto demonstra que, embora os dois catalisadores sofram lixiviação durante a reação de oxidação, uma pequena parte do vanádio e uma quantidade significativa do cromo são extraídos devido a formação de espécies extra-rede, provavelmente formadas durante o processo de calcinação dos catalisadores. Caso seja esta a razão da formação de metal

extra-rede, uma alteração no processo de retirada do agente direcionador poderia contribuir para a redução da lixiviação.

#### 4.9.5 Remoção do Agente Direcionador

Vários métodos de remoção do agente direcionador são descritos na literatura. O mais utilizado é o tratamento térmico sob atmosfera de argônio, seguido pela calcinação sob ar sintético (conforme já descrito na parte experimental). Procedimentos alternativos têm sido utilizados: Tanev e Pinnavaia<sup>149</sup> extraíram o agente direcionador (dodecilamina) com etanol à quente, Tuel e Gontier<sup>150</sup> utilizaram uma mistura de etanol e cloreto de sódio para extrair cetilamina. Schmidt *et al.*<sup>108</sup> fizeram a extração de CTMABr com uma mistura heptano/etanol em meio ácido. Nos dois primeiros casos, o agente direcionador utilizado é uma amina neutra, possuindo fraca interação com os silanóis de superfície. Assim, pode ser removida apenas com a utilização de etanol. Porém, a incorporação de metais trivalentes causa um desbalanceamento de cargas na estrutura, dificultando a saída das moléculas de amina protonadas que mantêm a neutralidade elétrica do material. Nestes casos, faz-se necessário a adição de uma fonte de cátions ao solvente de extração.<sup>150</sup> A utilização de agentes direcionadores catiônicos dificulta ainda mais a sua retirada, necessitando da presença de uma fonte de cátions e de um solvente polar.<sup>108</sup>

Testamos a eficiência da remoção do agente direcionador nos catalisadores Ti-, Cr- e V-MCM-41 (síntese 2), utilizando misturas etanol e cloreto de sódio, e ácido clorídrico em etanol/heptano. A análise elementar dos materiais obtidos e suas respectivas atividades catalíticas são mostradas na Tabela 17.

**Tabela 17:** Análise elementar e atividade de Ti-MCM-41 submetidos a extração.

Condição	C (%)	H (%)	N (%)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	lixiviação (%)
Ti-calcinado	-	0,3	-	0,9	0,4	42	2
Ti <sup>1</sup>	2,2	1,0	0,1	0,1	0,1	6	-
Ti <sup>2</sup>	0,1	0,4	-	0,5	0,2	23	1
Cr-calcinado	-	0,1	-	1,6	0,9	118	28
Cr <sup>2</sup>	-	0,3	-	1,2	0,7	106	16*
V-calcinado	-	0,3	-	1,2	0,9	274	27
V <sup>2</sup>	-	0,4	-	0	0	-	100**

(1) = extração com NaCl em meio alcoólico.

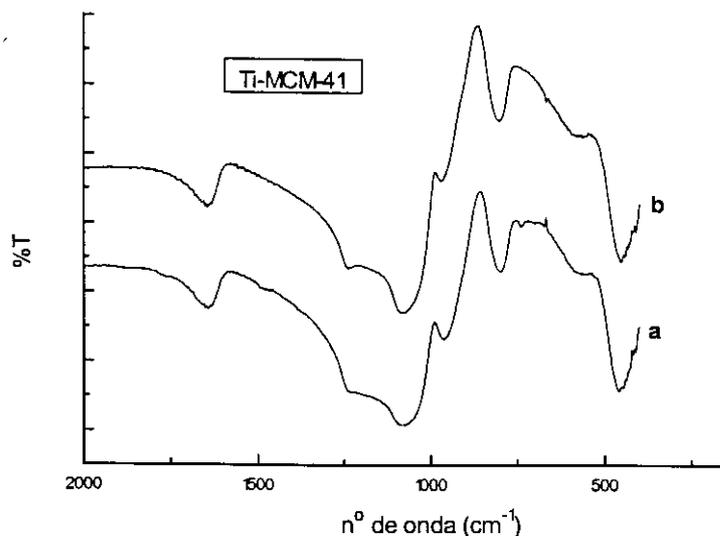
(2) = extração com uma mistura heptano/etanol em meio ácido.

\* 15% de lixiviação durante a extração e 1% durante a catálise

\*\* 97% de lixiviação durante a extração e 3% durante a catálise

A remoção mais efetiva ocorre com a calcinação. A mistura etanol e cloreto de sódio não permite a retirada total do agente direcionador, levando a uma atividade praticamente nula, o que indica que os centros metálicos ativos estão inacessíveis ou desativados pela presença de íons sódio.<sup>33c</sup> A utilização de etanol e heptano em meio ácido também não leva a resultados satisfatórios, haja visto que 15% do Cr e 97% do V foram retirados da estrutura durante a extração do agente direcionador. A redução de atividade nas amostras submetidas à extração, também observada por Pinnavaia *et al.*,<sup>151</sup> deve estar relacionada aos diferentes ambientes nos quais os sítios metálicos se encontram. Na Figura 42 temos espectros de infravermelho das amostras de Ti-MCM-41 calcinada e submetida à extração com etanol e heptano em meio ácido.

Podemos notar que a banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa na amostra extraída do que na calcinada (cálculo baseado na razão entre as absorvâncias das bandas a  $960\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ )<sup>34b</sup>. Assim, o processo de calcinação deve levar a uma desidroxilação parcial da superfície, por condensação de silanóis. Este fato, também observado por Tuel e Gontier<sup>150</sup> e Schmidt *et al.*,<sup>108</sup> é confirmado pela termogravimetria das amostras, que indicou uma perda de massa superior à somatória CHN encontrada na análise elementar.



**Figura 42:** Espectros de IV da Ti-MCM-41 extraída (a) e calcinada (b).

Portanto, a maior concentração de grupos silanóis na amostra extraída torna a superfície mais hidrofílica, dificultando a adsorção de cicloexano e a dessorção dos produtos de oxidação. Para o caso de V-MCM-41, o tratamento em meio ácido foi suficiente para retirar todo o metal que, assim, deveria estar apenas coordenado aos silanóis da superfície.

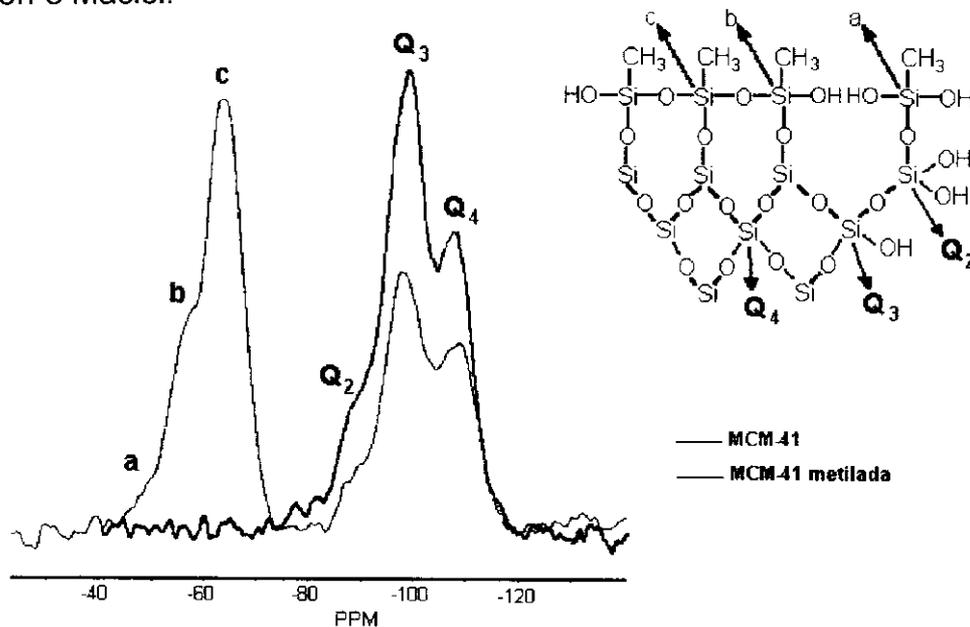
#### 4.9.6 Utilização de Metilsilanos

Um dos problemas encontrados na utilização desses materiais como catalisadores em reações de oxidação de alcanos é a hidrofílicidade causada pela presença de grupos silanóis na superfície. Uma redução no número desses grupos pode ser obtida na síntese com a utilização de silanos substituídos.<sup>152</sup> Metiltriclorosilano e metiltrietoxisilano foram utilizados como substituintes parciais da fonte de sílica em sínteses de MCM-41 (método 5). Assim, teríamos a hidrólise dos três grupos lábeis, condensação e formação de uma estrutura com superfície metilada que deve ser mais hidrofóbica.<sup>153</sup> Na Tabela 18 temos os resultados de análise elementar dos materiais obtidos com titânio.

**Tabela 18:** Resultados de análise elementar de Ti-MCM-41 metilada não calcinada.

Agente silanizante	C/N	H/N	H/C
-	19	42	2,6
10% de metiltriclorosilano	19	42	2,2
10% de metiltrietoxissilano	20	48	2,4
20% de metiltrietoxissilano	21	46	2,2

Grupos metila não são incorporados ao material quando se usa metiltriclorosilano. A razão provável é a rápida hidrólise do agente silanizante em meio aquoso,<sup>152</sup> levando à formação de sílica amorfa. A utilização de um reagente com menor velocidade de hidrólise, como o metiltrietoxissilano, favoreceu a incorporação. A formação do material silanizado é confirmada pelo espectro de  $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR mostrado na Figura 43, para as amostras com 20% de metiltrietoxissilano. As atribuições foram feitas de acordo com Sindorf e Maciel.<sup>154</sup>

**Figura 43:** Espectros de  $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR das amostras de MCM-41.

Porém, o espectro de raios-X mostrado na Figura 11 (síntese 5,  $a_0 = 35,3$  Å) possui menor definição de picos, indicando um menor ordenamento do

sistema poroso. O material sintetizado na presença de 20% de metiltrietoxissilano foi submetido à extração em meio ácido e à calcinação. Os catalisadores assim obtidos, foram utilizados em reações de oxidação. Os resultados estão na Tabela 19.

**Tabela 19:** Resultados de oxidação de Ti- e V-MCM-41 metiladas. Condições: acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.

metal	condição	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	lixiviação (%)
	calcinado	0,9	0,4	42	2
Ti	10% metiltrietoxissilano calcinado	0,7	0,4	36	1
	20% metiltrietoxissilano calcinado	0,6	0,3	30	-
	20% metiltrietoxissilano extraído	0,4	0,3	23	-
	calcinado	1,2	0,9	274	27
V	10% metiltrietoxissilano calcinado	0,8	0,5	261	28
	20% metiltrietoxissilano calcinado	0,9	0,2	280	25
	20% metiltrietoxissilano extraído	0,7	0,3	268	17

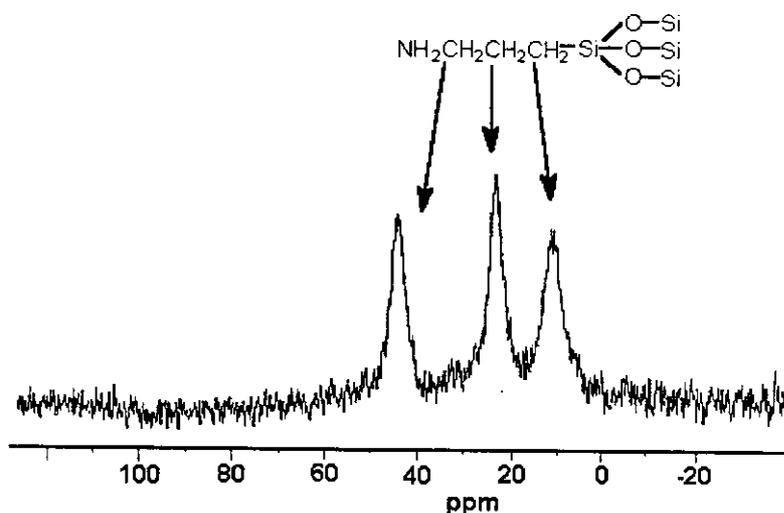
Os melhores resultados são obtidos com as amostras calcinadas, sintetizadas na ausência de agente silanizante. No caso do titânio, a redução na atividade da amostra metilada pode ser explicada através de um mecanismo proposto por Khouw *et al.*,<sup>33c</sup> que supõem o envolvimento de um grupo silanol na vizinhança do titânio no processo de oxidação. No caso do vanádio, os números de *turnover* praticamente não variam, o que significa que temos uma redução na quantidade de produtos proporcional à diminuição do conteúdo de metal. Considerando que o vanádio está ligado a silanóis presentes em defeitos estruturais,<sup>155</sup> uma redução no número de silanóis se traduz numa menor incorporação de metal.

#### 4.9.7 Organofuncionalização da MCM-41

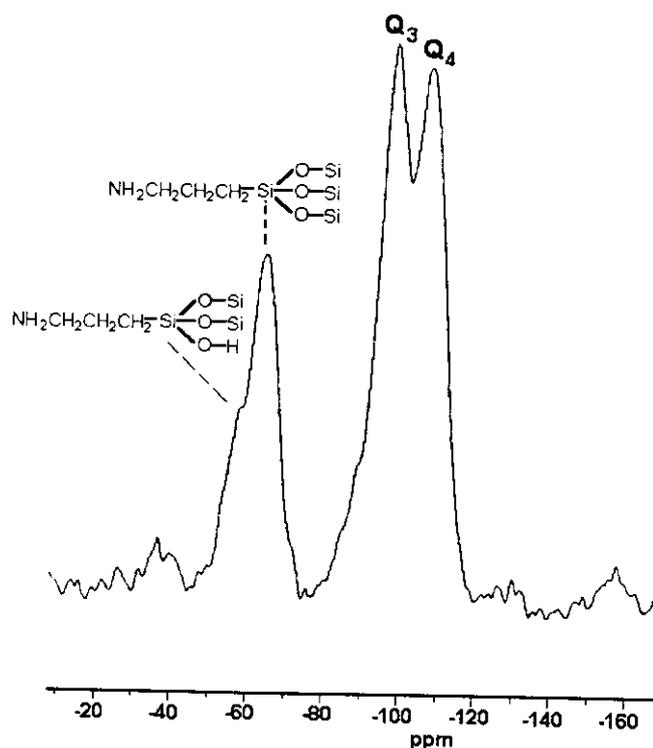
A presença de grupos silanóis na superfície da MCM-41 permite a organofuncionalização do material. O objetivo deste processo é complexar a

espécie metálica na superfície da MCM-41 organofuncionalizada.<sup>156</sup> Neste sentido, a maioria dos estudos vem se concentrando em modelos químicos das monooxigenases, as quais catalisam a hidroxilação seletiva de alcanos, entre outros substratos.<sup>157</sup> Dentre esses sistemas modelos destacam-se os que utilizam complexos de cobre e ferro como centros ativos.<sup>158</sup>

Amostras de MCM-41 calcinadas (sintetizadas pelo método 1) foram organofuncionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxisilano. A análise elementar de Si-MCM-41 após a organofuncionalização indicou a presença de 6,1% de carbono, 3,7% de hidrogênio e 2,2% de nitrogênio, o que corresponde a uma relação C/N de 3,2 e uma incorporação de 73% do organosilano adicionado. O espectro de  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR é apresentado na Figura 44 e o de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR, na Figura 45. Considerando que o material calcinado contém cerca de 30% do silício na forma de grupos silanóis,<sup>18</sup> a incorporação máxima de organosilano (relação silanol:organosilano de 3:1) seria de 76%. Entretanto o espectro de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR da Figura 45 indica que nem todo o organosilano adicionado está ligado a três grupos silanóis da MCM-41.

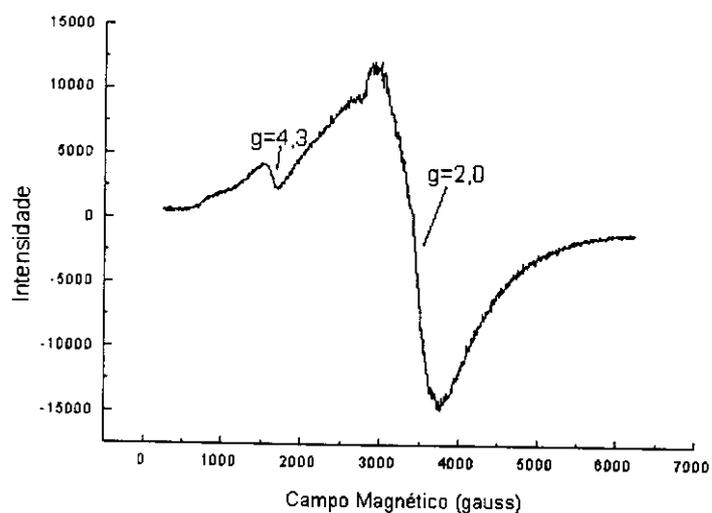


**Figura 44:** Espectro de  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR de MCM-41 organofuncionalizada.



**Figura 45:** Espectro de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS-NMR de MCM-41 organofuncionalizada.

Os metais ferro e cobre foram, então, complexados, fornecendo materiais com coloração laranja e azul, respectivamente. A relação nitrogênio/metálo foi de 3,8 para o ferro e 3,5 para o cobre. A amostra contendo ferro forneceu o espectro de ressonância paramagnética de elétrons mostrado na Figura 46.



**Figura 46:** RPE de MCM-41 contendo ferro complexado.

O sinal em  $g = 4,3$  pode ser atribuído a Fe(III) compensando cargas em defeitos da superfície do material, enquanto  $g = 2,0$  indica a presença de Fe(III) octaédrico coordenado em alta simetria.<sup>124</sup> Entretanto, conforme demonstrou Goldfarb *et al.*,<sup>159</sup> estes sinais não podem ser atribuídos exclusivamente a cada uma das espécies de ferro. A presença de ferro não complexado explica a relação N:Fe menor do que 4, observada na análise elementar.

Os catalisadores contendo ferro e cobre complexados foram testados na oxidação do cicloexano com peróxido de hidrogênio. Os resultados são apresentados na Tabela 20. Para efeito de comparação, foram incluídos os resultados obtidos com os materiais preparados com sais de ferro e cobre na síntese pelo método 4.

**Tabela 20:** Resultados da oxidação de cicloexano com Fe-MCM-41, Cu-MCM-41 e com ferro e cobre complexados em MCM-41 organofuncionalizada. Condições: acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h.

metal (%)	T (°C)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	ona/ol	lixiviação (%)
Fe-MCM-41 (1,0%)	100	0,7	0,3	55	2,3	22
Cu-MCM-41 (0,8%)	100	0,2	0,1	3	2,0	74
Fe (2,3%)	100	3,2	0,4	88	8,0	35
Fe (1,5%) (*)	100	1,7	0,5	83	3,4	30
Fe (1,0%) (**)	100	1,1	0,5	86	2,2	n.d.
Fe (2,3%)	70	0,2	0,1	7	2,0	39
Fe (2,3%)	25	0,1	0,1	5	1,0	n.d.
Cu (2,9%)	100	0,6	0,3	20	2,0	27
Cu (2,9%)	25	0,1	0,1	4	1,0	n.d.

\* 1ª reciclagem

\*\* 2ª reciclagem

n.d.=não determinado

Em relação à síntese convencional, a complexação dos metais aumenta a atividade e, para o caso do ferro, a seletividade do catalisador para a formação de cicloexanona. Quando o catalisador é reciclado, as quantidades de produtos de oxidação são menores, porém o número de *turnover* praticamente não varia. Isto significa que a atividade do ferro que se mantém complexado na

MCM-41 não é alterada, embora ocorra lixiviação de metal durante a reação. A lixiviação é causada provavelmente pela auto-oxidação do complexo ativo, uma vez que a análise elementar do catalisador usado apresentou uma redução de 50% no conteúdo de carbono. Este fato está de acordo com o observado por Ernst *et al.*<sup>160</sup> utilizando uma ftalocianina de ferro incorporada em MCM-41. Tanto ferro quanto cobre complexados não apresentaram atividade à temperatura ambiente, ao contrário de sistemas biomiméticos que utilizam sais de ferro ou cobre em piridina/ácido acético (sistema Gif), capazes de oxidar cicloexano nesta temperatura.<sup>161</sup>

#### 4.9.8 Reciclagem do Catalisador

A reciclagem do catalisador foi estudada para a Ti-MCM-41 obtida pelo método 2, haja visto que ela não possui anatase, e para a Cr-MCM-41 obtida em meio fluoreto (método 3). Dentre todos os catalisadores sintetizados, estes foram os únicos que não apresentaram lixiviação. Os catalisadores foram avaliados em reações consecutivas, sendo tratados a 100°C sob vácuo após cada reação. Os resultados são apresentados na Tabela 21.

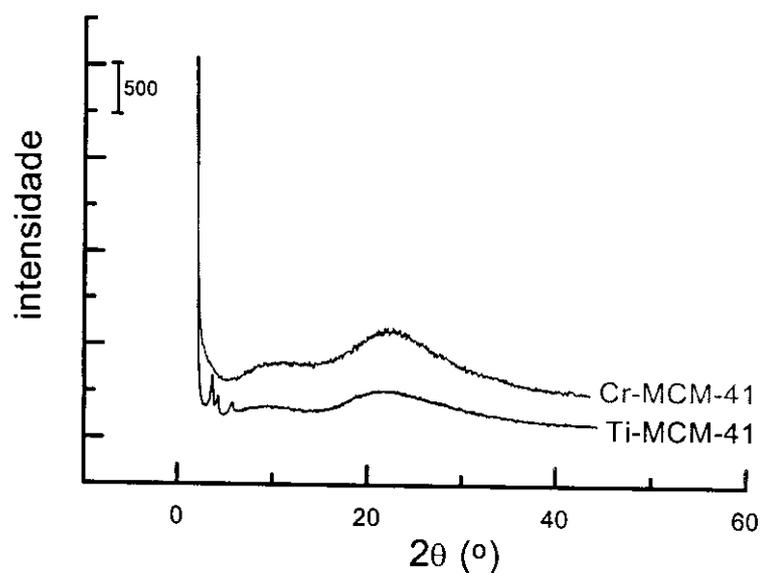
**Tabela 21:** Reciclagem da Ti-MCM-41. Condições: acetona/cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15/2/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.

Reciclagem	ona (mmol)	ol (mmol)	ona/ol	NT	eficiência (%)	lixiviação (%)	consumo o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
-	0,9	0,4	2,3	42	11,0	2	98
Ti	1	0,8	0,4	2,0	39	10,0	-
	2	0,8	0,5	1,6	42	10,5	-
	3	0,8	0,5	1,6	42	10,5	-
	4	0,7	0,5	1,4	39	9,5	1
Cr	-	0,9	0,5	1,8	54	11,5	3
	1	0,8	0,5	1,6	52	10,5	5
	2	0,7	0,4	1,8	46	9,0	9
	3	0,5	0,2	2,5	32	6,0	n.d.

n.d. = não determinado

Os resultados indicam a estabilidade da Ti-MCM-41, que permite a sua reciclagem por 4 vezes consecutivas sem perda significativa na atividade. Reciclagens posteriores são dificultadas pela redução na quantidade de catalisador recuperado após cada reação. Por outro lado, a Cr-MCM-41 apresentou pequena lixiviação e desativação parcial dos sítios ativos, como mostrado pela redução do número de *turnover* do catalisador.

Após a reação, os catalisadores foram analisados. Para Ti-MCM-41, o difratograma (Figura 47) permanece praticamente inalterado, assim como o seu valor de área superficial, que sofreu uma redução de 5% (de 1245 para 1182 m<sup>2</sup>/g). Por outro lado, o sinal relativo ao material não ordenado em Cr-MCM-41 aumentou, enquanto sua área superficial se reduziu à metade (de 982 para 509 m<sup>2</sup>/g). Os resultados demonstram a baixa estabilidade da estrutura obtida em meio ácido.



**Figura 47:** Difratogramas de Ti- e Cr-MCM-41 após a reação.

#### 4.9.9 Acompanhamento Cinético

A cinética de oxidação do cicloexano foi estudada para a Ti-MCM-41 obtida pelos métodos 2 e 4. Os resultados são apresentados na Figura 48.

O catalisador 2 é mais ativo e seletivo do que o catalisador 4. Os dois sistemas consomem a maior parte do oxidante nas primeiras 10 horas de reação. A seletividade *ona/ol* aumenta durante todo o período de reação, porém as curvas mostram que *ol* e *ona* são formados em reações independentes. Por outro lado, *ol* também é sobre-oxidado a cicloexanona (uma reação feita na presença de cicloexanol como substrato forneceu 2,3 mmol de cicloexanona, com NT = 74), o que se torna significativo quando presente em maior quantidade. Cerca de 75% dos produtos de oxidação são obtidos após 4 horas, com um consumo de oxidante de 89% (catalisador 2) e 71% (catalisador 4), conforme mostrado na Figura 49. O maior ordenamento do catalisador obtido pelo método 4 reduz a decomposição do peróxido de hidrogênio, mas a eficiência em relação ao oxidante se mantém menor do que no catalisador 2.

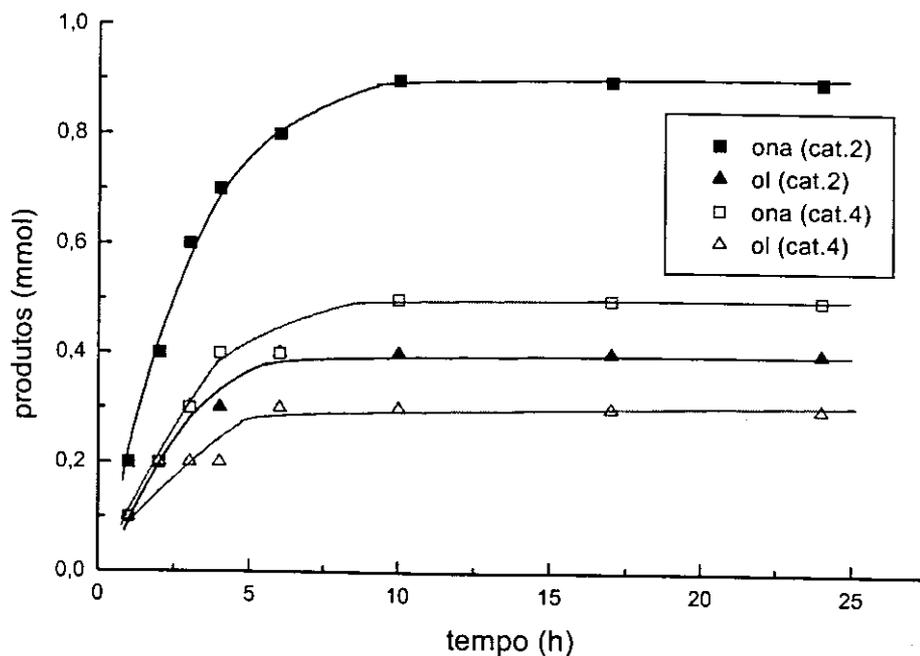


Figura 48: Cinética de oxidação do cicloexano com Ti-MCM-41.

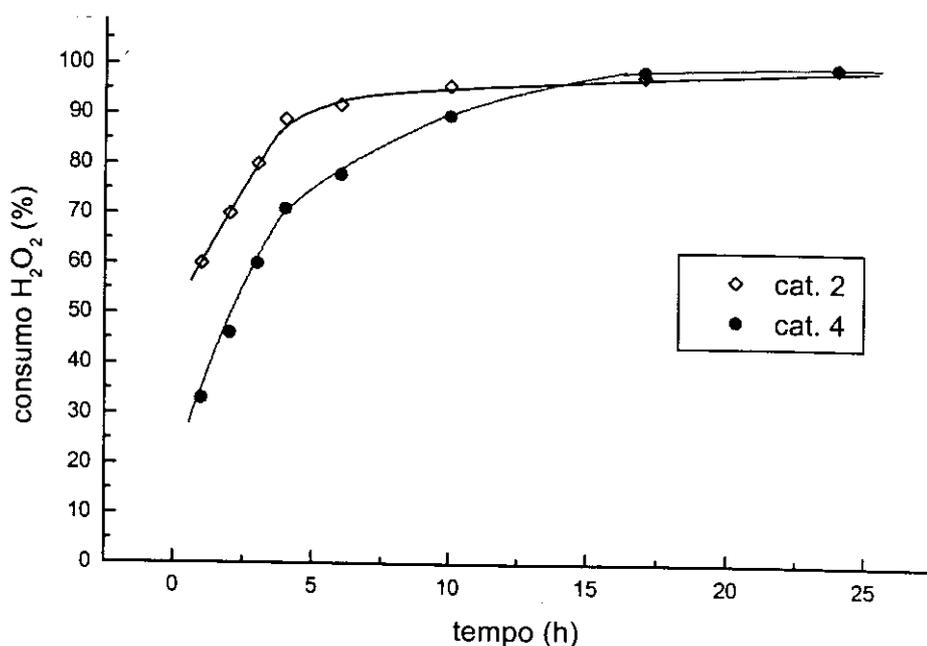


Figura 49: Evolução do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com Ti-MCM-41.

#### 4.9.10 Oxidação de substratos volumosos

O catalisador Ti-MCM-41 obtido pelo método 4 foi testado em reações de oxidação do ciclododecano e da *trans*-decalina com peróxido de hidrogênio, substratos cuja oxidação não é possível com peneiras de tamanho médio, como a TS-1. Os resultados estão na Tabela 22, juntamente com os resultados da oxidação do cicloexano, para efeito de comparação.

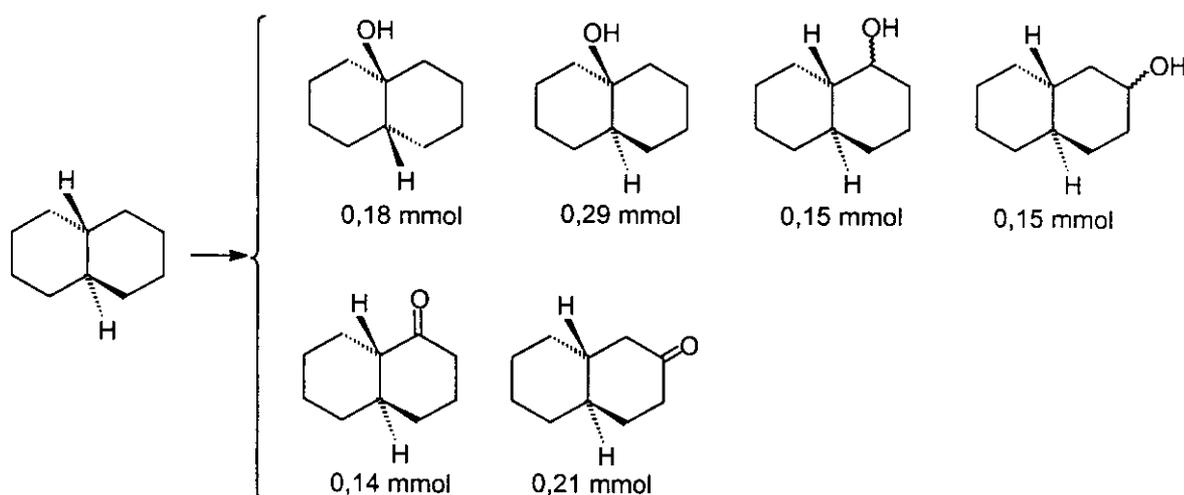
Tabela 22: Oxidação de ciclododecano e decalina com Ti-MCM-41. Condições: acetona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15/2, 0,10 g de catalisador, 12 h, 100°C.

substrato	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	ona/ol
cicloexano (20 mmol)	0,9	0,4	42	2,3
ciclododecano (10 mmol) <sup>*</sup>	0,7	0,3	32	2,3
ciclododecano (2 mmol)	0,2	0,1	10	2,0
<i>trans</i> -decalina (10 mmol)	0,4	0,8	38	0,5

<sup>\*</sup>solvente = metiletilcetona

Em comparação ao cicloexano, a oxidação do ciclododecano é dificultada pela sua reduzida solubilidade no meio reacional. É possível solubilizar 10 mmol

de ciclododecano nos 15 mL de metiletilcetona utilizados como solvente, mas a adição do peróxido de hidrogênio promove a formação de duas fases. A solubilidade em acetona é ainda menor, sendo que apenas a adição de 2 mmol de substrato permitiu a formação de uma única fase. Mesmo assim, podemos observar na reação de 10 mmol de ciclododecano uma quantidade de produtos oxidados muito próxima daquela obtida com 20 mmol de cicloexano. Isto demonstra a facilidade com a qual substratos mais volumosos do que o cicloexano penetram nos canais mesoporosos da MCM-41. A seletividade *ona/ol* se mantém inalterada nas reações com cicloexano e ciclododecano. A distribuição de produtos obtidos quando o substrato é a *trans*-decalina é mostrada na Figura 50.



**Figura 50:** Produtos da oxidação de *trans*-decalina.

Os produtos de oxidação obtidos confirmam o caráter radicalar do mecanismo envolvido na oxidação. Os principais produtos obtidos provêm do ataque ao carbono terciário (42% dos produtos, sendo que apenas 20% dos carbonos são terciários), o que reduziu a seletividade *ona/ol* da reação para apenas 0,5. Além disso, identificamos os isômeros *cis*- (38%) e *trans*-decalol (62%) nos produtos, o que indica a formação de um intermediário planar. Estes resultados estão de acordo com estudos feitos por Clerici,<sup>37c</sup> que obteve, na

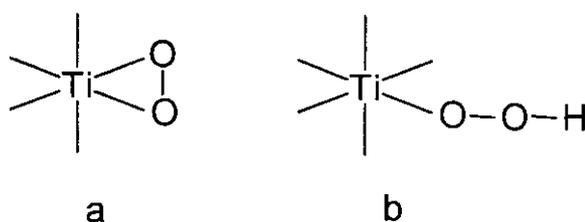
oxidação de alcanos catalisada por TS-1, uma ordem de reatividade  $C-H_{\text{terciário}} > C-H_{\text{secundário}} \gg C-H_{\text{primário}}$ . Do mesmo modo, Khouw *et al.*<sup>33c</sup> obtiveram uma mistura de isômeros *cis*- e *trans*-1,3-dimetilciclopentanol na oxidação de *trans*-1,3-dimetilciclopentano.

#### 4.10 Considerações finais

Discussões sobre o mecanismo envolvido em catálise heterogênea normalmente são feitas em analogia a sistemas homogêneos, cujos estudos cinéticos e caracterização da espécie ativa são mais simples de se analisar. Dados encontrados na literatura e informações fornecidas pelos testes até agora descritos, permitem algumas observações acerca do complexo ativo e do mecanismo envolvido nas reações estudadas.

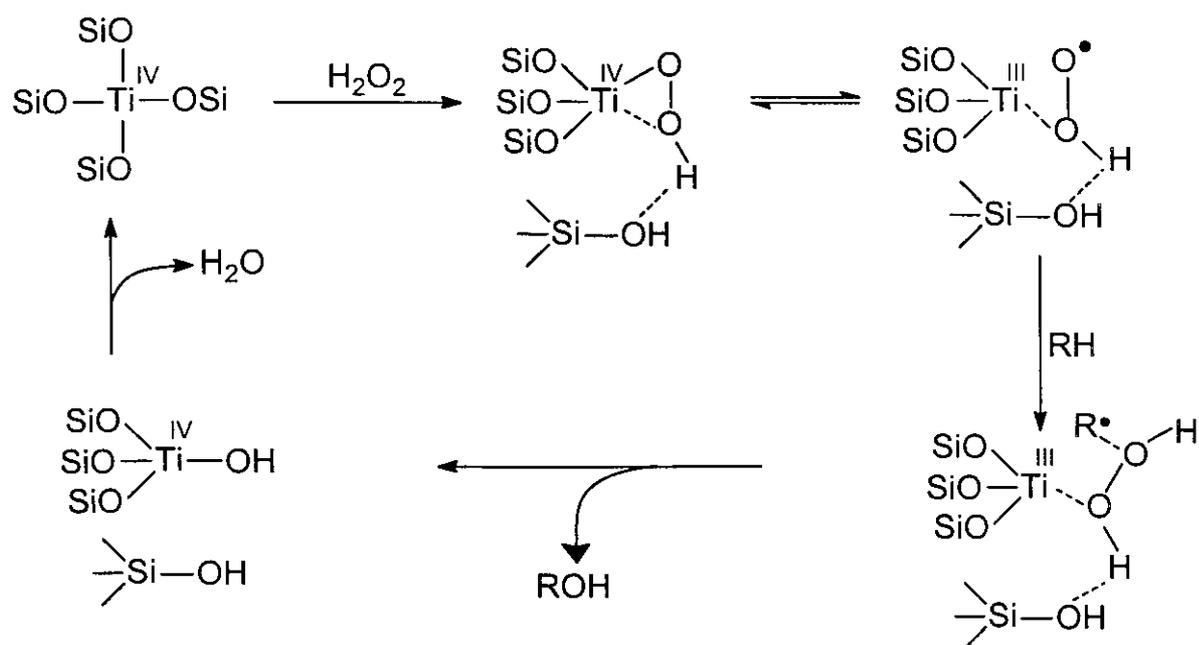
A comparação entre os sistemas homogêneo e heterogêneo não é possível para o caso do titânio, pois complexos solúveis deste metal não são capazes de catalisar oxidações com peróxido de hidrogênio.<sup>43b</sup>

Quando TS-1 é exposta ao peróxido de hidrogênio temos, no espectro de UV-vis, a formação de uma banda cuja frequência (385 nm) está na faixa esperada para os grupos peroxo e hidropoxo.<sup>38</sup> Mediante esta interação, a banda no espectro de infravermelho a  $960\text{ cm}^{-1}$  desaparece, e só volta a aparecer quando a TS-1 é aquecida a  $60^{\circ}\text{C}$  por 1 h, temperatura na qual a decomposição de complexos peroxo é muito provável.<sup>88b</sup> As estruturas mostradas na Figura 51 são compatíveis com estas informações.<sup>38</sup> Entretanto, a formação de espécies peroxo-titânio é improvável, pois são estáveis e não atuam como agente de transferência de oxigênio.<sup>37c</sup>



**Figura 51:** Estruturas do a) peroxo- e b) hidropoxo-titânio.

Na epoxidação de olefinas pela TS-1, que ocorre *via* mecanismo não radicalar, Clerici *et al.*<sup>33b</sup> consideraram que espécies hidropéroxido, como apresentadas na Figura 40, estão envolvidas na etapa de transferência de oxigênio. Por outro lado, a oxidação de alcanos deve ocorrer através de um intermediário não conhecido, que abstrai homoliticamente um átomo de hidrogênio do alcano.<sup>33b</sup> Uma proposta de mecanismo, apresentada na Figura 52, é baseada nas oxidações efetuadas por complexos de vanádio(V).<sup>162,163</sup> Na presença de água ou de um hidropéroxido, as pontes Si-O-Ti formadas entre as espécies  $[\text{TiO}_x]$  e os tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  da estrutura são parcialmente rompidas; na presença de ligantes pode ocorrer ainda, um aumento na esfera de coordenação do titânio, sem ser necessário desligar o metal da estrutura.<sup>164</sup> Na espécie hidropéroxido-titânio(IV), a ligação do peróxido ocorre através do átomo de oxigênio terminal, mas o outro oxigênio pode se coordenar ao titânio ( $\text{HO}_2^*$  *side-on*), formando um complexo com caráter radicalar.<sup>163</sup>

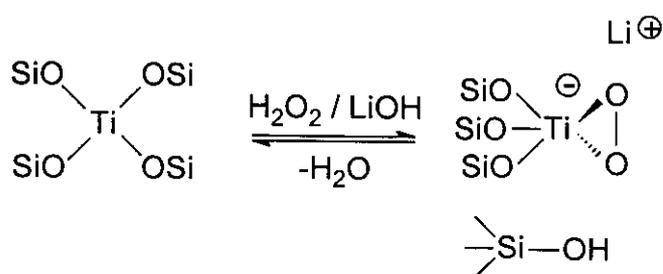


**Figura 52:** Proposta de mecanismo radicalar envolvido com a Ti-MCM-41.

O mecanismo procede através da abstração homolítica de um átomo de hidrogênio do alcano pelo grupo superóxido coordenado. A formação de  $\text{Ti}^{\text{III}}$  é observada na TS-1 pela redução com CO em condições brandas.<sup>165</sup> No passo seguinte, a clivagem da ligação O-O permite a formação de uma ligação Ti-OH

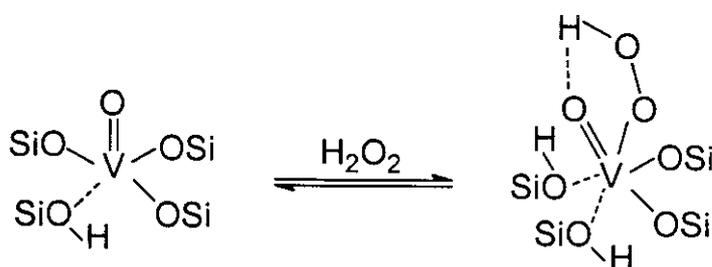
que, na presença de um grupo silanol, pode eliminar uma molécula de água e reformar a estrutura inicial.<sup>33c</sup>

Baseado neste mecanismo, Khouw *et al.*<sup>33c</sup> concluíram que a redução de atividade observada quando o catalisador está na presença de compostos básicos, se deve à ausência de grupos silanóis na vizinhança do titânio. Entretanto, o tratamento de TS-1 com peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas, permitiu a obtenção de complexos peroxo estáveis, que não são capazes de oxidar substratos orgânicos.<sup>103</sup> Conforme mostrado na Figura 53, o complexo inativo formado provavelmente contém um íon peroxo ligado *side-on* ao titânio estrutural<sup>103</sup> e a falta de reatividade observada por Khouw *et al.*<sup>33c</sup> deve ser atribuída à formação do complexo peroxo-metal, e não à ausência de grupos silanóis na vizinhança do centro ativo.



**Figura 53:** Interações do titânio na TS-1.

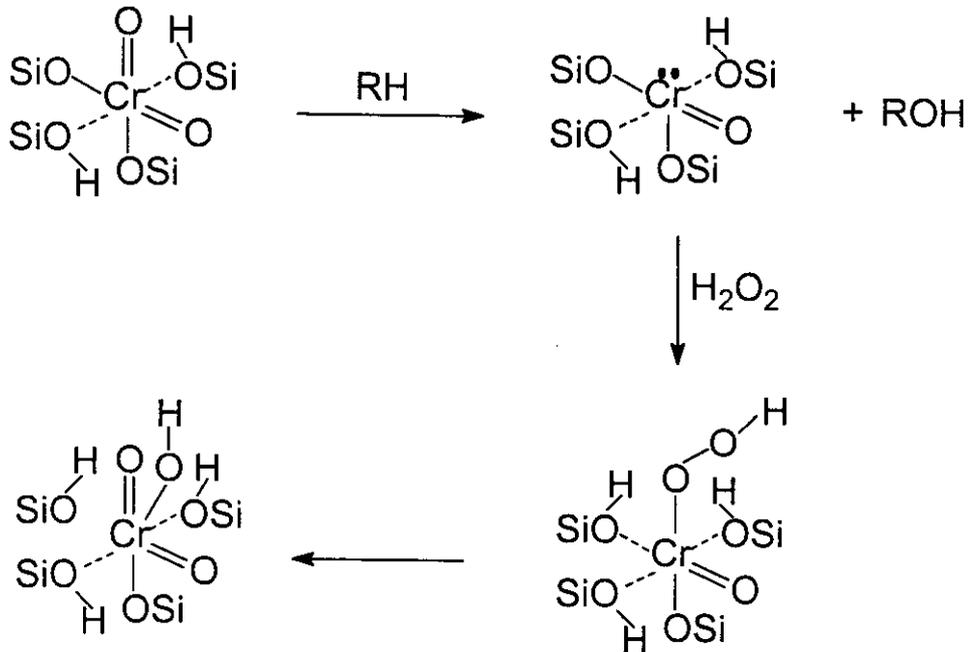
Em complexos peroxo-vanádio, efetivos na oxidação de olefinas e alcanos, a atividade está relacionada a espécies peroxo radicalares, formadas a partir da reação do grupo V=O com um hidroperóxido (Figura 54).<sup>139</sup>



**Figura 54:** Espécie ativa baseada no vanádio.

De maneira semelhante, a oxidação catalisada por crômio deve envolver a presença do grupo Cr=O. Sheldon<sup>166</sup> propõe um mecanismo oxometal

mediado pela espécie  $\text{Cr(VI)=O}$  que, no processo, é reduzida a  $\text{Cr(IV)}$  e reoxidada pelo hidropéroxido (Figura 55). Podemos observar que, no processo de reoxidação do crômio, ocorre a quebra de uma ligação  $\text{Cr-O-Si}$  e, conseqüentemente, torna mais fácil a lixiviação do metal.



**Figura 55:** Espécie ativa baseada no crômio(VI).

## 5. Conclusões

- MCM-41 pode ser obtida através de vários métodos de síntese, em meio ácido ou básico, com a utilização de sílica amorfa, metassilicato de sódio ou tetratoxisilano como fontes de sílica e brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador.
- A incorporação de metais de transição é relativamente fácil de ser conseguida. Dos metais testados, foi possível substituir isomorficamente titânio, ferro e crômio na estrutura da MCM-41, enquanto vanádio está presente como cátions vanadila, interagindo com os grupos silanóis da superfície do material. Entretanto, ferro e crômio são removidos durante o processo de calcinação.
- O método de síntese 2 (meio básico, sob refluxo) se mostrou o mais apropriado, pois forneceu catalisadores altamente reativos. Por outro lado, como a sua estrutura não é cristalina, os metais incorporados lixiviam facilmente. A exceção é o titânio, único metal onde é possível afirmar que houve apenas catálise heterogênea.
- O processo de perda de metal dos catalisadores ocorre em duas fases distintas. A primeira se dá durante o processo de calcinação do agente direcionador, que remove parte do metal incorporado na estrutura. A segunda ocorre durante a reação de oxidação, devido ao ataque do agente oxidante.
- A lixiviação não pode ser evitada por organofuncionalização e complexação dos metais ferro e cobre na superfície da MCM-41.
- A superfície da MCM-41 pode ser modificada por adição de um metilsilano ao gel de síntese. Entretanto, este procedimento não aumentou a atividade de catalisadores contendo titânio ou vanádio.
- O diâmetro dos canais nos materiais obtidos é muito grande para que seja observada alguma sítioseletividade na oxidação de substratos volumosos.
- A recomendação é que sejam utilizados sistemas mais rígidos, de modo a reduzir a lixiviação, e com menor diâmetro de poros, para que possa ocorrer alguma seletividade de forma.

## 6. Repercussão do Trabalho

18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 30/maio a 02/jun/95, Poster QI-189

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 com Metais de Transição Incorporados na Estrutura".

6<sup>th</sup> International Symposium on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, Noordwijkerhout, Holanda, 14 a 19/abr/96, Poster 8

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau, M. R. Assalin e U. Schuchardt

Título: "Oxidation of Cyclohexane with Hydrogen Peroxide Catalysed by Metal-Containing Mesoporous Molecular Sieves MCM-41"

19ª Reunião da SBQ, Poços de Caldas, 27 a 30/maio/96, Poster CT-26

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, M. R. Assalin e A. S. Mangrich

Título: "Oxidação do Cicloexano com Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo MCM-41 Contendo Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co".

19ª Reunião da SBQ, Poços de Caldas, 27 a 30/maio/96, Palestra proferida pelo Dr. Martin Wallau

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, M. L. S. Corrêa, F. J. Luna e E. V. Spinacé

Título: "Peneiras Moleculares do Tipo Redox - Catalisadores Para Oxidação de Alcanos".

11<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Seul, Coréia do Sul, 12 a 17/ago/96, Poster IZC-53

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Synthesis and Characterization of MCM-41 Mesoporous Silicate Molecular Sieves Containing Co, Cr, Fe, Mn, Ti and V"

1º Encontro de Catálise do Nordeste, Natal, 27 a 29/nov/96, Poster E-03

Autores: W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Metalossilicatos Mesoporosos do Tipo MCM-41 Contendo Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co como Catalisadores para Oxidação de Alcanos"

20ª Reunião da SBQ, Poços de Caldas, 24 a 27/maio/97, Poster CT-16

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Oxidação do Cicloexano Catalisada por Ti- e V-MCM-41 Contendo Grupos Metil na Superfície".

9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 17 a 19/set/97, trabalho aceito

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Complexação de Fe e Cu em Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 Organofuncionalizadas e Atividade Catalítica na Oxidação do Cicloexano".

XXXVII Congresso Brasileiro de Química, Natal, 28/set a 03/out/97, trabalho aceito

Autores: W.A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Ti-MCM-41".

Hauptversammlung der GDCh, Viena, Áustria, set/1997 (trabalho aceito)

Autores: W. A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt

Título: "Mesoporöse, übergangsmetallhaltige Molekularsiebe als Katalysatoren für die Oxidation von Cyclohexan"

W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau e U. Schuchardt, "Mesoporous Redox Molecular Sieves Analogous to MCM-41", *Zeolites* **18** (1997), no prelo.

## 7. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> R.A. Sheldon e J. Dakka, *Catal. Today* **19** (1994) 215.
- <sup>2</sup> R.A. Sheldon, *Chemtech* (1991) 566.
- <sup>3</sup> C.L. Hill, *New J. Chem.* **13** (1989) 645.
- <sup>4</sup> B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, T.A. Mobley e T.H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 154.
- <sup>5</sup> R.H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245.
- <sup>6</sup> M.T. Musser, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5.ed., Weinheim: VCH Publishers, 1987. Vol. A8, p. 217.
- <sup>7</sup> K.U. Ingold, *Aldrichimica Acta* **22** (1989) 69.
- <sup>8</sup> U. Schuchardt, W.A. Carvalho e E.V. Spinacé, *Synlett* **10** (1993) 713.
- <sup>9</sup> S. Ciborowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **66** (1991) 623.
- <sup>10</sup> R.A. Sheldon, J.D. Chen, J. Dakka e E. Neeleman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **82** (1994) 515.
- <sup>11</sup> M.E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 111.
- <sup>12</sup> B. Scholz, H. Butzert, J. Neumeister e F. Nierlich, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5.ed., New York: VCH Publishers, 1990. Vol. A16, p. 543.
- <sup>13</sup> I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau e U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 1144.
- <sup>14</sup> H. van Bekkum, E.M. Flanigen e J.C. Jansen (Eds.), *Introduction to Molecular Sieve Science and Practice*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- <sup>15</sup> Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth e G. D. Stucky, *Nature*, **368** (1994) 317.
- <sup>16</sup> I. E. Maxwell e W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 571.
- <sup>17</sup> A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, **17** (1756) 120.
- <sup>18</sup> J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.P. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins e J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- <sup>19</sup> D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, New York: John Wiley, 1974, p. 186.
- <sup>20</sup> R. J. Argauer e G. R. Landolt, *U. S. Patent*, 3,702,886 (1972).
- <sup>21</sup> R. W. Grose e E. M. Flanigen, *U. S. Patent*, 4,061,724 (1977).
- <sup>22</sup> S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan e E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1146.
- <sup>23</sup> M. Taramasso, G. Perego e B. Notari, *U. S. Patent*, 4,410,501 (1983); M. Taramasso, G. Manara, V. Fattore e B. Notari, *U. S. Patent*, 4,666,692 (1987).
- <sup>24</sup> J. C. Vadrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69** (1991) 25.
- <sup>25</sup> D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed e T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 5963.
- <sup>26</sup> J.L.F. Monteiro, in: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, 1995.
- <sup>27</sup> M.M.J. Treacy, J.B. Higgins e R. von Ballmoos (Ed.), Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Zeolites*, **16** (1996) 323-802.
- <sup>28</sup> D.H. Everett, in: IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.*, **31** (1972) 579.
- <sup>29</sup> J. L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85** (1994) 329.
- <sup>30</sup> a) A. Corma, M.T. Navarro e J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147; b) W.F. Hölderich e H. Van Bekkun, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 631; c) C. Bowers e P.K. Dutta,

- J. Catal.* **122** (1990) 271; d) N. Herron e C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2837; e) D.R. Corbin e N. Herron, *J. Mol. Catal.* **86** (1994) 343 f) J.C. Vartuli, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2317; g) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 146.
- <sup>31</sup> G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Tamarasso, F. Buonomo e A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 129.
- <sup>32</sup> F. Cavani e F. Trifirò, *Appl. Catal. A* **88** (1992) 115.
- <sup>33</sup> a) U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri e M. G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **55** (1990) 33; b) M. G. Clerici e P. Ingallina, *J. Catal.* **140** (1993) 71; c) C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger e M. E. Davis, *J. Catal.* **149** (1994) 195.
- <sup>34</sup> a) T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa e H. Tominaga, *Chem. Lett.* (1990) 297; b) B. Kraushaar-Czarnetzki e J. H. C. van Hooff, *Catal. Lett.* **2** (1989) 43; c) A. Thangaraj, R. Kumar e P. Ratnasamy, *J. Catal.* **131** (1991) 294; d) A. Thangaraj, R. Kumar e P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **57** (1990) L1; e) T. Tatsumi, K. Yuasa e H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1446; f) M. Allian, A. Germain, T. Cseri e F. Figueras, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **78** (1993) 455.
- <sup>35</sup> F. Maspero e U. Romano, *J. Catal.* **146** (1994) 476.
- <sup>36</sup> a) P. Roffia, A. Leofanti, M. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti e P. Gervasutti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **55** (1990) 43; b) A. Thangaraj, S. Sivasanker e P. Ratnasamy, *J. Catal.* **131** (1991) 394; c) Z. Tvaruzková, K. Habersberger, N. Zilkova e P. Jiru, *Appl. Catal. A* **79** (1991) 105.
- <sup>37</sup> a) D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker e P. A. Jacobs, *Nature* **345** (1990) 240; b) T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi e H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 476; c) M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **68** (1991) 249 d) D. R. C. Huybrechts, Ph. L. Buskens e P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **72** (1992) 21.
- <sup>38</sup> B. Notari, *Catal. Today* **18** (1993) 163.
- <sup>39</sup> J.S. Reddy e R. Kumar, *Zeolites* **12** (1992) 95.
- <sup>40</sup> D.P. Serrano, H.-X. Li e M.E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 745.
- <sup>41</sup> M.A. Camblor, A. Corma e J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **13** (1993) 82.
- <sup>42</sup> G. Centi, F. Trifirò, J.R. Ebner e V. Franchetti, *Chem. Rev.* **28** (1989) 400.
- <sup>43</sup> a) A. Miyamoto e D. Medhanavyn, T. Inui, *Appl. Catal.* **28** (1986) 89; b) M.S. Rigutto e H. van Bekkum, *Appl. Catal.* **68** (1991) L1; c) G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, A. Aboukais, C. F. Aissi e M. Guelton, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2617; d) A. Tuel e Y. Ben Taârit, *Appl. Catal. A. General* **102** (1993) 201; e) K. R. Reddy, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1613.
- <sup>44</sup> P. Ratnasamy e R. Kumar, *Catal. Today* **9** (1991) 329.
- <sup>45</sup> U. Cornaro, P. Jiru, Z. Tvaruzkova e K. Habersberger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **69** (1991) 165.
- <sup>46</sup> C. Montes, M. E. Davis, B. Murray e M. Narayana, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6425.
- <sup>47</sup> L.W. Zatorski, G. Centi, J.L. Nieto, F. Trifirò, G. Bellussi e V. Fattore, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49B** (1989) 1243.
- <sup>48</sup> P.R. Hari Prasad Rao, A.A. Belhekar, S.H. Egde, A.V. Ramaswamy e P. Ratnasamy, *J. Catal.* **141** (1993) 595.
- <sup>49</sup> P. Ratnasamy e R. Kumar, *Catal. Lett.* **22** (1993) 227.
- <sup>50</sup> R.A. Sheldon, J.D. Chen, J. Dakka e E. Neeleman, in: Preprints do II<sup>nd</sup> World Congress on Selective Oxidation, Benalmádena, Espanha, 1993, G.1.
- <sup>51</sup> C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli e J.S. Beck; *Nature* **359** (1992) 710.
- <sup>52</sup> T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda e C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 988.

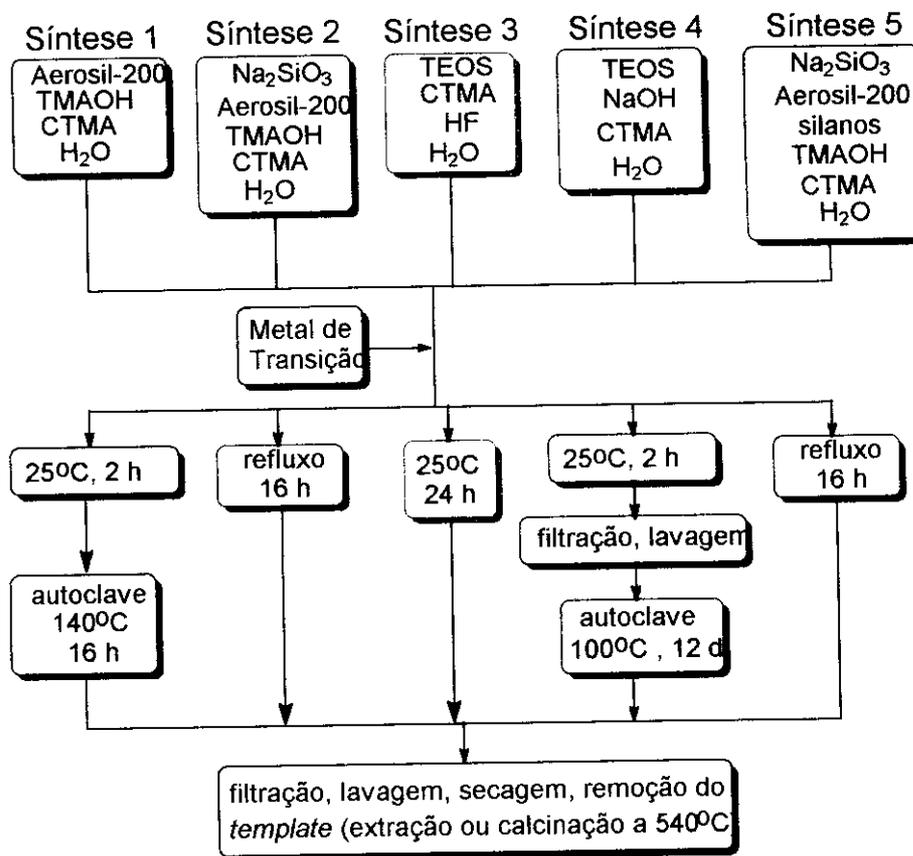
- <sup>53</sup> US Patent: 5057296 (1991), 5098684 (1992), 5102643 (1992), 5104525 (1992), 5105051 (1992), 5108725 (1992), 5110572 (1992), 5112589 (1992), 5145816 (1992), 5156828 (1992), 5156829 (1992).
- <sup>54</sup> P. Behrens e G.D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 696.
- <sup>55</sup> A.L. Feig e S.J. Lippard; *Chem. Rev.* **94** (1994) 759.
- <sup>56</sup> P. B. Venuto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 811.
- <sup>57</sup> A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke e B.F. Chmelka, *Science* **261** (1993) 1299.
- <sup>58</sup> A. Sayari, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1840.
- <sup>59</sup> Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth e G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
- <sup>60</sup> G. D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B. F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-Martin e F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 3.
- <sup>61</sup> P. Behrens, *Adv. Mater.*, **5** (1993) 127.
- <sup>62</sup> R. B. Borade e A. Clearfield, *Catal. Letters* **31** (1995) 267.
- <sup>63</sup> C.-Y. Chen, H.-X. Li e M. Davis, *Microporous Mater.* **2** (1993) 17.
- <sup>64</sup> A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro e J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **148** (1994) 569.
- <sup>65</sup> D. Khushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garcés, M.M. Olken e N. Coombs, *Adv. Mater.* **7** (1995) 842.
- <sup>66</sup> P.L. Llewellyn, Y. Ciesla, H. Decher, R. Stadler, F. Schüth e K.K. Unger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 2013.
- <sup>67</sup> E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. Garcia e M.T. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 519.
- <sup>68</sup> I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, K. Pamin e H. van Bekkum, *Catal. Letters* **30** (1995) 241.
- <sup>69</sup> C. Huber, K. Moller e T. Bein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2619.
- <sup>70</sup> A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria e J. B. Monton, *J. Catal.* **153** (1995) 25.
- <sup>71</sup> K.R. Kloetstra e H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995). 1005.
- <sup>72</sup> U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch e F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2283.
- <sup>73</sup> K.M. Reddy, I. Moudrakovski e A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1059.
- <sup>74</sup> T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar e J. M. Thomas, *Nature* **378** (1995) 159.
- <sup>75</sup> C.-G. Wu e T. Bein, *Science* **264** (1994) 1757.
- <sup>76</sup> Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou e J.J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1018.
- <sup>77</sup> A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente e F. Sanchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 69.
- <sup>78</sup> G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky e A. Zukal, *Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS*, **39** (1995) 221.
- <sup>79</sup> J.S. Reddy e A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2231.
- <sup>80</sup> C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth e J.C. Vartuli, U.S. Patent 5250282 (1993).
- <sup>81</sup> K.M. Reddy, I.L. Moudrakovski e A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **98** (1995) 19.
- <sup>82</sup> P.T. Tanev, M. Chibwe e T.J. Pinnavaia, *Nature* **368** (1994) 321.
- <sup>83</sup> J.S. Reddy e A. Sayari, *Appl. Catal.* **128** (1995) 231.
- <sup>84</sup> A. Chenite, Y. Le Page e A. Sayari, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1015.

- <sup>85</sup> D.D. Perrin e W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3.ed., Oxford: Pergamon Press, 1988, p. 131.
- <sup>86</sup> Q. Huo, D. I. Margolese e G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1147.
- <sup>87</sup> N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2.ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1985, p. 201.
- <sup>88</sup> M. Boudart, in: *Perspectives in Catalysis*, J. M. Thomas e K. I. Zamaraev (ed.), London: Oxford, 1990, p. 183.
- <sup>89</sup> a) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1987) 413; b) D.R.C. Huybrechts, I. Vaesen, H.X. Li e P.A. Jacobs, *Catal. Lett.* **8** (1991) 237; c) G. Bellussi, A. Carati, M.G. Clerici e A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **63** (1991) 421.
- <sup>90</sup> R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", New York: John Wiley, 1979, p. 150.
- <sup>91</sup> F. Schüth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1306.
- <sup>92</sup> J.L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J.M. Chezeau e R. Wey, *ACS Symp. Ser.* **398** (1989) 176.
- <sup>93</sup> Q. Shilun, P. Wenqin e Y. Shangqing, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49A** (1989) 133.
- <sup>94</sup> S. A. Axon e J. Klinowski, *Appl. Catal. A: General* **81** (1992) 27.
- <sup>95</sup> A. Lopez, M. H. Tuillier, J. L. Guth, L. Delmotte e J. M. Popa, *J. Solid State Chem.* **102** (1993) 480.
- <sup>96</sup> J.S.T. Mambrin, H.O. Pastore, C.U. Davanzo, E.J.S. Vichi, O. Nakamura e H. Vargas, *Chem. Mater.* **5** (1993) 166.
- <sup>97</sup> C.-F. Cheng, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves e L. F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 359.
- <sup>98</sup> J.S. Beck e J.C. Vartuli, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1** (1996) 76.
- <sup>99</sup> B.P. Feuston e J.B. Higgins, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4459.
- <sup>100</sup> N. Coustel, F. Di Renzo e F. Fajula, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 967.
- <sup>101</sup> R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stöcker, D. Akporiaye e O. H. Ellestad, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 4049.
- <sup>102</sup> M.D. Alba, Z. Luan e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2178.
- <sup>103</sup> G. Bellussi e M.S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85** (1994) 177.
- <sup>104</sup> M.A. Cambor, A. Corma e J. Pérez-Pariante, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 557.
- <sup>105</sup> K.M. Reddy, I. Moudrakovski e A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1491.
- <sup>106</sup> V.Y. Gusev, X. Feng, Z. Bu, G.L. Haller e J.A. O'Brien, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1985.
- <sup>107</sup> T.J. Pinnavaia e P.T. Tanev, *Science* **267** (1995) 865.
- <sup>108</sup> R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker e O. H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 61.
- <sup>109</sup> P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 515.
- <sup>110</sup> P.T. Tanev e T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2068.
- <sup>111</sup> A. Sayari, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1840.
- <sup>112</sup> J. Dwyer, W.J. Ball, A.A. Garforth e W.J. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 137.
- <sup>113</sup> J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson e E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2317.
- <sup>114</sup> I.L. Moudrakovski, A. Sayari, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester e K.F. Preston, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10895.
- <sup>115</sup> A. Liepold, K. Roos, W. Reschetilowski, R. Schmidt, M Stöcker, A. Philippou, M.W. Anderson, A.P. Esculcas e J. Rocha, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 423.

- <sup>116</sup> Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski e L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19595.
- <sup>117</sup> G. Boxhoorn, R.A. van Santen, W.A. van Erp, G.R. Hays, R. Huis e D. Clague, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 264.
- <sup>118</sup> P. Ratnasamy, *ACS Symp. Ser.* **398** (1988) 405.
- <sup>119</sup> G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiró, A. Aboukais, C.F. Aïssi e M. Guelton, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2617.
- <sup>120</sup> A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti e M. Padovan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **69** (1991) 251.
- <sup>121</sup> H. van Bekkum e M.S. Rigutto, *Appl. Catal. Lett.* **62** (1990) 61.
- <sup>122</sup> A. Sayari, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **371** (1995) 87.
- <sup>123</sup> J. Kornatowski, B. Wichterlová, J. Jirkovský, E. Löffler e W. Pilz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 1067.
- <sup>124</sup> S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola e G. Vlaic, *J. Catal.* **158** (1996) 486.
- <sup>125</sup> D.H. Lin, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1989) 1431.
- <sup>126</sup> N.-Y. He, S.-L. Bao e Q.-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 85.
- <sup>127</sup> B.M. Weckhuysen e R.A. Schoonheydt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 965.
- <sup>128</sup> N. Ulagappan e C.N.R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 1047.
- <sup>129</sup> A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, G. K. Beyer e G. Borbely, *Zeolites* **15** (1995) 431.
- <sup>130</sup> B. Kraushaar-Czarnetzki, W.G.M. Hoogervorst, R.R. Andréa, C.A. Emels e W.H.J. Stork, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87** (1991) 891.
- <sup>131</sup> A.M. Prakash, S.V.V. Chilukuri, S. Ashtekar e D.K. Chakrabarty, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 1257.
- <sup>132</sup> C. Naccache, M. Vishnetskaya e K.-J. Chao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 795.
- <sup>133</sup> A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2.ed., Amsterdam: Elsevier, 1984, p. 448-451.
- <sup>134</sup> G. Brouet, X. Chen, C.W. Lee e L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3720.
- <sup>135</sup> R.H. Fish, R.H. Fong, K.J. Oberhausen, M.S. Konings e M.C. Vega, *New J. Chem.* **16** (1992) 727.
- <sup>136</sup> A.V. Ramaswamy e P.R. Hari Prasad Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1245.
- <sup>137</sup> E.V. Spinacé, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- <sup>138</sup> P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy e P. Ratnasamy, *J. Catal.* **141** (1993) 604.
- <sup>139</sup> A. Corma, P. Esteve e A. Martínez, *J. Catal.* **161** (1996) 11.
- <sup>140</sup> E.V. Spinacé, H.O. Pastore e U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** (1994) 1877.
- <sup>141</sup> A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez e J. Pérez-Pariante, *J. Catal.* **145** (1994) 151.
- <sup>142</sup> D.L. Vanoppen, D.E. De Vos, M. J. Genet, P.G. Rouxhet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **107** (1995) 637.
- <sup>143</sup> F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* **117** (1997) 405.
- <sup>144</sup> J. Weitkamp, P. Kleinschmitt, A. Kiss e C.H. Birke, in: *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* **2**, 1992, Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1993, p. 79.
- <sup>145</sup> J.C. van der Waal, P. Lin, M.S. Rigutto e H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 1093.
- <sup>146</sup> M. L. S. Corrêa, M. Wallau e U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 277.

- <sup>147</sup> C.C. Hobbs, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3.ed., New York: John Wiley, Vol. 12, 1980, p. 844.
- <sup>148</sup> H.E.B. Lempers e R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 1061.
- <sup>149</sup> P.T. Tanev e T.J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 865.
- <sup>150</sup> A. Tuel e S. Gontier, *Chem. Mater.* **8** (1996) 114.
- <sup>151</sup> T.J. Pinnavaia, P.T. Tanev, J. Wang e W. Zhang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **371** (1995) 53.
- <sup>152</sup> K.D. Lork, K.K. Unger e J.N. Kinkel, *J. Chromatogr.* **352** (1986) 199.
- <sup>153</sup> B. Arkles, *Chemtech* (1977) 766.
- <sup>154</sup> D.W. Sindorf e G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3767.
- <sup>155</sup> I.L. Moudrakovski, A. Sayari, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester e K.F. Preston, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10895.
- <sup>156</sup> D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula e F. Di Renzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **97** (1995) 173.
- <sup>157</sup> R.A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, New York: Academic Press, 1981, Cap. 8, p. 216.
- <sup>158</sup> J.B. Vincent, G.L. Olivier-Lilley e B.A. Averill, *Chem. Rev.* **90**, 1447 (1990).
- <sup>159</sup> D. Goldfarb, M. Bernardo, K.G. Strohmaier, D.E.W. Vaughan e H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 6344.
- <sup>160</sup> S. Ernst, R. Gläser e M. Selle, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 1021.
- <sup>161</sup> U. Schuchardt, C.E.Z. Krahembühl e W.A. Carvalho, *New J. Chem.* **15** (1991) 955.
- <sup>162</sup> K. A. Jorgensen, *Chem Rev.* **89** (1989) 431.
- <sup>163</sup> G. Strukul, in: *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, p. 177.
- <sup>164</sup> D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan e G. Tozzola, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) 4123.
- <sup>165</sup> A. Tuel, J. Diab, P. Gelin, M. Dufaux, J. F. Dutel e Y. Ben Taârit, *J. Mol. Catal.* **63** (1990) 95.
- <sup>166</sup> R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A* **107** (1996) 75.

## Resumo dos Métodos de Síntese



### Organofuncionalização:

