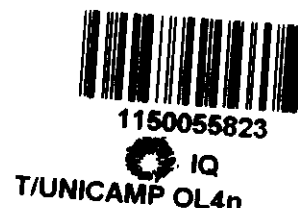


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química – Depto Química Inorgânica

TESE DE DOUTORADO



Nanoreatores Zeolíticos

Tese submetida à Comissão de Pós-
graduação como critério para obtenção do
título de Doutor em Química pela
Universidade Estadual de Campinas

Erica Cristina de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa

Campinas – 2003

UNIDADE	IO
Nº CHAMADA	
V	EX
TOMBO BCI	55823
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17/09/03
Nº CPD	

CM00189082-2
513 id 300905

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

014n

Oliveira, Erica Cristina de
Nanoreatores Zeolíticos / Erica Cristina de
Oliveira. – Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore
Co-orientador: Ricardo Gomes da Rosa

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Zeólitos. 2. Ancoramento. 3. Aluminofosfato
mesoporoso. 4. Silicoaluminofosfato mesoporoso.
I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Rosa, Ricardo
Gomes da. III. Universidade Estadual de Campinas.
IV. Título.

À minha querida avó Mercedes Barbosa de Oliveira (*in memoriam*) pelo amor e ensinamentos.

À minha família: Teresinha, Rodrigo e Larissa, pelo apoio e carinho.

Ao meu namorado e amigo Marcelo Munsignatti por toda força e amor.

Obrigado Senhor por sempre me acompanhar.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, pela bolsa de estudos e reserva técnica recebidos (Processo 98/10980-0).

À Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore, pela orientação e amizade desenvolvidas durante este período.

Ao Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa, pela coorientação, amizade e acolhida com que me recebeu durante minha estadia em Porto Alegre.

À Profa. Dra. Fernanda C. Stedile pelas análises de RBS na UFRGS – Porto Alegre.

Ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela utilização de seu laboratório nos experimentos de catálise em fluxo contínuo na UFRGS – Porto Alegre.

Ao Prof. Dr. Leonardo Marchese, da Università del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”, Alessandria, Itália, ao Prof. Dr. Salvatore Coluccia da Università di Torino, Torino, Itália, e sua colaboradora Enrica Gianotto, pela colaboração nos experimentos de adsorção e dessorção de gases e pela maravilhosa acolhida durante minha estadia na Itália.

Aos companheiros do GPMMM -Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosa: Artur, Ana Lúcia, Marilene, Tereza, Gustavo, Carolina, Nancy, Ângela, Sílvia, Juan, Silvine, Elem, Guilherme, Valquírio, Claudemir e Janaína. Por proporcionarem um ambiente de trabalho descontraído e harmonioso.

Ao grande amigo Artur pelos almoços incríveis, filmes, livros, discussões científicas e, principalmente, pelas boas gargalhadas.

Às amigas Ana Lúcia e Tereza pelos momentos inesquecíveis que vivemos juntas e por terem paciência com minha demora em responder suas mensagens.

À Silvana I. Wolke pela amizade, carinho e pela calorosa acolhida em Porto Alegre.

Ao Maurício Assugeni, eleito membro *honoris causa* do GPMMP, pela amizade, momentos de descontração nos horários do café e pelas festas.

À Raffaella pela amizade desenvolvida durante minha estadia em sua casa em Torino na Itália.

Aos companheiros de laboratório: Daniel, Cristiane, Vanderlei, Rodrigo, Eduardo e Ari, que também contribuem para o ambiente alegre do laboratório B-218.

Ao funcionários da vidraria, em especial ao Sr. Marcos, pelas restaurações na linha de vácuo e na cela de infravermelho utilizadas neste trabalho.

Aos técnicos do IQ-UNICAMP: Cássia, Daniel, Renata, Lúcia, Luciane, Sônia, Márcia, Raquel, Helena, Fabiana, Adélia, entre outros.

Aos funcionários da Coordenadoria de Pós-Graduação: André, Bel e Rodrigo.

Aos amigos da pensão: Sara, Juan, Lara, Paola, Adriana e Iara.

À família Munsignatti: Alaíde, Mauro, Mauro Júnior, Marjourie, pela acolhida, apoio e carinho com que me receberam.

CURRICULUM VITAE**1 DADOS PESSOAIS**

Nome: Erica Cristina de Oliveira

Nascimento: 09/10/1970, Ribeirão Preto/SP - Brasil

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

1998 – 2003: Doutorado em Química.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

Título: Nanoreatores Zeolíticos

Orientador: Heloise de Oliveira astore.

1996 – 1998: Mestrado em Química

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, USP.

Título: Alguns Aspectos da Hidrólise de Nitrilas, Reações de Aquação, e Isomeria de Ligação em Nitrilas e Amidas Coordenadas a Aminas de Rutênio. Ano de obtenção: 1998.

Orientador: Elia Tfouni.

1992 – 1995: Graduação em Química.

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, USP.

3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA**3.1 Trabalhos completos em eventos**

1- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; MASCARENHAS, A. J. S.; MASSON, N. C., NOVAS ROTAS DE SÍNTESE PARA ALUMINOFOSFATOS E MAGNESOALUMINOFOSFATOS MESOPOROSOS. In: 14A CBECIMAT/ 7A MICROMAT, 2000, São Pedro - SP. Anais do 14o CBECIMAT. 2000. v. 01.

3.2 Trabalhos resumidos em eventos

1- OLIVEIRA, E. C.; GIANOTTI, E.; DELLAROCCHA, V.; COLUCCIA, S.; PASTORE, H. O.; MARCHESI, L., Acidity of Mesoporous Aluminophosphates and Silicas MCM-41. A Combined FTIR and UV-Vis-NIR Study. In: 2ND FEZA CONFERENCE, 2002, Taormina - Sicília.

2- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; ROSA, R. G., Atividade catalítica de $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$ e $\{(Cp^*)Rh\}-Na_{56}Y$ (onde Cp = ciclopentadieno e Cp* = pentametilciclopentadieno) na hidrogenação de olefinas. In: 25A REUNIAO ANUAL DA SBQ, 2002, Poços de Caldas - MG. Livro de Resumos da 25a Reunião Anual da SBQ. 2002. p. 013-013.

3- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; ROSA, R. G., SPECTROSCOPIC AND CATALYTIC BEHAVIOUR OF $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(\eta^4-1,5-C_8H_{12})]$ IN $M'_{56}Y$ AND $H_{56}Y$ ($M' = Li, Na, K, Rb$ AND CS). In: 2ND FEZA CONFERENCE, 2002, Taormina - Sicília.

4- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O., Synthesis of Mesoporous Silicoaluminophosphates (SAPO). In: NANOPOROUS MATERIALS III, 2002, Ontário, Canadá.

5- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; ROSA, R. G., Preparação de $\{(Cp)Rh(COD)\}-H_{56}Y$ (onde Cp = ciclopentadieno e COD = ciclooctadieno. 24ª Reunião Anual da SBQ, 2001, Poços de Caldas - MG.

6- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; ROSA, R. G., PREPARAÇÃO DE $\{(Cp)Rh(COD)\}-M'_{56}Y$ (ONDE Cp = CICLOPENTADIENO; COD = 1,5-CICLOOCTADIENO; E $M' = Li, Na, K, Rb$ e CS). 23ª Reunião Anual da SBQ, 2000, Poços de Caldas - MG.

7- OLIVEIRA, E. C.; TFOUNI, E., Comportamento Espectroeletróquímico da Espécies $[Ru(NH_3)_5L]^{3+}$ (L= Benzanídeo, Fumaramídeo, 1-Carboxamídeo, 4-Cianobenzeno) Após Redução

do Centro Metálico. In: 21^a Reunião Anual da SBQ, 1998, Poços de Caldas - MG.

8-MARTINEZ, M. S.; OLIVEIRA, E. C.; TFOUNI, E., Photochemistry of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L= 2, 3 ou 4-NCpy) Complexes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY, 1997, Santiago. 1997.

9- MARTINEZ, M. S.; OLIVEIRA, E. C.; TFOUNI, E., Estudo Fotoquímico dos Íons Complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$, onde L = 2-NCpy e 4-NCpy. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Química, 1996, São Paulo. 1996.

10- OLIVEIRA, E. C.; ROCHA, Z. N.; TFOUNI, E., Comportamento Eletroquímico dos Complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L= acetonitrila, benzonitrila e fumaronitrila) Em Meio Aquoso. In: 18^a Reunião Anual da SBQ, 1995, Caxambú.

11- ROCHA, Z. N.; OLIVEIRA, E. C.; TFOUNI, E., Comportamento Eletroquímico das Espécies $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ (L= 2-cianopiridina e 1-metil-2-cianopiridínio) Em Meio Aquoso. In: 17^a Reunião Anual da SBQ, 1994, Caxambú.

3.3 Artigos completos publicados em periódicos

1- PASTORE, H. O.; OLIVEIRA, E. C.; FRACHE, A.; DUTRA, S. R.; BOCCALERI, E.; MARCHESE, L., On the stability of acid MCM-22 zeolite under severe thermal treatments. Microporous and Mesoporous Materials, submetido.

2- GIANOTTI, E.; OLIVEIRA, E. C.; COLUCCIA, S.; PASTORE, H. O.; MARCHESE, L., Synthesis and surface properties of Ti-containing mesoporous aluminophosphates. A comparison with Ti-grafted mesoporous silica Ti-MCM-41. Inorganica Chimica Acta, v. 349, p. 259-264, 2003.

3- OLIVEIRA, E. C.; GIANOTTI, E.; DELLAROCCHA, V.; COLUCCIA, S.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. O., Acidity of Mesoporous Aluminophosphates and Silicas MCM-41. A Combined FTIR and UV-Vis-NIR Study. Studies in Surface Science and Catalysis, Amsterdam, v. 142B, p. 1419-1426, 2002.

4- OLIVEIRA, E. C.; GIANOTTI, E.; DELLAROCCHA, V.; COLUCCIA, S.; PASTORE, H. O.; MARCHESE, L., Meso-ALPO prepared by thermal decomposition of the organic-inorganic composite: A FTIR study. Studies in Surface Science and Catalysis, Amsterdam, v. 141, p. 417-424, 2002.

5- OLIVEIRA, E. C.; ROSA, R. G.; PASTORE, H. O., Spectroscopic and Catalytic Behaviour of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})]$ in $\text{M}'_{56}\text{Y}$ and H_{56}Y ($\text{M}' = \text{Li, Na, K, Rb and Cs}$). Studies in Surface Science and Catalysis, v. 142A, p. 461-468, 2002.

6- OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O., Synthesis of Mesoporous Silicoaluminophosphates (SAPO). Studies in Surface Science and Catalysis, Amsterdam, v. 141, p. 297-304, 2002.

7- OLIVEIRA, E. C.; ROCHA, Z. N.; TFOUNI, E.; MARTINEZ, M. S.; CHIERICATO, G.; FERREIRA, K. Q., 4-cyanopyridine and amide-N and amide-O linkage isomers of 4-pyridinecarboxamide on trans-chloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II/III). Inorganic Chemistry, WASHINGTON, v. 40, n. 21, p. 5385-5392, 2001.

8- OLIVEIRA, E. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; PASTORE, H. O., Peneiras Moleculares: Selecionando Moléculas por seu Tamanho. Química Nova na Escola, São Paulo, p. 21, 2001.

9- MARTINEZ, M. S.; OLIVEIRA, E. C.; TFOUNI, E., Photochemical reactions of pentaammine(cyanopyridine)ruthenium(II) complexes, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]_2$. Journal of Photochemistry and Photobiology - A (Chemistry), v. 122, p. 103-108, 1999.

RESUMO

Esta Tese está dividida em dois capítulos. O primeiro capítulo trata do ancoramento e caracterização dos organometálicos $[(Cp)Rh(COD)]$ e $[(Cp^*)Rh(COD)]$ (onde, Cp = ciclopentadieno, Cp* = pentametilciclopentadieno, e COD = 1, 5-ciclooctadieno) nos zeólitos $M'_{56}Y$ (onde, $M' = Li, Na, K, Rb, Cs$), $H_{56}Y$ e MCM-22. Após tratamento térmico sob vácuo ocorre a formação da espécie $[(Cp)Rh]^-$ ancorada nos átomos de oxigênio da estrutura zeolítica, na α -cavidade do zeólito Y.

Estes sistemas foram submetidos a testes catalíticos em linha de fluxo contínuo em reações de hidrogenação de alcenos, aromáticos e piridina, e na ativação da ligação C-H de cicloexeno e de cicloexano. Os resultados indicam que estas espécies são ativas nestas reações e que as performances catalíticas são dependentes da estrutura do zeólito bem como dos cátions extraestruturais.

O segundo capítulo trata da síntese e caracterização de aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos mesoporosos utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumínio, sílica pirolisada e tetraetilortosilicato como fonte de silício, e brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador de estrutura. A identificação dos sítios e sua acidez foram realizadas por adsorção de NH_3 e CO.

ABSTRACT

This Thesis is divided in two chapters. The first chapter describes the anchoring and characterization of the organometallics $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ and $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$ (Cp = cyclopentadiene, Cp^* = pentamethylcyclopentadiene, e COD = 1,5-cyclooctadiene) in $\text{M}'_{56}\text{Y}$ zeolites (where, $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), H_{56}Y and MCM-22 . After thermal treatment under vacuum, the formation of $[(\text{Cp})\text{Rh}]$ -anchored in oxygen atoms from the structure, in the α -cage of zeolite Y, is observed.

These systems were submitted to catalytic tests in hydrogenation reactions of alkenes, aromatic substrates and pyridine, as well as in the activation of the C-H bond of cyclohexene and cyclohexane. The results indicate that the catalysts are active in these reactions and that the catalytic performances are dependent on the zeolite type as well as of the extrastructure cations.

The second chapter deals with the synthesis and characterization of mesoporous aluminophosphates and silicoaluminophosphates using aluminum sulphate as aluminum source, fumed silica and tetraethyl orthosilicate as silicon source, and cetyltrimethylammonium bromide as the structure-directing agent. The identification of the presence of acidic sites have been determined by adsorption of NH_3 and CO .

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xxv
ÍNDICE DE TABELAS	xxxi
ABREVIATURAS	xxxiii
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
1. Os Zeólitos	1
<i>O Zeólito Y</i>	4
<i>O Zeólito MCM-22</i>	6
<i>Os Zeólitos na Indústria</i>	10
2. Alguns Aspectos da Química de Alcanos, Aromáticos e Heteroátomos	11
<i>Ativação da Ligação C-H</i>	11
<i>Hidrogenação de Aromáticos</i>	15
<i>Hidrogenação de Sistemas Contendo Heteroátomos</i>	16
3. Zeólitos como Suportes em Catálise Heterogênea	18
4. Alguns Aspectos sobre o Organometálico [(Cp)Rh(COD)]	33
OBJETIVOS	34
PARTE EXPERIMENTAL	35
1. Reagentes Utilizados	35
2. Síntese dos Organometálicos	36
a) Síntese do Dímero [Rh(Cl)(COD)] ₂	36
b) Síntese do Dímero {[(Cp*)Rh]Cl ₂ } ₂	36
c) Síntese do Organometálico [(Cp)Rh(COD)]	37
d) Síntese do Organometálico [(Cp*)Rh(COD)]	37
3. Obtenção dos Zeólitos M' ₅₆ Y e (NH ₄) ₅₆ Y	37
4. Obtenção do Zeólito H ₅₆ Y	38
5. Síntese do Zeólito MCM-22	39
6. Oclusão dos Organometálicos nos Zeólitos M' ₅₆ Y e H ₅₆ Y	39
7. Testes Fotoquímicos <i>in situ</i>	40
8. Testes Catalíticos <i>in situ</i>	40

9. Testes Catalíticos em Linha de Fluxo Contínuo	41
a) Hidrogenação de Piridina	41
b) Reações de Hidrogenação e Ativação	42
c) Caracterização das Amostras após os Testes Catalíticos	43
10. Técnicas de Caracterização Utilizadas	44
a) Espectroscopia de Infravermelho Médio	44
b) Espectroscopia de Infravermelho Longínquo	44
c) Ressonância Magnética Nuclear	44
d) Difractometria de raios-X	45
e) Análises Elementares de Na, Li, K, Si e Al	45
f) Análises Elementares de ródio	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
1. Caracterização dos Zeólitos Obtidos por Troca Iônica	47
a) Difração de raios-X	47
b) Análise Elementar de Al, Si e M' (M' = Li, Na, K, Rb e Cs)	48
c) Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al -MAS e ^{29}Si -MAS	49
2. Caracterização dos Organometálicos	53
a) $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$	53
b) $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$	54
3. Ancoramento de $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ nos Zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$	54
4. Determinação do Ancoramento Intrazeolítico do Organometálico	58
5. Ancoramento de $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ no Zeólito H_{56}Y : A Comprovação do Ancoramento Intrazeolítico	61
6. Determinação do Local de Ancoramento por meio de Reação com Fosfinas	66
7. Determinação da Quantidade de ródio por ICP dos Sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-H}_{56}\text{Y}$	70

8. Estudos Exploratórios	74
a) Ancoramento de [(Cp*)Rh(COD)] no Zeólito Na ₅₆ Y	74
b) Ancoramento do Organometálico [(Cp)Rh(COD)] nos Zeólitos Na ₅₆ Y e H ₅₆ Y Parcialmente Desidratados	75
c) Ancoramento de [(Cp)Rh(COD)] no Zeólito MCM-22	77
9. Estudos de Reatividade <i>in situ</i>	79
a) Teste com Propano	79
b) Teste com Hidrogênio	80
c) Teste com piridina	82
10. Estudos Fotoquímicos	85
11. Estudos Catalíticos em Linha de Fluxo Contínuo	86
a) Ativação de cicloexano e cicloexeno	86
b) Hidrogenação de cicloexeno e tolueno	88
c) Hidrogenação de Piridina	90
12. Caracterização das amostras após os testes catalíticos	92
CONCLUSÕES	96
Capítulo II	98
INTRODUÇÃO	98
1. Peneiras Moleculares	98
2. Peneiras Moleculares Mesoporosas	100
OBJETIVOS	106
PARTE EXPERIMENTAL	107
1. Reagentes Utilizados	107
2. Síntese de aluminofosfatos	107
3. Síntese de silicoaluminofosfatos	108
4. Tratamentos Pós-síntese para Eliminação do Direcionador	108
5. Troca iônica	109
6. Caracterização	109
a) Difractometria de raios-X	109
b) Espectroscopia de Infravermelho Médio	109
c) Análise Termogravimétrica	109

d) Ressonância Magnética Nuclear	110
e) Análises Elementares de silício, alumínio e fósforo	110
f) Adsorção de nitrogênio	111
g) Adsorção de CO a baixas temperaturas e de NH ₃	111
RESULTADOS E DISCUSSÃO	112
1. Aspectos Gerais	112
2. Caracterização dos aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos	114
a) Difratometria de raios-X	114
<i>Aluminofosfatos</i>	114
<i>Silicoaluminofosfatos</i>	116
b) Análise Elementar	118
c) Adsorção de nitrogênio	120
d) Espectroscopia de Infravermelho – Modos Reticulares	122
e) Análise Termogravimétrica	124
f) Ressonância Magnética Nuclear	126
²⁷ Al	126
³¹ P	127
²⁹ Si	128
g) Adsorção de NH ₃ e CO	129
<i>Adsorção de NH₃ em aluminofosfato</i>	129
<i>Adsorção de NH₃ em silicoaluminofosfato</i>	132
<i>Adsorção de CO em silicoaluminofosfato</i>	134
CONCLUSÕES	138
APÊNDICE I	140
APÊNDICE II	141
APÊNDICE III	147

ÍNDICE DE FIGURAS**CAPÍTULO I**

Figura 1: Ilustração de sítios de troca iônica e sítios ácidos na estrutura zeolítica.	2
Figura 2: Unidades de construção da estrutura zeolítica: (A) unidade primária de construção; (B) unidades secundárias de construção.	3
Figura 3: (A) Estrutura do zeólito Y; (B) Relação entre a dimensão da α -cavidade e as dimensões dos cátions de troca.	4
Figura 4: Sítios de troca da estrutura faujasita.	5
Figura 5: (A) Estrutura lamelar do MCM-22 precursor; (B) Estrutura tridimensional do MCM-22 obtida após calcinação. A elipse amarela representa a molécula do direcionador.	7
Figura 6: (a) Representação esquemática do zeólito MCM-22; (b) a grande cavidade vista também no centro da representação (a); e (c) projeção no plano (001) mostrando os canais sinusoidais bidimensionais.	8
Figura 7: Sítios de troca iônica no zeólito MCM-22.	9
Figura 8: Modelo do produto do encapsulamento de ftalocianina de ferro na α -cavidade do zeólito Y	20
Figura 9: Representação dos processos envolvidos na oxidação do cicloexano pelo sistema VO(pic) ₂ -NaY.	22
Figura 10: Ligantes bidentados doadores N,N'- e N,P-.	24
Figura 11: Estrutura do ligante bis-salicilaldeídoetilenodiimina (Salen).	26
Figura 12: Estrutura do ligante hidrazinato de salcildenosaliciloil (SAL-SH).	29
Figura 13: Cella de infravermelho médio utilizada neste trabalho.	39

Figura 14: Esquema da montagem do teste catalítico de hidrogenação de piridina.	41
Figura 15: Sistema do teste catalítico de $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ na hidrogenação do cicloexeno e tolueno e na ativação do cicloexeno e cicloexano.	43
Figura 16: Cella de infravermelho longínquo utilizada neste trabalho.	44
Figura 17: Difrátogramas de raios-X dos zeólitos $M'_{56}Y$ e $(NH_4)_{56}Y$ utilizados.	47
Figura 18: RMN de ^{29}Si das amostras $M'_{56}Y$ e $(NH_4)_{56}Y$ preparadas por troca iônica e da amostra precursora (NaY-prec).	50
Figura 19: Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras $M'_{56}Y$, $(NH_4)_{56}Y$, e da amostra precursora (NaY-prec).	52
Figura 20: Espectro de infravermelho do organometálico, $[(Cp)Rh(COD)]$, em pastilha de KBr, resolução 4 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras.	53
Figura 21: Tratamento térmico das amostras: (A) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Li_{56}Y$: 01 - após sublimação; 02 - após 12 h a 523 K, ve; 03 e 04 -após 3 h a 523 K, vd; 05 - após 1 h a 573 K, vd. (B) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$: 01 - após sublimação; 02 - após 8 h a 523 K, ve; 03 - após 12 h a 523 K, ve; 04-05 - após 2 h a 523 K, vd; 06 - após 1 h a 573 K, vd.	55
Figura 22: Tratamento térmico das amostras: (A) $\{(Cp)Rh(COD)\}-K_{56}Y$: 01 - após sublimação; 02 - após 12 h a 523 K, ve; 03 - após 5 h a 523 K, vd; 04 - após 1 h a 573 K, vd. (B) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Rb_{56}Y$: 01 - após sublimação; 02 - após 11 h a 523 K, ve; 03 - após 4 h a 523 K, vd; 04 - após 2 h a 523 K, vd; 05 - após 1 h a 573 K, vd. (C) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Cs_{56}Y$: 01 - após sublimação; 02 - após 12 h a 523 K, ve; 03 - após 4 h a 523 K, vd; 04 - após 1 h a 573 K, vd.	56
Figura 23: Espectros de Far-IR do tratamento térmico das amostras: (A) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$ com lâmpada de Hg: 00 - zeólito $Na_{56}Y$ desidratado; 02 - após sublimação do organometálico; 03 - após tratamento térmico a 423 K por 17 h, ve, seguido de aquecimento a 523 K sob vd por 3 h. Com lâmpada global: 01 - zeólito $Na_{56}Y$ desidratado. (B) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Cs_{56}Y$: 00 - zeólito $Cs_{56}Y$ desidratado; 01 - após sublimação do organometálico; 02 - após tratamento térmico a 423 K por 5 h, ve, seguido de aquecimento a 523 K sob vd por 5 h.	59
Figura 24: Tratamento térmico da amostra $\{(Cp)Rh(COD)\}-H_{56}Y$ (A) região das hidroxilas; (B) região dos ligantes: 01 - após desidratação e calcinação do zeólito; 02 - após sublimação; 03 - após 10 h a 523 K, ve; 04 - após 2 h a 523 K e vd; 05 - após 2 h a 523 K e vd; 06 - após 2 h a	

553 K e vd; **07**- após 13 h a 553 K e vd; **08**- após 2 h a 573 e vd. 62

Figura 25: Tratamento térmico da amostra $\{(Cp)Rh(COD)\}-H_{56}Y$: **(A)** **00**- após desidratação e calcinação do zeólito; **01**- após sublimação; **02**- após 10 h a 523 K, ve; **03**- após 2 h a 523 K e vd; **04**- após 2 h a 553 K e vd; **05**- após nova sublimação; **06**- após 4 h a 523 K, ve; **07**- após 14 h a 523 K e ve; **08**- após 3 h a 553 K e vd; **09**- após nova sublimação; **10**- após 18 h a 523 K e ve; **11**- após 3 h a 553 K e vd. 64

Figura 26: Tratamento térmico da amostra $\{PMe_3\}-Na_{56}Y$; **01**- após sublimação da fosfina; **02**- após aquecimento a 373 K, 2 h, ve; **03**- após aquecimento a 373 K por 2 h, vd; **04**- após aquecimento a 523 K por 2 h, vd. 67

Figura 27: Tratamento térmico da amostra $\{(Cp)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$. **(A)**; **01**- após sublimação do organometálico; **02**- após aquecimento a 523 K, 12 h, ve; **03**- após aquecimento a 523 K por 5 h, vd; **04**- após adição de PMe_3 ; **05**- recozimento a 373 K por 8 h, ve. **(B)**; **06**- recozimento a 373 K por 8 h, ve; **07-08** 373 K e vd por 5 h; **09**- 523 K por 2 h, vd; **10**- 523 K por 13 h, vd. 68

Figura 28: Tratamento térmico da amostra $\{(Cp)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$; **01**- após sublimação do organometálico; aquecimento a 523 K, 20 h e ve; seguido por 3 h, vd; **02**- após adição de PCy_3 ; **03-05**- recozimento a 373 K por 3 h, ve; **06**- 373 K e vd por 1h; **07**- 523 K por 1 h, vd. 70

Figura 29: Curvas de calibração do conteúdo de ródio das amostras: **(A)** $\{(Cp)Rh\}-H_{56}Y$, índice de correlação é 0,95324; **(B)** $\{CpRh\}-Li_{56}Y$, índice de correlação é 0,98908; **(C)** $\{CpRh\}-Na_{56}Y$, índice de correlação é 0,96720; **(D)** $\{(Cp)Rh\}-K_{56}Y$, índice de correlação é 0,99699; **(E)** $\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$, índice de correlação é 0,98870; **(F)** $\{(Cp)Rh\}-Cs_{56}Y$, índice de correlação é 0,99737. 73

Figura 30: Tratamento térmico da amostra $\{(Cp^*)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$: **01**- após sublimação; **02**- após 12 h a 373 K, ve; **03**- após 1 h a 523 K e ve; **04**- após 1 h a 523 K e vd; **05**- após 2 h a 523 K e vd; **06**- após 1 h a 573 K e vd; **07**- após 14 h a 523 K e vd; **08**- após 2 h a 593 K e vd; **09**- após 2 h a 623 K, vd; **10**- após 2 h a 653 K e vd; **11**- após 14 h a 653 K e vd; **12**- após 2 h a 673 K, vd. 74

Figura 31: Comportamento das amostras: **(A)** $\{(Cp)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$: **00**- após 20 h de desidratação do zeólito $Na_{56}Y$ a 298 K sob vd; **01**- após sublimação do organometálico, 17 h a 523 K sob ve e 3 h sob vd. **(B)** $\{(Cp)Rh(COD)\}-H_{56}Y$: **00**- após 20 h de desidratação do zeólito $H_{56}Y$ a 298 K sob vd; **01**- após sublimação do organometálico; **02**- após 17 h a 523 K sob ve e 1h sob vd. 76

Figura 32: Tratamento térmico da amostra $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}$ -MCM-22: **01**- após sublimação; **02**- após 6 h a 523 K, ve; **03**- após 12 h a 523 K e ve; **04**- após 30 min a 298 K e vd; **05**- após 1 h a 373 K e vd; **06**- após 1 h a 423 K e vd; **07**- após 1 h a 473 K e vd; **08**- após 1 h a 523 K e vd; **09**- após 12 h a 523 K, ve; **10**- após 2 h a 523 K e vd; **11**- após 4 h a 523 K e vd; **12**- após 12 h a 523 K, ve; **13**- após 4 h a 523 K e vd.

78

Figura 33: Teste catalítico com $\{[(\text{Cp})\text{Rh}]\}$ - Na_{56}Y : **01**- após desidratação, sublimação do organometálico e tratamento térmico do sistema a 523 K sob ve seguido de vd; **02**- após adição de 402,3 Torr (53,6 kPa) de propano; **03**- após 1 h a 373 K e ve; **04**- após 1:30 h a 423 K e ve; **05**- após 1:30 h a 473 K e ve; **06**- após 14 h a 473 K e ve; **07**- após 15 min a 298 K e vd; **08**- após 1 h a 353 K e vd; **09**- após 1 h a 373 K e vd; **10**- após 1 h a 423 K e vd; **11**- após 14 h a 423 K e vd.

79

Figura 34: Teste catalítico com $\{\text{CpRh}\}$ - Na_{56}Y : **(A)** **01**- após desidratação, sublimação do organometálico e tratamento térmico do sistema a 523 K sob ve seguido de vd; **02**- após adição de 413,72 Torr (55,2 kPa) de hidrogênio; **03**- após 1 h a 373 K e ve; **04**- após 1 h a 373 K °C e ve; **05**- após 1 h a 473 K e ve; **06**- após 1 h a 473 K e ve; **07**- após 30 min a 423 K e vd; **08**- após 2 h a 473 K e vd; **(B)** **09**- após adição de mais 413,72 Torr (55,2 kPa) de hidrogênio; **10**- após 2 h a 423 K e ve; **11**- após 2 h a 473 K e ve; **12**- após 16 h a 373 K e ve; **13**- após 4 h a 473 K e vd; **14**- após 2 h a 473 K e vd.

81

Figura 35: Espectros de infravermelho obtidos durante o teste catalítico de hidrogenação de piridina: **(A)** **01**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ - Rb_{56}Y ; **02**- após adição de piridina no sistema; **03**- após adição de 400 Torr (53,3 kPa) de H_2 ; **04**- após 1h a 373 K e ve; **05**- após 1h a 523 K e ve; **06**- após 14 h a 298 K e vd; **07**- após 2h a 523 K e vd.

83

Figura 36: **08**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ - Rb_{56}Y após o 1º teste catalítico; **09**- após a 2ª adição de piridina no sistema; **10**- após adição de 400 Torr (53,3 kPa) de H_2 ; **11**- após 1h a 523 K e ve; **12**- após 1h a 298 K e vd.

84

Figura 37: Teste fotoquímico com $\{\text{CpRh}\}$ - Na_{56}Y : **01**- após desidratação, sublimação do organometálico e tratamento térmico do sistema a 523 K sob ve seguido de vd; **02**- após adição de 400 Torr (53,3 kPa) de propano; **03**- após 2 h de irradiação da amostra com lâmpada de Hg a 298 K e ve; **04**- após 5 h de irradiação da amostra a 298 K e ve; **05**- após vd; **06**- após 30 min a 523 K e vd.

85

Figura 38: Espectros de infravermelho obtidos após tratamento térmico a 373 K das amostras utilizadas: **(A)** nos testes de hidrogenação de piridina: **01**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ - Na_{56}Y ; **02**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ - Rb_{56}Y ; **03**- $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}$ - Na_{56}Y ; **04**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ -MCM-22. **(B)** nos testes de hidrogenação e ativação alcanos e alcenos: **01**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ - Na_{56}Y ; **02**- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ - Rb_{56}Y ; **03**-

{{(Cp*)Rh}-Na₅₆Y; 04- {(Cp)Rh}-MCM-22.	93
CAPÍTULO II	
Figura 1: Ilustração da rede inorgânica de um aluminofosfato.	98
Figura 2: Mecanismos de substituição isomórfica de Si em aluminofosfatos.	100
Figura 3: Estruturas da família de materiais mesoporosos M41S: (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50.	101
Figura 4: Perfis de difração de raios –X das estruturas da família M41S.	102
Figura 5: Difractogramas das amostras de aluminofosfatos obtidas em diferentes pH: (a) pH = 8,5; (b) pH = 10,5; (c) pH = 11,5.	114
Figura 6: Difractogramas da amostra de aluminofosfato em pH = 10,5: (a) recém sintetizada; (b) após extração básica; (c) após calcinação.	116
Figura 7: Difractogramas das amostras de silicoaluminofosfatos obtidas por duas rotas diferentes: A com sílica, recém sintetizado (a), após extração básica (b), após extração ácida (c); B com TEOS, recém sintetizado (a), após extração ácida (b), após extração básica (c), após calcinação (d).	117
Figura 8: Isoterma de adsorção física de nitrogênio: (A) para aluminofosfato; (B) para silicoaluminofosfato ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$ e $1,76$, curva a e b, respectivamente).	121
Figura 9: Espectros de infravermelho das amostras de aluminofosfato: (a) recém sintetizada; (b) após extração ácida; (c) após extração básica; (d) após extração básica e calcinação.	122
Figura 10: Espectros de infravermelho das amostras calcinadas de: (a) aluminofosfato; (b) silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$; e silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$.	123
Figura 11: Curvas de análise termogravimétrica de amostras de aluminofosfato: A após extração básica e calcinação; B após troca iônica com NH_4^+ .	124
Figura 12: Curvas de análise termogravimétrica de amostras de silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$: A após extração básica e calcinação; B após troca iônica com NH_4^+ .	124
Figura 13: Espectro de RMN de ^{27}Al : (A) aluminofosfato; (B) silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$. Ambos após extração básica e	

calcinação. *Bandas laterais.	126
Figura 14: Espectro de RMN de ^{31}P das amostras de aluminofosfato (A), silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$ (B), e silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$ (C), após extração básica e calcinação.	127
Figura 15: Espectros de RMN de ^{29}Si de silicoaluminofosfatos: (A) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$; (B) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$, após extração básica e calcinação.	128
Figura 16: (A) Espectros de FTIR de adsorção de NH_3 sobre aluminofosfato: a- amostra de ALPO após tratamento térmico a 825 K sob vácuo; b- após adição de 1 mbar de NH_3 ; c-: após 5 mbar de NH_3 ; d- após 10 mbar de NH_3 ; e- após degasamento da cela a temperatura ambiente. (B) Dessorção de NH_3 : a- a 298 K; b- a 373 K; c- a 625 K; d- amostra de aluminofosfato antes da adsorção de NH_3 para comparação.	130
Figura 17: Espectros de FTIR de NH_3 adsorvido/dessorvido sobre <i>meso</i> -SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) a temperatura ambiente e previamente tratado a 873 K sob vácuo.	132
Figura 18: Espectros de FTIR de NH_3 adsorvido/dessorvido sobre <i>meso</i> -SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) previamente tratado a 1073 K sob vácuo.	132
Figura 19: Espectros de FTIR: (a) <i>meso</i> -SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) após tratamento a 873 K à vácuo; (b) a (g) dessorção de NH_3 em várias temperaturas: (b) 673 K; (c) 625 K; (d) 573 K; (e) 473 K; (f) 273 K; (g) 298 K.	134
Figura 20: Espectros de FTIR de CO adsorvido sobre <i>meso</i> -SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) a 77 K.	135
Figura 21: Espectros de FTIR de dessorvido de <i>meso</i> -SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) a 77 K.	136

ÍNDICE DE TABELAS**CAPÍTULO I**

Tabela 1: Condições experimentais para o procedimento de troca iônica.	38
Tabela 2: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si .	45
Tabela 3: Resultados das análises elementares de Na, Li, K, Rb, Cs, Si e Al das amostras $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$.	48
Tabela 4: Valores da razão Si/Al obtidos dos espectros de RMN de ^{29}Si .	51
Tabela 5: Principais bandas de vibração do organometálico, $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$.	53
Tabela 6: Resultados obtidos a partir das análises de ICP-AES do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-H}_{56}\text{Y}$.	71
Tabela 7: Razões entre as absorvâncias dos espectros da Figura 16, e zeólito puro.	82
Tabela 8: Comportamento catalítico dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}^a$.	86
Tabela 9: Comportamento catalítico dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}^a$.	88
Tabela 10: Comportamento catalítico dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}^a$ na hidrogenação de piridina.	91
Tabela 11: Quantidade de ródio das amostras utilizadas nos teste catalíticos.	94

CAPÍTULO II

Tabela 1: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si .	110
Tabela 2: Resultados das análises elementares das amostras de aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos.	118
Tabela 3: Parâmetros da análise textural de aluminofosfato e silicoaluminofosfato.	121

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
COD	Ciclooctadieno
Cp	Ciclopentadienil
Cp*	Pentametilciclopentadienil
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
HDCI	Hidrodesclorificação
HDN	Hidrogenitrogenação
HDO	Hidroxidação
HDS	Hidrodessulfurização
HMI	Hexametilenoimina
PCy ₃	Tricicloexilfosfina
PMe ₃	Trimetilfosfina
RMN	Ressonância magnética nuclear
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio
TMS	Tetrametilsilano
vd	vácuo dinâmico
ve	vácuo estático

CAPÍTULO I

“Preparação de $\{(Cp)Rh(COD)\}-M'_{56}Y$ ($M' = Li, Na, K, Rb$ e Cs) e $-H_{56}Y$ e sua Aplicação na Ativação da Ligação C-H”

INTRODUÇÃO

1. Os Zeólitos

O termo zeólito, de origem grega (zeo = que ferve e lithos = pedra), foi primeiramente atribuído pelo Barão Cronstedt, em 1756, para designar um mineral natural que aquecido e imerso em água aparentemente “fervia”¹. Este termo passou então, a classificar uma família de minerais que apresentava dessorção reversível de água e propriedades de troca iônica².

Atualmente, o termo zeólito é utilizado para designar tanto os materiais naturais como os sintéticos que apresentam seu esqueleto cristalino formado por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) em arranjo tridimensional, criado por meio de compartilhamento de átomos de oxigênio. Este arranjo propicia a formação de uma estrutura com canais e/ou cavidades com dimensões moleculares onde se localizam os sítios de compensação de carga, sais, água ou outros adsorbatos².

O caráter poroso aberto dos zeólitos, além de caracterizar uma área superficial interna muito maior que a externa, permite troca de matéria entre o espaço intracristalino e o meio ambiente. Evidentemente, o processo de troca é limitado à moléculas com dimensões inferiores ao diâmetro da janela dos poros da estrutura zeolítica, sendo essa dimensão característica de cada zeólito.

¹ Sand, L. B.; Mumpton, F. A., *Natural Zeolite – Occurrence, Properties, Uses*, Pergamon Press, Tucson, 1976.

² Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Nova Iorque, 1974.

A superfície interna dos zeólitos apresenta características diferentes da superfície externa. No primeiro caso, as paredes dos poros e as cavidades são formadas pelo compartilhamento dos vértices dos tetraedros sem quebra de ligações. Assim, a superfície interna é contínua e permite que todos os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica sejam acessíveis às espécies adsorvidas. Já na superfície externa, onde a estrutura termina, há átomos não compartilhados e, portanto, as propriedades químicas superficiais são diferentes. No entanto, na soma geral das propriedades superficiais, o efeito desta descontinuidade é minimizado devido à pequena área superficial externa em relação à superfície interna.

Cada átomo de alumínio introduzido na rede zeolítica induz uma carga negativa na estrutura, a qual precisa ser contrabalanceada por um cátion (M^+) ou próton (H^+). A presença de prótons gera os sítios ácidos de Bronsted, Figura 1.

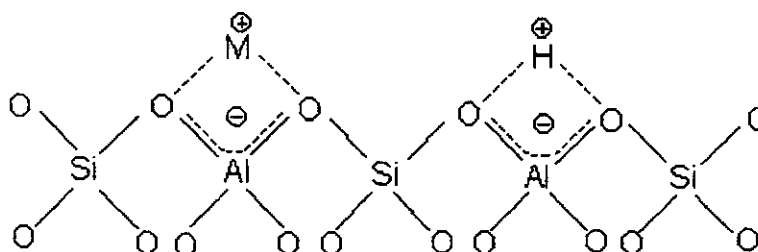


Figura 1: Ilustração de sítios de troca iônica e sítios ácidos na estrutura zeolítica.

A capacidade de troca iônica, concentração protônica e acidez dos zeólitos estão quantitativamente relacionadas à composição química da estrutura zeolítica. Pode-se observar esta relação quando se diminui a razão Si/Al de uma estrutura, pois o aumento da quantidade de alumínio na estrutura acarreta um aumento da carga negativa do zeólito.

A possibilidade de modulação das propriedades zeolíticas fez com que o estudo da síntese destes materiais fosse amplamente explorado nas últimas décadas e com isso novas estruturas foram obtidas.

A síntese de aluminossilicatos pode gerar muitas estruturas com as mais variadas quantidades de alumínio e, portanto, materiais com características de

acidez diferentes. A modulação da acidez também é possível com a introdução de heteroelementos (Fe, B, Ga, Ge, P, etc.) na rede cristalina por substituição dos átomos de alumínio ou silício. Estes novos materiais são denominados ferrosilicatos, borossilicatos, galoaluminofosfatos, aluminofosfatos, etc, dependendo dos elementos presentes na estrutura.

A estrutura dos zeólitos é composta por unidades de construção³ classificadas como: primária, que é o tetraedro TO_4 com quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central (T); e secundária, que é gerada a partir da união de unidades tetraédricas em arranjo geométrico (Figura 2).

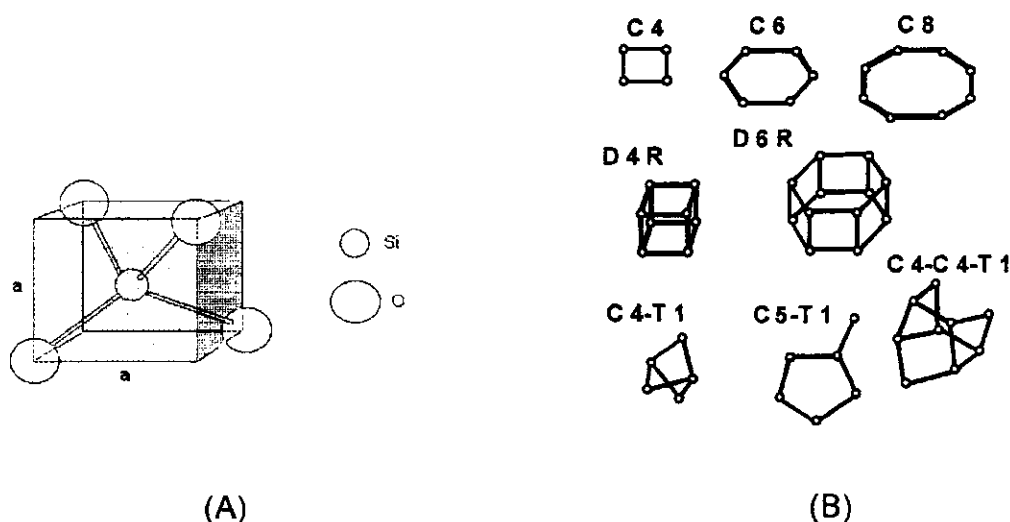


Figura 2: Unidades de construção da estrutura zeolítica: (A) unidade primária de construção; (B) unidades secundárias de construção³.

A aplicação industrial, tanto em processos físicos (separação) como em processos químicos (catálise ou petroquímica), de um determinado zeólito dependerá principalmente de sua estrutura⁴. Isto porque estes processos ocorrem devido ao efeito de peneiramento molecular da estrutura sobre reagentes e produtos. Tal efeito é dependente do tamanho e da forma dos canais e cavidades da estrutura, bem como das dimensões das moléculas dos reagentes e produtos.

³ Meier, W. M., *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., Londres, 1968.

⁴ Gianneto, G. P., *Zeólitas – Características, propriedades y aplicaciones industriales*, EDIT, Caracas, 1989.

O Zeólito Y

A estrutura do zeólito Y, Figura 3, também conhecido como faujasita, seu análogo natural, apresenta uma cavidade α conectada a outras quatro cavidades α em um arranjo tetraédrico através de janelas de $7,4 \text{ \AA}^2$. Possui também, outras três cavidades conectadas: a cavidade sodalita (cavidade β), o prisma hexagonal e outra cavidade β . No entanto, as janelas entre cavidade α /cavidade β , e prisma hexagonal/cavidade β , são de 6 e 3 \AA , respectivamente, e não permitem troca de matéria tão facilmente quanto entre as cavidades α^2 .

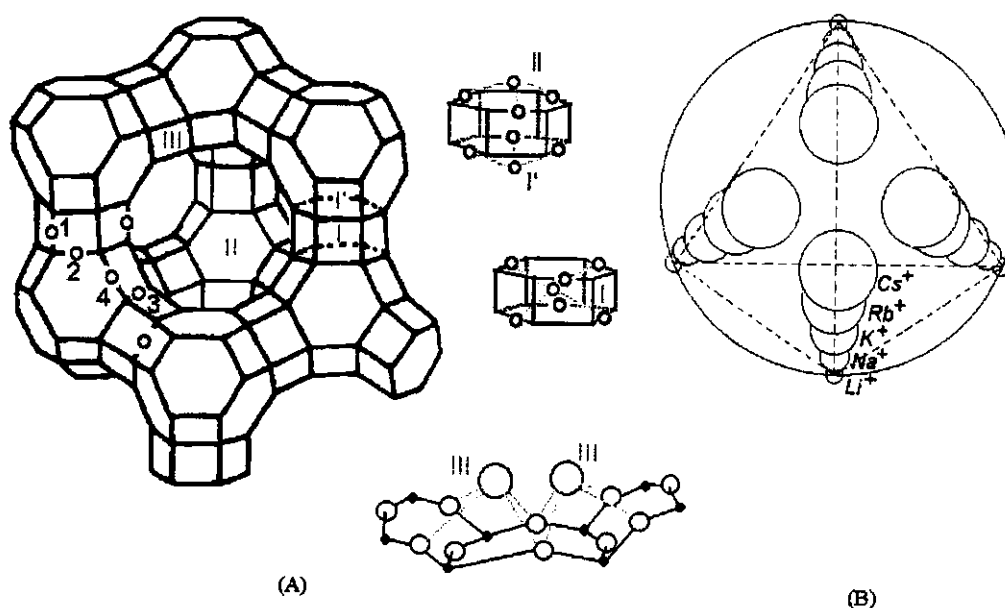


Figura 3: (A) Estrutura do zeólito Y⁵; (B) Relação entre a dimensão da cavidade α e as dimensões dos cátions de troca⁶ (ver Apêndice 1).

A presença de alumínio na estrutura do zeólito Y gera uma carga aniônica na rede que lhe confere propriedades de troca iônica. Assim, é possível preparar, a partir do zeólito Na₅₆Y, outras formas alcalinas desta estrutura: Li_{56-x}Y, K₅₆Y, Rb_{56-x}Y e Cs_{56-x}Y, e sua forma amoniacal (NH₄)₅₆Y. Esta última, após tratamento térmico gera a forma ácida, H₅₆Y. Nos zeólitos LiY, RbY e CsY, a troca iônica não é completa nas pequenas cavidades, prisma hexagonal e cavidade β , pois esses

⁵ Ozin, G. A.; Haddleton, M. M.; Gil, C., *J Phys. Chem.* 93, 1989, 6710.

⁶ Li, X.; Ozin, G. A.; Özkaz, S., *J Phys. Chem.* 95, 1991, 4463.

cátions alcalinos são muito grandes quando hidratados e não passam pelas janelas de 3 e 6 Å.

A localização dos cátions de compensação na estrutura do zeólito Y, Figuras 3 e 4, ocorre em cinco posições distintas²:

- sítios I: no centro dos prismas hexagonais (16 por cela unitária)
- sítios I': dentro das cavidades sodalita na base do prisma hexagonal (32 por cela unitária)
- sítios II: dentro da cavidade α no mesmo eixo do sítio I' mas em posição oposta (32 por cela unitária)
- sítio II': simétrico aos sítios II, porém dentro da cavidade β (32 por cela unitária)
- sítios III: paralelos aos sítios I, dentro da cavidade α (baixa ocupação)

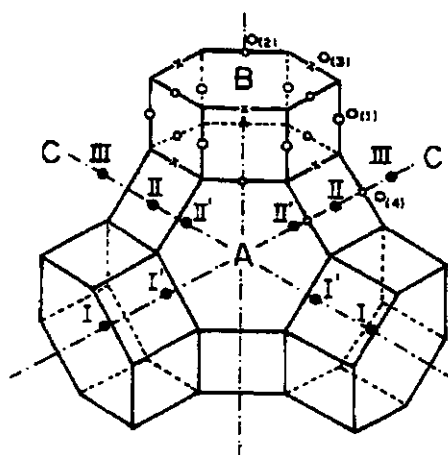


Figura 4: Sítios de troca da estrutura faujasita.

O sítio III é ocupado apenas quando o processo de troca é realizado com cátions grandes. Neste processo, os cátions sódio podem ser retirados das pequenas cavidades e a compensação de carga destas se dá pelas cavidades α , causando a ocupação do sítio III. É a ocupação desses sítios que caracteriza os zeólitos de rubídio e de cézio como zeólitos de classe B, enquanto os demais são de classe A e não têm estes sítios ocupados.

A distribuição dos cátions de sódio no zeólito Na₅₆Y, com razão Si/Al = 2,5, foi determinada por cristalografia de raios-X⁷. Os resultados mostraram que em sítios do tipo I encontram-se 7,7 cátions de sódio, nos sítios do tipo I' encontram-se 13,8 cátions e nos sítios II têm-se 29,4 cátions.

A diferença no tamanho dos cátions influencia o sistema mesmo quando desidratados, pois se encontram em distâncias diferentes do anel de seis membros alterando o espaço livre na cavidade α , Figura 3 (B).

Estudos de espectroscopia de absorção no infravermelho longínquo (Far-IR) de zeólitos mostram que as frequências de translação dos cátions de compensação de carga da estrutura zeolítica encontram-se na região de 50 a 350 cm⁻¹, e as posições das frequências dos diferentes sítios catiônicos foram bem estabelecidas^{8,9}. No caso do zeólito Na₅₆Y, as análises de Far-IR indicam quatro sítios catiônicos para o Na⁺: I (160 cm⁻¹), II (185 cm⁻¹), I' (110 cm⁻¹) e III (90 cm⁻¹)^{9,10,11}. Para o zeólito Cs₅₆Y, as análises de Far-IR mostram somente dois sítios catiônicos ocupados: II (106 cm⁻¹) e sítio III (57 cm⁻¹)⁹. Isto demonstra a diferente ocupação das cavidades em função das dimensões dos cátions.

A técnica de Far-IR, além de permitir a localização e distribuição dos cátions dos sítios de compensação de carga da estrutura zeolítica, dá informações a respeito da simetria de cada sítio catiônico. Assim, a mudança na simetria destes sítios acarretaria em mudança na frequência de vibração do mesmo, permitindo a utilização desta técnica na determinação do tipo de ancoramento (interno vs externo) de organometálicos na estrutura zeolítica, além de determinar quais os sítios catiônicos envolvidos^{9,11,12}.

O Zeólito MCM-22

O zeólito MCM-22 foi sintetizado pela primeira vez nos laboratórios da Mobil Oil Corporation, utilizando hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador de

⁷ Peuker, C.; Hunath, D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 77(1), 1981, 2079.

⁸ Baker, M. D.; Godber, J.; Ozin, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1985, 3033.

⁹ Özkar, S.; Ozin, G. A.; Moller, K.; Bein, T., *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1990, 9575.

¹⁰ Bailey, D. C.; Langer, S. H., *Chem. Rev.* 81, 109, 1981

¹¹ Ozin, G. A.; Baker, M. D.; Godber, J.; Gil, C. J., *J. Phys. Chem. Soc.* 93, 1989, 2899.

¹² Ozin, G. A.; Gil, C. J., *Chem. Rev.* 89, 1989, 1749.

estrutura¹³. Estudos sobre a estrutura do MCM-22¹⁴ indicam que quando recém preparado, este sólido apresenta uma estrutura lamelar, Figura 5(A). Neste estágio, quando as lamelas estão intercaladas por moléculas de direcionador, a hexametilenoimina, e água o material é denominado *precursor* MCM22(P), e suas lamelas já possuem o sistema de canais sinusoidais bidimensionais composto por anéis de 10 membros. Após a remoção de água e material orgânico do precursor através da calcinação, as lamelas se condensam dando origem a uma estrutura tridimensional, Figura 5(B).

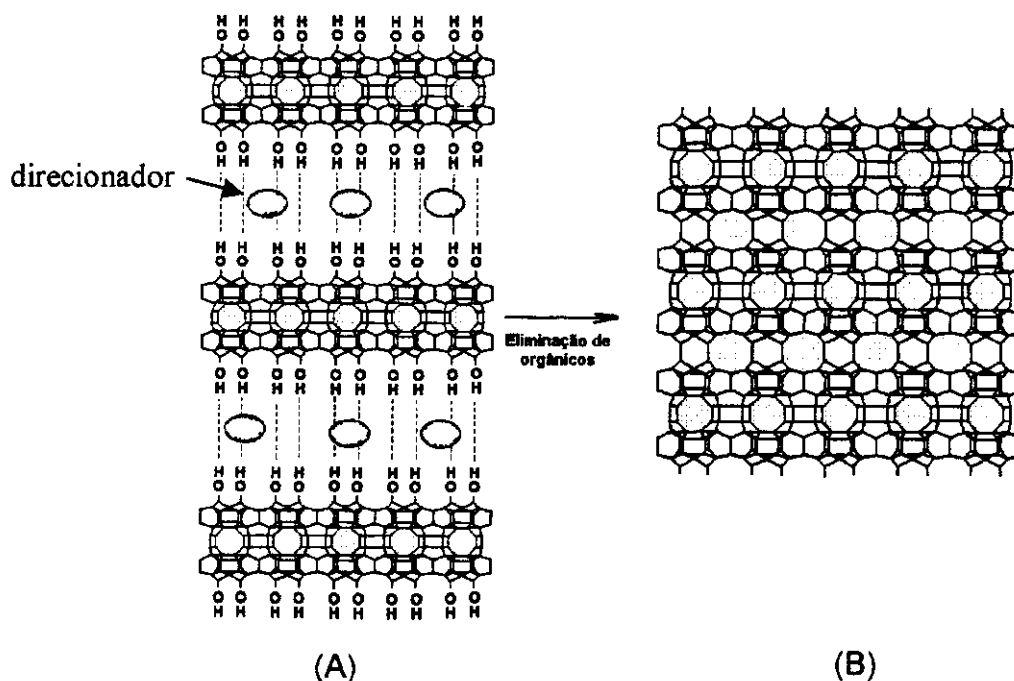


Figura 5: (A) Estrutura lamelar do MCM-22 precursor; (B) Estrutura tridimensional do MCM-22 obtida após calcinação¹⁵. A elipse amarela representa a molécula do direcionador.

A estrutura tridimensional é constituída de dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al)

¹³ M. K. Rubin, P. Chu, U. S. Patent 4959325 1990.

¹⁴ Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K., *Science* 264, 1994, 1910.

¹⁵ Roth, W. J.; Kresge, C. T.; Vartuli, J. C.; Leonowicz, M. E.; Fung, A. S.; McCullen, S. B., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94, 1995, 301.

elípticos¹⁶. O sistema de canais sinusoidais de 10 membros já existentes nas lamelas, e os canais formados pelo empilhamento de supercavidades, cujo diâmetro de 7,1 Å é definido por anéis de 12 membros cuja altura é de 18,2 Å. Os detalhes dessa estrutura podem ser observados na Figura 6.

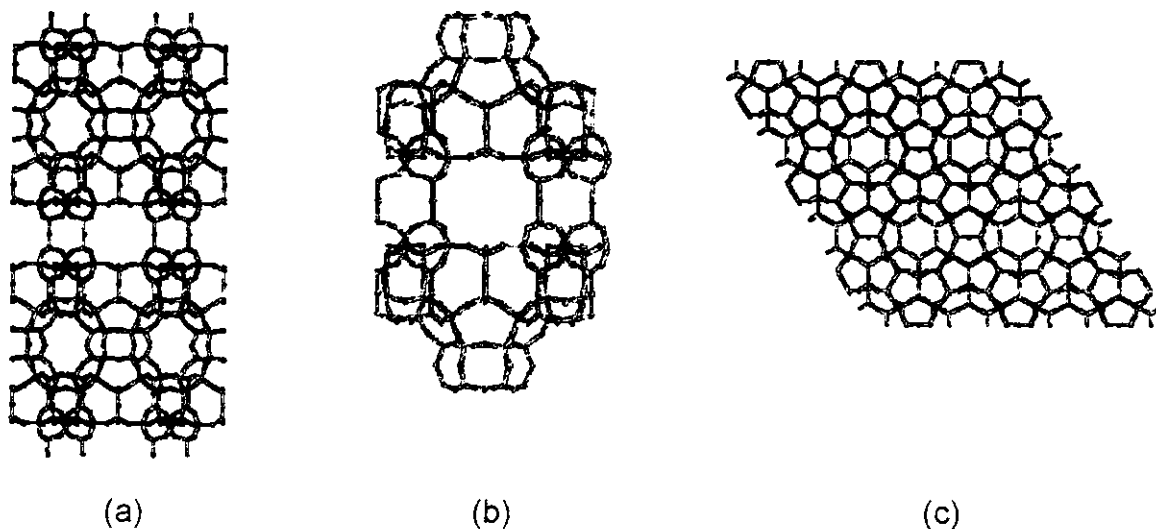


Figura 6: (a) Representação esquemática do zeólito MCM-22; (b) a grande cavidade vista também no centro da representação (a); e (c) projeção no plano (001) mostrando os canais sinusoidais bidimensionais.

A cela unitária do zeólito MCM-22 tem simetria hexagonal, P6/mmm, e contém 72 átomos T, de maneira que sua composição química pode ser expressa como: $\text{Na}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{72-x}\text{O}_{144}].n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴.

A grande maioria dos trabalhos na literatura afirma que a síntese do zeólito MCM-22 com boa qualidade é possível somente com tratamento hidrotérmico sob agitação, em períodos de três a doze dias^{17, 18, 19}. Entretanto, recentemente foi relatada a obtenção de materiais com boa cristalinidade²⁰ a partir de sínteses estáticas com tempo de duração bem menor. Contudo, diversos parâmetros reacionais precisam ser controlados, tais como a natureza da fonte de sílica,

¹⁶ S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, P. Chu, M. K. Rubin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23, 1998, 109.

¹⁷ R. Ravishankar, T. Sem, R. Ramaswamy, H. S. Soni, S. Ganapathy e S. Sivasanker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, 1994, 331.

¹⁸ M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites* 15, 1995, 188.

¹⁹ A. Coma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 15, 1995, 2

tempo de reação, temperatura de envelhecimento, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão molar Na/SiO_2 , a fim de que o MCM-22 seja obtido com alto grau de pureza e com boa cristalinidade.

A determinação dos sítios de troca da estrutura MCM-22 foi realizada em sistemas Ni,Na-MCM-22 por ressonância de spin eletrônico²¹. Os locais dos sítios de troca na estrutura podem ser observados na Figura 7.

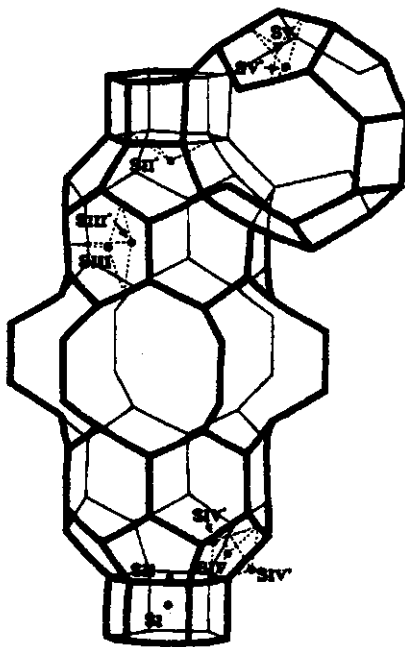


Figura 7: Sítios de troca iônica no zeólito MCM-22²¹.

Pode-se observar que os sítios I, II, III e IV estão na supercavidade MWW:

- o sítio I está no centro do prisma hexagonal;
- o sítio II está no centro de um anel de 6 membros (na face do prisma hexagonal);
- o sítio II' corresponde ao deslocamento do sítio II para o interior da cavidade MWW;
- o sítio III está no centro de um anel de 6 membros da cavidade MWW;
- o sítio III' corresponde ao deslocamento do sítio III para o centro da cavidade;
- o sítio IV está no centro de uma anel de 5 membros;
- os sítios IV' e IV* estão deslocados para fora e para dentro da cavidade MWW.

²⁰ A L. S. Marques, J. L. F. Monteiro, H. O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32, 1999, 131.

²¹ Prakash, A. M.; Kevan, L., *J. Phys. Chem.* 100, 1996, 19587.

O sítio V está localizado nos canais sinusoidais intercamadas, no centro de um anel de 5 membros que constitui o canal sinusoidal bidimensional, e o sítio V' corresponde ao deslocamento do sítio V para o centro do canal.

Os Zeólitos na Indústria

Os zeólitos vêm sendo sistematicamente utilizados no estudo de sistemas catalíticos e aplicados em processos industriais devido a sua capacidade de peneiramento molecular, sua grande área superficial interna, e também a sua alta estabilidade térmica. Esta última propriedade permite a utilização na maioria dos processos industriais de interesse e em processos de regeneração.

A propriedade de peneira molecular dos zeólitos permite que eles sejam utilizados em processos de adsorção para a purificação ou separação de substâncias, como no caso da purificação dos gases industriais por remoção de CO_2 e H_2O , ou separação de parafinas lineares das ramificadas^{22,23}.

Aliando a propriedade de peneira molecular com a propriedade de troca iônica cria-se a possibilidade de utilização dos zeólitos como trocadores iônicos seletivos. Desta maneira, podem ser utilizados na proteção do meio ambiente pelo tratamento de esgoto e gases industriais, amolecimento da água em aditivos de detergentes descartando o uso de polifosfatos, como agentes de eliminação de NH_4^+ , e armazenamento de rejeitos radioativos (Cs^+ e Sr^{+2})^{1,4}.

Os zeólitos podem ainda ser utilizados como catalisadores, ou como suportes destes, em catálise heterogênea. Como catalisadores, vêm sendo amplamente utilizados na indústria petroquímica no processo de craqueamento do petróleo, melhorando a performance e seletividade do processo^{1,24}, de forma a obter-se um melhor rendimento em gasolina aliado a uma boa qualidade da mesma.

²² Breck, D. W.; Flanigen, E. M., *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., Londres, 47, 1968.

²³ Whyte, T. E.; Betta, R. A. D., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24, 1982, 567.

²⁴ Chen, N. Y.; Garwood, W. E., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 28, 1986, 185.

2. Alguns Aspectos da Química de Alcanos, Aromáticos e Heteroátomos

Ativação da Ligação C-H

O desenvolvimento da Química de Coordenação e da Catálise acarretou um expressivo aumento nos estudos de ativação de moléculas (hidrogênio molecular, olefinas, hidrocarbonetos aromáticos, etc.) por complexos metálicos. O processo de ativação geralmente significa que inicialmente a molécula, ou parte dela, torna-se um ligante na esfera de coordenação do complexo, sofrendo, então, transformações subseqüentes, assistidas pelo metal.

As moléculas de hidrocarbonetos saturados possuem energia de dissociação da ordem de $104 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (menor que a do benzeno, $109 \text{ kcal.mol}^{-1}$), entretanto, não fazem parte do grupo de moléculas que geralmente se coordenam ao metal em complexos. Sua baixa reatividade se deve ao fato de serem compostos completamente saturados, possuindo somente elétrons σ . A ausência de elétrons π ou n não permite reações de coordenação no centro metálico^{25,26}.

As moléculas de alcanos podem sofrer reações com oxigênio molecular em altas temperaturas gerando produtos termodinamicamente mais estáveis (H_2O e CO_2), mas inertes à temperatura ambiente. Os alcanos podem também reagir com radicais livres à temperatura ambiente e/ou por irradiação de luz, mas estas são reações com baixa seletividade²⁷, que resultam na formação de muitos produtos.

Apesar da inércia dos alcanos, sua ativação por metais e seus óxidos é conhecida desde 1930^{26,28,29} e é muito empregada na oxidação, desidrogenação, craqueamento e isomerização dessas moléculas em reações de grande importância industrial.

Na década de 1960 sugeriu-se a possibilidade da existência de reações de ativação de alcanos mais seletivas, que ocorriam sob condições mais brandas. Foi descoberta uma série de complexos metálicos capazes de reagir com hidrocarbonetos aromáticos contendo ligações C-H ativadas em posição α às

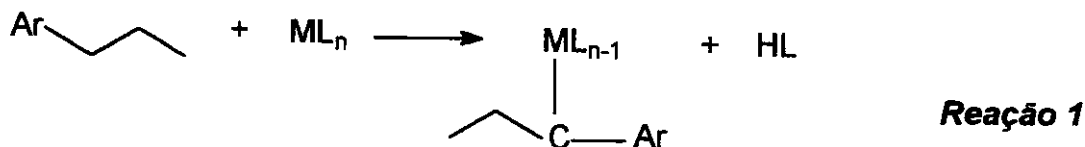
²⁵ Crabtree, R. H., *Chem. Rev.* 85, 1985, 245.

²⁶ Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B., *Chem. Rev.* 97, 1997, 2879.

²⁷ Hill, G. L., "Activation and Functionalization of Alkanes" Ed. John Wiley & Sons, New York, 1989.

²⁸ Green, M. L. H.; O'Hare, D., *Pure Appl. Chem.* 57, 1985, 1897.

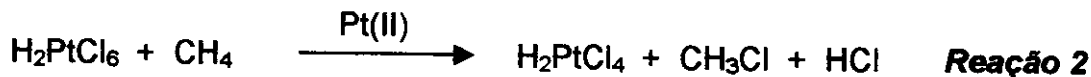
duplas ligações, e que provocavam clivagem da ligação C-H para a formação da ligação M-C (M= centro metálico do complexo)²⁷, Reação 1.



Outra descoberta, nesta mesma época, foi o fato que a ligação C-H de moléculas alifáticas podia estar envolvida em reações de ciclometalação, entre os ligantes e o centro metálico de complexos, sob altas temperaturas²⁷.

Estudos em catálise homogênea realizados por Garnett e Hodges³⁰ indicaram que a ativação de substituintes alquila de moléculas aromáticas na troca de hidrogênio por deutério era promovida por complexos de platina $[\text{Pt}(\text{Cl}_4)]^{2-}$. Nestes casos, há troca não somente dos hidrogênios do anel mas também dos β -hidrogênios do grupo metila substituinte quando o substrato era etilbenzeno. Estes pesquisadores relataram a formação de um complexo- π de Pt(II) com um anel aromático como pré-requisito para que a reação de ativação da ligação C-H ocorresse. Metano e etano também apresentaram habilidade de troca de hidrogênio por deutério com o solvente na presença de PtCl_4^{2-} a 363-393 K.

Além disso, estudos paralelos efetuados por Shilov e colaboradores^{31,32} relataram a ativação de alcanos pela oxidação da ligação C-H por Pt(IV) em presença de Pt(II), Reação 2.



Estes foram os primeiros exemplos de ativação de alcanos em sistemas catalíticos homogêneos por complexos ricos em elétrons. O centro metálico Pt(II), moderadamente eletrofílico, promove a ativação de alcanos com velocidades de

²⁹ Halpern, J., *Inorg. Chim. Acta.* 100, 1985, 43.

³⁰ Garnett, J. L.; Hodges, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1967, 4546.

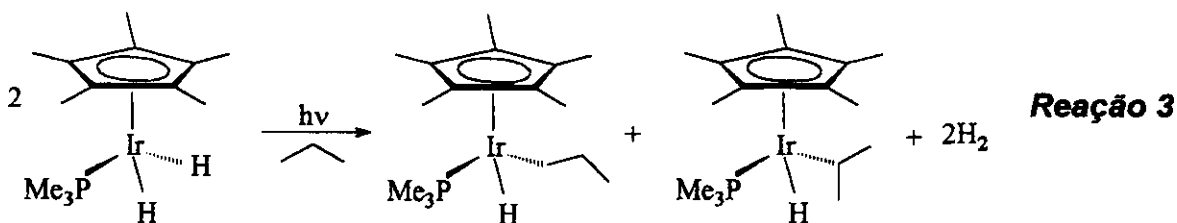
³¹ Es'kova, V. V.; Shilov, A. E.; Shteinmam, A. A., *Kinet. Katal.* 13, 1972, 534.

³² Shilov, A. E.; Shteinmam, A. A., *Coord. Chem. Rev.* 24, 1977, 97.

reação aumentando na ordem, $\text{CH}_4 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_3\text{H}_8$. Os estudos indicaram também que fatores estéricos são bastante significativos, assim grupos metilas isolados são mais ativos e a ligação C-H de átomos de carbono terciário é inerte²⁷.

A ativação e funcionalização de alcanos em estudos de catálise em fase homogênea tem tido grande sucesso nos últimos anos, com a possibilidade de reações mais seletivas.

Em 1982, foi relatado por Jonowicz e Bergman³³ o primeiro exemplo bem caracterizado de adição oxidativa de um alcano alifático a um complexo metálico de baixa valência com ligantes Cp^* e PR_3 , Reação 3 que causou grande excitação no meio acadêmico e industrial. A irradiação de hidreto de irídio em propano líquido promove a ativação da ligação C-H dos átomos de carbono primário e secundário na razão de 4,5:1, comprovada por RMN de ^1H .



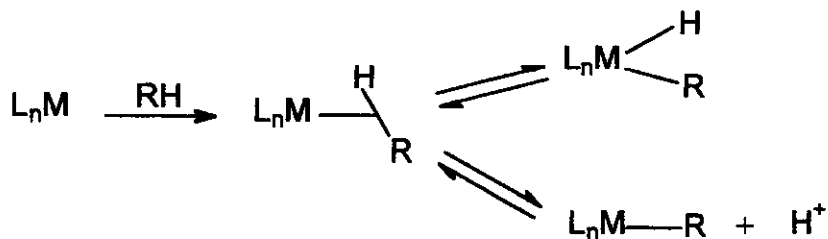
Além disso, complexos análogos de ródio apresentaram a ativação seletiva da ligação C-H do carbono primário do propano, a 223 K e em propano líquido³⁴.

No estudo da ativação C-H de alcanos promovida por complexos metálicos, são três os tipos de reações possíveis caracterizadas por seus mecanismos^{25,26}:

- adição oxidativa – neste mecanismo o passo mais importante é a clivagem da ligação C-H com passagem por um intermediário formado pela coordenação do alcano no centro metálico através da ligação C-H, Esquema 1. O mecanismo resulta em um complexo-hidreto ligado diretamente a um carbono do alcano, ou na eliminação do próton da ligação C-H.

³³ Janowicz, A. H.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1982, 352.

³⁴ Hoyano, J. K.; Graham, W. A. G., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1982, 3723.



Esquema 1

- oxidação do alcano ou homólise da ligação CH - neste caso, o complexo metálico promove o rompimento da ligação C-H dos alcanos sem formação de uma ligação metal-carbono. O complexo atua como oxidante, retirando elétrons ou átomos de hidrogênio do alcano, e os íons ou radicais formados interagem com as espécies presentes no meio reacional.
- o complexo metálico promove a formação de uma espécie reativa que ataca a ligação C-H - o complexo neste caso ativa um outro reagente gerando, normalmente, um radical que ataca a ligação C-H, independentemente da participação direta do metal.

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse entre os químicos sintéticos pela elaboração de rotas sintéticas orgânicas que sejam mais baratas e, principalmente, mais limpas do ponto de vista ambiental^{35,36}.

Tanto no meio acadêmico quanto no industrial, a questão do caminho mais econômico para a formação de ligações C-C tem apresentado também interesse crescente. O conceito de economia de átomos vem sendo aplicado visando a utilização de um número mínimo de reagentes^{35,36,37}. Neste sentido, uma opção é a utilização de substratos com baixa reatividade (evitando subprodutos) mas que reajam sob condições termodinâmicas aceitáveis (baixa pressão e temperaturas moderadas) e nessa direção, os compostos com ligações C-H enquadram-se melhor neste perfil do que os que contêm ligações com heteroátomos²⁶.

³⁵ Trost, B. M., *Science* 254, 1991, 1471.

³⁶ Trost, B. M., *Angew. Chem. Int. Engl.* 34, 1995, 259.

³⁷ Rittleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M., *Chem. Rev.* 102, 2002, 1731.

O interesse na ativação da ligação C-H vem crescendo junto com o declínio das reservas naturais de petróleo, traduzido principalmente pelo interesse crescente na investigação da conversão de metano, que é um dos principais componentes do gás natural, em produtos combustíveis e químicos de maior utilidade.

A introdução de ródio no sistema $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promove um aumento na conversão de cicloexano a benzeno até 623 K, porém, temperaturas maiores favorecem a hidrogenólise de cicloexano ao propano, com declínio da reação de desidrogenação³⁸.

O processo de desidrogenação de cicloexano a benzeno é muito interessante e promissor³⁹. Estudos envolvendo sistemas bimetálicos formados pela deposição de Pt, Pd ou Ni em $\text{Tc}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Tc/SiO_2 ou Tc/MgO , indicam um aumento de atividade na reação de desidrogenação de cicloexano a benzeno⁴⁰. No entanto, tal aumento é resultado de um efeito sinérgico entre as espécies envolvidas: interação entre os metais e interação de cada um deles com o suporte.

O relato de que metano poderia ser transformado em benzeno, em um reator de fluxo sobre um catalisador de íons de metais de transição suportados em HZSM-5 e sob condições não oxidativas⁴¹, resultou na extensiva pesquisa da melhoria deste processo visando: novos métodos de preparação do catalisador e sua caracterização, o estudo da formação de coque no sistema, e o mecanismo da reação catalítica⁴².

Hidrogenação de Aromáticos

O processo de hidrogenação de arenos por complexos metálicos em meio homogêneo geralmente necessita de altas pressões e/ou altas razões catalisador/substrato^{43,44}.

³⁸ Ali, L. I.; Ali, A.-G. A.; Aboul-Fotouh, S. M.; Aboul-Gheit, A. K., *Appl. Catal. A* 177, 1999, 99.

³⁹ Delancey, G. B.; Kovenkloglu, S.; Ritter, A. B.; Schneider, J. C., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22, 1983, 639.

⁴⁰ Pirogova, G. N.; Rimar, N. N., *Russian Chem. Bull.* 43 (9), 1994, 1475.

⁴¹ Wang, S.; Tao, L.; Xie, M.; Xu, G.; Huang, J.; Xu, Y., *Catal. Lett.* 21, 1993, 35.

⁴² Shu, Y.; Ichikawa, M., *Catal. Today* 71, 2001, 55.

⁴³ Yu, J. S.; Ankianiec, B. C.; Nguyen, M. T.; Rothwell, I. P., *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1979, 1927.

⁴⁴ Pieta, D.; Trzeciak, A. M.; Ziołkowski, J. J., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 18, 1983, 193.

A hidrogenação de benzeno pode ser efetuada com o auxílio de catalisadores de paládio e platina sob 1,01-2,02 mPa de pressão de H_2 e temperaturas de 573-623 K^{45,46}. Este processo é de interesse industrial pois o cicloexano é usado na produção de caprolactama e como material de partida na síntese de nylon^{45,46}.

Os sistemas $RhCNR_2$, $RhCNR_3$, $Pd-SiO_2$, $RhCNR_2-SiO_2$ e $RhCNR_3-SiO_2$ ($R = -(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$) quando utilizados individualmente, praticamente não exibem atividade na hidrogenação de tolueno. No entanto, os sistemas formados pelo ancoramento dos complexos $RhCNR_2$ e $RhCNR_3$ na matriz sólida de $Pd-SiO_2$ apresentaram alta atividade na hidrogenação de tolueno⁴⁷.

O ancoramento do catalisador $[RhCl(CO)(CN(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3)_2]$ em $Pd-SiO_2$ produz um sistema que apresenta atividade catalítica na reação de hidrogenação de tolueno a 313 K e 1 atm (TON = 69), mantendo a atividade por três reações de reciclagem. O envelhecimento deste sistema sob ar promove um aumento na atividade da reação de hidrogenação, porém após o primeiro ciclo o material torna-se inativo⁴⁸.

O catalisador $RhPt/Al_2O_3$ apresenta 100% de conversão de benzeno e tolueno a 373 K na reação de hidrogenação. A maior dispersão de ródio na superfície Pt/Al_2O_3 aumenta a atividade catalítica devido à alta habilidade do ródio em adsorver mais hidrogênio em função do alto carácter d de seus orbitais moleculares^{49,50}.

Hidrogenação de Sistemas Contendo Heteroátomos

Combustíveis fósseis sólidos como o carvão são muito mais abundantes que o petróleo na natureza, e no futuro constituirão a maior fonte de combustível⁵¹.

Neste sentido, nos últimos anos observou-se o desenvolvimento de um grande número de processos para a produção de combustível derivado do

⁴⁵ Zhavoronkova, K. N.; Korobelinkova, I. M., *Kinet. Catal.* 14, 1973, 966.

⁴⁶ Kubicka, H., *J. Catal.* 12, 1968, 223.

⁴⁷ Perera, M. A. D. N.; Angelici, R. J., *J. Mol. Catal. A* 149, 1999, 99.

⁴⁸ Gao, Hanrong; Angelici, R. J., *Organometallics* 18, 1999, 989.

⁴⁹ Ali, A.-G. A.; Ali, L. I.; Aboul-Fotouh, S. M.; Aboul-Gheit, A. K., *Appl. Catal. A* 170, 1998, 285.

⁵⁰ Aboul-Fotouh, S. M.; Aboul-Gheit, A. K., *Appl. Catal. A* 208, 2001, 55.

carvão^{51,52}. Nestes processos, os produtos primários geralmente contêm grandes quantidades de heteroátomos (O, N, S, Cl), que devem ser eliminados para a produção de combustíveis limpos. Portanto, devem passar primeiramente por processos conhecidos como hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO), e hidrodesclorificação (HDCI).

Estes processos catalíticos também são de grande interesse em síntese orgânica no que diz respeito aos resíduos líquidos tóxicos. Em grande parte a toxicidade dos resíduos é originada da presença de heteroátomos, portanto, o hidroprocessamento destes resíduos elimina sua toxicidade. Por meio de hidrogenólise os resíduos são transformados em misturas de hidrocarbonetos e HCl, NH₃, H₂O ou H₂S^{53,54}.

No tratamento de misturas de compostos nitrogenados, sulfonados e clorados, observa-se que o processo de HDN não sofre grande alteração pela presença de compostos contendo enxofre ou cloro. No entanto, os processos de HDS e HDCI são drasticamente afetados pela presença de compostos nitrogenados. Isto ocorre porque os compostos nitrogenados são básicos e adsorvem fortemente sobre os sítios ácidos dos catalisadores, causando a redução do peso molecular dos produtos dos processos de HDS e HDCI⁵⁴. Além disso, a remoção dos compostos contendo nitrogênio é mais difícil, uma vez que a cisão da ligação C-N requer maior energia do que a cisão de C-S e de C-O⁵⁵.

O estudo e desenvolvimento de processos para a hidrodesnitrogenação (HDN) de compostos heterocíclicos aromáticos é de grande interesse na indústria petroquímica e sintética, pois seus produtos de interesse possuem uma grande fração de compostos heterocíclicos resistentes aos processos de HDN conhecidos.

A piridina é um dos mais simples compostos N-heterocíclicos encontrados no petróleo e, portanto, seu mecanismo de HDN é relativamente simples, com

⁵¹ Joo, H. S.; Guin, J. A., *Fuel Process. Techn.* 49, 1996, 137.

⁵² Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 43.

⁵³ Gioia, F., *J. Hazardous Mat.* 26, 1991, 243.

⁵⁴ Gioia, F.; Murena, F., *J. Hazardous Mat.* 57, 1998, 177.

⁵⁵ Katzer, J. R.; Sivasubramanian, R., *Catal. Ver. Sci. Eng.* 20, 1979, 155.

poucos intermediários^{51,56,57}. O primeiro passo do mecanismo envolve a hidrogenação da piridina formando piperidina. Em seguida, esta é transformada em pentilamina por meio de hidrogenólise. O mecanismo é completado com a decomposição da pentilamina, resultando em pentano e amônia. Neste mecanismo pode ocorrer também a reação de piperidina e pentilamina e/ou de duas moléculas de piperidina formando pentilpiperidina e amônia.

Catalisadores bimetálicos, tais como, NiMo, CoMo, e NiW suportados em Al₂O₃, são geralmente utilizados em processos de hidrotratamento. No entanto, os processos de remoção de heteroátomos dos primeiros derivados de carvão não apresentaram resultados significativos⁵⁸. Assim, foram desenvolvidos os catalisadores polimetálicos formados pela dispersão de Ir, Pt ou Ru nos suportes NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, ou NiW/Al₂O₃⁵¹, dos quais os catalisadores com Ir, Ru, ou Pt em NiMo/Al₂O₃ foram os que apresentaram melhores resultados para a reação de HDN de piridina⁵¹.

Os compostos [Ir₄(CO)₁₂], [Ir(acac)₃], [H₂IrCl₆] e [(NH₃)IrCl₆] suportados em alumina também apresentaram alta atividade no HDN de piridina, sendo que o *cluster* [Ir₄(CO)₁₂] foi o que apresentou os melhores resultados⁵⁹.

3. Zeólitos como Suportes em Catálise Heterogênea

Existe grande interesse no uso de estruturas zeolíticas no desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos. Estes sistemas visam somar as vantagens dos catalisadores homogêneos e de sólidos como sílica, alumina ou polímeros¹⁰, e minimizar suas desvantagens: facilitar o processo de separação e purificação dos produtos, permitir a utilização do catalisador a altas temperaturas e, assim, minimizar as barreiras difusionais e de energia de ativação.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos zeolíticos tem como objetivo a aplicação em catálise com seletividade de forma, separação e purificação de gases, fotossíntese artificial, fotocatálise e eletrocatalise¹².

⁵⁶ Hadjiloizou, G. C.; Butt, J. B.; Dranoff, J. S., *J. Catal.* 131, 1991, 545.

⁵⁷ McIlvried, H. G., *Eng. Chem. Process Des. Dev.* 10(1), 1971, 125.

⁵⁸ Liaw, S.-J.; Keogh, R. A.; Thomas, G. A.; Davis, B. H., *Energy Fuels* 8, 1994, 581.

⁵⁹ Cinibulk, J.; Vít, Z., *Appl. Catal. A* 180, 1999, 15.

Os zeólitos comumente utilizados nos estudos destes sistemas são os do tipo faujasita (X ou Y), pois tiveram por muito tempo os maiores diâmetros de poros dentre as estruturas zeolíticas conhecidas. O zeólito Y, devido a sua estabilidade térmica foi especialmente focalizado.

A imobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos tem por objetivos: i) determinar se os conceitos desenvolvidos na catálise homogênea também se aplicam na catálise heterogênea; e ii) verificar a possibilidade de sintetizar sítios ativos com distribuição uniforme em toda a superfície sólida e em concentração relativamente alta⁶⁰. A metodologia utilizada para atingir estes objetivos foi empregar moléculas com comportamentos químicos moleculares já conhecidos, reagindo com os sítios já bem definidos das superfícies de óxidos, metais, zeólitos, etc.

A reatividade do híbrido formado depende da natureza da espécie imobilizada, da superfície e dos sítios de interação entre estas duas espécies. Em óxidos e zeólitos a ligação do organometálico pode se dar não somente com os grupos hidroxil, mas também com as pontes T-O-T geradas pela desidroxilação da rede. Nos zeólitos, esta ligação também pode ocorrer com os cátions intrazeolíticos, que juntamente com as propriedades de peneiramento molecular e a distribuição regular de poros e/ou canais, proporcionam características de **nanoreatores** à estrutura que os colocam em vantagem sobre os outros materiais utilizados como suportes.

A preparação de compostos ocluídos ou ancorados em zeólitos pode ser feita por diferentes métodos:

- i) troca iônica com *clusters* metálicos ou complexos catiônicos;
- ii) preparação de complexos *in situ*, envolvendo primeiramente troca iônica com o metal de interesse e depois a introdução dos ligantes^{61,62,63}, conhecida como *ship in the bottle*,
- iii) introdução direta do complexo por meio de sublimação^{5,64},

⁶⁰ Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Edta. VCH, Germany, Vol. 2, 1997.

⁶¹ Michalik, J.; Narayama, M.; Kevan, L., *J. Phys. Chem.* 88, 1984, 5237.

⁶² Meyer, G.; Wohrle, D.; Mohl, M.; Ekloff, G. S., *Zeolites* 4, 1984, 30.

- iv) impregnação a partir de uma solução do organometálico⁶⁵;
- v) deposição de vapor químico (CVD) do organometálico desejado^{66,67}.

O desenvolvimento de materiais contendo organometálicos suportados em superfícies se deve em grande parte à grande utilização de metais nobres ou compostos metálicos como catalisadores.

A utilização de catalisadores com núcleos metálicos na indústria inflaciona o custo do processo. Desta maneira, técnicas de dispersão de compostos em suportes com grande área superficial visam a exposição de uma grande fração destas partículas à interação com as espécies reagentes. Com a dispersão do catalisador, o metal pode constituir apenas 1% em peso do material catalítico⁶⁰.

O estudo do ancoramento de ftalocianina de ferro em zeólitos X ou Y, por meio de troca iônica de Fe(II) seguida de síntese *ship in the bottle*, mostrou que apesar do maior tamanho do complexo (16 Å) frente à cavidade zeolítica (13 Å), há o ancoramento na cavidade que só é possível devido a uma distorção dos ligantes do centro metálico^{63,68}, Figura 8.

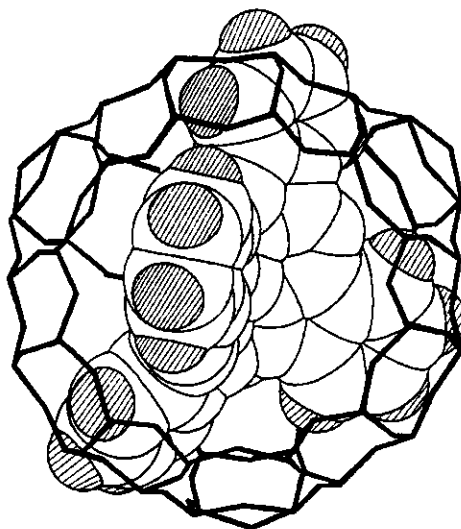


Figura 8: Modelo do produto do encapsulamento de ftalocianina de ferro na cavidade α do zeólito Y⁶⁸.

⁶³ Herron, N.; Stucky, G. D.; Tolman, C. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1521.

⁶⁴ Ozin, G. A.; Godber, J.; Baker, M. D., *J. Phys. Chem.* **93**, **1989**, 2899.

⁶⁵ Ozin, G. A.; Godber, J.; Hughes, F.; Nazar, L. F., *J. Mol. Catal.* **21**, **1983**, 313.

⁶⁶ Dossi, C.; Psaro, R.; Bartsch, A.; Brivio, E.; Galasco, A.; Losi, P., *Catal. Today*, **17**, **1993**, 527.

⁶⁷ Sordelli, L.; Martra, G.; Psaro, R.; Dossi, C.; Coluccia, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 765.

A atividade catalítica na ativação de alcanos do complexo ancorado é melhorada em comparação com a do complexo livre, pois o encapsulamento inibe a desativação do processo catalítico por degradação oxidativa bimolecular do complexo^{63,68}.

No entanto, os estudos destes sistemas apontaram alguns pontos críticos:

- baixas velocidades de reação, resultantes da necessidade de difusão dos substratos e produtos através da estrutura formada pela combinação zeólito/complexo.
- diminuição do número de *turnover* resultante do bloqueio dos poros da estrutura pelos produtos da reação.
- nem sempre o sistema apresenta alta seletividade aos reagentes e produtos devido à dimensão de poro do zeólito empregado.

Estes pontos podem ser melhorados utilizando-se complexos de menores dimensões, e/ou zeólitos com janelas de poros maiores, que melhorariam os problemas de velocidade e baixo *turnover*. Estes fatos mostram a versatilidade da utilização de sistemas ancorados em estruturas zeolíticas. O sistema pode ser adequado através da escolha do melhor sítio catalítico (complexo) e da melhor estrutura de ancoramento, ou seja, escolha do zeólito em sua vasta família de estruturas.

O sistema formado pelo encapsulamento de metiltrioxorênio em zeólitos com diferentes acidez e tendo de 2 a 6 prótons por cavidade α e β ⁶⁹, apresenta uma redução de tamanho de poros em comparação com os zeólitos análogos sem organometálico, indicado por experimentos de adsorção de N₂, mas ainda mantém o mesmo tipo de isoterma característico de material microporoso.

Os materiais obtidos pelo ancoramento de metiltrioxorênio nos diferentes zeólitos apresentaram comportamentos distintos na metátese do 1-hexeno, mostrando, assim, que a acidez do zeólito é um fator importante na atividade catalítica destes materiais. A atividade catalítica só foi observada nos zeólitos

⁶⁸ Herron, N., *J. Coord. Chem.* 19, 1988, 25.

⁶⁹ Bein, T.; Christian, H.; Moller, K.; Wu, C.-G.; Xu, L., *Chem. Mater.* 9, 1997, 2252.

ácidos, com maior seletividade para a formação de 5-deceno no zeólito moderadamente ácido, $H_2(NH_4)_{43}Na_{10}Y$, enquanto que a reação de isomerização aumenta com a acidez. O aumento da quantidade de organometálico ocluído no zeólito $H_2(NH_4)_{43}Na_{10}Y$ leva ao aumento da seletividade catalítica, evidenciando a possibilidade de que o organometálico possa inibir a reação de isomerização⁶⁹, e que o complexo esteja envolvido somente na reação de metátese.

A performance catalítica do sistema $VO(picolina)_2-NaY$ ⁷⁰ após tratamento com hidróperóxido de uréia, apresenta preferência por alcanos menores em reações de oxidação competitiva, além da oxidação seletiva de grupos $-CH_3$ terminais de octanos em comparação com sistemas análogos em fase homogênea. Além disso, o sistema mostrou a possibilidade de formação de alquilperóxidos e uma competição entre catálise heterogênea e homogênea devida à lixiviação do complexo da cavidade zeolítica promovida pela perda de um dos ligantes picolina, Figura 9.

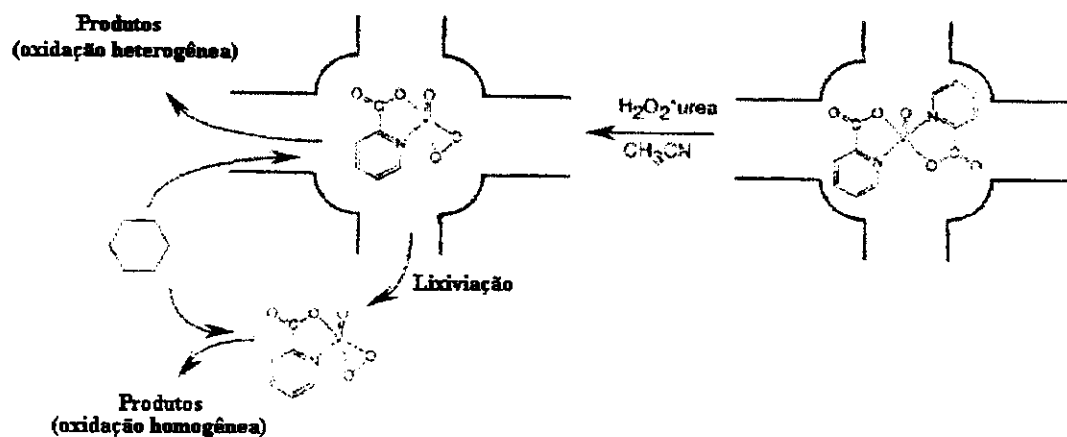


Figura 9: Representação dos processos envolvidos na oxidação do cicloexano pelo sistema $VO(pic)_2-NaY$ ⁷⁰.

Há também grande interesse pela obtenção de produtos enantiomericamente puros em processos catalíticos heterogêneos. Por consequência, desenvolvem-se catalisadores com compostos de complexos quirais suportados ou se utiliza um suporte quiral. Estudos recentes apresentaram

⁷⁰ Kozlov, A.; Kozlova, A.; Asakura, K.; Iwasawa, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 137, 1999, 223.

zeólitos quiralmemente modificados por impregnação de sulfóxidos quirais^{71,72}, que mostraram enantioseletividade na desidrogenação do 2-butanol. Neste contexto, o desenvolvimento de zeólitos mesoporosos, com poros de 25 a 100 Å, abre caminho para o ancoramento de complexos ou organometálicos quirais com estruturas de grandes dimensões⁷³.

Recentemente, foi apresentada a utilização do ancoramento de organometálicos à base de ródio e cobre em zeólito USY (*Ultrastable Y zeolite*) na reação de ciclopropanação enantioseletiva⁷⁴, mostrando rendimentos semelhantes aos apresentados por estes organometálicos em fase homogênea, porém com maior estabilidade em tempos prolongados de reação e induzindo a uma maior proporção do produto *cis*-éster.

Os sistemas preparados pelo ancoramento de complexos quirais de ródio e níquel com ligantes bidentados de átomos doadores N, N'- e N,P-, Figura 10, no zeólito USY apresentaram atividade catalítica na hidrogenação de olefinas simples^{75,76,77}. Os sistemas foram utilizados mais de uma vez sem perda da atividade, com excesso enantiomérico e sem período de indução, o que não ocorre na catálise homogênea utilizando os complexos análogos ou quando a sílica é utilizada como suporte. Estes resultados podem ser explicados pelo efeito de concentração do zeólito e/ou pelas interações eletrostáticas entre substrato e suporte promovidas pela estrutura zeolítica.

⁷¹ Feast, S.; Rafiq, M.; Siddiqui, H.; Wells, R. P. K.; Willock, D. J.; King, F.; Rochester, C. H.; Bethell, D.; Page, P. C. B.; Hutchings, G. J., *J. Catal.*, **167**, **1997**, 533.

⁷² Willock, D. J.; Bethell, D.; Feast, S.; Hutchings, G. J.; King, F.; Page, P. C. B., *Topics in Catalysis*, **3**, **1996**, 77.

⁷³ Thomas, J. M.; Maschmeyer, T.; Johnson, B. F. G.; Shephard, D. S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **141**, **1999**, 139.

⁷⁴ Alcón, M. J.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F., *J. Mol. Catal.*, **144**, **1999**, 337.

⁷⁵ Carmona, A.; Corma, A.; Iglesias, M.; San José, A.; Sánchez, F., *J. Organomet. Chem.* **492**, **1995**, 11.

⁷⁶ Corma, A.; Iglesias, M.; Pino, C.; Sanches, F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1253.

⁷⁷ Corma, A.; Iglesias, M.; Pino, C., Sánchez, F., *Stud. Surf. Sci. Catal. C* **84**, **1993**, 2293.

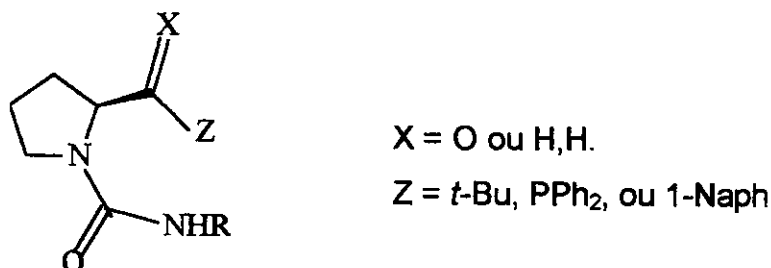


Figura 10: Ligantes bidentados doadores N,N'- e N,P-.

O zeólito Y apresenta um politipo conhecido como EMT, que possui estrutura hexagonal com maior dimensão de poros e maior acidez devido a sua maior razão Si/Al⁷⁸.

O material formado pela incorporação de [Mo(CO)₆] nos zeólitos NaEMT e HEMT (a forma cúbica do zeólito Y), seguido de nitração, leva à formação de oxonitratos de molibdênio ocluídos⁷⁹. Estudos catalíticos destes sistemas utilizados na conversão de *n*-heptano indicaram que no zeólito NaEMT, a reação predominante é de isomerização para metil-hexanos a 523 K. Já no zeólito HEMT, a reação predominante é o craqueamento da espécie alquila, o que sugere que a força dos sítios ácidos do zeólito predomina sobre os sítios de oxonitratos de molibdênio⁷⁹.

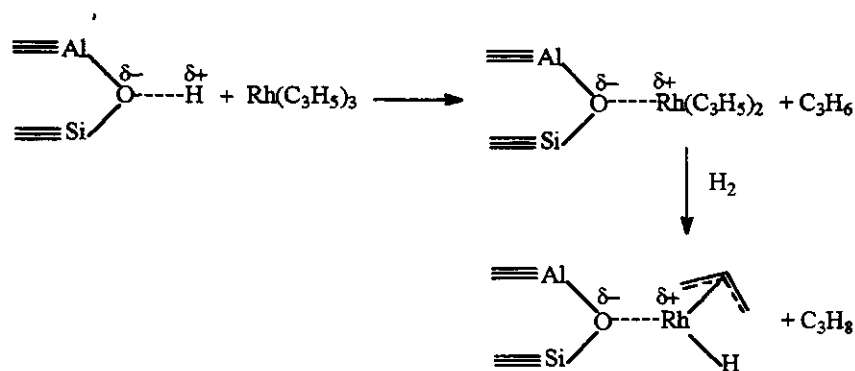
A preparação de {Rh(alil)₂}-OZ (X ou Y) por meio de impregnação do zeólito em uma solução de [Rh(alil)₃] em octano, seguida de tratamento com H₂ promove a formação de um hidreto de ródio, [ZO_n-Rh(alil)(H)], Esquema 2, com concomitante liberação de propano⁸⁰. Esta espécie apresentou atividade catalítica na hidrogenação de olefinas cujas dimensões possibilitam acesso à cavidade α, enquanto que para as olefinas de maiores dimensões moleculares as atividades foram negligenciáveis⁸⁰. Este hidreto de ródio é rapidamente convertido a [ZO_n-Rh(CO)₂] em presença de CO e à temperatura ambiente, apresentando alta atividade na carbonilação de metanol⁸¹.

⁷⁸ Su, B. L.; Manoli, J.-M.; Potvin, C.; Bathomeuf, D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 1993, 857.

⁷⁹ Bécue, T.; Manoli, J.-M.; Potvin, C.; Mariadassou, G. D., *J. Catal.* 170, 1997, 123.

⁸⁰ Huang, N. T.; Schwartz, J., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1982, 5244.

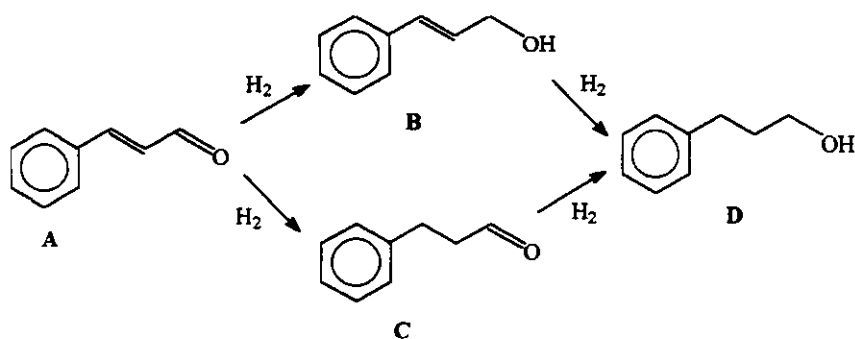
⁸¹ Huang, N. T.; Schwartz, J.; Kitajima, N., *J. Mol. Catal.* 22, 1984, 389.



Esquema 2

A espécie $[\text{Rh}(\text{alil})_3]$ quando suportada em sílica e tratada com H_2 , resulta também nas espécies $[(\text{SiO})_n\text{-Rh}(\text{alil})(\text{H})]$ e $[(\text{SiO})_n\text{-Rh}(\text{H}_2)]$, que ativam a ligação C-H do metano pela ação eletrofílica do $\text{Rh}(\text{III})$ ⁸².

A hidrogenação quimiosseletiva do cinamaldeído a álcool cinâmico (B) em sistemas homogêneos é bastante difícil porque tanto a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, quanto a carbonila, $\text{C}=\text{O}$, são termodinamicamente passíveis de sofrer hidrogenação. No entanto, embora a entalpia do processo de hidrogenação da dupla ligação, C, seja maior do que a da carbonila, B, a hidrogenação seletiva desta última é mais difícil, Esquema 3.



Esquema 3

Sistemas formados pelo encapsulamento de *clusters* de ródio e de platina no zeólito Y apresentaram seletividade na obtenção do álcool cinâmico a partir da hidrogenação da carbonila do cinamaldeído⁸³. Os *clusters* de platina foram os que

⁸² Kitajima, N.; Schwartz, J., *J. Am. Chem. Soc.* 106, 1984, 2220.

⁸³ Gallezot, P.; Giroir-Fendler, A.; Richard, D., *Catal. Letter.* 5, 1990, 169.

apresentaram as maiores seletividades, que são dependentes do tamanho das partículas encapsuladas. Os resultados obtidos para os sistemas com ródio foram surpreendentes, pois o ródio praticamente não apresenta seletividade na hidrogenação do cinamaldeído em fase homogênea. Portanto, a seletividade apresentada pelo sistema Rh/Y e a melhoria observada no sistema Pt/Y são devido à combinação da estrutura do zeólito (característica de peneira molecular, confinamento e altos potenciais eletrostáticos) com a rigidez da estrutura do cinamaldeído.

Os resultados acima demonstram mais uma vez que a atividade de sistemas catalíticos heterogêneos, utilizando zeólitos como suporte, se deve a uma combinação ótima de fatores, tais como: estrutura do suporte, sítio ativo e estrutura do substrato.

O [Ni(salen)]-Y (Salen = bis-saliciladeídoetilenodiimina, Figura 11), preparado pela síntese *ship-in-bottle*, apresentou praticamente 100% de conversão na hidrogenação de olefinas a alcanos realizada a 313 K (TON = 853), e sob pressão de 60 atm de H₂⁸⁴. O mecanismo de tal reação catalítica é difícil de ser desvendado, mas especula-se que ocorre a formação de um complexo de hidreto de níquel com alta valência pela adição oxidativa de H₂, o qual é transferido em seguida para o substrato (olefina).

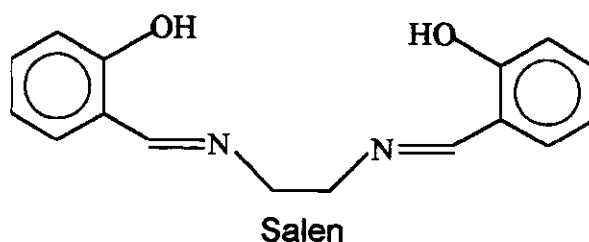


Figura 11: Estrutura do ligante bis-saliciladeídoetilenodiimina (Salen).

Na reação de hidrogenólise de hidrocarbonetos, a conversão de metilciclopentano leva aos isômeros hexano e/ou cicloexano. Tais produtos são originários dos processos de abertura e de expansão do anel do metilciclopentano, respectivamente. Os tipos de produtos desta reação podem ser modulados de

acordo com o suporte utilizado, pois a abertura do anel é catalisada por sítios metálicos e sua expansão requer tanto sítios ácidos como sítios metálicos.

O material preparado por dispersão de ródio em zeólitos NaY e HY, por meio de troca iônica de $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ seguida de redução do centro metálico com H_2 , mostrou atividade catalítica na abertura de metilciclopentano e na expansão do anel de cinco membros para um anel de seis membros, sendo que a abertura do anel a 473 K é a reação predominante⁸⁵.

Tais sistemas, Rh-Y e Rh-NaHY, também foram utilizados na hidrogenólise do neopentano e apresentaram uma seletividade de 100% na formação de metano e isobutano. A atividade catalítica foi maior nos sistemas Rh-HY do que nos Rh-NaHY, pois a maior concentração de prótons no primeiro zeólito contribui para a maior deficiência eletrônica sobre as partículas de ródio metálico⁸⁶. Observou-se que o aumento da concentração de prótons de compensação de carga da estrutura acarreta um decréscimo na extensão da reação de abertura do anel do metilciclopentano, pois aproximadamente 25% dos sítios metálicos retêm moléculas quimiossorvidas (íons de carbênio terciários) que promovem bloqueio da atividade dos sítios metálicos.

Metaloftalocianinas são uma importante classe de catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos em fase homogênea. Várias substituições no anel da ftalocianina têm sido realizadas para alterar sua performance catalítica e sua solubilidade em vários meios⁸⁷.

A preparação de Cu(ftalocianina)- e Co(perfluoroftalocianina)-MCM-41⁸⁸ por síntese *ship-in-the-bottle* mostrou que estes sistemas possuem maior estabilidade do que sistemas metaloftalocianinas preparados no zeólito Y ou X^{63,68,89}, devido às diferentes conformações que a metaloftalocianina experimenta nestes dois tipos de suporte: planar, no caso do suporte ser MCM-41, e distorcido nos zeólitos Y e X. Estes sistemas foram aplicados na oxidação do cicloexano. Os resultados

⁸⁴ Chatterjee, D.; Bajaj, H. C.; Das, A.; Bhatt, K., *J. Mol. Catal.* 92, 1994, L235.

⁸⁵ MacCarthy, T. J.; Lei, G.-D.; Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* 159, 1996, 90.

⁸⁶ Wong, T. T. T.; Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* 141, 1993, 407.

⁸⁷ Lyons, J. E.; Ellis, P. E., *Appl. Catal. A* 84, 1992, L1.

⁸⁸ Armengol, E.; Coma, A.; Fornés, V.; García, H.; Primo, J., *Appl. Catal. A* 181, 1999, 305.

indicaram que o sistema Co(perfluoroftalocianina)-MCM-41 apresentou maior atividade e seletividade do que Co(perfluoroftalocianina)-Y ou Co(perfluoroftalocianina) em fase homogênea, enquanto que Cu(ftalocianina)-Y apresentou maior atividade e seletividade do que o sistema análogo em MCM-41 ou da cobreftalocianina em fase homogênea⁸⁸. Estes resultados mostram a importância da combinação hospede/hospedeiro e dos espaços disponíveis do catalisador formado.

Cu(ftalocianinas) com grupos eletronegativos ou eletroatraentes substituintes no anel (Cl ou NO₂), quando encapsuladas nos zeólitos X ou Y, também apresentam atividade na conversão direta de metano a metanol⁹⁰, na oxo-halogenação de aromáticos⁹¹, e na oxidação seletiva de fenóis⁹². Outros estudos mostraram que os sistemas formados pelo encapsulamento de metaloftalocianinas substituídas com Cl ou NO₂, e com centro metálico de cobre, cobalto ou ferro, em zeólitos X e Y⁹³, apresentaram alta conversão na oxidação de propano a isopropanol e acetona.

O sistema formado após troca iônica de [Mn(bipiridina)₂]²⁺ no zeólito M'₅₆Y (M = Li, Na ou K) apresenta um comportamento catalítico bastante influenciado pelos diferentes cátions de compensação de carga da estrutura na epoxidação de cicloexeno⁹⁴. Os materiais obtidos a partir de LiY foram os que apresentaram as maiores conversões, seguidos pelos de NaY e depois pelos de KY. Estes resultados indicam que a atividade da reação de epoxidação é determinada pelo tamanho e pelo potencial eletrostático dos cátions de compensação de carga da rede zeolítica.

A oxidação de cicloocteno em presença de O₂ pelo sistema formado pelo encapsulamento de cis-[Mo(O₂)(SAL-SH)(solvente)] (SAL-SH = hidrazinato de salcilidenosaliciloil, Figura 12) no zeólito NaY apresentou maior conversão, e

⁸⁸ Balkus, K. J.; Gabrielov, A. G.; Bell, S. L.; Bedioui, F.; Roué, L.; Dvynck, J., *Inorg. Chem.* 33, 1994, 66.

⁹⁰ Raja, R.; Ratnasamy, P., *Appl. Catal. A* 158, 1997, L7.

⁹¹ Raja, R.; Ratnasamy, P., *J. Catal.* 170, 1997, 244.

⁹² Raja, R.; Ratnasamy, P., *Appl. Catal. A* 143, 1996, 145.

⁹³ Raja, R.; Jacob, C. R.; Ratnasamy, P., *Catal. Today* 49, 1999, 171.

⁹⁴ Knopos-Gerrits, P. P.; Toufar, H.; Jacobs, P. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105, 1997, 1109.

número de *turnover* nove vezes maior do que o complexo em fase homogênea⁹⁵. No sistema homogêneo, após cinco horas de reação se observa saturação do sistema pela formação de um dímero do catalisador, enquanto que o sistema heterogêneo, com o zeólito NaY como suporte, não apresenta este processo de desativação, o que implica na formação de sítios isolados pelo encapsulamento do complexo, prevenindo, assim, a formação de dímeros.

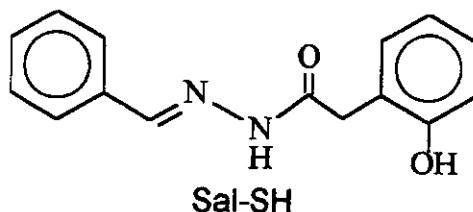


Figura 12: Estrutura do ligante hidrazinato de salcilidenosaliciloil (SAL-SH).

O ancoramento seguido de descarboxilação e decomposição de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ nos zeólitos NaY e NaX gera *clusters* de ródio uniformemente dispersos na estrutura zeolítica. Estes sistemas são ativos na hidrogenação de tolueno, e não apresentam diferenças de atividade nos dois tipos de zeólitos estudados⁹⁶. No entanto, o tamanho dos *clustes* ou agregados de ródio formados durante o processo mostrou ser um fator importante na atividade catalítica: os maiores agregados de ródio apresentaram maiores atividades na reação de hidrogenação.

Um amplo estudo foi efetuado sobre o sistema constituído por $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ em zeólitos do tipo HY e M'Y ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$)^{97,98}. Nos zeólitos ácidos ocorre oxidação do molibdênio até Mo(V), mas nos zeólitos M'Y observou-se somente a formação da espécie subcarbonila $\text{Mo}(\text{CO})_3$. O tratamento térmico deste sistema leva à completa decomposição da subcarbonila, formando molibdênio metálico na superfície interna do zeólito, até mesmo nas pequenas cavidades β ⁹⁹.

⁹⁵ Rao, S. N.; Munshi, K. N.; Rao, N. N., *J. Mol. Catal. A* 145, 1999, 203.

⁹⁶ Weber, W. A.; Gates, B. C., *J. Catal.* 180, 1998, 207.

⁹⁷ Abdo, S.; Howe, R. F., *J. Phys. Chem.* 87, 1983, 1713.

⁹⁸ Abdo, S.; Howe, R. F., *J. Phys. Chem.* 87, 1983, 1722.

⁹⁹ Yong, Y. S.; Howe, R. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 82, 1986, 2887.

O sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-M}'\text{Y}$ foi empregado na hidrogenação do 1,3-butadieno a cis-2-buteno, mostrando altas atividade e seletividade^{100,101}, assim como a isomerização estereoseletiva do 1,4-pentadieno em 1,3-pentadieno¹⁰¹, que foi altamente efetiva. A espécie ativa nesta reação é o fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ancorado, gerado por decomposição do hexacarbonilmolibdênio(0). Este processo depende fortemente do cátion intrazeolítico. O zeólito LiY apresentou maior atividade, entretanto, a seletividade é a mesma apresentada para os demais zeólitos. A atividade decresce de Li- para CsY. Além disso, zeólitos ácidos exibem hidrogenação não-seletiva evidenciando, assim, que a atividade destes sistemas está correlacionada ao cátion intrazeolítico, enquanto a seletividade é função da estrutura do zeólito.

Organometálicos de irídio ou ródio ocluídos em zeólitos podem ser obtidos por carbonilação redutiva do metal, levando à formação direta da espécie subcarbonila $\text{M}(\text{CO})_2$ ancorada^{102,103,104}. Estes sistemas são catalisadores da reação de carbonilação do metanol¹⁰⁵.

A determinação da localização da espécie subcarbonila de ródio foi realizada com alquilfosfinas: onde a formação do composto $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_x]$ ($x = 1, 2$ ou 3) em zeólitos do tipo NaY e a ausência de reação com alquilfosfinas maiores indicam que a espécie subcarbonila está ancorada no interior da estrutura zeolítica¹⁰⁶.

Em zeólitos $\text{M}'\text{Y}$ ($\text{M}' = \text{Na}$ ou Cs), a decomposição de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ocluído apresenta diferentes produtos de decomposição, mostrando o efeito marcante dos cátions intrazeolíticos no ambiente e no comportamento do complexo^{107,108}.

¹⁰⁰ Okamoto, Y.; Maejama, A.; Kane, H.; Imanaka, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 380.

¹⁰¹ Okamoto, Y.; Imanaka, I.; Asakura, K.; Iwasawa, Y., *J. Phys. Chem.* **95**, **1991**, 3700.

¹⁰² Gelin, P.; Taarit, Y. B.; Naccache, C.; Diab, Y., *Nouv. J. Chim.* **8**, **1984**, 675.

¹⁰³ Burkhardt, I.; Gutsebick, D.; Lohse, U.; Messner, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 291.

¹⁰⁴ Takahashi, N.; Mijin, A.; Ishikawa, T.; Nebuka, K.; Suematsu, H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83**, **1987**, 2605.

¹⁰⁵ Gelin, P.; Lefebvre, F.; Elleuch, B.; Taarit, Y. B.; Naccache, C., *Intrazeolite Chemistry*, G. D. Stucky e F. G. Dwyer, eds, A.C.S. Symp. Ser. 218, American Chemical Society, Washington, D. C., **1983**.

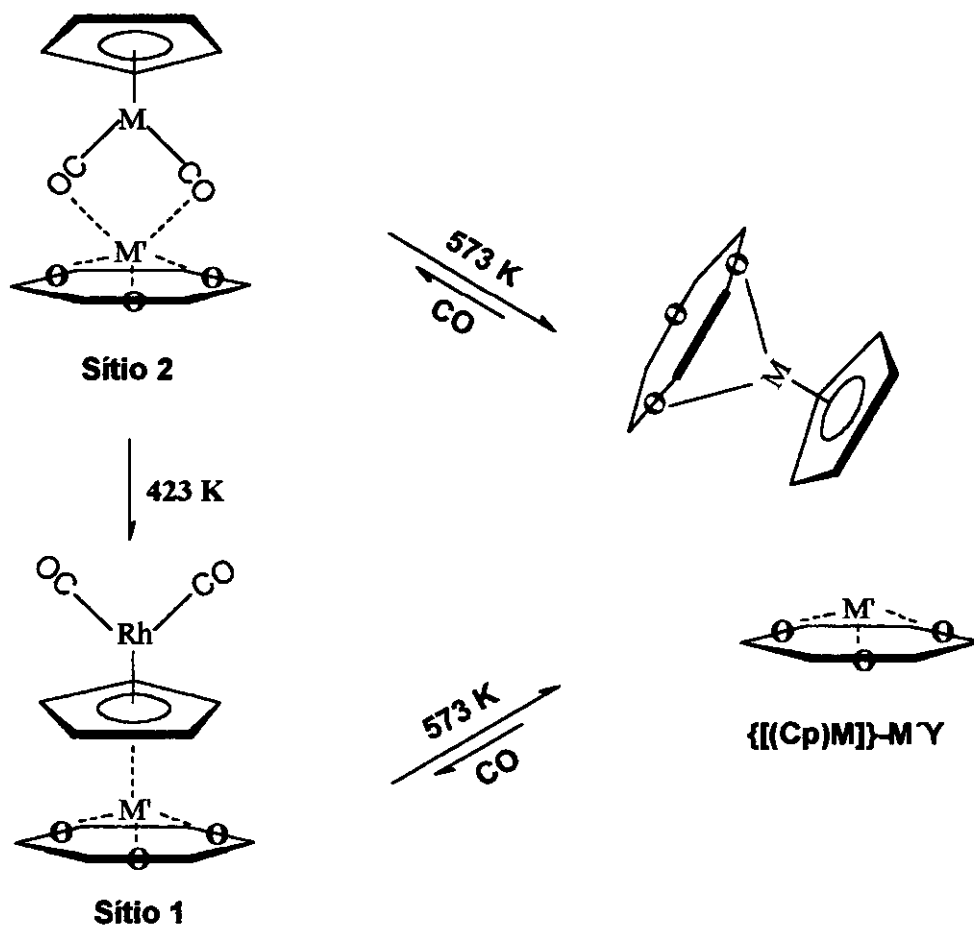
¹⁰⁶ Basset, J.-M.; Theolier, A.; Commereuc, D.; Chauvin, Y., *J. Organomet. Chem.* **279**, **1985**, 147.

¹⁰⁷ Bein, T.; Jacobs, P. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **79**, **1983**, 1819.

¹⁰⁸ Bein, T.; Jacobs, P. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **80**, **1984**, 1391.

O estudo de metallocenos, $[(Cp)_2Fe]$ e $[(Cp^*)_2Fe]$, em zeólitos do tipo Y¹⁰⁹, evidenciou que a difusão do $[Cp_2Fe]$, cujas dimensões são 4,862 Å x 5,170 Å, para dentro do zeólito é rápida, enquanto que o $[(Cp^*)_2Fe]$, por ter dimensões maiores (5,732 Å x 7,191 Å), fica em solução. A oxidação do metalloceno por reação com prótons intrazeolíticos na cavidade α é indício de que o ancoramento do organometálico se dá neste local, pois os grupos hidroxil da cavidade β permanecem intactos, como mostrado por espectroscopia no infravermelho na região das hidroxilas.

Espécies dicarbonil, $[CpM(CO)_2]$ (M = Ir ou Rh), quando ocluídas em zeólitos do tipo Y, apresentam duas formas de ancoramento, que são interconvertidas dependendo da temperatura e da presença de CO, Esquema 4. A população dos sítios também é dependente da natureza dos cátions⁵.



Esquema 4

¹⁰⁹ Ozin, G. A.; Godber, J., *J. Phys. Chem.* 93, 1989, 878.

Os complexos $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo$ ou W) após oclusão e descarbonilação nos zeólitos do tipo Y, formam a espécie $ZO_n-[M(CO)_3]$, na qual o metal completa sua esfera de coordenação por ancoramento nos átomos de oxigênio da estrutura zeolítica. Os sítios de ancoramento sofrem fortemente a influência dos cátions intrazeolíticos. As tricarbonilas são convertidas no complexo de partida, $\{[M(CO)_6]\}-Y$, em presença de CO, e em presença de benzeno formam espécies $\{[M(CO)_3(\eta^3\text{-benzeno})]\}-Y$, com dois sítios de ancoramento possíveis (sítios 1 e 2 do Esquema 4)⁹.

Incorporação de $[CpIr(CO)H_2]$ em zeólitos $M'_{56}Y$, $M' = Li, Na, K, Rb$ e Cs , e $H_{56}Y$, ocorre até o limite de duas unidades do complexo por cavidade α . Foi também indicado que há uma forte contribuição dos cátions intrazeolíticos no ancoramento do complexo. Troca com D_2 mostra que o ligante hidreto é lentamente trocado, mas que os átomos de hidrogênio do anel Cp permanecem intactos, inferindo-se a presença de um intermediário concomitantemente ligado aos dois sítios de ancoramento da cavidade α , um pelo anel Cp e outro pela carbonila¹¹⁰.

Estudos quantitativos da química intrazeolítica foram primeiramente reportados para o sistema $\{[Mo(CO)_6]\}-Na_{56}Y$ ¹¹¹. Em baixas concentrações do organometálico há um fraco ancoramento na cavidade, no entanto, a 343 K este ancoramento se torna mais estável com duas carbonilas, em *trans*, ancoradas a dois sítios II adjacentes da cavidade α . Concentrações mais altas não favorecem o mesmo tipo de ancoramento, mesmo a 343 K. Neste caso, ocorre perda de CO com formação de $[Mo(CO)_3]$ ancorado aos oxigênios da estrutura zeolítica na cavidade α . A introdução de PMe_3 no sistema promove uma reação de substituição (dissociação-associação) de pseudo-primeira ordem.

¹¹⁰ Crowfoot, L.; Ozin, G. A.; Özbar, S., *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1991, 2033.

¹¹¹ Pastore, H. O.; Ozin, G. A.; Poë, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1993, 1215.

4. Alguns Aspectos sobre o Organometálico [(Cp)Rh(COD)]

O organometálico [(Cp)Rh(COD)] foi sintetizado e caracterizado por Kang e colaboradores¹¹².

O ligante COD encontra-se coordenado ao centro metálico por meio de suas duplas ligações, ou seja, η^4 . Já o ligante Cp é coordenado por meio de ligação η^5 devido a deslocalização dos elétrons no anel aromático. A coordenação destes ligantes ao ródio, cujo número de elétrons d é 9, forma um organometálico de 18 elétrons e com o ródio em estado de oxidação igual a 1.

Dos estudos realizados no ancoramento de [(Cp)Rh(CO)₂] nos zeólitos M'56Y, sabe-se que altas temperaturas são necessárias para que ocorra a descarbonilação do organometálico, e assim obter o fragmento [(Cp)Rh]⁵. Desta maneira, pode-se esperar que o ancoramento da espécie [(Cp)Rh(COD)], além de permitir que o ancoramento ocorra em apenas um tipo de sítio, permitirá que a obtenção do fragmento organometálico seja realizado em temperaturas mais brandas.

¹¹² Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M., *J. Am. Chem. Soc.* 91(22), 1969, 5970.

OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos o desenvolvimento e a caracterização dos sistemas obtidos pelo ancoramento do organometálico [(Cp)Rh(COD)] nos zeólitos $M'_{56}Y$ (onde, $M' = Li, Na, K, Rb, Cs$) e $H_{56}Y$, e a aplicação destas espécies na funcionalização de hidrocarbonetos saturados via ativação da ligação C-H, além do estudo de sua reatividade em reações de hidrogenação de olefinas e arenos.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes Utilizados

Reagentes	Procedência
Zeólito Na ₅₆ Y	Aldrich
Hidróxido de sódio (97%)	Vetec
Cloreto de sódio (99%)	Vetec
Hidróxido de potássio (85%)	Quimex
Cloreto de potássio (99,5%)	Cinética Química
Hidróxido de lítio monohidratado	Strem Chemicals
Carbonato de lítio (99,999%)	Strem Chemicals
Cloreto de amônio PA	Synth
Nitrato de prata PA	Synth
Aduto trimetilfosfina-iodeto de prata	Aldrich
Tricicloexilfosfina	Strem Chemicals
Ciclopentadieno	COPENE
1,5-ciclooctadieno (99%)	Aldrich
Carbonato de sódio anidro (PA)	Vetec
Tricloreto de ródio hidratado (PA)	Alfa
Pentametilciclopentadieno	Aldrich
Na ₂ AlO ₄ (54% Al ₂ O ₃ , 41% Na ₂ O)	Riedel-de-Haën
Sílica Aerosil 200	Degussa
Hexametilenoimina	Aldrich
Ácido nítrico (63%)	Merck
Ácido fluorídrico (48%)	Merck
Ácido clorídrico (37%)	Merck
Ácido sulfúrico (98%)	Merck
Diclorometano	Merck
Cicloexeno, 99%	Aldrich

Cicloexano	Merck
Isooctano	Merck
Benzeno	Aldrich
Tolueno	Merck
Metilcicloexano	Aldrich
Piridina	Aldrich
Piperidina	Aldrich
Hidrogênio, 5.0	White Martins
Argônio	White Martins
Hélio	White Martins
Propano	White Martins

2. Síntese dos Organometálicos

a) Síntese do Dímero $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$

O organometálico $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ foi preparado seguindo o método de Giordano e Crabtree¹¹³, pela redução de tricloreto de ródio hidratado em presença de excesso do ligante, 1,5-ciclooctadieno (~10 vezes), em solução aquosa de etanol, em atmosfera inerte. Rendimento médio: 95%.

b) Síntese do Dímero $\{[(\text{Cp}^*)\text{Rh}]\text{Cl}_2\}_2$

Este organometálico foi sintetizado de acordo com o método de Kang e colaboradores¹¹². Adicionou-se $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,9 mmol) em 15 mL de metanol anidro e destilado sob argônio. A essa mistura adicionou-se pentametilciclopentadieno (6 mmol) e deixou-se sob refluxo a 338 K por 5 h em atmosfera inerte. Em seguida, removeu-se o solvente, lavou-se o resíduo com éter etílico, e o produto foi extraído com clorofórmio. Após a remoção do clorofórmio, sob vácuo, obteve-se cristais vermelhos-escuro do produto. O rendimento médio da reação foi de 98 %.

c) Síntese do Organometálico [(Cp)Rh(COD)]

A síntese foi efetuada seguindo-se o método de Kang¹¹². Preparou-se uma solução do complexo dimérico, [Rh(Cl)(COD)]₂ (0,405 mmol), carbonato de sódio anidro (1,89 mmol), e do ligante ciclopentadieno (3,78 mmol) recém destilado, em 20 mL de metanol. A mistura reacional foi deixada sob agitação magnética a 333 K, por 5 horas em atmosfera inerte. Em seguida, a mistura foi resfriada e filtrada, e o solvente foi removido sob vácuo. O produto foi extraído com éter obtendo-se cristais amarelos, os quais foram purificados por meio de sublimação a 333 K (10⁻² mmHg, 1,33 Pa). Rendimento médio: 51%.

d) Síntese do Organometálico [(Cp*)Rh(COD)]

Este organometálico foi sintetizado de acordo com o método de Moseley e colaboradores¹¹⁴.

A uma solução do organometálico {[(Cp*)Rh]Cl₂}₂ (0,400 mmol) em etanol, adicionou-se carbonato de sódio anidro (1,90 mmol) e 1,5-ciclooctadieno (3,00 mmol) e deixou-se reagir por 8 horas a 343 K, sob agitação magnética e atmosfera inerte. Após resfriamento, filtrou-se a mistura reacional e removeu-se o solvente sob vácuo. O produto foi extraído com éter e obteve-se cristais alaranjados que foram sublimados a 313 K (10⁻² mmHg, 1,33 Pa). Rendimento médio: 60%.

3. Obtenção dos Zeólitos M'₅₆Y e (NH₄)₅₆Y

Os zeólitos M'₅₆Y foram preparados a partir do zeólito Na₅₆Y por troca iônica¹¹⁵. O zeólito comercial Na₅₆Y, da Aldrich, de alta pureza e com composição de cela unitária igual a Na₅₆(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆.xH₂O, com razão Si/Al de 2,56, foi suspenso em uma solução 0,01 mol.L⁻¹ de um sal, e de uma base, ambos correspondente ao cátion de interesse (5 g de zeólito/L de solução), Tabela 1.

¹¹³ Giordano, G.; Crabtree, R. H., *Inorg. Synth.* 28, 1990, 88.

¹¹⁴ Moseley, K.; Kang, J. W.; Maitlis, P. M., *Chem. Commun.*, 1969, 1155.

¹¹⁵ Dwyer, J.; Dyer, A., *Chem. Ind.* 1984, 237.

Tabela 1: Condições experimentais para o procedimento de troca iônica.

Zeólitos	Solução (0,01 mol.L ⁻¹)	Solução básica (0,01 mol.L ⁻¹)
Na ₅₆ Y	NaCl	NaOH
Li ₅₆ Y	Li ₂ CO ₃	LiOH
K ₅₆ Y	KCl	KOH
Rb ₅₆ Y	RbCl	RbOH
Cs ₅₆ Y	CsCl	CsOH
(NH ₄) ₅₆ Y	NH ₄ Cl	---

A suspensão formada foi deixada sob agitação magnética por 24 horas a 343 K no caso de M' = Li, Na, K, Rb ou Cs, e 298 K no caso de NH₄⁺. Ao final deste período, filtrou-se em funil de placa sinterizada (nº 4) e lavou-se o sólido com água deionizada até que o teste de cloreto na água de lavagem, com nitrato de prata, apresentasse resultado negativo. O procedimento de troca foi realizado 6 vezes consecutivas.

Os zeólitos obtidos, com exceção do (NH₄)₅₆Y, foram tratados em um forno tubular a 573 K, sob fluxo de argônio por 11 h, em seguida calcinados a 723 K por 2 h sob fluxo de oxigênio. As amostras foram estocadas em dessecador sobre solução saturada de NH₄Cl.

Os zeólitos foram caracterizados por difratometria de raios-X de pó, RMN de ²⁷Al-MAS e ²⁹Si-MAS, e análise elementar de Si, Al, e Na.

4. Obtenção do Zeólito H₅₆Y

O zeólito H₅₆Y foi obtido *in situ* na cela de infravermelho, Figura 13, a partir do tratamento térmico sob vácuo de uma pastilha auto-suportada (~18 mg e 12 mm de diâmetro) do zeólito (NH₄)₅₆Y, a 623 K por 5 h, seguido de calcinação a 673 K por 1 h.



Figura 13: Cela de infravermelho médio utilizada neste trabalho.

5. Síntese do Zeólito MCM-22

O zeólito MCM-22 foi preparado a partir de sílica Aerosil 200, NaAlO_2 , NaOH , e hexametilenimina para a formação de um gel com as seguintes razões molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,30$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,22$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$ e $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,60$ (onde HMI = hexametilenimina), seguindo o procedimento já descrito por nosso grupo de pesquisa^{20,116}. Adicionou-se NaAlO_2 a uma solução aquosa $0,4 \text{ mol.L}^{-3}$ de NaOH , sob agitação (100 rpm), e esperou-se 20 minutos para sua completa dissolução. Em seguida, adicionou-se HMI por um período de 40 minutos, e após este, adicionou-se sílica Aerosil 200 durante 30 minutos.

O gel de síntese obtido foi envelhecido por 30 minutos sob agitação (100 rpm), à temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, o gel foi transferido para uma autoclave e submetido a tratamento hidrotérmico estático a 423 K durante 10 dias.

O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios-X de pó, RMN de ^{27}Al -MAS e ^{29}Si -MAS, e análise elementar de Si, Al, e Na.

6. Oclusão dos Organometálicos nos Zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e H_{56}Y

Os organometálicos foram sublimados ($\sim 363 \text{ K}$) em uma pastilha auto-suportada ($\sim 18 \text{ mg}$ e diâmetro de 12 mm) do zeólito previamente desidratada na cela de infravermelho construída para efetuar o tratamento térmico e análise por

infravermelho *in situ*, Figura 13. O processo de desidratação dos zeólitos $M'_{56}Y$ seguiu as seguintes etapas, sob vácuo ($< 10^{-4}$ torr): aquecimento a 473 K por 2 h, aquecimento a 573 K por 2 h, e por fim, aquecimento a 723 K por 2 h. Em alguns casos, a coloração amarela da pastilha após a desidratação indicou a necessidade de uma nova calcinação a 723 K por 1 h.

As amostras utilizadas nos testes catalíticos em fluxo contínuo foram preparadas em *Schlenk* devido à necessidade de quantidades maiores dos catalisadores. Neste caso, o organometálico foi sublimado em aproximadamente 500 mg de zeólito desidratado com de tratamento térmico subsequente para a remoção do ligante COD. Após este procedimento, a amostra foi transferida para uma ampola, e então, selada para testes posteriores.

7. Testes Fotoquímicos *in situ*

Os testes fotoquímicos foram realizados em amostras dos sistemas $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ ($M' = Na$ ou Rb) com adição de propano na cela de infravermelho. Os testes seguiram-se após prévia desidratação dos zeólitos, sublimação do organometálico $[(Cp)Rh(COD)]$ e tratamento térmico para a remoção do ligante COD. Após adição do propano, o sistema foi exposto a uma radiação ultravioleta de uma lâmpada de Hg (125 W, de baixa pressão) na parte de quartzo da cela, à temperatura ambiente por 7 h, com acompanhamento na região do infravermelho.

8. Testes de Reatividade *in situ*

Os testes catalíticos foram realizados em amostras dos sistemas $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ ($M' = Li, Na, K, Rb$ ou Cs), $\{(Cp)Rh\}-H_{56}Y$, e $\{(Cp^*)Rh\}-M'_{56}Y$ ($M' = Na$ ou Rb), com adição de propano na cela de infravermelho. Com o sistema $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$, também foi realizado teste catalítico com hidrogênio.

Os testes catalíticos foram efetuados após as etapas de desidratação dos zeólitos, sublimação do organometálico, $[(Cp)Rh(COD)]$ ou $[(Cp^*)Rh(COD)]$, e tratamento térmico a 523 K sob vácuo dinâmico para a remoção do ligante COD.

¹¹⁶ Mascarenhas, A. J. S.; Andrade, H.; Pastore, H. O., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, 2001, 322.

Após adição de propano ou hidrogênio, o sistema foi aquecido a 373, 423, 473 e 523 K, sob vácuo estático e com acompanhamento na região do infravermelho.

O sistema $\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$ também foi submetido à hidrogenação de piridina *in situ*. Após a adição de piridina na pastilha, introduziu-se hidrogênio na cela de infravermelho e procedeu-se o aquecimento do sistema a 373 e 523 K.

9. Testes Catalíticos em Linha de Fluxo Contínuo

a) Hidrogenação de Piridina

Os testes de hidrogenação de piridina foram realizados passando um fluxo de hidrogênio saturado com piridina através do catalisador, $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ (130 mg, $M' = Na$ ou Rb), aquecido a 323 K, Figura 14. A temperatura do saturador contendo piridina foi mantida a 303 K.

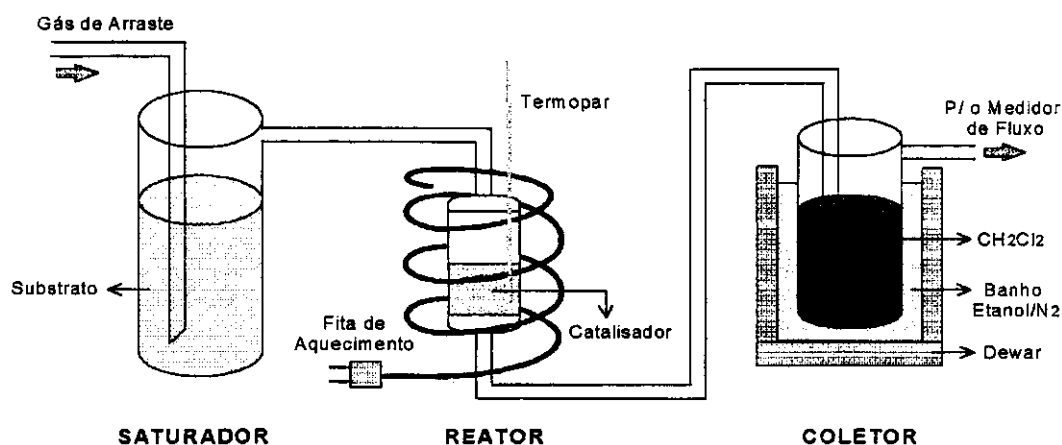


Figura 14: Esquema da montagem do teste catalítico de hidrogenação de piridina.

Os cálculos para a determinação das massas dos compostos observados nos cromatogramas foram efetuados utilizando-se a relação:

$$\frac{A_i}{A_p} = k_i/p \cdot \frac{m_i}{m_p}$$

Equação 1

sendo que:

A_i = área do pico do composto de interesse no cromatograma

A_p = área do pico do padrão interno no cromatograma

m_i = massa do composto de interesse

m_p = massa do padrão interno

k_i/p = determinado experimentalmente através de curvas de calibração

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A, equipado com uma coluna capilar com fase apolar, DB-5 (30 metros; 0,25 mm de diâmetro interno) e detector de ionização de chama (FID). O fluxo de gás de arraste (H_2) na coluna foi de 1 mL/min (equivalente a uma pressão de 60 psi na cabeça da coluna). As análises foram feitas em condições isotérmicas de 313 K utilizando-se o método do Padrão Interno e trietilamina como padrão interno.

A frequência de turnover foi calculada utilizando-se a Equação 2:

$$TOF = \frac{n_{\text{subst. convertido}}}{n_{Rh} \times t} \quad \text{Equação 2}$$

em que:

TOF = frequência de turnover

$n_{\text{subst. convertido}}$ = número de mols de substrato convertido calculado a partir dos cromatogramas

n_{Rh} = número de mols de ródio

t = tempo de reação

b) Reações de Hidrogenação e Ativação

Os testes foram realizados em um sistema acoplado diretamente a um cromatógrafo (HP – modelo 5890 série II, com coluna HP-1 de 50 m e 0,20 mm de diâmetro interno) com fluxo de hidrogênio (hidrogenação) ou hélio (ativação) saturado com o substrato através do catalisador, $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ (~100 mg, $M' = Na$ ou Rb), sob aquecimento. A temperatura do saturador foi mantida a 298 K, e injeções cromatográficas foram realizadas periodicamente, Figura 15.



Figura 15: Sistema do teste catalítico de $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ na hidrogenação do cicloexeno e tolueno e na ativação do cicloexeno e cicloexano.

A frequência de turnover foi calculada utilizando-se a Equação 3:

$$TOF = \% \text{ de conversão} \times \frac{p_{\text{substrato}} \cdot v}{R \cdot T \cdot \text{mol de Rh}} \quad \text{Equação 3}$$

em que:

TOF = frequência de turnover

% de conversão = determinada a partir dos cromatogramas através da relação entre as áreas de substrato e produtos

$p_{\text{substrato}}$ = pressão de vapor do substrato no saturador e na temperatura do saturados

v = vazão do substrato

R = constante dos gases

T = temperatura do saturador

c) Caracterização das Amostras após os Testes Catalíticos

Todas as amostras submetidas aos testes catalíticos foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho médio *in situ* na cela de infravermelho, onde cada amostra foi pastilhada e desidratada a 523 K. Estas amostras também tiveram o teor de ródio analisado por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES).

10. Técnicas de Caracterização Utilizadas

a) Espectroscopia no Infravermelho Médio

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet 520 FT-IR utilizando-se 2 cm^{-1} de resolução e 16 varreduras. Os espectros apresentados são o resultado da subtração do espectro do zeólito puro e desidratado do espectro obtido em cada medida.

b) Espectroscopia no Infravermelho Longínquo

Os espectros de absorção na região do infravermelho longínquo foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem D-8, com fonte de mercúrio, após 256 varreduras e com 4 cm^{-1} de resolução. As medidas foram efetuadas em uma cela de infravermelho construída para tratamentos térmicos sob vácuo e análises *in situ*, Figura 16.

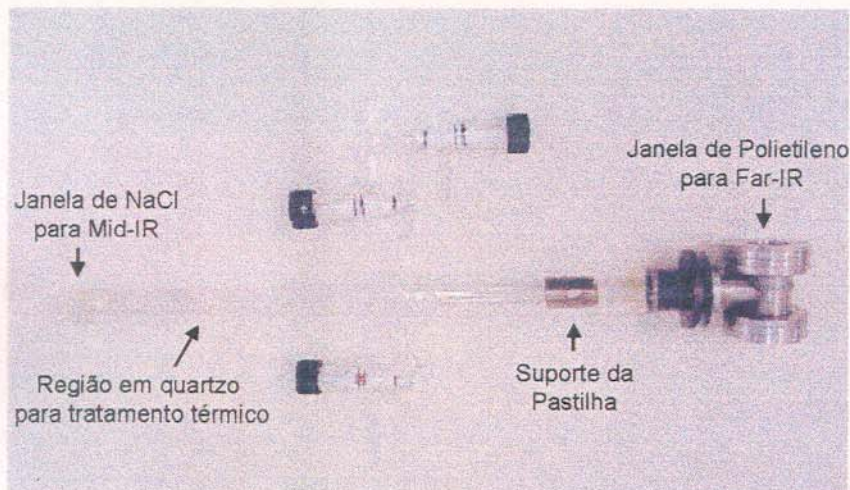


Figura 16: Cela de infravermelho longínquo utilizada neste trabalho.

c) Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al e ^{29}Si foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P. As amostras, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de zircônia. As condições experimentais de análise para cada um dos núcleos estão na Tabela 2.

Tabela 2: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si .

	^{29}Si	^{27}Al
Referência	TMS	Solução aquosa ácida 1 mol.L ⁻¹ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
Pausa entre Pulsos (s)	10	3
Números de Varreduras	>400	>500

d) Difractometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X de pó foram obtidos em um Difratorômetro URD-6, utilizando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, alimentada por uma tensão de 40 kV e corrente de 30mA (2° min^{-1}), com uma velocidade de varredura de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, após compactação manual das amostras em um suporte de vidro.

e) Análises Elementares de Na, Li, K, Si e Al

As análises elementares de Na, Li, K, Si e Al, foram realizadas no Laboratório Puriquima, pelo Prof. Dr. J. S. Barone. As amostras foram dissolvidas com HF, e alternativamente, por fusão alcalina com carbonato de sódio. As soluções obtidas foram analisadas por absorção atômica.

f) Análises Elementares de ródio

A determinação do conteúdo de Rh nas amostras foi realizada pela técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), com o equipamento Perkin Elmer, 300 DV. Utilizou-se a linha de emissão do ródio em 233,477 nm.

Para a realização das análises as amostras foram previamente calcinadas a 1073 K, pesadas (~15 mg) e transferidas para cadinhos de Teflon, onde foram tratadas com 3 mL de ácido fluorídrico, 3 mL de ácido nítrico e 3 gotas de ácido perclórico, e aquecidas até a secura. A adição de ácidos foi repetida por mais quatro vezes. Após resfriamento dos cadinhos adicionou-se 5 mL de água régia (3/1 em volume de HCl/HNO_3), transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se com água deionizada.

A técnica de RBS (Rutherford Back-Scattering) também foi utilizada na quantificação de ródio nestes sistemas. Os detalhes experimentais encontram-se no Apêndice 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Caracterização dos Zeólitos Obtidos por Troca Iônica

a) Difração de raios-X

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra de Na_{56}Y , utilizada como precursora nos procedimentos de troca iônica para a obtenção dos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$, e os difratogramas destas amostras.

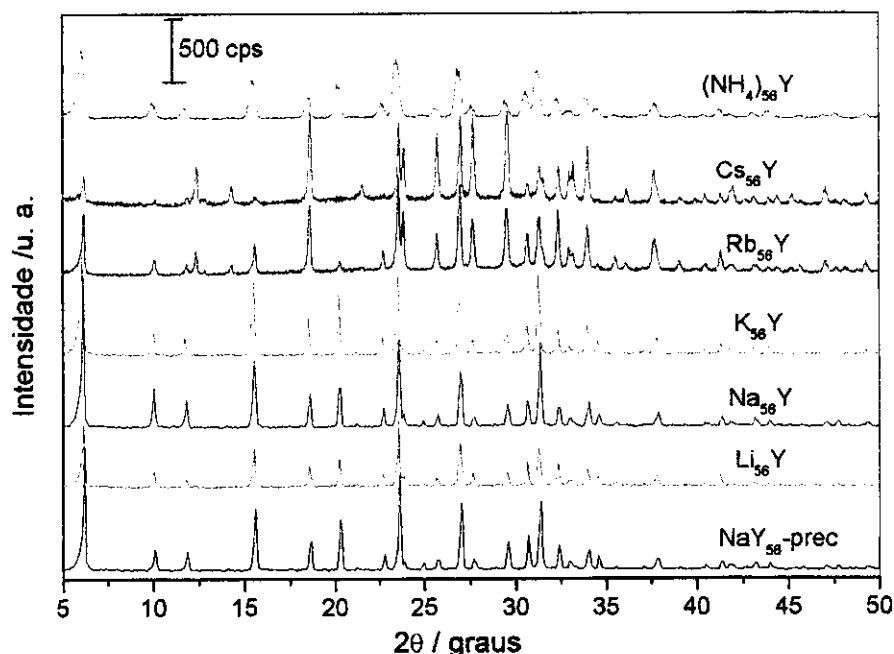


Figura 17: Difratogramas de raios-X dos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$ utilizados.

O difratograma da amostra precursora ($\text{Na}_{56}\text{Y-prec}$) apresenta os picos de difração característicos da estrutura zeolítica faujasita, ou zeólito Y^2 .

Pode-se observar, também, que os difratogramas das amostras obtidas após o procedimento de troca iônica seguido de calcinação (Li_{56}Y , Na_{56}Y , K_{56}Y , Rb_{56}Y e Cs_{56}Y), e da amostra $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$ sem calcinação posterior, apresentam o mesmo perfil de difração do material precursor e não há elevação da linha base na região de $20^\circ 2\theta$. Estes resultados mostram que o processo de troca iônica não alterou a estrutura cristalina do material precursor ($\text{Na}_{56}\text{Y-prec}$), e também não promoveu a amorfização da estrutura.

No entanto, pequenas variações na intensidade e na largura dos picos de difração são observadas, e são devidas aos diferentes cátions utilizados no processo de troca iônica na amostra precursora. Para os casos dos zeólitos Rb_{56}Y e Cs_{56}Y , os difratogramas de raios-X apresentam diferenças marcantes daqueles de Li, Na e K, especialmente no que se refere às intensidades relativas dos picos de difração. Essas diferenças advêm das diferentes ocupações de sítios, como discutido na Introdução.

b) Análise Elementar de Al, Si e M' (M' = Li, Na, K, Rb e Cs)

Os resultados das análises elementares das amostras preparadas por troca iônica são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados das análises elementares de Na, Li, K, Rb, Cs, Si e Al das amostras $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$.

Amostra	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	$\text{M}'_2\text{O}/\%$	$\text{Si/Al}/\%$	% de troca	% de troca na cavidade α
Li_{56}Y	50,6	15,24	4,89	1,99	2,88	44,6	~85(3,4 $\text{Li}^+/\alpha\text{-cav}$)
Na_{56}Y	50,0	15,00	9,23	---	2,83	100,0	---
K_{56}Y	52,3	16,07	1,36	13,30	2,76	89,6	100
Rb_{56}Y	52,0	15,64	4,74	7,83	2,82	50,1	~95(3,8 $\text{Rb}^+/\alpha\text{-cav}$)
Cs_{56}Y	52,5	15,91	4,87	21,91	2,80	49,6	~94(3,8 $\text{Cs}^+/\alpha\text{-cav}$)
$(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$	52,9	15,74	1,71	7,12	2,85	82,1	100

Para a amostra Na_{56}Y , três procedimentos de troca iônica sucessivos foram suficientes para uma eficiência de 100% de troca. Neste caso, fez-se troca iônica a partir do precursor comercial (Na_{56}Y -prec), o qual contém o mesmo cátion de compensação de carga da estrutura, para a remoção de possíveis sítios defeituosos, especialmente Si-OH.

Para as outras amostras, a eficiência do processo de troca iônica não alcançou o mesmo resultado apresentando para a amostra Na_{56}Y . Estas amostras

além de apresentarem os cátions correspondentes (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+), também contêm cátions Na^+ .

No caso dos cátions K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+ , os resultados encontrados são explicados pelo maior tamanho destes cátions em comparação com o Na^+ .

Para o zeólito Li_{56}Y , a baixa eficiência de troca iônica pode ser explicada pelo fato do Li^+ , quando em solução, possuir uma esfera de hidratação maior do que as dos cátions Na^+ ou K^+ , o que dificulta a troca iônica dos cátions de compensação presentes nas cavidades β e prisma hexagonais¹¹⁷.

No entanto, os resultados alcançados no processo de troca iônica garantem uma substituição de quase 100 % dos sítios de troca na cavidade α , isto porque, no zeólito Na_{56}Y há 52,5% de sítios de troca na cavidade α , 29,5% na cavidade β , e 18% no prisma hexagonal. No caso de troca total na cavidade α teremos 52,5% de troca, assim, proporcionalmente, tem-se que 44,6% de troca do Li_{56}Y , por exemplo, corresponde a 85%.

Tendo-se os resultados de análise elementar de Al_2O_3 e o resultados de SiO_2 calculado por diferença, calculou-se a razão molar Si/Al presente em cada amostra. Os resultados calculados, no entanto, estão um pouco acima do esperado, que era de 2,45, e podem ser explicado pelo fato da quantidade de SiO_2 ter sido determinada indiretamente.

c) Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al -MAS e ^{29}Si -MAS

As amostras de $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$ também foram caracterizadas por RMN de sólidos de ^{29}Si para a determinação da razão Si/Al estrutural destes materiais e RMN de ^{27}Al para determinar uma possível desaluminação nas estruturas destas amostras.

Na Figura 18 pode-se observar os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras preparadas e precursora.

¹¹⁷ Herden, H.; Einicke, W. -D.; Schöllner, R.; Mortier, W.; Gellens, L. R.; Uytterhoeven, J. B., *Zeolites* 2, 1982, 131.

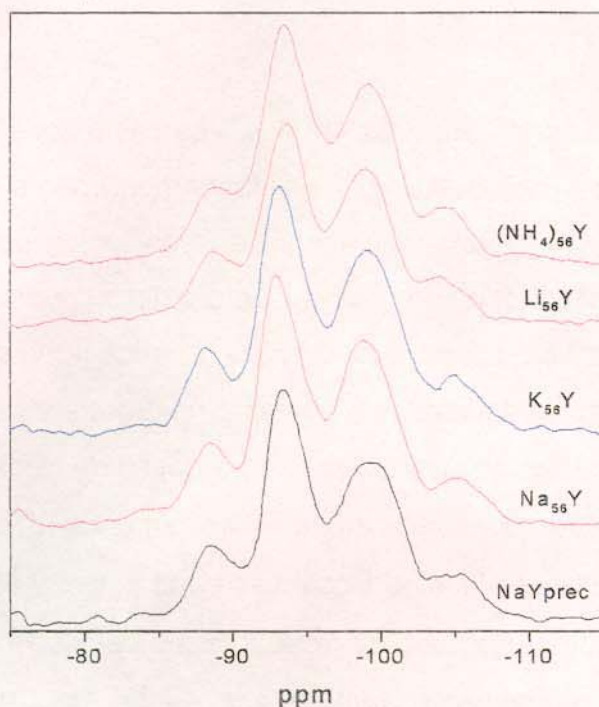


Figura 18: RMN de ^{29}Si das amostras $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$ preparadas por troca iônica e da amostra precursora (NaY-prec).

Pode-se observar que em todos os espectros mostrados acima há a presença de quatro sinais distintos de deslocamentos químicos, que correspondem aos vários ambientes de silício da estrutura, ou aos diferentes $\text{Si}(\text{nAl})$. O deslocamento observado na região de -103 a -107 ppm é devido ao $\text{Si}(\text{0Al})$, ou também designado Q^0 ; o deslocamento de -100 a -96 ppm corresponde ao $\text{Si}(\text{1Al})$, ou Q^1 ; em -96 a -90 ppm o deslocamento corresponde ao $\text{Si}(\text{2Al})$, ou Q^2 ; e o deslocamento de -90 a -85 ppm é devido ao $\text{Si}(\text{3Al})$, ou Q^3 . A razão Si/Al pode ser calculada a partir da seguinte relação:

$$\text{Si}/\text{Al} = \sum I_{\text{Si}(\text{nAl})} / \sum n/4 I_{\text{Si}(\text{nAl})}$$

Equação 4

em que, $I_{\text{Si}(\text{nAl})}$ é a intensidade dos sinais de deslocamentos químicos atribuídos aos diferentes $\text{Si}(\text{nAl})$ da amostra. Esta relação só é possível devido ao fato de que todo átomo de alumínio da estrutura terá em sua esfera de coordenação

quatro átomos de silício (regra de Loewenstein)¹¹⁸, e que cada Si-O-Al em uma unidade Si(nAl) incorpora 1/4 átomos de alumínio, sendo que a unidade inteira incorpora n/4 átomos de alumínio.

Na Tabela 4 encontram-se os valores da razão Si/Al, determinados a partir dos espectros de RMN de ²⁹Si das amostras preparadas e do precursor, usando-se a equação 2.

Tabela 4: Valores da razão Si/Al obtidos dos espectros de RMN de ²⁹Si.

Amostra	Si/Al
NaY prec	2,42
Li ₅₆ Y	2,46
Na ₅₆ Y	2,42
K ₅₆ Y	2,47
Rb ₅₆ Y	2,46
Cs ₅₆ Y	2,45
(NH ₄) ₅₆ Y	2,48

Os valores determinados para a razão Si/Al destes materiais estão próximos ao determinado para o material precursor (NaY-prec) e das especificações apresentadas pelo fornecedor (2,45), sendo que a pequena diferença observada se encontra dentro da faixa de erro do método de cálculo empregado.

Na Figura 19 encontram-se os espectros de RMN de ²⁷Al das amostras NaY-prec, e das amostras M'₅₆Y e (NH₄)₅₆Y.

Pode-se observar no espectro de RMN de ²⁷Al da amostra precursora NaY-prec, a presença de um único pico de deslocamento químico em 60 e 62 ppm, para os zeólitos M'₅₆Y e (NH₄)₅₆Y, respectivamente. Este deslocamento químico é característico de alumínio tetracoordenado. A ausência de sinal em 0 ppm, característico de alumínio hexacoordenado, evidencia que o material de partida não apresentava espécies de óxido de alumínio ocluídas nas cavidades.

¹¹⁸ Loewenstein, W., *Am. Mineral.* 39, 1954, 92.

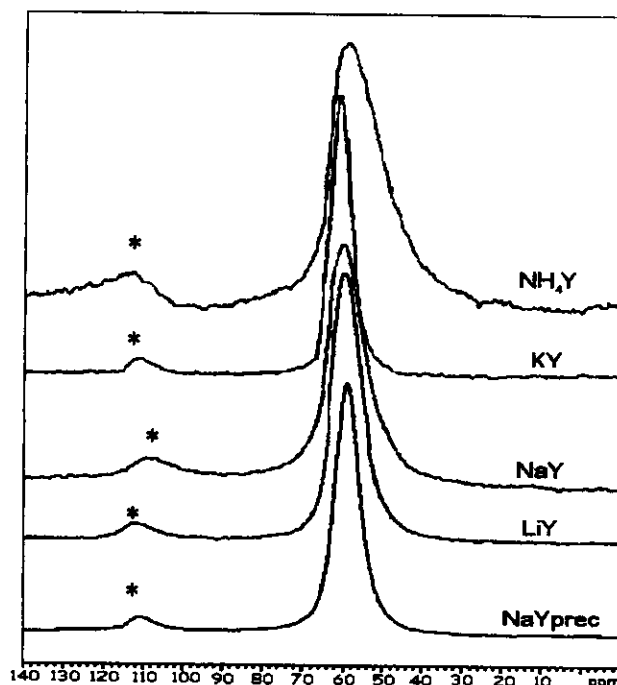


Figura 19: Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras $\text{M}'_{56}\text{Y}$, $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$, e da amostra precursora (NaY-prec). *Bandas laterais.

Os materiais, após os procedimentos de troca iônica, também apresentaram somente o sinal de alumínio tetraédrico, portanto estas amostras possuem apenas alumínio tetracoordenado na estrutura.

O sinal de deslocamento químico da amostra $(\text{NH}_4)_{56}\text{Y}$ em 62 ppm apresenta um maior alargamento do que os apresentados para as amostras $\text{M}'_{56}\text{Y}$, e que provavelmente se deve a diferentes perturbações do cátion NH_4^+ nos sítios quadrupolares de alumínio.

Os resultados apresentados por RMN de ^{29}Si e por RMN de ^{27}Al comprovam o que já havia sido indicado por difração de raios-X, isto é, que os processos de troca iônica e de calcinação não afetaram a estrutura zeolítica, e mostraram que a razão molar Si/Al estrutural está muito próxima da razão do material Na_{56}Y precursor.

2. Caracterização dos Organometálicos

a) $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$

O organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, Figura 20. As principais vibrações estão relacionadas na Tabela 5.

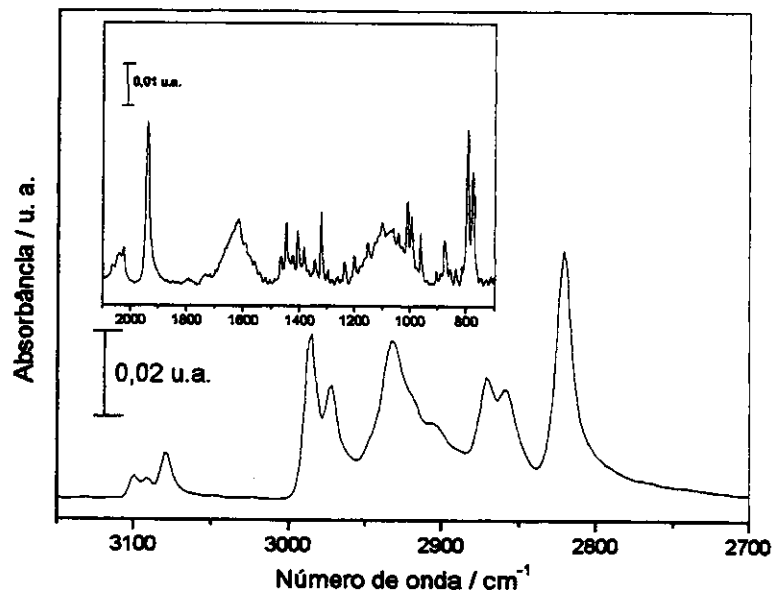


Figura 20: Espectro de infravermelho do organometálico, $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$, em pastilha de KBr, resolução 4 cm⁻¹ e acumulação de 16 varreduras.

Tabela 5: Principais bandas de vibração do organometálico, $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$.

$\nu_{\text{C-H}} / \text{cm}^{-1}$	Origem
3099	ligante ciclopentadienil (Cp)
3091	
3080	
2985	Ligante ciclooctadieno (COD)
2972	
2933	
2904(sh)	
2872	
2860	
2822	

Pode-se observar na Figura 20, as bandas características de estiramento C-H do ligante ciclooctadieno (COD) na região de 2985 a 2822 cm^{-1} , enquanto que o ligante ciclopentadienil (Cp) apresenta estiramentos desta natureza na região de 3099 a 3081 cm^{-1} .

As bandas em menores números de onda do ligante COD estão relacionados aos estiramentos C-H dos grupos envolvidos em duplas ligações. Já as vibrações dos grupos C-H de átomos de carbono saturados correspondem ao conjunto de bandas em maiores números de onda.

As diferentes posições encontradas para o ligante Cp podem ser devidas às diferentes orientações do ligante na formação dos retículos cristalinos. Na literatura não foi encontrado nenhum dado de espectroscopia no infravermelho deste organometálico para comparação.

Os resultados de RMN de ^1H mostraram os seguintes deslocamentos químicos: 1,67 ppm (m), 1,95 pp (m), 3,67 ppm (s) referentes ao ciclooctadieno, e 4,65 ppm (s) (m = multiplete, s = singlete) correspondente aos prótons do ciclopentadienil¹¹².

b) [(Cp*)Rh(COD)]

O complexo [(Cp*)Rh(COD)] foi caracterizado por ^1H -RMN. Os sinais de ^1H de deslocamentos químicos foram encontrados em: 2,90 ppm (s) referente aos prótons vinílicos do ligante COD; 2,4 e 1,92 ppm (m) referentes aos prótons alílicos do ligante COD; 1,78 ppm (s) referente aos prótons das metilas do ligante Cp*¹¹⁴.

3. Ancoramento de [(Cp)Rh(COD)] nos Zeólitos M'₅₆Y

As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros no infravermelho obtidos após a sublimação do organometálico [(Cp)Rh(COD)] nos zeólitos M'₅₆Y, previamente desidratados, seguido de tratamento térmico.

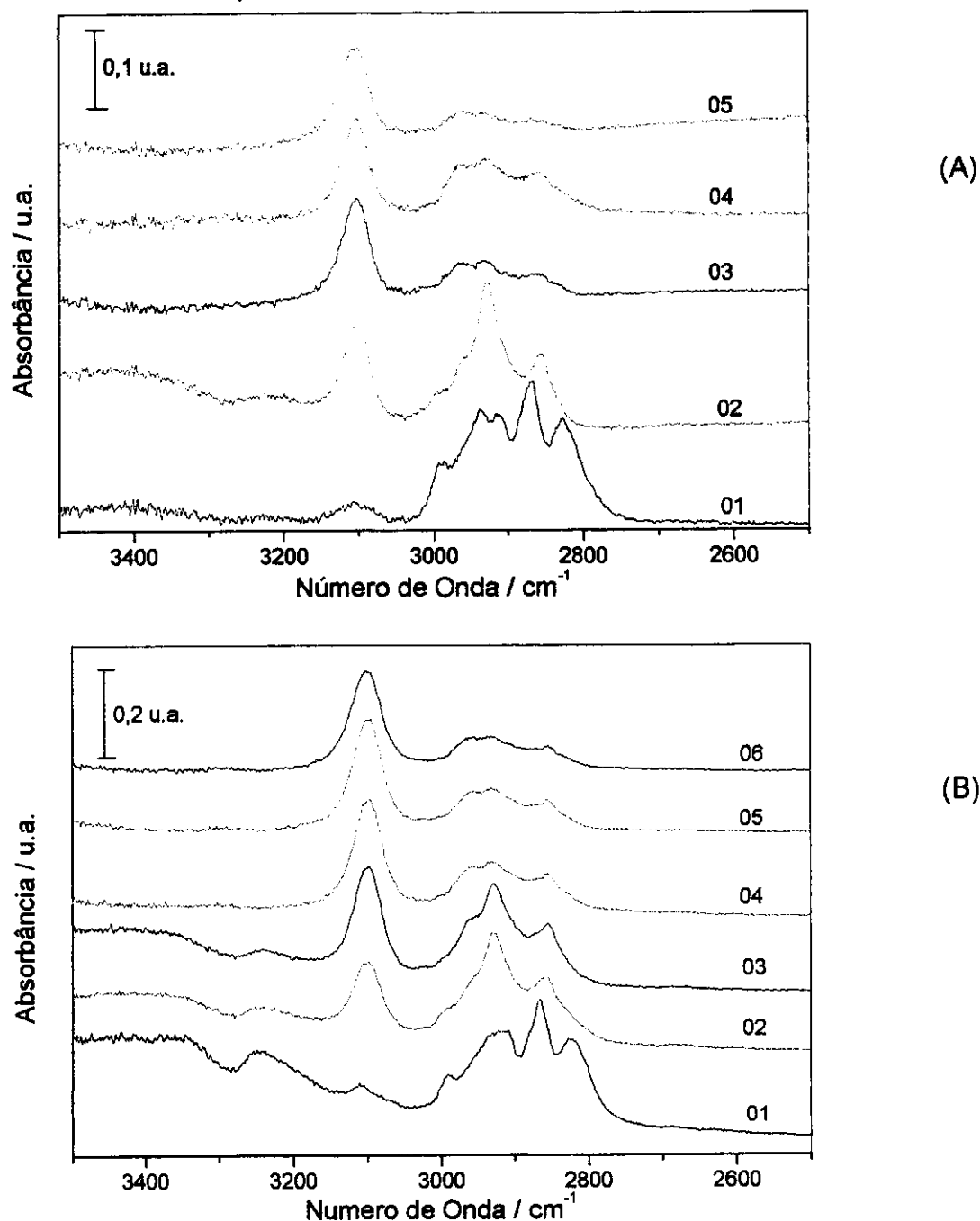


Figura 21: Tratamento térmico das amostras: **(A)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Li}_{56}\text{Y}$: **01**- após sublimação; **02**- após 12 h a 523 K, ve; **03** após 3 h a 523 K, vd; **04**-após 3 h a 523 K, vd; **05**- após 1 h a 573 K, vd. **(B)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$: **01**- após sublimação; **02**- após 8 h a 523 K, ve; **03**- após 12 h a 523 K, ve; **04**- após 2 h a 523 K, vd; **05**- após 2 h a 523 K, vd; **06**- após 1 h a 573 K, vd.

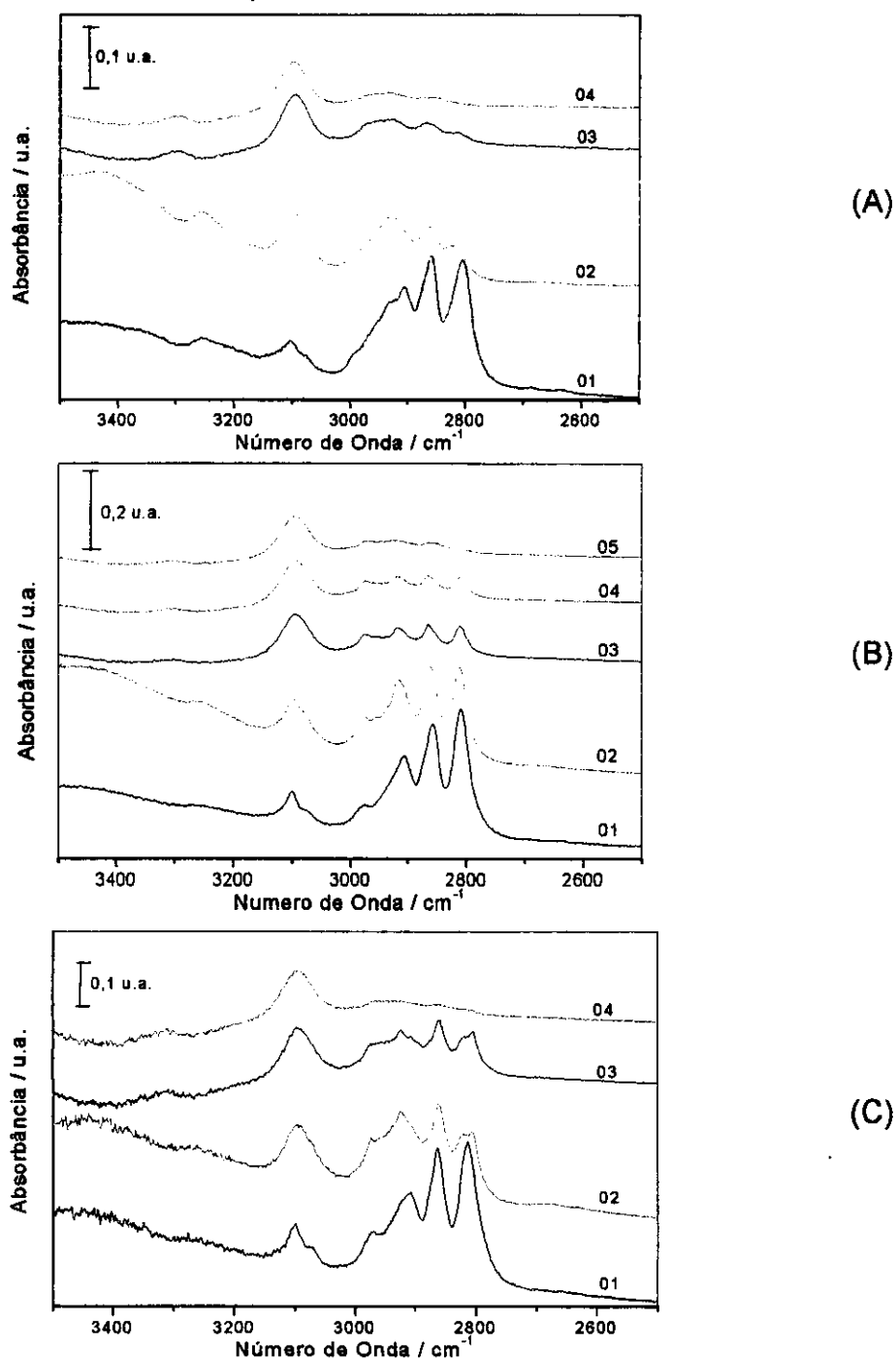


Figura 22: Tratamento térmico das amostras: **(A)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-K}_{56}\text{Y}$: **01**- após sublimação; **02**- após 12 h a 523 K, ve; **03**- após 5 h a 523 K, vd; **04**- após 1 h a 573 K, vd. **(B)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$: **01**- após sublimação; **02**- após 11 h a 523 K, ve; **03**- após 4 h a 523 K, vd; **04**- após 2 h a 523 K, vd; **05**- após 1 h a 573 K, vd. **(C)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Cs}_{56}\text{Y}$: **01**- após sublimação; **02**- após 12 h a 523 K, ve; **03**- após 4 h a 523 K, vd; **04**- após 1 h a 573 K, vd.

O comportamento dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, ou Cs), no decorrer do tratamento térmico mostrou-se semelhante. Nestes sistemas existe a possibilidade de apenas um tipo de sítio de ancoramento do organometálico nos cátions intrazeolíticos via insaturações do anel Cp, pois o ligante COD não possui insaturações disponíveis para realizar o ancoramento.

Após sublimação do organometálico nos zeólitos em que $\text{M}' = \text{Li}$ ou Na , seguido de tratamento térmico, observa-se que o ligante Cp apresenta apenas uma banda de frequência de estiramento em torno 3100 cm^{-1} , Figuras 21(A) e 21(B), como já reportado em trabalhos anteriores⁵. Ainda comparando estes dois sistemas, observa-se que ambos se comportam de maneira muito semelhante, com pequenas variações nas frequências de estiramento dos ligantes Cp e COD, na maioria para menores números de onda para $\text{M}' = \text{Na}$, e que são devidos aos tamanhos e habilidades de polarização de cada cátion intrazeolítico.

Após tratamento térmico sob vácuo dinâmico a 523 K , há um decréscimo progressivo da intensidade das bandas na região entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, o que corresponde à eliminação do ligante COD da esfera de coordenação do metal e do zeólito. Observa-se, entretanto, a permanência da banda referente ao ligante Cp.

Os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$, em que $\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$ e Cs , Figuras 22(A), 22(B) e 22(C), respectivamente, apresentam perfis diferentes dos observados para $\text{M}' = \text{Na}$ e Li , mas semelhantes entre si, e também com pequenas variações nas bandas de frequência de estiramento dos ligantes COD e Cp. Neste conjunto, as principais diferenças encontradas estão nas intensidades relativas das bandas do ligante COD e o aparecimento de um ombro na região de estiramento do ligante Cp em $\sim 3070\text{ cm}^{-1}$, o que pode ser devido à presecção de parte do organometálico ainda não ancorado nas cavidades zeolíticas. Isto acontece porque o espaço intrazeolítico de uma cavidade com cátions K^+ , Rb^+ e Cs^+ é bastante diminuído, causando assim dificuldades de ancoramento das moléculas de organometálico.

Nestes sistemas também foi observada a diminuição das bandas correspondentes ao ligante COD, indicando que no ancoramento esse ligante é eliminado. Simultaneamente ao desaparecimento do COD, diminui a banda em

3072 cm^{-1} até seu total desaparecimento, permanecendo a banda de 3100 cm^{-1} . Estes resultados indicam que no caso de $M' = \text{K}$, Rb e Cs a perda do ligante COD, promovida pelo tratamento térmico, promove também uma melhor acomodação do fragmento organometálico resultante nas cavidades zeolíticas, permitindo o ancoramento homogêneo.

Todos os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-M'_{56}\text{Y}$ apresentam, mesmo após 6 h de tratamento térmico a 523 K sob vácuo dinâmico, bandas de baixa intensidade na região de 2800 a 2900 cm^{-1} , que são atribuídas ao ligante Cp^5 , acompanhadas da banda em 3100 cm^{-1} , caracterizando um forte ancoramento do organometálico na estrutura zeolítica.

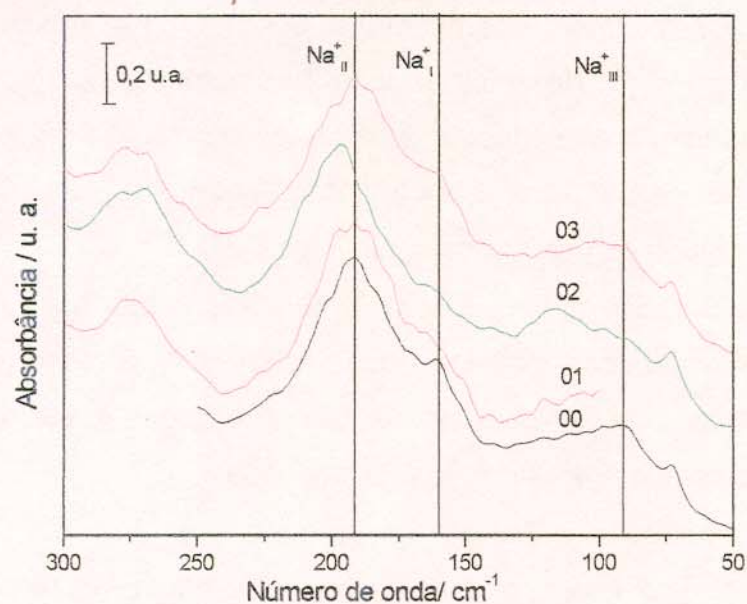
Estes sistemas também foram submetidos a tratamento térmico a 573 K por uma hora, e os respectivos espectros no infravermelho mostraram a diminuição das intensidades das bandas na região de 2800 a 2900 cm^{-1} , mas em contrapartida houve o escurecimento da pastilha para uma coloração marrom escuro, o que indica, provavelmente, a formação de coque proveniente da decomposição do ligante Cp e formação de uma fase metálica. A formação de coque não é interessante para estes sistemas, já que pode obstruir os poros do zeólito e o acesso de outras moléculas aos sítios de ancoramento. Desta maneira, o tratamento térmico para a formação das espécies $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-M'_{56}\text{Y}$ foi fixado na temperatura de 523 K pelo tempo necessário até que não fossem observadas mais alterações nos espectros.

4. Determinação do Ancoramento Intrazeolítico do Organometálico

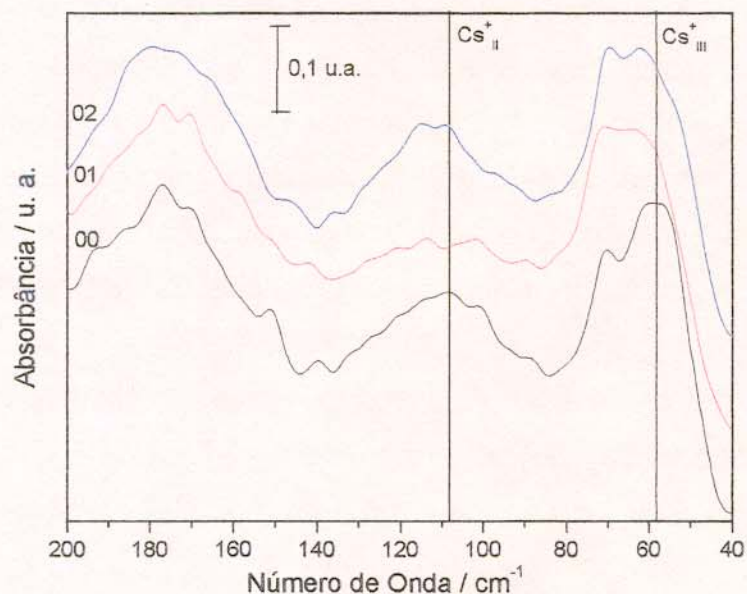
Nas Figuras 23(A) e 23(B) encontram-se os espectros de Far-IR obtidos a partir do tratamento térmico dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-M'_{56}\text{Y}$, onde $M' = \text{Na}$ ou Cs .

Pode-se observar na Figura 23(A) que após a sublimação do organometálico, a banda em 191 cm^{-1} , característica de sódio em sítio II^{9,119} de compensação de carga, Figuras 2 e 3, no zeólito desidratado, apresentou um deslocamento de 5 cm^{-1} para maiores números de onda.

¹¹⁹ Baker, M. D.; Godber, J.; Ozin, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1985, 3033.



(A)



(B)

Figura 23: Espectros de Far-IR do tratamento térmico das amostras: **(A)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ com lâmpada de Hg: **00**- zeólito Na_{56}Y desidratado; **02**- após sublimação do organometálico; **03**- após tratamento térmico a 423 K por 17 h, ve, seguido de aquecimento a 523 K sob vd por 3 h. Com lâmpada global: **01**- zeólito Na_{56}Y desidratado. **(B)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Cs}_{56}\text{Y}$: **00**- zeólito Cs_{56}Y desidratado; **01**- após sublimação do organometálico; **02**- após tratamento térmico a 423 K por 5 h, ve, seguido de aquecimento a 523 K sob vd por 5 h.

Observa-se, também, o deslocamento da banda em 90 cm^{-1} , característica de sódio em sítio III para 115 cm^{-1} ^{9,119}. No entanto, após tratamento térmico sob vácuo dinâmico, ocorre a restauração do espectro inicial do zeólito Na_{56}Y , Figura 23(A)-curva 03. Estes dados comprovam que o ancoramento após a sublimação do organometálico se dá nos cátions intrazeolíticos da cavidade α .

O tratamento térmico sob vácuo dinâmico leva à restauração das bandas características dos cátions intrazeolíticos indicando que, após este processo, o ancoramento do organometálico não envolve os cátions zeolíticos, e se dá provavelmente pelos átomos de oxigênios estruturais na cavidade α .

Comparando-se os espectros de Far-IR dos zeólitos Na_{56}Y e Cs_{56}Y desidratados, observa-se no zeólito Cs_{56}Y que nem todos os sítios catiônicos contêm Cs^+ ^{9,11,12,119}, como já indicado pela troca iônica. O espectro de Cs_{56}Y é uma mistura dos dois tipos de zeólitos, sendo que em 59 e 108 cm^{-1} , têm-se as bandas referentes aos sítios II e III de Cs^+ ^{11,12}, respectivamente. As bandas em 177 e 150 cm^{-1} são devidas a Na^+ em sítios II e I ^{9,119}, respectivamente, e estão deslocadas para menores números de onda quando comparadas com o espectro de Na_{56}Y , devido à influência da maior dimensão dos cátions Cs^+ em sítios vizinhos.

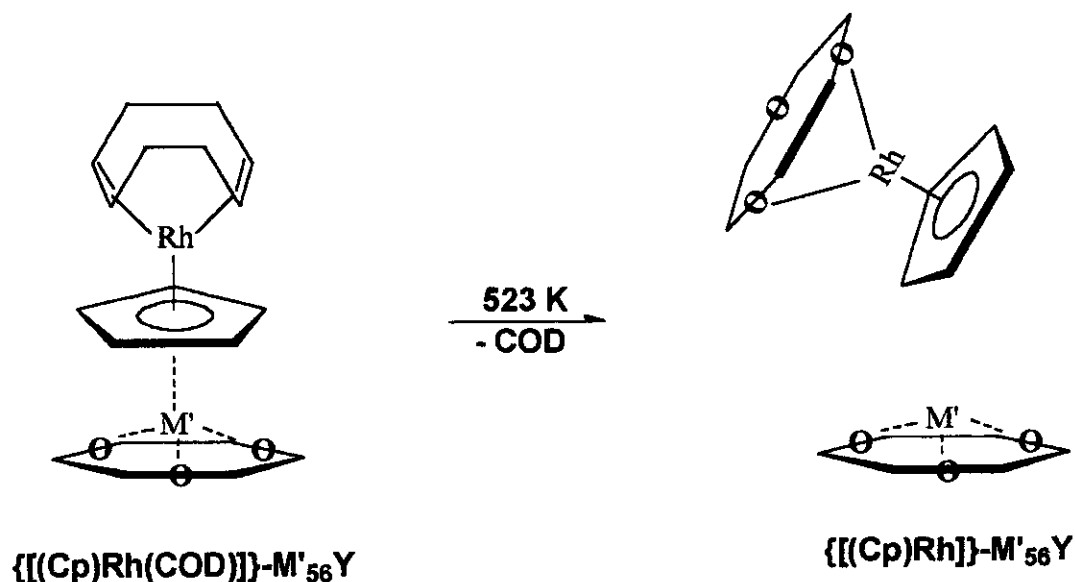
Após a sublimação do organometálico, Figura 23(B)-curva 01, observa-se alteração na intensidade da banda em 108 cm^{-1} , referente ao sítio II de Cs^+ na cavidade α , e deslocamento de 5 cm^{-1} da banda em 59 cm^{-1} , do Cs^+ no sítio III para maiores números de onda.

Após tratamento térmico sob vácuo dinâmico, ocorre somente a regeneração parcial do espectro inicial, diferentemente do que ocorre com o zeólito Na_{56}Y . Este fato poderia ser explicado pelo maior impedimento estérico existente na cavidade α no caso do zeólito Cs_{56}Y . Mesmo após o ancoramento do fragmento organometálico nos oxigênios estruturais, os cátions de Cs^+ , devido ao seu grande tamanho, provavelmente ainda estão sob a influência do organometálico.

Tendo em vista o comportamento descrito para o organometálico na cavidade zeolítica, alguns pontos devem ser evidenciados:

- O progresso das modificações observadas no organometálico com a temperatura indica que em qualquer forma alcalina do zeólito Y o ligante COD é eliminado. Isto é corroborado pela homogeneização da espécie ocluída após a eliminação do ligante, no caso dos cátions de maiores dimensões.
- Independentemente da forma alcalina do zeólito Y, a espécie organometálica a que se chega tem o mesmo espectro no infravermelho, portanto muito provavelmente trata-se da mesma espécie.
- A espectroscopia no longínquo demonstra que na ausência de efeitos secundários, no caso do sódio, o ancoramento inicial se dá nos íons extraestruturais. O aquecimento sob vácuo causa a liberação destes íons, que passam a apresentar o mesmo espectro que apresentavam antes da oclusão do organometálico.

Com base nestas evidências é possível propor que o tratamento térmico da espécie $\{[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ ocorra como mostrado no Esquema 5.



Esquema 5

5. Ancoramento de $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ no Zeólito H_{56}Y : A Comprovação do Ancoramento Intrazeolítico

A Figura 24 apresenta os espectros no infravermelho obtidos após sublimação do organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ no zeólito H_{56}Y .

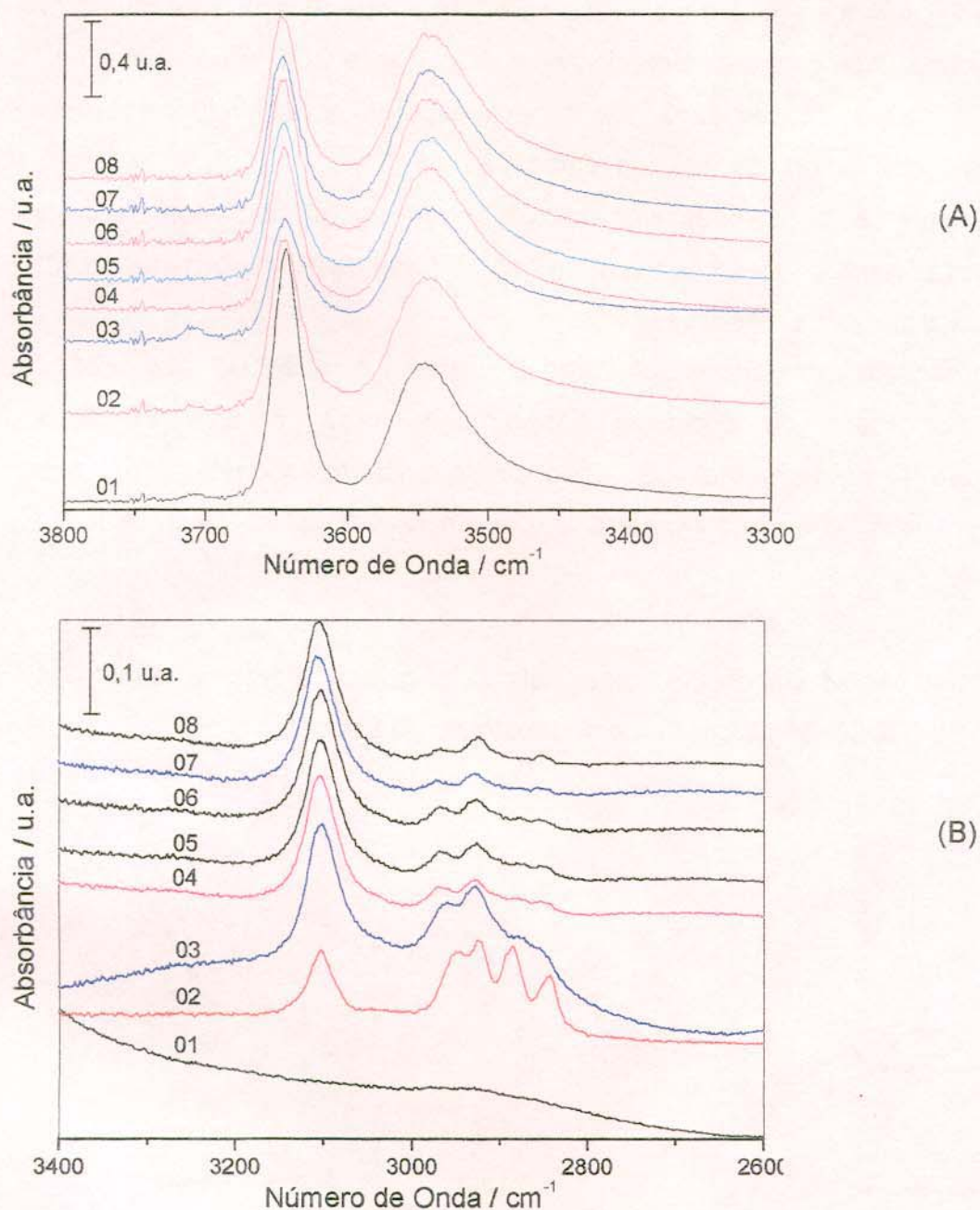


Figura 24: Tratamento térmico da amostra $\{(Cp)Rh(COD)\}-H_{56}Y$ **(A)** região das hidroxilas; **(B)** região dos ligantes: **01**- após desidratação e calcinação do zeólito; **02**- após sublimação; **03**- após 10 h a 523 K, ve; **04**- após 2 h a 523 K e vd; **05**- após 2 h a 523 K e vd; **06**- após 2 h a 553 K e vd; **07**- após 13 h a 553 K e vd; **08**- após 2 h a 573 e vd.

Pode-se observar no espectro 01 da Figura 24(A) que o zeólito $H_{56}Y$ desidratado apresenta dois tipos de átomos de hidrogênio ácidos¹²⁰, o da cavidade α em 3643 cm^{-1} , e o da cavidade β em 3545 cm^{-1} . Após a sublimação do complexo, há uma diminuição bastante acentuada da banda referente aos átomos de hidrogênio da cavidade α , enquanto que a banda referente aos da cavidade β não altera de intensidade, mas apresenta um pequeno deslocamento (3 cm^{-1}) para menores números de onda. Estes resultados indicam interação do organometálico com os átomos de hidrogênio da cavidade α ⁹⁷ e alteração da interação entre os átomos de hidrogênio da cavidade β com os átomos de oxigênio estruturais.

O ancoramento do organometálico nos átomos de hidrogênio da cavidade α geraria o aparecimento de uma banda larga referente à ligação de hidrogênio na região de 3400 cm^{-1} ^{9,97,110} tal como no caso de $\{(Cp)Ir(CO)H_2\}-H_{56}Y$ ¹¹⁰. No entanto, tal banda não foi observada neste trabalho, indicando que o próton intrazeolítico não é compartilhado entre a estrutura e o organometálico, como os cátions alcalinos o são.

O tratamento térmico acompanhado de vácuo dinâmico leva à total perda do ligante COD, evidenciado pela diminuição das bandas na região de $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, Figura 24(B), como já observado no ancoramento do organometálico nos zeólitos $M'_{56}Y$.

A perda do ligante COD permite o ancoramento do fragmento organometálico aos átomos de oxigênio da estrutura zeolítica⁹, como proposto no Esquema 5, liberando o próton e levando à restauração da banda característica dos hidrogênios ácidos da cavidade α , como já observado em trabalhos anteriores⁹⁷. No entanto, isto não foi observado no ancoramento de $\{(Cp)Rh(COD)\}$ no zeólito $H_{56}Y$.

Novas adições do organometálico seguidas de tratamento térmico foram realizadas sucessivamente para estudar o comportamento da banda dos hidrogênios ácidos da cavidade α , Figura 25.

¹²⁰ Ward, J.W., *Adv. Chem. Ser.* 101, 1971, 380.

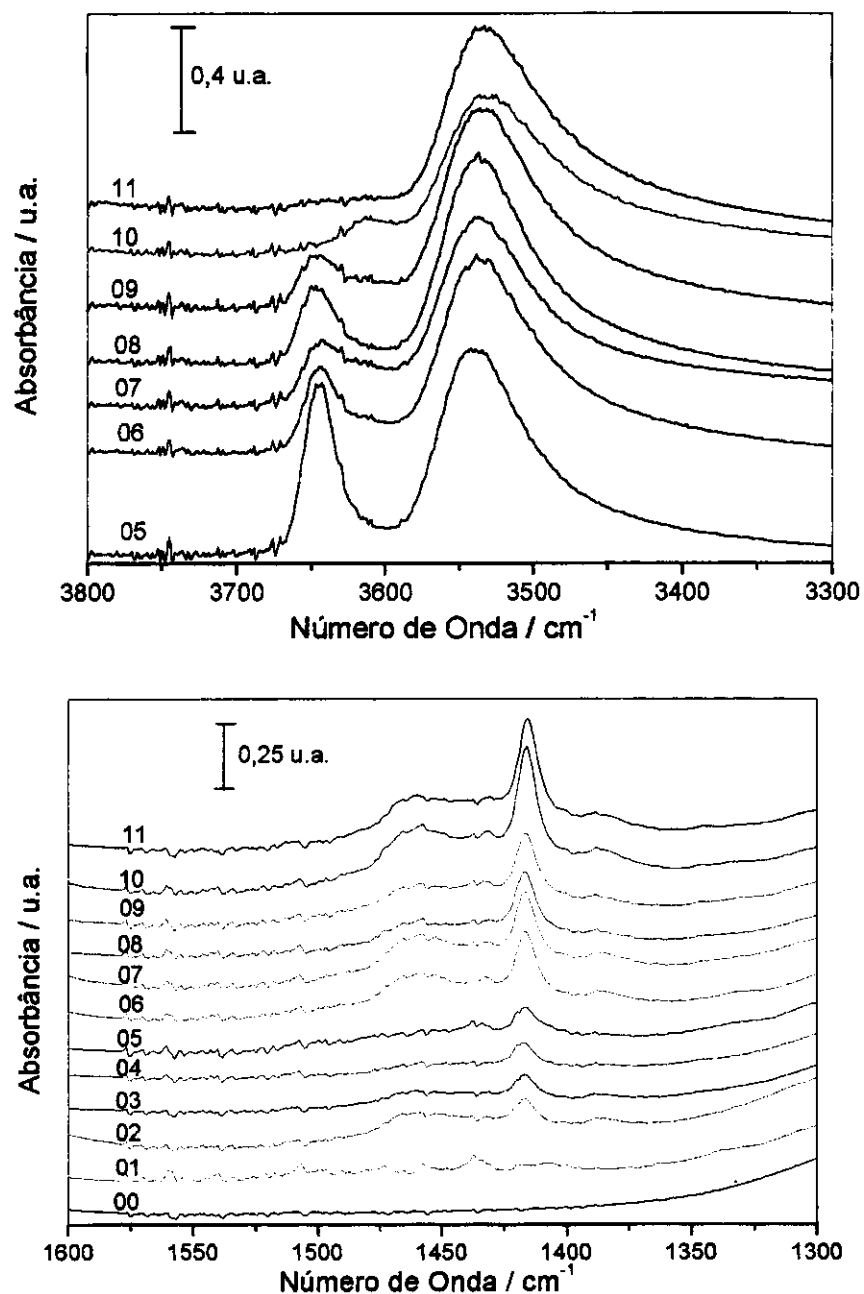


Figura 25: Tratamento térmico da amostra $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-H}_{56}\text{Y}$: **(A)** 00- após desidratação e calcinação do zeólito; 01- após sublimação; 02- após 10 h a 523 K, ve; 03- após 2 h a 523 K e vd; 04- após 2 h a 553 K e vd; 05- após nova sublimação; 06- após 4 h a 523 K, ve; 07- após 14 h a 523 K e ve; 08- após 3 h a 553 K e vd; 09- após nova sublimação; 10- após 18 h a 523 K e ve; 11- após 3 h a 553 K e vd.

Após três adições do organometálico observou-se o total desaparecimento da banda em 3643 cm^{-1} (Figura 25), e novamente não se observou a formação da banda característica de ligação de hidrogênio. Pode-se notar, entretanto, o surgimento de uma banda em 3609 cm^{-1} logo após o terceiro processo de sublimação e aquecimento sob vácuo estático, mas que desaparece após tratamento térmico sob vácuo dinâmico e que pode ser resultante de água introduzida durante o processo de sublimação juntamente com o organometálico.

Nota-se, também, na Figura 25, que a banda referente aos hidrogênios da cavidade β apresenta um pequeno alargamento e um deslocamento após cada adição do organometálico. Este resultado mostra que a introdução de cada nova carga do organometálico na cavidade α altera a interação dos hidrogênios da cavidade β com os átomos de oxigênio estruturais.

Na região em torno de 1400 cm^{-1} observa-se, além das bandas características das ligação C=C e C-H, em torno de 1460 cm^{-1} , o aparecimento de bandas em 1415 e 1386 cm^{-1} logo após o tratamento térmico do sistema. Estas bandas não sofrem alterações mesmo após tratamento térmico sob vácuo dinâmico, e após novas sublimações aumentam de intensidade.

Na região de 3200 a 2500 cm^{-1} , o sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-H}_{56}\text{Y}$ apresenta comportamento semelhante ao observado pelas formas alcalinas dos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$: quase desaparecimento das bandas em torno de $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, após tratamento térmico e vácuo dinâmico, indicando a perda do ligante COD; e ancoramento intrazeolítico indicado pela permanência e intensificação da banda em 3100 cm^{-1} , Figura 24.

Em contrapartida, a região referente aos átomos de hidrogênio da estrutura indica um comportamento bastante diferente. À semelhança do comportamento dos zeólitos alcalinos, o fragmento organometálico resultante da perda do ligante COD deveria coordenar nos átomos de oxigênio da estrutura zeolítica e levar à completa restauração da banda referente aos hidrogênios da cavidade α em 3643 cm^{-1} . No entanto, este comportamento não foi observado no ancoramento de $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ em H_{56}Y .

O fato de que não há formação de ligação de hidrogênio, somado ao fato de que os hidrogênios ácidos da cavidade α não são restaurados com a eliminação do COD, levam a propor que este hidrogênio ácido é transferido para o organometálico, formando uma espécie catiônica que compensa a carga negativa da rede zeolítica. As bandas em 1415 e 1386 cm^{-1} são características de coordenação diena^{121,122}, e neste caso, provavelmente, indicam que a coordenação Rh-Cp deixou de ser η^5 e passou a ser η^4 ou η^2 devido a uma reação de adição dos hidrogênios da cavidade α no ligante ciclopentadienil. Entretanto, este sistema não foi ainda totalmente esclarecido.

6. Determinação do Local de Ancoramento por meio de Reação com Fosfinas

A localização intrazeolítica do organometálico na estrutura foi confirmada por reação com trimetilfosfina (PMe_3) e tricicloexilfosfina (PCy_3) no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, tendo em vista que a primeira tem livre acesso às cavidades (com 4,2 Å de diâmetro cinético e 118° de ângulo de cone¹²³), e portanto reagirá com o organometálico ancorado na superfície interna e externa da estrutura zeolítica. A tricicloexilfosfina ao contrário, devido às suas dimensões (10,9 Å de diâmetro cinético e 170° de ângulo de cone¹²⁴), só reage com o organometálico ancorado externamente no zeólito, se houver.

A introdução de PMe_3 no zeólito Na_{56}Y puro, Figura 26, resulta no aparecimento de bandas em 2963, 2901, 2841 e 2816 cm^{-1} , as quais praticamente desaparecem após tratamento térmico a 523 K sob vácuo dinâmico por 2 h. Estas bandas são devido a interações de PMe_3 com os cátions sódio da estrutura zeolítica.

¹²¹ Nelson, S. M.; Sloan, M.; Drew, M. G. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2195.

¹²² Fritz, H. P., *Chem. Ber.*, **92**, **1959**, 780.

¹²³ Huang, T.-N.; Schwartz, J., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, **1982**, 5244.

¹²⁴ White, D.; Coville, N. J., *Adv. Organomet. Chem.* **36**, **1994**, 95.

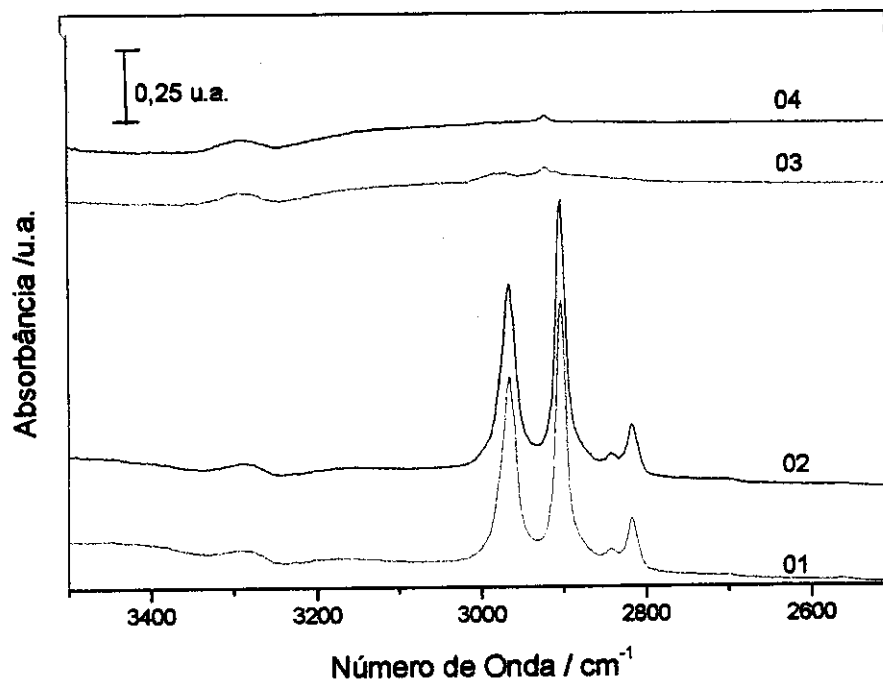
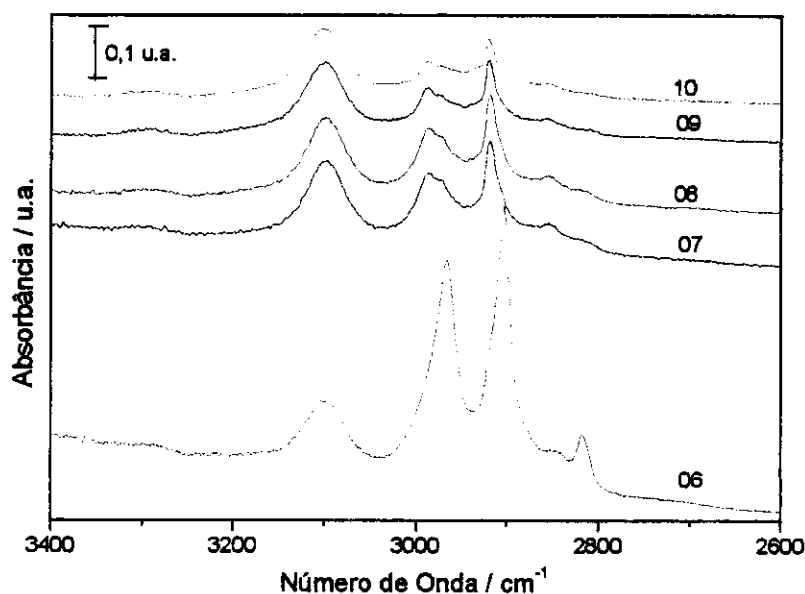
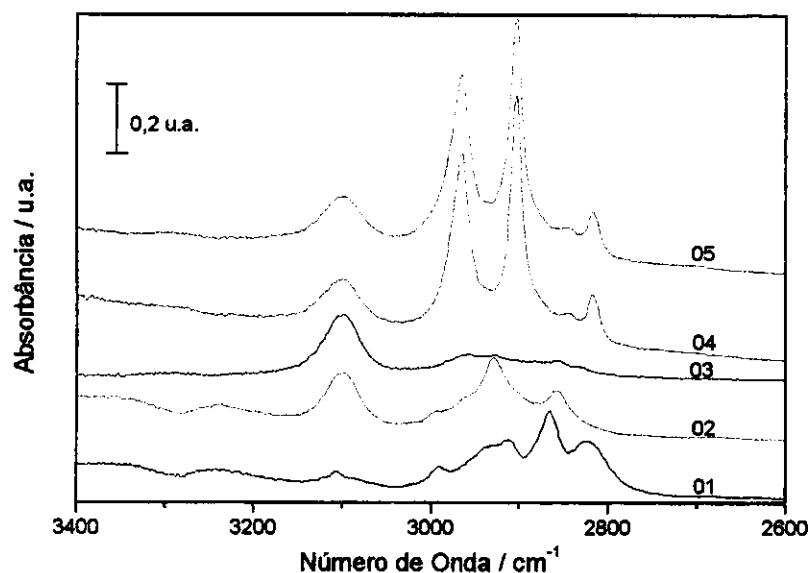


Figura 26: Tratamento térmico da amostra $\{PMe_3\}-Na_{56}Y$; **01**- após sublimação da fosfina; **02**- após aquecimento a 373 K, 2 h, ve; **03**-após aquecimento a 373 K por 2 h, vd; **04**- após aquecimento a 523 K por 2 h, vd.

A Figura 27 mostra os resultados obtidos para a reação de PMe_3 com o sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$.



(B)



(A)

Figura 27: Tratamento térmico da amostra $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. (A); 01- após sublimação do organometálico; 02- após aquecimento a 523 K, 12 h, ve; 03- após aquecimento a 523 K por 5 h, vd; 04- após adição de PMe_3 ; 05- recozimento a 373 K por 8 h, ve. (B); 06- recozimento a 373 K por 8 h, ve; 07-08 373 K e vd por 5 h; 09- 523 K por 2 h, vd; 10- 523 K por 13 h, vd.

A adição de PMe_3 no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ (Figura 27(A) - curva 04) provoca o aparecimento de novas bandas em 2964, 2901, 2842 e 2815 cm^{-1} . Após tratamento térmico a 523 K sob vácuo dinâmico por 15 h, observa-se que a banda em 2815 cm^{-1} praticamente desaparece. Observa-se, também, a diminuição das bandas em 2964 e 2901 cm^{-1} , que evidenciam a presença de bandas em 2986 e 2917 cm^{-1} , e o deslocamento da banda em 2842 cm^{-1} para 2854 cm^{-1} .

Comparando-se os espectros referentes aos espectros 03 (correspondente ao sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$) e 10 (após o tratamento com PMe_3 , aquecimento e vácuo dinâmico) da Figura 27, pode-se notar que a alteração observada se deve à introdução da fosfina PMe_3 na esfera de coordenação do ródio do fragmento organometálico $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$.

A adição de PMe_3 no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, portanto, resulta na interação da fosfina com o organometálico e com os cátions de sódio da estrutura zeolítica, sendo que esta última pode ser eliminada após tratamento térmico sob vácuo dinâmico, enquanto que a fosfina coordenada ao ródio permanece.

A adição de PCy_3 no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, Figura 28, resulta no aparecimento de bandas em 2972, 2928, 2902 e 2878 cm^{-1} , as quais desaparecem após tratamento térmico a 523 K por 1h sob vácuo dinâmico.

Pela análise dos espectros 01 (referente a $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$) e 07 (espectro resultante após tratamento com PCy_3) da Figura 28, pode-se observar que ambos possuem o mesmo perfil, e portanto, indicam que as bandas observadas após introdução de PCy_3 no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ são referentes à interação de PCy_3 com os cátions de sódio acessíveis na superfície externa da estrutura, e que são facilmente eliminadas após tratamento térmico a 523 K sob vácuo dinâmico.

Estes resultados corroboram, também, que o local de ancoramento do organometálico se dá nas cavidades intrazeolíticas e não na superfície externa dos cristais, pois somente a trimetilfosfina, com menores diâmetro cinético e ângulo de cone que a tricicloexilfosfina, tem acesso à superfície interna do zeólito Y.

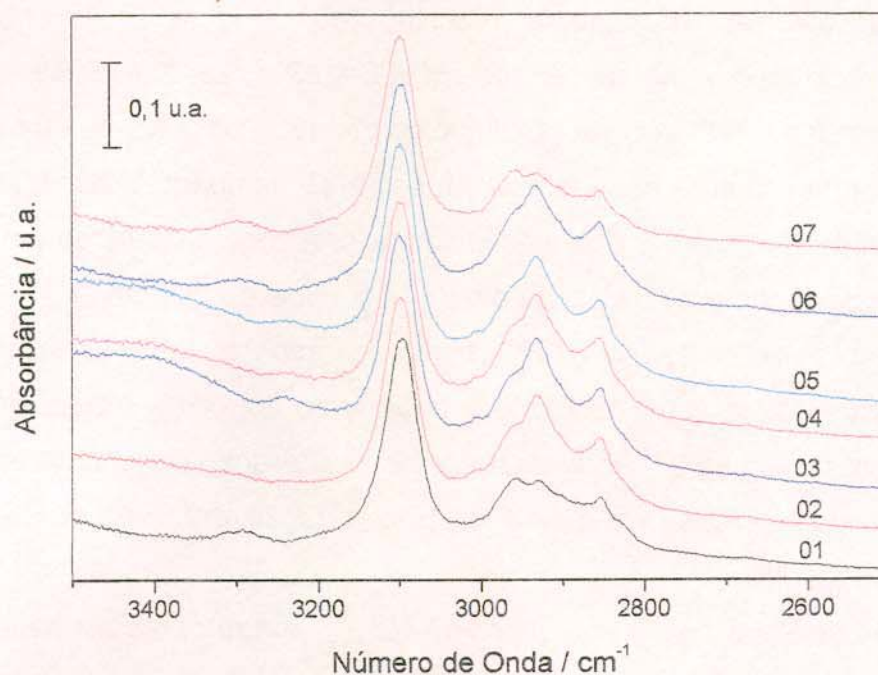


Figura 28: Tratamento térmico da amostra $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$; **01**- após sublimação do organometálico; aquecimento a 523 K, 20 h e ve; seguido por 3 h, vd; **02**- após adição de PCy_3 ; **03-05**- recozimento a 373 K por 3 h, ve; **06**- 373 K e vd por 1h; **07**- 523 K por 1 h, vd.

7. Determinação da Quantidade de ródio por ICP dos Sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{H}_{56}\text{Y}$

Os resultados de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) para a determinação da quantidade de ródio nas pastilhas dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{H}_{56}\text{Y}$ podem ser analisados na Tabela 6.

Na Tabela 6 também encontram-se as quantidades máximas de ródio por cela unitária encontrados nestes sistemas. A saturação da cavidade α nos sistemas $\{\text{CpRh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ foi realizada sublimando-se o organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ em uma pastilha do zeólito previamente desidratada, na cela de infravermelho *in situ*. Após tratamento térmico sob vácuo estático, e em seguida dinâmico para a remoção do ligante COD, fez-se nova sublimação do organometálico e novo tratamento térmico para remoção do ligante COD. Este procedimento foi repetido até que a intensidade da banda referente ao ligante Cp,

em aproximadamente 3100 cm^{-1} , não apresentasse mais aumento na absorbância.

Tabela 6: Resultados obtidos a partir das análises de ICP-AES do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{H}_{56}\text{Y}$, e valores de absorbância dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{H}_{56}\text{Y}$ em 3100 cm^{-1} .

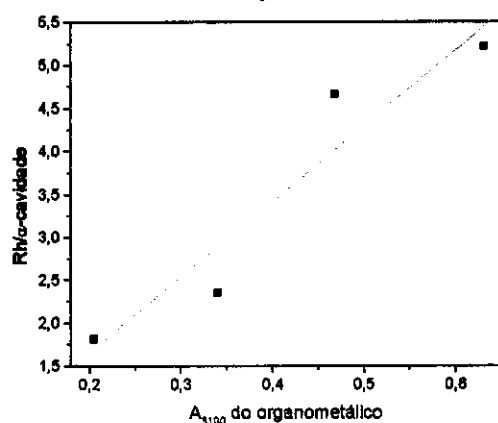
Amostras	$A_{3100\text{ cm}^{-1}}$	Rh/cela unitária	Rh/cavidade α	Teor de Rh/ %
H_{56}Y	0,205	14,5	1,8	3,5
	0,341	18,8	2,4	4,5
	0,468	37,2	4,7	9,0
	0,632	41,7	5,2	10,0
Li_{56}Y	0,104	7,2	0,9	1,6
	0,156	12,9	1,6	2,8
	0,244	20,0	2,5	4,3
	0,299	29,4	3,7	6,4
Na_{56}Y	0,115	5,6	0,7	1,2
	0,177	7,9	1,0	1,7
	0,212	16,5	2,1	3,6
	0,240	21,2	2,7	4,6
	0,289	26,3	3,3	5,7
K_{56}Y	0,093	5,6	0,7	1,1
	0,105	8,8	1,1	1,8
	0,149	16,1	2,0	3,3
	0,198	33,6	2,9	4,7
Rb_{56}Y	0,039	6,9	0,9	1,4
	0,087	8,2	1,0	1,6
	0,141	10,9	1,4	2,1
	0,239	13,3	1,7	2,5
Cs_{56}Y	0,103	11,4	1,4	1,9
	0,117	11,7	1,5	2,0
	0,153	12,1	1,5	2,0
	0,136	12,6	1,6	2,1

Os resultados de ICP-AES dos sistemas saturados com o organometálico por meio de sucessivas sublimações e tratamentos térmicos, indicam que a capacidade máxima da cavidade α é de 5,2, 3,7, 3,3, 2,9, 1,7 e 1,6 para $H_{56}Y$, $Li_{56}Y$, $Na_{56}Y$, $K_{56}Y$, $Rb_{56}Y$ e $Cs_{56}Y$, respectivamente. Com estes valores pode-se ter uma clara visão da influência do tamanho do cátion de compensação iônica do zeólito na quantidade de organometálico ancorado, ou seja, quanto maior o cátion menor será o espaço da cavidade α , e portanto, menor será a quantidade máxima possível do organometálico na estrutura zeolítica.

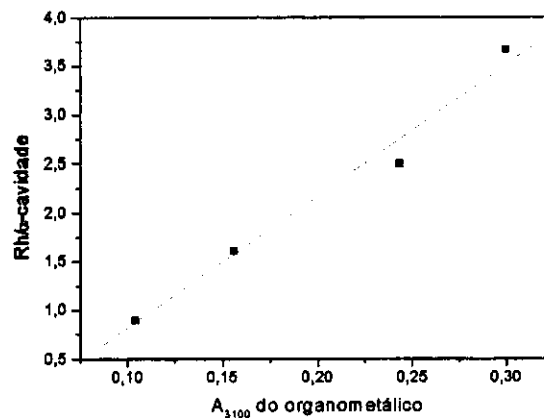
Com os resultados da quantidade de ródio nas pastilhas dos sistemas, $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ e $\{(Cp)Rh\}-H_{56}Y$, e os respectivos valores de absorbância da banda em 3100 cm^{-1} do organometálico (referente ao ligante Cp) foram construídas curvas de calibração para a determinação da quantidade de ródio em outros sistemas, Figura 29.

As curvas de calibração possuem coeficientes de correlação maiores do que 0,9500, e neste caso, suficientemente bons para a correlação entre a absorbância do organometálico e a quantidade de ródio. Desta maneira, podem ser utilizadas na determinação aproximada da quantidade de ródio em amostras do sistema $\{(Cp)Rh\}-M'_{56}Y$ e $\{(Cp)Rh\}-H_{56}Y$, tendo-se apenas o valor da absorbância da banda referente ao ligante Cp, em aproximadamente 3100 cm^{-1} .

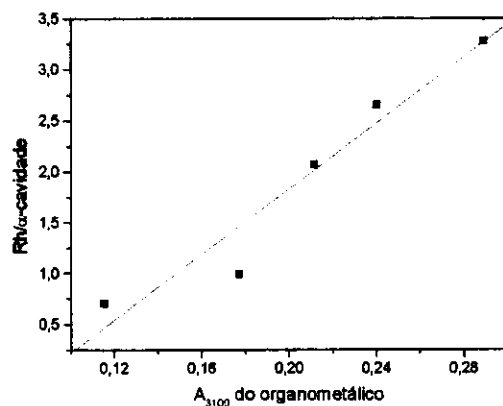
A quantidade de ródio determinada pela análise elementar por ICP-AES foi muito maior do que a determinada por RBS (Apêndice 2). No entanto, os valores determinados por estas duas técnicas não podem ser comparados pelo fato de que as amostras foram submetidas a diferentes pré-tratamentos. As amostras analisadas por ICP-AES foram submetidas a tratamentos térmicos a 523 K sob vácuo dinâmico após a sublimação do organometálico, enquanto que as amostras analisadas por RBS foram submetidas, após a sublimação, a temperatura de 313 K.



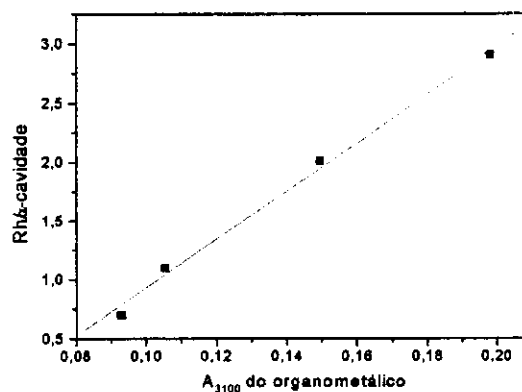
(A)



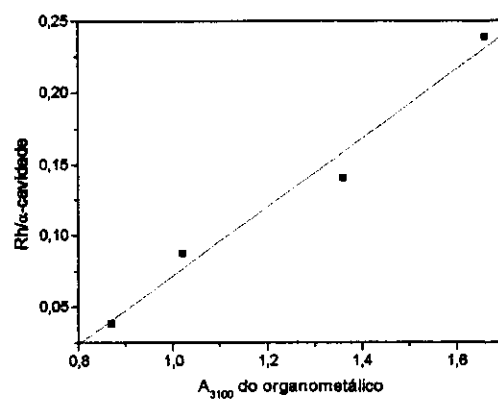
(B)



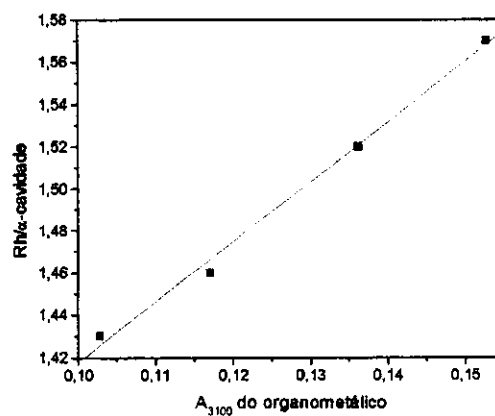
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 29: Curvas de calibração do conteúdo de ródio das amostras: **(A)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-H}_{56}\text{Y}$, índice de correlação é 0,95324; **(B)** $\{\text{CpRh}\}\text{-Li}_{56}\text{Y}$, índice de correlação é 0,98908; **(C)** $\{\text{CpRh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, índice de correlação é 0,96720; **(D)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-K}_{56}\text{Y}$, índice de correlação é 0,99699; **(E)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$, índice de correlação é 0,98870; **(F)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Cs}_{56}\text{Y}$, índice de correlação é 0,99737.

8. Estudos Exploratórios

a) Ancoramento de $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$ no Zeólito Na_{56}Y

O organometálico $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$ possui dimensões maiores do que o seu análogo com ligante Cp, uma vez que Cp^* (pentametilciclopentadienil) possui cinco grupos metila como substituintes no anel ciclopentadienil, enquanto que o ligante Cp (ciclopentadienil) possui átomos de hidrogênio como substituintes.

A Figura 30 apresenta os espectros de infravermelho obtidos após a sublimação do organometálico $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$ no zeólito Na_{56}Y , previamente desidratado, e o subsequente tratamento térmico do sistema organometálico/zeólito.

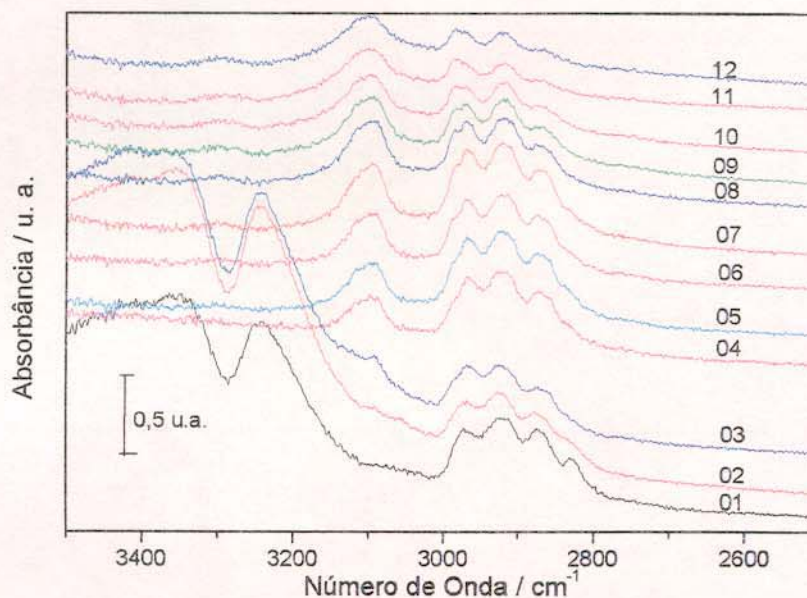


Figura 30: Tratamento térmico da amostra $\{[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]\text{-Na}_{56}\text{Y}$: **01**- após sublimação; **02**- após 12 h a 373 K, ve; **03**- após 1 h a 523 K e ve; **04**- após 1 h a 523 K e vd; **05**- após 2 h a 523 K e vd; **06**- após 1 h a 573 K e vd; **07**- após 14 h a 523 K e vd; **08**- após 2 h a 593 K e vd; **09**- após 2 h a 623 K, vd; **10**- após 2 h a 653 K e vd; **11**- após 14 h a 653 K e vd; **12**- após 2 h a 673 K, vd.

O espectro obtido após a sublimação do organometálico apresenta visivelmente as bandas características do ligante COD na região entre 3000 a 2800 cm^{-1} , e após tratamento térmico a 523 K é possível identificar uma banda em 3098 cm^{-1} .

O tratamento térmico sob vácuo dinâmico promove a diminuição das bandas do ligante COD devido a sua eliminação, e a intensificação da banda em 3098 cm^{-1} , como também foi observado nos sistemas $\{[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\}-\text{H}_{56}\text{Y}$.

No entanto, as bandas de 3000 a 2800 cm^{-1} referentes aos estiramentos C-H não diminuem tanto de intensidade como observado quando se utiliza o organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$, e deve-se à presença dos substituintes metila no anel ciclopentadienil, cujas frequências de estiramento ocorrem nesta mesma região^{5,125}.

Após aquecimento exaustivo até 673 K sob vácuo dinâmico, o sistema apresentou um alargamento da banda em 3098 cm^{-1} . Este comportamento pode ser devido aos diferentes tipos de ambiente do ligante Cp^* e seus grupos metila após a perda do ligante COD e aumento da temperatura, ou as altas temperaturas utilizadas podem estar promovendo a eliminação das metilas substituintes, gerando subespécies de ligante Cp com diferente grau de substituição de metilas.

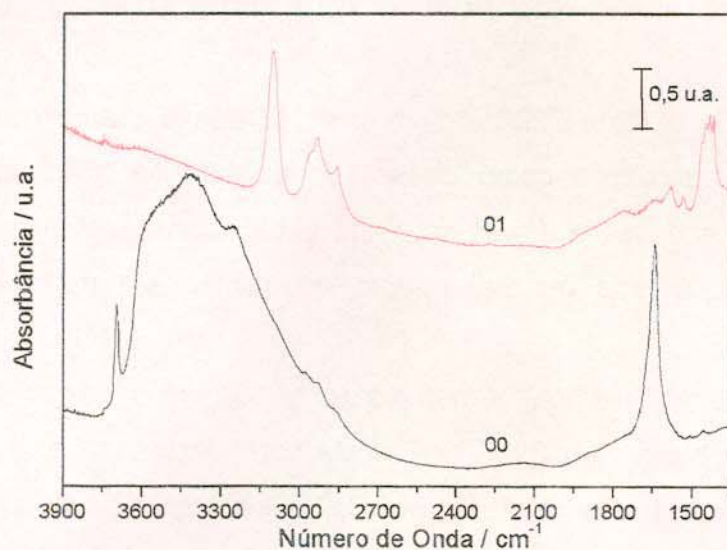
O interesse em estudar a oclusão do organometálico $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$ se deve ao fato de que os grupos metila do anel ciclopentadienil promovem um aumento da densidade de carga sobre o centro metálico, de modo que se pode obter dados significativos sobre a influência desta distribuição de carga nos testes catalíticos que serão realizados.

b) Ancoramento do Organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ nos Zeólitos Na_{56}Y e H_{56}Y Parcialmente Desidratados

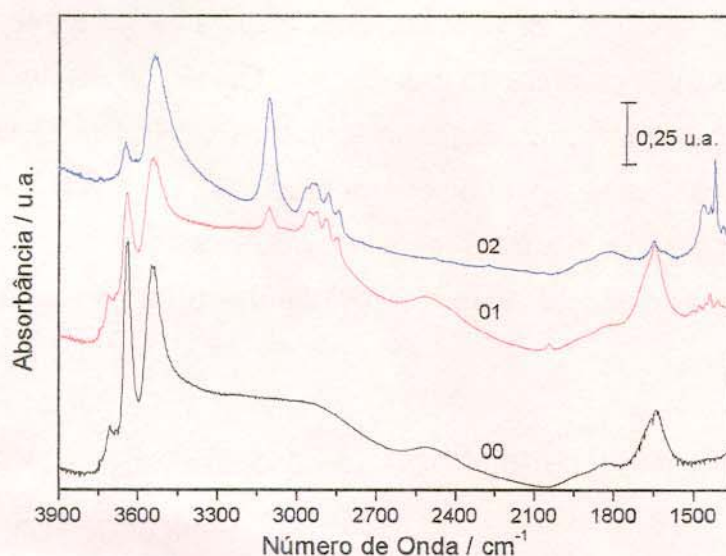
Pastilhas auto-suportadas dos zeólitos foram submetidas, na cela de infravermelho *in situ*, ao vácuo a 298 K por 20 horas, seguido de sublimação do organometálico e do procedimento padrão de tratamento térmico adotado neste trabalho (aproximadamente 6 h a 523 K sob vácuo estático, seguido de vácuo dinâmico por 2 horas a 523 K). Este estudo foi realizado para observar o efeito da presença de água nos zeólitos Na_{56}Y e H_{56}Y no processo de ancoramento do organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$.

¹²⁵ Balkus, K. J.; Nowinska, K., *Micropor. Mat.* 3, 1995, 665.

A Figura 31 apresenta os comportamentos dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-H}_{56}\text{Y}$ na presença de água.



(A)



(B)

Figura 31: Comportamento das amostras: **(A)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$: **00**- após 20 h de desidratação do zeólito Na_{56}Y a 298 K sob vd; **01**- após sublimação do organometálico, 17 h a 523 K sob ve e 3 h sob vd. **(B)** $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-H}_{56}\text{Y}$: **00**- após 20 h de desidratação do zeólito H_{56}Y a 298 K sob vd; **01**- após sublimação do organometálico; **02**- após 17 h a 523 K sob ve e 1h sob vd.

Os espectros obtidos após o processo de desidratação à temperatura ambiente mostram bandas largas intensas na região de 3000 a 3500 cm^{-1} , indicando ainda a presença de uma grande quantidade de água.

Após sublimação do organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ e tratamento térmico a 523 K, obtiveram-se espectros no infravermelho semelhantes aos obtidos quando se faz o processo de desidratação completo da estrutura zeolítica.

No zeólito H_{56}Y , observa-se a diminuição das bandas dos prótons da cavidade α , indicando que o ancoramento neste caso também se dá na superfície interna da estrutura zeolítica. A não restauração desta banda após o processo de tratamento térmico sob vácuo dinâmico também indica que o sistema obtido neste caso é idêntico aos obtidos anteriormente.

Estes resultados indicam que a água remanescente da desidratação à temperatura ambiente não interfere no processo de ancoramento do organometálico na estrutura zeolítica, o que nos permite dizer que a etapa de desidratação em altas temperaturas não é necessária, minimizando os custos e o tempo de preparação dos catalisadores.

c) Ancoramento de $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ no Zeólito MCM-22

O organometálico foi sublimado no zeólito MCM-22 previamente desidratado. Em seguida, foi realizado tratamento térmico sob as mesmas condições realizadas nos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$ e H_{56}Y , Figura 32.

O comportamento térmico deste sistema mostrou-se similar ao comportamento já observado para os sistemas $\{[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\}-\text{H}_{56}\text{Y}$: intensificação da banda referente ao ligante Cp em 3100 cm^{-1} , a qual resiste ao exaustivo aquecimento sob vácuo dinâmico; e perda do ligante COD, indicada pela diminuição de intensidade de suas respectivas bandas.

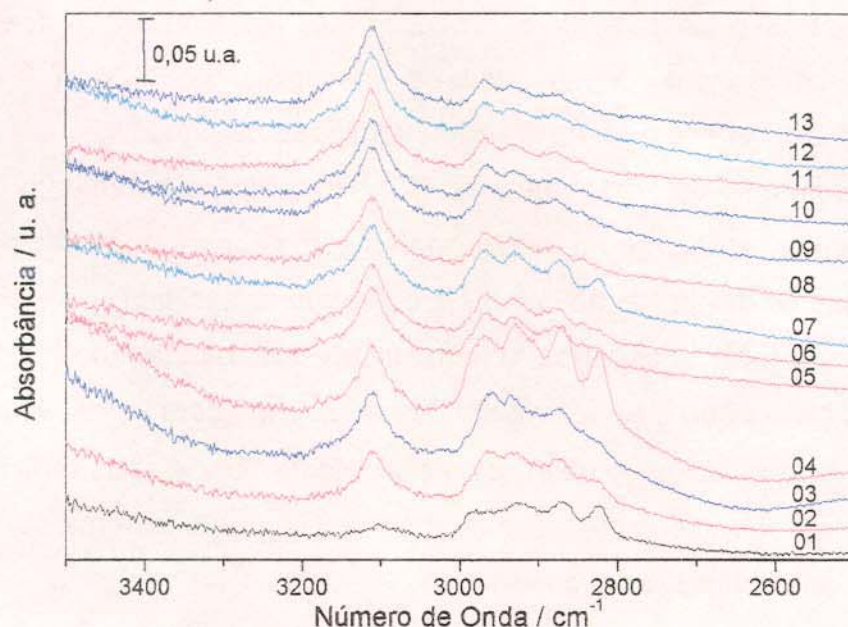


Figura 32: Tratamento térmico da amostra $\{[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\text{-MCM-22}$: **01**- após sublimação; **02**- após 6 h a 523 K, ve; **03**- após 12 h a 523 K e ve; **04**- após 30 min a 298 K e vd; **05**- após 1 h a 373 K e vd; **06**- após 1 h a 423 K e vd; **07**- após 1 h a 473 K e vd; **08**- após 1 h a 523 K e vd; **09**- após 12 h a 523 K, ve; **10**- após 2 h a 523 K e vd; **11**- após 4 h a 523 K e vd; **12**- após 12 h a 523 K, ve; **13**- após 4 h a 523 K e vd.

A resistência da banda em 3100 cm^{-1} sugere que há ancoramento intrazeolítico do organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ no zeólito MCM-22, indicando que as dimensões do organometálico permitem também o seu acesso às cavidades deste zeólito, que apresenta uma janela de acesso de $5,7\text{ Å}^{14}$.

Durante o tratamento térmico observou-se a formação e intensificação de uma banda em 3150 cm^{-1} , não observada quando se utiliza a estrutura faujasita como matriz de ancoramento, e que também permanece após tratamento térmico exaustivo. A presença desta banda sugere um novo sítio de ancoramento intrazeolítico do fragmento organometálico na estrutura MCM-22. Estes sítios provavelmente se localizam nas diferentes cavidades deste zeólito.

Os resultados obtidos durante o tratamento térmico do sistema $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]\text{-MCM-22}$ indicam que ocorre o ancoramento do fragmento

organometálico $[(Cp)Rh]$, gerado durante o tratamento térmico e que facilita o acesso às cavidades deste zeólito.

9. Estudos de Reatividade *in situ*

a) Teste com Propano

Os resultados obtidos a partir do monitoramento com espectroscopia no infravermelho dos testes catalíticos *in situ* com adição de propano no sistema $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$ podem ser analisados na Figura 33.

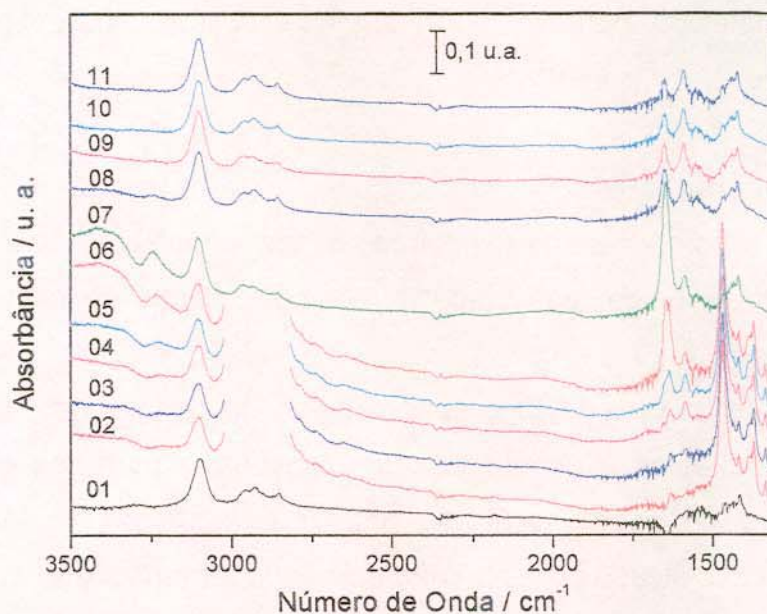


Figura 33: Teste de reatividade com $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$: **01**- após desidratação, sublimação do organometálico e tratamento térmico do sistema a 523 K sob ve seguido de vd; **02**- após adição de 402,3 Torr (53,6 kPa) de propano; **03**- após 1 h a 373 K e ve; **04**- após 1:30 h a 423 K e ve; **05**- após 1:30 h a 473 K e ve; **06**- após 14 h a 473 K e ve; **07**- após 15 min a 298 K e vd; **08**- após 1 h a 353 K e vd; **09**- após 1 h a 373 K e vd; **10**- após 1 h a 423 K e vd; **11**- após 14 h a 423 K e vd.

Nestes espectros, observa-se o aparecimento das bandas características do substrato propano nas regiões entre 3000 a 2800 cm^{-1} e 1750 a 1300 cm^{-1} . Sendo que, estas desapareceram após a retirada do gás da cela, e praticamente regeneram o espectro inicial do sistema $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$, exceto pelas bandas em 1643 e 1581 cm^{-1} , que são formadas após a adição de propano e tratamento

térmico sob vácuo estático. Estas bandas não desaparecem mesmo após tratamento térmico a 425 K sob vácuo dinâmico, e são provavelmente devidas à formação de propeno, o qual possui banda C=C em 1647 cm^{-1} ^{126,127}, a partir de propano e que encontra-se adsorvido na estrutura zeolítica. A banda em 1581 cm^{-1} pode ser devida a uma influência dos sítios de troca iônica sobre a dupla ligação da molécula de propeno.

O mesmo comportamento foi observado nos testes catalíticos com os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$. Estes resultados indicam que estes sistemas possuem potencial para aplicação catalítica na ativação da ligação C-H de alcanos saturados.

b) Teste com Hidrogênio

Na Figura 34 encontram-se os espectros no infravermelho obtidos durante o acompanhamento do teste de reatividade *in situ* com adição de hidrogênio no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$.

Neste caso não foi observado o aparecimento de bandas no espectro de infravermelho devidas à formação de produtos obtidos a partir da adição de hidrogênio na esfera de coordenação do ródio no fragmento organometálico ancorado à estrutura zeolítica, e portanto, não indicando a formação de hidretos.

Os espectros apresentam, após adição de hidrogênio e tratamento térmico a 473 K sob vácuo estático, aumento nas intensidades das bandas da região entre $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, características de ligação C-H de alcanos. No entanto, após tratamento térmico sob vácuo dinâmico, ocorre a restauração do espectro inicial do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$. Contudo, há uma diminuição significativa na intensidade da banda referente ao ligante Cp coordenado ao centro metálico, em 3100 cm^{-1} , sem deslocamento no número de onda.

Após uma nova adição de hidrogênio com tratamento térmico neste sistema, observou-se novamente o aumento das bandas na região entre 2800 e

¹²⁶ Avram, M.; Matescu, G. D., *Infrared Spectroscopy – Applications in Organic Chemistry*, Willey, New York, 1972.

¹²⁷ Solymosi, F.; Németh, R.; Óvari, L.; Egrí, L., *J. Catal.* 195, 2000, 316.

2900 cm^{-1} , seguido da diminuição da intensidade da banda do ligante Cp, que foi menos pronunciada do que a da primeira adição de hidrogênio.

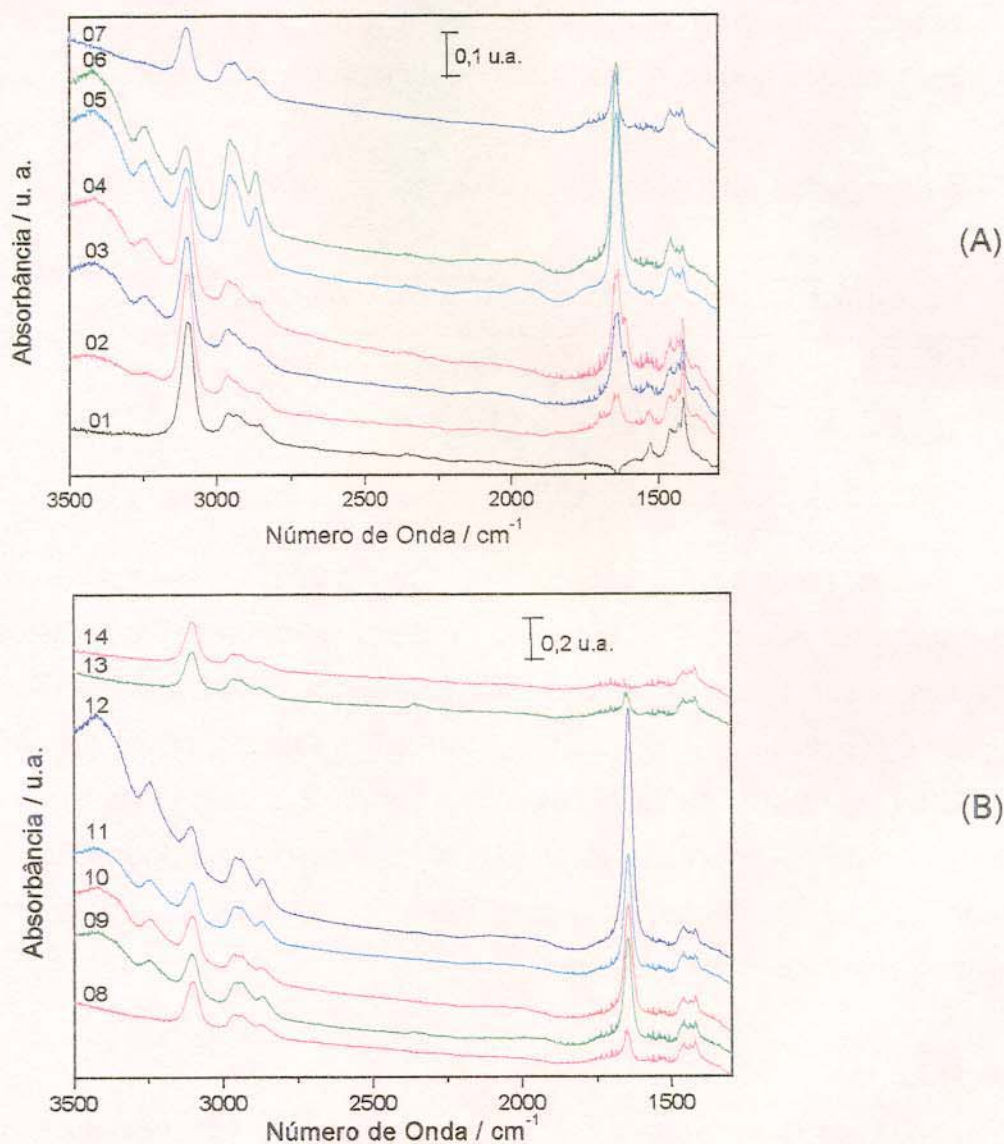


Figura 34: Teste de reatividade com $\{\text{CpRh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$: **(A)** 01- após desidratação, sublimação do organometálico e tratamento térmico do sistema a 523 K sob ve seguido de vd; 02- após adição de 413,72 Torr (55,2 kPa) de hidrogênio; 03- após 1 h a 373 K e ve; 04- após 1 h a 373 K e ve; 05- após 1 h a 473 K e ve; 06- após 1 h a 473 K e ve; 07- após 30 min a 423 K e vd; 08- após 2 h a 473 K e vd; **(B)** 09- após adição de mais 413,72 Torr (55,2 kPa) de hidrogênio; 10- após 2 h a 423 K e ve; 11- após 2 h a 473 K e ve; 12- após 16 h a 373 K e ve; 13- após 4 h a 473 K e vd; 14- após 2 h a 473 K e vd.

Na Tabela 7 encontram-se as razões entre a absorbância da banda em 3100 cm^{-1} do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e a absorbância em 643 cm^{-1} do zeólito puro, de cada espectro da Figura 34. Estes valores ilustraram quantitativamente a diminuição mais acentuada após a primeira adição de hidrogênio.

Tabela 7: Razões entre as absorbâncias dos espectros da Figura 16, e zeólito puro.

Espectros	A_{3100}/A_{643}
01	0,169
08	0,078
14	0,072

O teste de reatividade com o sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ na presença de gás hidrogênio e tratamento térmico até 473 K não indicou a formação de hidretos, mas as alterações observadas nas bandas da região entre $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ e na banda do ligante Cp, indicam que o sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ está sendo alterado na coordenação do ligante Cp ao centro metálico. Os resultados sugerem que a presença de hidrogênio e aquecimento a 473 K promove a hidrogenação do ligante Cp com posterior remoção do alceno formado por meio do tratamento térmico sob vácuo dinâmico.

c) Teste com Piridina

Na Figura 35 pode-se observar o teste catalítico de hidrogenação de piridina *in situ* com acompanhamento por infravermelho no sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Rb}_{56}\text{Y}$.

O espectro 01 corresponde ao sistema obtido após sublimação do organometálico seguido de tratamento térmico. Pode-se observar a banda referente ao ligante Cp em 3100 cm^{-1} , e as diminutas bandas restantes na região do ligante COD (2900 e 2800 cm^{-1}).

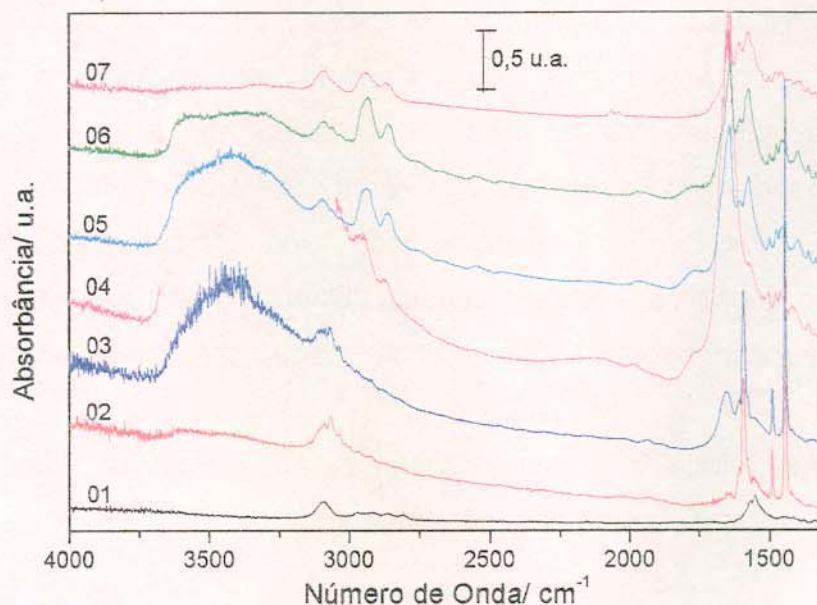


Figura 35: Espectros de infravermelho obtidos durante o teste catalítico de hidrogenação de piridina: **(A)** 01- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Rb}_{56}\text{Y}$; 02- após adição de piridina no sistema; 03- após adição de 400 Torr (53,3 kPa) de H_2 ; 04- após 1 h a 373 K e ve; 05- após 1 h a 523 K e ve; 06- após 14 h a 298 K e vd; 07- após 2 h a 523 K e vd.

No espectro 02, após adição de piridina, observam-se as bandas de frequência de estiramento características dos grupos C-H da piridina em 3064, 3031, 3010 e 2998 cm^{-1} , e as bandas observadas em 1439, 1486 e 1558 cm^{-1} são devidas à piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis¹²⁸. Após adição do gás hidrogênio, espectro 03, observa-se que houve a entrada de uma pequena quantidade de água no sistema pelo aparecimento de uma banda em 1654 cm^{-1} e da banda larga na região acima de 3200 cm^{-1} .

Após 1 h de tratamento térmico a 373 K sob vácuo estático, espectro 04, houve um grande aumento na intensidade das bandas nas regiões de 3200 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

O tratamento térmico a 523 K, espectro 05, promoveu o aparecimento de bandas na região de 2960 a 2868 cm^{-1} , características de frequência de estiramento C-H não aromático. Observou-se também o aparecimento de bandas em aproximadamente 1760, 1560 cm^{-1} e uma pequena banda em 1980 cm^{-1} . Esta

última pode ser explicada pela formação de hidreto de ródio¹²⁹ em presença de hidrogênio, e que, provavelmente, deve ser um dos intermediários da reação de hidrogenação da piridina. Além disso, observou-se também uma diminuição acentuada das bandas em 1558, 1486 e 1439 cm^{-1} referentes à piridina livre.

Após tratamento térmico seguido de vácuo dinâmico (espectros 06 e 07) há uma restauração quase completa do sistema. Contudo, na região entre 2960 e 2860 cm^{-1} ainda observa-se a permanência de bandas características de C-H não aromático.

Este sistema ainda foi submetido a uma nova reação catalítica *in situ*, e novamente, observou-se o mesmo comportamento, Figura 36.

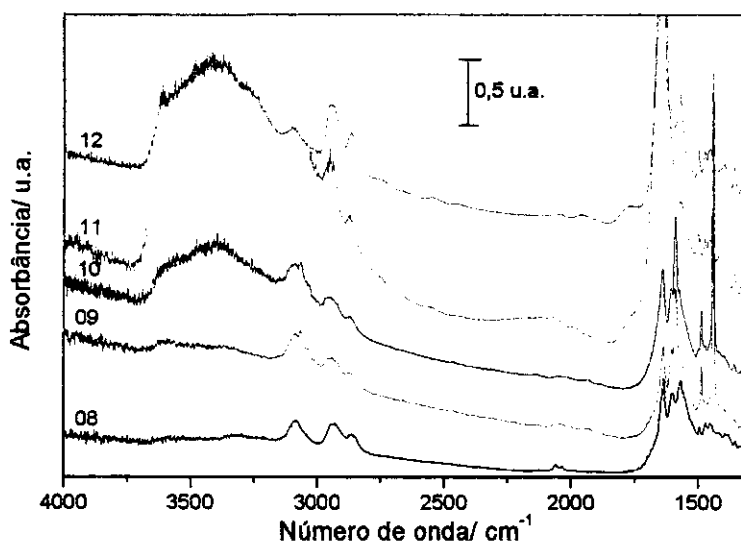


Figura 36: 08- $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Rb}_{56}\text{Y}$ após o 1º teste catalítico; 09- após a 2ª adição de piridina no sistema; 10- após adição de 400 Torr (53,3 kPa) de H_2 ; 11- após 1h a 523 K e ve; 12- após 1h a 298 K e vd.

Os resultados obtidos nestes experimentos indicam que a reação de hidrogenação de piridina também é observada no sistema *in situ* com quase total consumo do substrato e formação de produtos não aromáticos. Estes produtos não são completamente eliminados após tratamento térmico sob vácuo dinâmico, mas não impedem que o sistema continue ativo em uma nova reação catalítica.

¹²⁹ Borade, R. B.; Clearfield, A., *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 6735.

10. Estudos Fotoquímicos

Os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$ foram submetidos a irradiação prolongada com lâmpada de Hg em presença do gás propano. A Figura 37 mostra os espectros no infravermelho obtidos.

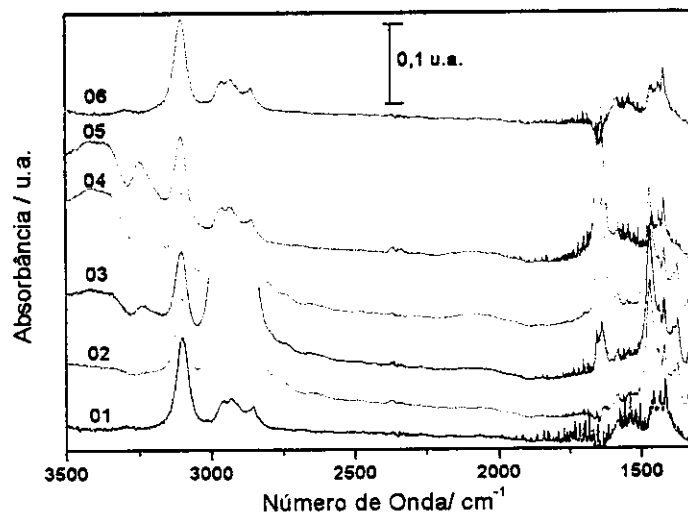


Figura 37: Teste fotoquímico com $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$: **01**- após desidratação, sublimação do organometálico e tratamento térmico do sistema a 523 K sob *ve* seguido de *vd*; **02**- após adição de 400 Torr (53,3 kPa) de propano; **03**- após 2 h de irradiação da amostra com lâmpada de Hg a 298 K e *ve*; **04**- após 5 h de irradiação da amostra a 298 K e *ve*; **05**- após *vd*; **06**- após 30 min a 523 K e *vd*.

Na Figura 37 observam-se bandas características de estiramento C-C, na região entre 1750 a 1300 cm^{-1} , após a adição de propano nos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$. Após o processo fotoquímico não se observou nenhuma alteração nestas bandas ou na banda em 3100 cm^{-1} do ligante Cp. O tratamento térmico sob vácuo restaurou os espectros iniciais dos sistemas analisados.

Estes resultados mostram que não há a formação de produtos de adição do propano à esfera de coordenação do fragmento de ródio ancorado na estrutura zeolítica, nem formação de propeno, como observado no teste de reatividade *in situ* com os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Rb}$ ou Cs), $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-H}_{56}\text{Y}$, e $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$. Desta maneira, os resultados indicam que estes sistemas não são ativados fotoquimicamente.

11. Estudos Catalíticos em Linha de Fluxo Contínuo

a) Ativação de cicloexano e cicloexeno

Os resultados dos testes catalíticos de ativação C-H de cicloexano e de cicloexeno utilizando os catalisadores preparados podem ser analisados na Tabela 8 e os cálculos no Apêndice III.

Tabela 8: Comportamento catalítico dos sistemas $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$ e $\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y^a$.

Catalisador	Ativação C-H de cicloexano					
	% de benzeno (TOF ^b)			% de cicloexeno (TOF)		
	373 K	423 K	523 K	373 K	423 K	523 K
$Na_{56}Y$	0	0	0	0	0	0
$Rb_{56}Y$	0	0	0	0	0	0
MCM-22	ne	0	0	0	0	0
$\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$	0	~0	1,3(0,3)	0	0	0
$\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$	0	0	0	0	0	0
$\{(Cp^*)Rh\}-Na_{56}Y$	0	0	0	10(1,9)	5(1,0)	2(0,4)
$\{(Cp)Rh\}-MCM-22$	0	0	0	0	0	0
	Ativação C-H de cicloexeno					
	% de benzeno (TOF)			% de cicloexano (TOF)		
$Na_{56}Y$	---	---	---	---	---	---
$Rb_{56}Y$	---	---	---	---	---	---
MCM-22	ne	0	~2	ne	~2	7
$\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$	23 (5,2)	50 (11,3)	ne	33 (7,5)	45 (1,2)	ne
$\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$	~ 0	45 (8,9)	75 (14,8)	~ 0	48 (9,5)	20 (3,9)
$\{(Cp^*)Rh\}-Na_{56}Y$	ne	~10 (1,7)	~20 (3,3)	ne	~5 (0,8)	~7 (1,2)
$\{(Cp)Rh\}-MCM-22$	0	1,5 (0,3)	32 (5,8)	1 (0,2)	1 (0,3)	2 (0,4)

^a Fluxo de hélio: 10 mL.min⁻¹;

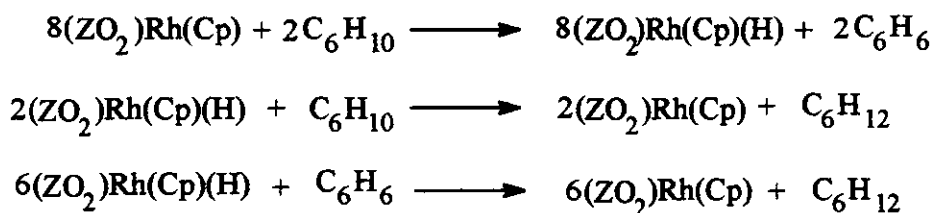
^b TOF = moles de substrato convertido por mol de ródio por minuto

ne= não examinado.

Os diferentes produtos de reação (benzeno e cicloexeno) obtidos pelos catalisadores $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$ e $\{(Cp^*)Rh\}-Na_{56}Y$, se devem a fatores estéricos dos

sítios catalíticos que são diferentes nestes sistemas, no primeiro tem-se um sítio catalítico com o ligante Cp, e no segundo com o ligante Cp*. Este último, com suas cinco metilas substituintes no anel ciclopentadienil, impede a formação da configuração espacial necessária entre cicloexano e metal com ligação que permita a obtenção de benzeno, isto é, desidrogenação de seis átomos de carbono. Por isso obtém-se somente cicloexeno. Já no caso do ligante Cp, com cinco átomos de hidrogênio substituinte, a interação entre o substrato e o sítio catalítico é maior e mais efetiva devido ao menor impedimento estérico e portanto, favorece a formação de benzeno como produto.

Os resultados da ativação CH do cicloexeno, em comparação com os resultados da ativação do cicloexano, indicaram uma performance muito melhor para todos os sistemas estudados. Observou-se a formação de benzeno e cicloexano em temperaturas mais baixas. Os melhores resultados apresentados na ativação de cicloexeno mostram que a presença da dupla ligação no substrato facilita sua ativação no centro metálico catalítico, e indicam que o mecanismo de ativação passa por uma etapa de coordenação ao metal. A formação de cicloexano deve-se a uma reação competitiva de hidrogenação do substrato e/ou dos intermediários formados, Esquema 6.



Esquema 6

Este conjunto de resultados indica que os sistemas preparados ativam a ligação C-H de alcanos e alcenos, sendo que o sistema mais ativo é o {(Cp)Rh}-Na₅₆Y. Desta maneira, o mecanismo de reação deve envolver a formação de uma ligação metal hidreto, capaz de hidrogenar tanto o substrato quanto os intermediários da formação de benzeno.

Todas as reações catalíticas apresentadas são sensíveis ao tempo de contato com o substrato: o aumento do fluxo de hélio para 20 mL.min⁻¹ diminui a formação de produtos à metade.

Os valores de TOF encontrados na desigrogenação de cicloexeno são menores do que os encontrados nos processos de obtenção de propeno a partir de propano por Pt_{1,7}Sn_{0,75}-NaY (TOF = 16,0 s⁻¹)¹³⁰, porém melhores que os de isobutano a partir de isobuteno por PtSn-SiO₂ (TOF = 7,0 s⁻¹)¹³¹.

b) Hidrogenação de cicloexeno e tolueno

Os resultados dos testes catalíticos de hidrogenação de cicloexeno e tolueno, em linha de fluxo contínuo, utilizando os catalisadores {(Cp)Rh}-Na₅₆Y, {(Cp)Rh}-Rb₅₆Y, {(Cp*)Rh}-Na₅₆Y e {(Cp)Rh}-MCM-22 podem ser analisados na Tabela 9 e os cálculos no Apêndice III.

Tabela 9: Comportamento catalítico dos sistemas {(Cp)Rh}-Na₅₆Y, {(Cp)Rh}-Rb₅₆Y, {(Cp*)Rh}-Na₅₆Y e {(Cp)Rh}-MCM-22^a.

Catalisador	Hidrogenação do cicloexeno			Hidrogenação do tolueno		
	% de cicloexano (TOF ^b)			% de metilcicloexano (TOF)		
	303 K	323 K	373 K	299 K	373 K	473 K
Na ₅₆ Y	ne	~9	ne	ne	~3	ne
Rb ₅₆ Y	ne	ne	~1	ne	0	ne
MCM-22	ne	~1	ne	0	0	ne
{(Cp)Rh}-Na ₅₆ Y	98 (22,2)	ne	ne	ne	~100 (7,8)	ne
{(Cp)Rh}-Rb ₅₆ Y	Ne	45 (8,9)	95 (18,7)	ne	~3 (0,2)	ne
{(Cp*)Rh}-Na ₅₆ Y	79 (13,2)	95 (15,8)	95 (15,8)	ne	0	0
{(Cp)Rh}-MCM-22	~100 (18,1)	ne	ne	~5 (0,3)	60 (3,8)	ne

^a Fluxo de hidrogênio: 10 mL.min⁻¹;

^b TOF = moles de substrato convertido por mol de ródio por minuto; ne= não examinado

¹³⁰ Mériaudeau, P.; Thangaraj, A.; Dutel, J. F.; Naccache, C., *J. Catal.* 167, 1997, 180.

¹³¹ Humblot, F.; Candy, J. P.; Peltier, F. L.; Didillon, B.; Basset, J. M., *J. Catal.* 179, 1998, 459.

Os resultados indicaram que os catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$ apresentaram excelente performance catalítica na hidrogenação de cicloexeno a baixas temperaturas (303 – 323 K). O catalisador $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Rb}_{56}\text{Y}$ apresentou performance comparável somente a 373 K.

Os diferentes comportamentos observados para os catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Rb}_{56}\text{Y}$ na hidrogenação de cicloexeno são devidos aos diferentes cátions de compensação de troca da estrutura do zeólito Y, os quais além de influenciarem no espaço disponível da cavidade α - quanto maior o cátion menor é o espaço da cavidade α (Figura 2) - também influenciam a distribuição do potencial eletrostático da estrutura zeolítica e portanto, influenciando a performance do sítio catalítico presente na cavidade α do zeólito Y.

O catalisador $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$, que também possui como cátion de compensação de carga o íon Na^+ , apresentou conversão comparável ao do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ a 303 K, apesar de possuir um poro de entrada para a supercavidade menor que a do zeólito Y.

No cromatograma do teste de hidrogenação do cicloexeno utilizando o catalisador $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ a 273 K, há o aparecimento do pico de benzeno, o qual aumenta em área com o aumento da temperatura. A 473 K, sua concentração corresponde a uma conversão de 30 % do substrato, enquanto que a porcentagem de cicloexano é de 67 %. Portanto, há uma reação competitiva com o processo de hidrogenação do cicloexeno, que é uma reação de desidrogenação do substrato e/ou dos intermediários da reação de hidrogenação produzindo benzeno, como também ocorre na reação de ativação C-H (Esquema 6).

Os resultados de TOF encontrados na hidrogenação do cicloexeno para o sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ a 303 K são menores do que os apresentados pelo *cluster* $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{15}]$ na peneira molecular MCM-41 (TOF = 242 min^{-1}) porém neste caso a temperatura é maior (353 K)¹³².

Os resultados da reação de hidrogenação de tolueno mostraram que somente $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$ são ativos na conversão de tolueno

¹³² Raja, R.; Khimyak, T.; Thomas, J. M.; Hermans, S.; Johnson, B. F. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2001, 4638.

a metilcicloexano. A menor atividade apresentada pelo catalisador $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$ pode ser explicada pelo menor poro de entrada para a supercavidade da estrutura MCM-22, ou seja, por fatores difusionais do substrato.

As diferenças de comportamento apresentadas pelos catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, nas reações de hidrogenação de tolueno e de cicloexeno, podem ser explicadas por fatores estéricos. A molécula de tolueno é maior do que a de cicloexeno e, portanto, requer maior espaço para interagir com os sítios catalíticos. Os catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, que possuem menor espaço na cavidade α devido ao cátion de rubídio e as metilas substituintes do ligante Cp, respectivamente, não favorecem a reação de hidrogenação de tolueno.

O resultado obtido na hidrogenação de tolueno pelo sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ mostra uma atividade maior do que a relatada para os sistemas $\{\text{RhCl}(\text{CO})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\text{-SiO}_2$ e $\{\text{RhCl}(\text{CO})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\text{-Pd/SiO}_2$ cujos TOF são $0,29$ e $2,90 \text{ min}^{-1}$ a 313 K , respectivamente¹³³. Além disso, maior do que a atividade de $0,33 \text{ min}^{-1}$ observada com $\{(\text{alil})\text{Rh}(\text{H})\}$ ancorado no zeólito X⁸⁰.

c) Hidrogenação de piridina

Os resultados dos testes catalíticos de hidrogenação de piridina utilizando os catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$ podem ser analisados na Tabela 10 e os cálculos no Apêndice III.

Os resultados indicam que o fragmento organometálico $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ ancorado aos zeólitos Na_{56}Y , Rb_{56}Y e no MCM-22 apresenta atividade na hidrogenação da piridina à piperidina, que é o primeiro passo catalítico em processo de HDN completo.

¹³³ Gao, H.; Angelici, R. J., *J. Mol. Catal. A* 149, 1999, 63.

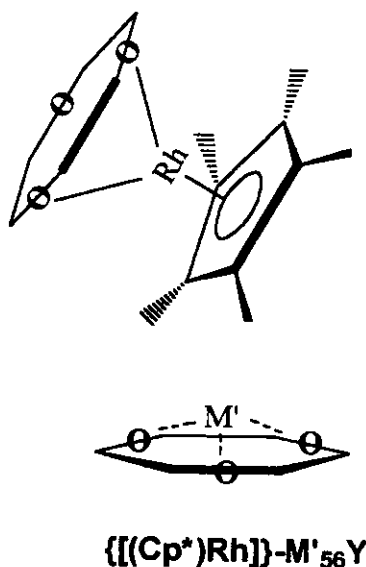
Tabela 10: Comportamento catalítico dos sistemas $\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$, $\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$, $\{(Cp^*)Rh\}-Na_{56}Y$ e $\{(Cp)Rh\}-MCM-22^a$ na hidrogenação de piridina.

Catalisador	% de conversão a piperidina (TOF ^b)		
	373 K	423 K ^c	523 K ^c
$Na_{56}Y$	0	0	0
$Rb_{56}Y$	0	0	0
MCM-22	0	0	0
$\{(Cp)Rh\}-Na_{56}Y$	20 (0,20)	<i>ne</i>	<i>ne</i>
$\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$	50 (0,84)	54 (1,81)	18 (0,60)
$\{(Cp^*)Rh\}-Na_{56}Y$	~5	<i>ne</i>	<i>ne</i>
$\{(Cp)Rh\}-MCM-22$	57 (0,70)	<i>ne</i>	<i>ne</i>

^a Fluxo de hidrogênio: 10 mL.min⁻¹; ne= não examinado.^b TOF = moles de substrato convertido por mol de ródio por minuto;^c o catalisador utilizado nestas duas temperaturas é diferente do utilizado a 373 K.

Os suportes $Rb_{56}Y$ e MCM-22 apresentaram melhores conversões que o zeólito $Na_{56}Y$, no entanto, a frequência de *turnover* mostra que o catalisador $Rb_{56}Y$ apresenta melhor performance. O zeólito $Rb_{56}Y$, devido às dimensões do cátion Rb, possui um volume de cavidade α menor do que o zeólito $Na_{56}Y$, promovendo uma interação mais efetiva entre substrato e sítio ativo.

O fragmento $\{(Cp^*)Rh$ não apresentou atividade semelhante ao seu análogo $\{(Cp)Rh$ no zeólito $Na_{56}Y$. Este comportamento pode ser explicado por efeitos estéricos e/ou eletrônicos: as metilas substituintes do anel Cp impedem a interação do substrato com o centro metálico do fragmento organometálico (sítio ativo), Esquema 7, devido a impedimentos estéricos e/ou pelo fato de que estas metilas aumentam a densidade eletrônica do centro metálico, e portanto, dificultando a coordenação da piridina.

**Esquema 7**

Com o catalisador $\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$ foram realizadas reações de hidrogenação de piridina a 423 e 523 K.

O aumento da temperatura de reação a 423 K promoveu um aumento na conversão de piridina e na frequência de *turnover* da reação. Este último exemplifica melhor o efeito da temperatura, pois utilizou-se um material diferente do utilizado a 373 K. Elevando-se a temperatura a 423 K a frequência de *turnover* praticamente dobra, entretanto, não foram observados outros produtos de reação além da piperidina.

Na temperatura de 523 K observou-se redução da atividade do catalisador $\{(Cp)Rh\}-Rb_{56}Y$, provavelmente devido à diminuição do contato entre o substrato e os sítios ativos provocado pelo aumento da difusão das moléculas pela estrutura zeolítica. Estes resultados apresentaram melhor performance do que o sistema formado pela impregnação de alumina com $[Ir_4(CO)_{12}]$ ($TOF = 0,95 \text{ min}^{-1}$)⁵⁹.

12. Caracterização das amostras após os testes catalíticos

As Figuras 38(A) e 38(B) apresentam os espectros no infravermelho das amostras utilizadas nos testes de hidrogenação de piridina e hidrogenação e ativação C-H de alcanos e alcenos, respectivamente.

A Tabela 11 apresenta os resultados da quantidade de ródio, analisado por ICP, das amostras $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$ antes e após os testes catalíticos.

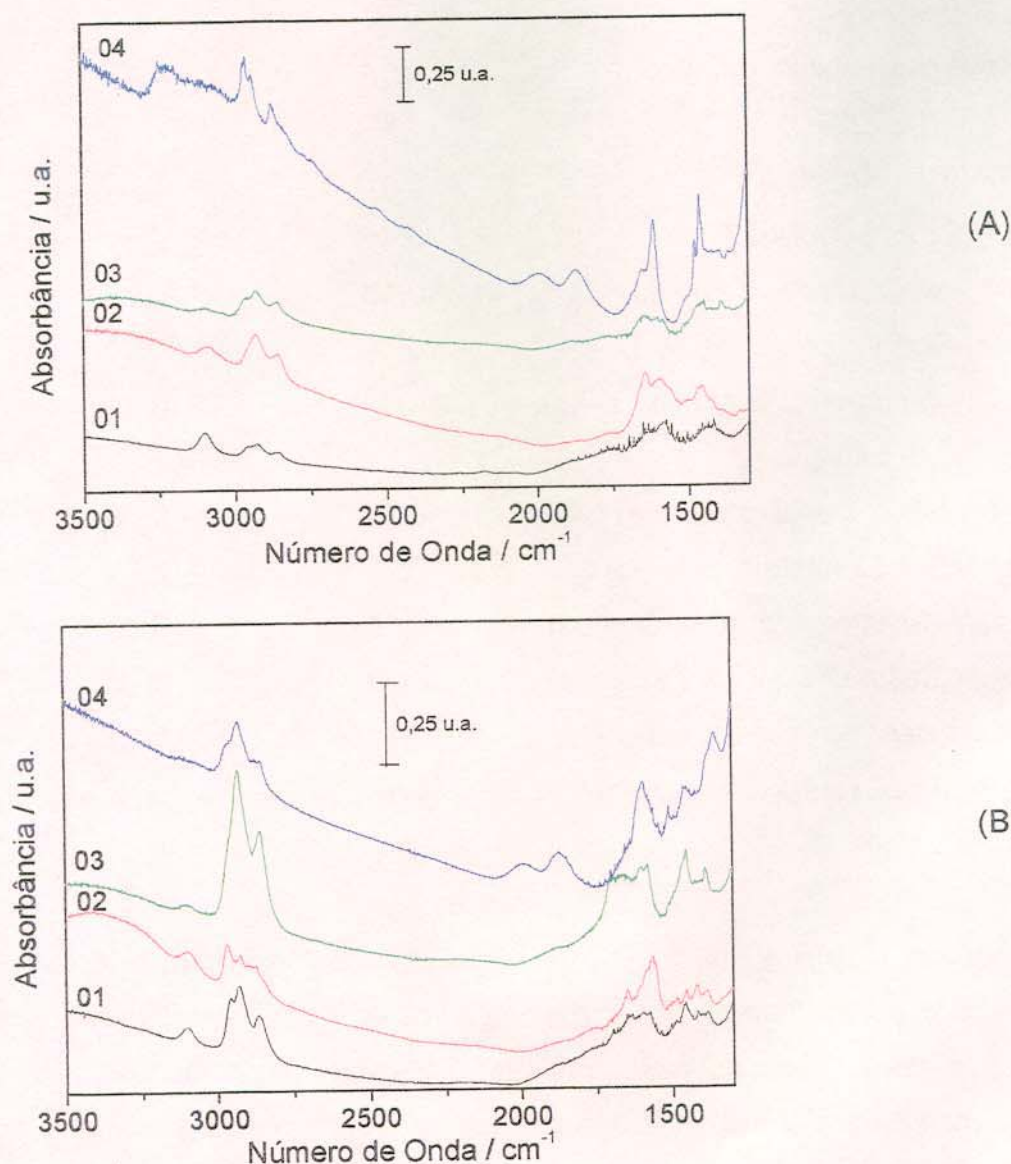


Figura 38: Espectros no infravermelho obtidos após tratamento térmico a 373 K das amostras utilizadas: **(A)** nos testes de hidrogenação de piridina: **01-** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$; **02-** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$; **03-** $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$; **04-** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$. **(B)** nos testes de hidrogenação e ativação alcanos e alcenos: **01-** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$; **02-** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$; **03-** $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$; **04-** $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$.

Tabela 11: Quantidade de ródio das amostras utilizadas nos teste catalíticos.

Amostras	Rh/cavidade α	Teor de Rh/ %
{{(Cp)Rh}-Na ₅₆ Y	0,20	0,26
{{(Cp)Rh}-Rb ₅₆ Y	0,27	0,30
{{(Cp)Rh}-Rb ₅₆ Y (testes com piridina a 423 e 523 K)	0,14	0,13
{{(Cp*)Rh}-Na ₅₆ Y	0,17	0,30
{{(Cp)Rh}-MCM-22	0,19	0,70
{{(Cp)Rh}-Na ₅₆ Y (teste c/ piridina)	0,19	0,25
{{(Cp)Rh}-Rb ₅₆ Y (teste c/ piridina)	0,27	0,30
{{(Cp)Rh}-Rb ₅₆ Y (após teste c/ piridina a 423 e 523 K)	0,14	0,13
{{(Cp*)Rh}-Na ₅₆ Y (teste c/ piridina)	0,10	0,18
{{(Cp)Rh}-MCM-22 (teste c/ piridina)	0,20	0,74
{{(Cp)Rh}-Na ₅₆ Y (teste c/ alcanos e alcenos)	0,18	0,23
{{(Cp)Rh}-Rb ₅₆ Y (teste c/ alcanos e alcenos)	0,23	0,26
{{(Cp*)Rh}-Na ₅₆ Y (teste c/ alcanos e alcenos)	0,11	0,19
{{(Cp)Rh}-MCM-22 (teste c/ alcanos e alcenos)	0,19	0,70

As amostras {{(Cp)Rh}-Na₅₆Y, {{(Cp)Rh}-Rb₅₆Y e {{(Cp*)Rh}-Na₅₆Y, após os testes catalíticos, apresentaram espectros no infravermelho semelhantes aos obtidos no tratamento térmico das pastilhas auto-suportadas, sendo que a presença da banda em 3100 cm⁻¹ indica que o fragmento organometálico, {{(Cp)Rh}}, ancorado à superfície zeolítica, manteve sua integridade após os testes catalíticos. O aumento das intensidades das bandas de frequência de estiramento C-H (2800 a 2950 cm⁻¹) e C-C (1350 a 1600 cm⁻¹) indica a presença de moléculas de substrato ou produto em interação com os cátions de troca do zeólito.

Na amostra {{(Cp)Rh}-MCM-22, a presença da banda em 3100 cm⁻¹ não é tão evidente como nos outros casos. A amostra utilizada nos testes de hidrogenação e ativação de alcanos foi submetida à temperaturas elevadas

(573 K), e portanto, pode ter perdido o grupo Cp. As bandas de C-H e C-C observadas podem ser de substrato ainda em interação com a estrutura.

Os resultados das análises do conteúdo de ródio presente nos catalisadores indicam que as concentrações do metal nos catalisadores são bem menores do que os determinados nos experimentos feitos na cela de infravermelho *in situ* (Tabela 6).

A pequena quantidade de ródio destas amostras mostra que estes catalisadores apresentam grande atividade catalítica e que não são lixiviados nos catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$.

No entanto, no catalisador $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ observou-se uma diminuição da quantidade de ródio após os testes de hidrogenação e ativação, e portanto, indicando que provavelmente este material sofreu lixiviação do metal durante o processo catalítico.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostraram que a oclusão do organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ ou $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\text{COD})]$ nos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$, e MCM-22, seguida de tratamento térmico, gera a espécie $\{\text{CpRh}\}$ ou $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}$ ancorada nos átomos de oxigênio das supercavidades zeolíticas. Observou-se um comportamento distinto dos zeólitos Y de classe B ($\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs) em comparação com os de classe A ($\text{M}' = \text{Li}$ ou Na). Os zeólitos Y de classe B apresentam moléculas de organometálico não ancorado além da ancorada logo após sublimação do organometálico, devido ao maior volume destes cátions. O tratamento térmico promove a retirada do ligante COD e, portanto, permite o ancoramento do fragmento resultante na cavidade α da estrutura zeolítica.

Os experimentos realizados com o zeólito H_{56}Y indicam que possivelmente ocorre uma reação entre o organometálico $[(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})]$ e os prótons de compensação de carga da cavidade α . A espécie gerada, provavelmente, tem carga positiva para neutralizar a carga negativa do zeólito, mas o novo organometálico catiônico não foi identificado.

Resultados importantes foram obtidos a partir de tratamentos térmicos com os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-\text{H}_{56}\text{Y}$, sem prévia desidratação dos zeólitos. A presença de água na estrutura zeolítica não impediu o ancoramento do organometálico nos sítios catiônicos dos zeólitos, e com o tratamento térmico sob vácuo dinâmico formou-se a espécie $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}$ ancorada aos átomos de oxigênio da cavidade α .

Os testes fotoquímicos *in situ* realizados com os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{Rb}_{56}\text{Y}$ em presença de propano, não apresentaram indício de formação de produtos a partir deste substrato.

Os testes de reatividade *in situ* realizados com os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ em presença de propano, apresentaram bandas devidas à formação de propeno.

No teste *in situ* em presença de hidrogênio com o sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, os resultados indicam que o tratamento térmico, sob vácuo estático, promove a hidrogenação do ligante Cp que é removido posteriormente, sob forma de alcano, pelo tratamento térmico sob vácuo dinâmico. Este experimento não mostrou bandas devidas à formação de hidretos de ródio.

Os testes catalíticos em linha de fluxo contínuo, realizados com os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-MCM-22}$, mostraram que estes sistemas são ativos em reações de hidrogenação de alcenos e aromáticos, na ativação da ligação C-H de alcenos e de alcanos, e também na hidrogenação da piridina a piperidina. Os resultados indicam que a performance catalítica depende da estrutura zeolítica utilizada como suporte, da identidade do fragmento organometálico ancorado, bem como dos cátions extraestruturais dos zeólitos. Os resultados catalíticos indicam que os sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs) e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}\text{-H}_{56}\text{Y}$, preparados neste trabalho, têm grande potencial em aplicações catalíticas.

As atividades catalíticas observadas se devem a uma pequena quantidade de ródio dispersa na estrutura zeolítica. Observou-se, também, que nem o meio catalítico, nem as altas temperaturas promovem o processo de lixiviação do metal dos sistemas sintetizados neste trabalho.

CAPÍTULO II

“Aluminofosfatos e Silicoaluminofosfatos Mesoestruturados: Síntese e Caracterização”

INTRODUÇÃO

1. Peneiras Moleculares

Os materiais denominados peneiras moleculares são materiais porosos que podem permitir difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino¹. Os zeólitos naturais ou sintéticos fazem parte da família de peneiras moleculares.

A síntese de aluminofosfatos microporosos foi divulgada somente em 1982². Sua estrutura tridimensional é direcionada pela adição de amins ou cátions de amônio quartenário, e composta por tetraedros de $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{PO}_4]^+$ alternados. Os átomos de alumínio e fósforo nos tetraedros possuem valência 3 e 5, respectivamente, e portanto, a rede inorgânica nestes materiais é eletricamente neutra, Figura 1.

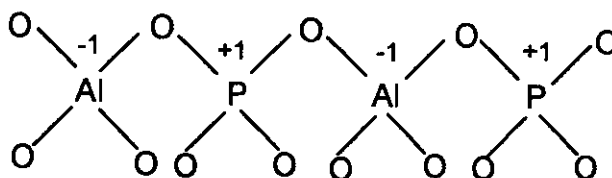


Figura 1: Ilustração da rede inorgânica de um aluminofosfato.

Como nas peneiras moleculares microporosas de aluminofosfatos a razão molar P/Al é 1 e existe alternância perfeita dos tetraedros, essas peneiras não apresentam propriedades de troca iônica e acidez de Brönsted, somente capacidade adsortiva e acidez fraca gerada por defeitos na rede inorgânica do tipo

¹ Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.

P-OH. Estas características fazem com que estes materiais tenham suas aplicações limitadas à utilização como suportes e a reações que exijam sítios ácidos fracos³.

A modificação dos aluminofosfatos por meio de substituição isomórfica (introdução de um heteroátomo) estrutural pode gerar materiais com acidez mais forte. Neste processo, pode-se fazer a substituição total ou parcial dos átomos de alumínio ou de fósforo⁴.

A introdução de silício na estrutura dos aluminofosfatos gera os silicoaluminofosfatos (SAPO), enquanto que a introdução de metais (Mg, Mn, Fe, Co e Zn) gera os metaluminofosfatos (MeAPO). Outros elementos estruturais (As, Be, B, Ga, Li, Ti) fornecem os materiais denominados EIAPO. Pode-se ter ainda os MeAPSO e EIAPSO que são obtidos a partir da introdução de metais ou outros elementos juntamente com silício na estrutura dos aluminofosfatos.

No processo de desenvolvimento de acidez nos aluminofosfatos pela introdução de heteroátomos diretamente no gel de síntese, foram descobertas novas estruturas de peneiras moleculares, sem análogos com composição de aluminossilicatos^{5,6}, o que evidencia a diferença da natureza da ligação química nesses materiais⁷.

O processo de substituição isomórfica por silício pode ser realizado por três mecanismos⁸, Figura 2:

- M1 – substituição dos átomos de alumínio
- M2 – substituição dos átomos de fósforo
- M3 – substituição dos átomos de alumínio e fósforo, simultaneamente.

² Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* 104, **1982**, 1146.

³ Corrêa, M. L. S.; Wallau, M.; Schuchardt, U., *Quím. Nova* 19, **1996**, 43.

⁴ Martes, J. A.; Souverijns, W.; van Rhijn, W.; Jacobs, P. A., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley – VCH, Germany, **1997**, 324.

⁵ Prakash, A. M.; Hartmann, M.; Kevan, L., *Chem. Commun.* **1997**, 2221.

⁶ Wrigth, P. A.; Maple, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Patinec, V.; Aitken, R. A.; Welsh, S.; Cox, P. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **8**, **2000**, 1243.

⁷ Pastore, H. O., *Quím. Nova* 19, **1996**, 373.

⁸ Mertens, M.; Mertens J. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A., *NATO ASI Series* 221, **1989**, 1.

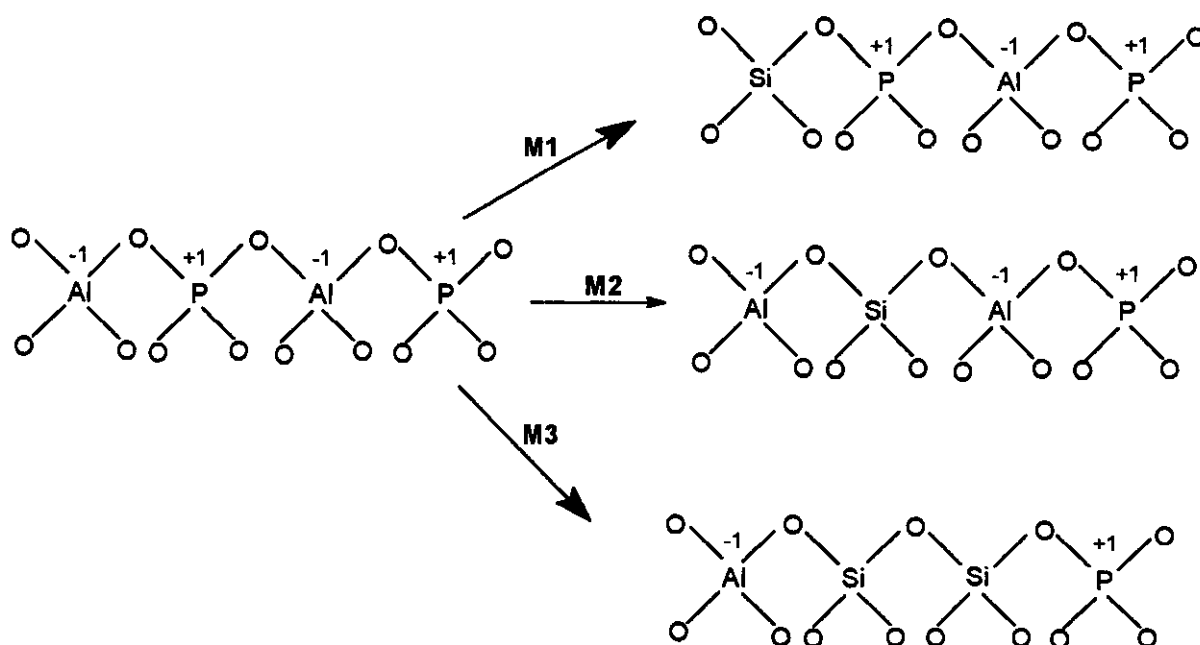


Figura 2: Mecanismos de substituição isomórfica de Si em aluminofosfatos.

O mecanismo 1 ou M1 resulta em uma estrutura com carga residual positiva que deve ser neutralizada com ânions, enquanto que M2 e M3 geram estruturas com carga residual negativa e neutra, respectivamente. No caso em que ocorre o mecanismo M3, tem-se a formação de ilhas de sílica.

2. Peneiras Moleculares Mesoporosas

O interesse no desenvolvimento de novas estruturas ou composições dos aluminossilicatos ou aluminofosfatos está centrado também na obtenção de materiais com maiores diâmetros de poros⁹, estendendo assim, a aplicação destes materiais em processos que envolvam moléculas de maiores dimensões.

Os primeiros esforços para a obtenção de materiais mesoporosos resultaram na obtenção de aluminofosfato VPI-5 com uma estrutura de canais arranjados hexagonalmente, no entanto, com diâmetro de poro de 1,3 nm¹⁰, ainda

⁹ De acordo com a IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), há 3 grupos de materiais porosos com relação ao seu diâmetro de poro: microporosos ($d < 2,0$ nm), mesoporosos ($2,0 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$), e macroporosos ($d > 50 \text{ nm}$).

¹⁰ Davis, M. E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garcés, J.; Crowder, C., *Nature*, 331, 1988, 698.

na faixa de microporosidade. Também obteve-se a cloverita, um galofosfato com cavidades de 3,0 nm¹¹. O acesso ao interior do cristal é entretanto dificultado por quatro grupos OH que se projetam das paredes da janela em direção ao centro, conferindo ao poro um formato de trevo de quatro folhas, e ainda, fazendo com que a abertura da janela seja de 1,3 nm.

Em 1992, foi anunciada pelos pesquisadores da Mobil uma nova família de materiais mesoporosos, silicatos e aluminossilicatos, com diâmetros de poros modulados, com estreita distribuição, entre 18 a 200 Å¹².

Esta nova família foi chamada de M41S e seus representantes podem ter três estruturas distintas: arranjo hexagonal de poros monodimensionais (MCM-41, Figura 3a), tridimensional cúbica (MCM-48, Figura 3b), e lamelar (MCM-50, Figura 3c). Estas estruturas podem ser obtidas utilizando-se surfactantes como direcionadores da estrutura¹³.

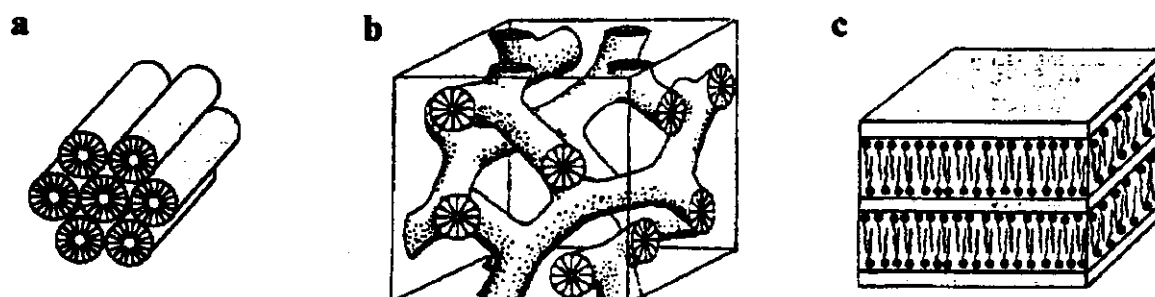


Figura 3: Estruturas da família de materiais mesoporosos M41S: (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50¹⁴.

Estas estruturas apresentam perfis de difração típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo em aproximadamente 2θ igual a 2° e as demais reflexões com intensidade muito menor e abaixo de 10° , Figura 4. Apresentam ainda organização a curta distância, com relação às distâncias de ligação, mas à

¹¹ Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H., *Nature* 352, **1991**, 6270.

¹² Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli, J. C.; Beck, J. S., *Nature* 359, **1992**, 710.

¹³ Tiemann, M.; Fröba, M., *Chem. Mater.* 13, **2001**, 3211.

¹⁴ Fyfe, C. A.; Fu, G., *J. Am. Chem. Soc.* 117, **1995**, 9709.

longa distância, apesar de apresentarem regularidade no empacotamento, suas paredes de poros são amorfas¹⁵, diferenciando-se das estruturas zeolíticas que apresentam estruturas completamente cristalinas.

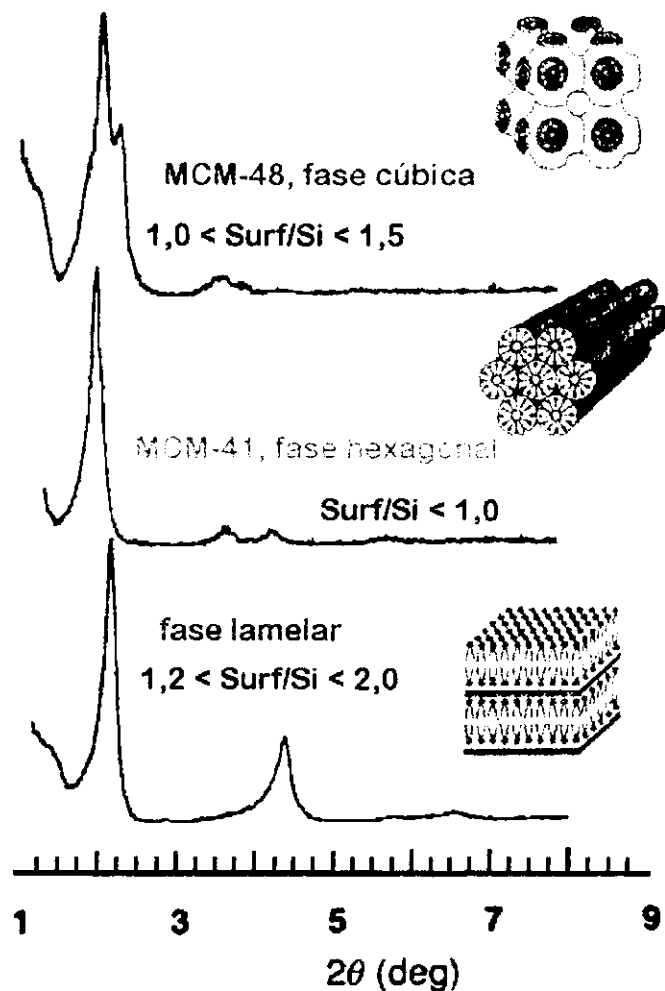


Figura 4: Perfis de difração de raios –X das estruturas da família M41S¹².

A partir da descoberta da família M41S muitos esforços foram empregados para a obtenção de materiais mesoporosos com outras composições. No entanto, poucos são os relatos de aluminofosfatos mesoporosos. Os aluminofosfatos obtidos apresentaram estruturas lamelares^{16,17} e hexagonais^{18,19,20}, mas não são

¹⁵ Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Higgins, J. B.; Chu, C. T. –W., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, **1992**, 10834.

¹⁶ Froba, M.; Tiemann, M., *Chem. Mater.* **10**, **1998**, 3475.

¹⁷ Khimyak, Y. Z.; Klinowski, J., *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I* **94**, **1998**, 2241.

¹⁸ Kimura, T.; Sugahara, Y.; Kuroda, K., *Chem. Commun.* **1998**, 559.

estáveis aos tratamentos de remoção do direcionador, especialmente nos tratamentos térmicos.

Recentemente foram descritas as sínteses de aluminofosfatos e de magnesioaluminofosfatos mesoporosos, onde a remoção do direcionador é feita por extração alcalina seguida de calcinação²¹. Os resultados indicam que os processos de extração do surfactante resultam em materiais com arranjo de poros não retilíneos nem paralelos.

Os trabalhos mencionados normalmente utilizam hidróxido de alumínio ou isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio, ácido fosfórico como fonte de fósforo, e cloreto ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAC ou CTAB) como direcionador da estrutura, hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) para ajustar o pH de síntese, e um agente mineralizador, normalmente HF. Após a preparação do gel de síntese, ele é submetido ao tratamento hidrotérmico em temperaturas da ordem de 343 a 373 K por 24 h.

Estes trabalhos também mostraram que a razão P/Al nos aluminofosfatos mesoporosos obtidos é sempre menor que 1, diferentemente do observado para os aluminofosfatos microporosos. Portanto, estes materiais não possuem alternância perfeita entre os tetraedros $[AlO_4]^-$ e $[PO_4]^+$.

Fröba e Tiemann²² propuseram a inovação da síntese de aluminofosfatos pela utilização de uma fonte única de alumínio e fósforo para resolver os problemas de variações da razão P/Al entre o gel de síntese e o material resultante. Assim, a fonte de Al e P deve ter a estequiometria desejada na síntese. Os resultados apresentados mostraram que a estrutura obtida era hexagonal, e a análise elementar indica que a razão P/Al do gel foi mantida no produto final. O único inconveniente na síntese proposta é o fato da reação ser conduzida em meio não aquoso, o que pode ser modificado pela escolha de uma nova fonte de Al e P estável em água.

¹⁹ Feng, P.; Xia, Y.; Feng, J.; Bu, X.; Stucky, G. D., *Chem. Commun.* **1997**, 949.

²⁰ Zhao, D.; Luan, Z.; He, H.; Klinowski, J.; Kevan, L., *J. Phys. Chem. B* **102**, **1998**, 1250.

²¹ Masson, N. C.; Pastore, H. O., *Micropor. Mesopor. Mat.* **44-45**, **2001**, 173.

²² Tiemann, M.; Fröba, M., *Chem. Commun.* **2002**, 406.

Os primeiros trabalhos de introdução de silício em aluminofosfatos mesoporosos foram descritos por grupos indianos²³ e americanos²⁰ em 1997 e 1998, respectivamente.

Os materiais obtidos pelo grupo americano²⁰ foram sintetizados a partir de géis com razão Si/Al entre 0,10 e 1,00, em pH igual a 8,5, e em todos os casos foram obtidos materiais com estrutura hexagonal com diâmetro de poros de 35 Å, e área de 407 m².g⁻¹, no entanto, não apresentaram estabilidade térmica no processo de remoção do direcionador.

O grupo indiano também obteve materiais silicoaluminofosfatos hexagonais contaminados com uma fase que não foi identificada. Os produtos foram obtidos a partir de géis com razões variáveis de Si/Al (0,01 a 0,03)²³, e pH igual a 2,5. Estes materiais apresentaram estabilidade térmica durante o processo de calcinação a 873 K. Os resultados de adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas indicam que o diâmetro de poro destes materiais é 30 Å e a área superficial é aproximadamente 900 m².g⁻¹.

A influência dos parâmetros de síntese (temperatura, tempo de síntese e quantidade de silício) foram estudados na síntese de silicoaluminofosfatos²⁴. Os resultados mostraram que a quantidade de silício atua diretamente sobre a qualidade da estrutura obtida. As estruturas hexagonais com melhor organização são obtidas em razões Si/Al menores do que 0,5, em meio fracamente básico, e após tratamento hidrotérmico a 243 K por 48 h. Estes materiais também apresentaram uma pequena desorganização estrutural após a remoção do direcionador.

Estudos de dessorção termoprogramada das amostras de silicoaluminofosfato previamente saturadas com trietilamina mostraram que estes materiais possuem dois picos de dessorção que caracterizam dois tipos de sítios ácidos, de Lewis e de Brönsted²⁴, enquanto que MCM-41 (aluminosilicato mesoporoso) e SAPO-5 (microporoso) possuem apenas um pico de dessorção

²³ Chakraborty, B.; Pulikottil, A. C.; Das, S.; Viswanathan, B., *Chem. Commun.* **1997**, 911.

²⁴ Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Drennan, J.; Xu, H., *Micropor. Mesopor. Mat.* **55**, 2002, 51.

característico de sítio ácido de Lewis^{24,25,26}. Estes resultados comprovam que a inserção de silício na rede de aluminofosfatos, além de promover maior estabilidade da estrutura mesoporosa, também desenvolve sítios ácidos mais fortes e de natureza diversa daqueles encontrados nos materiais mesoporosos convencionais.

²⁵ Yiu, H. H. P.; Brown, D. R.; Barnes, P. A.; *Catal. Lett.* **59**, 1999, 207.

²⁶ Lee, S. -I.; Chon, H., *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **93**, 1997, 1855

OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são a obtenção e caracterização de aluminofosfatos mesoporosos utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumínio e sua modificação com silício para a obtenção de silicoaluminofosfatos mesoporosos. É também de interesse neste trabalho a análise da acidez residual dos aluminofosfatos e aquela derivada da introdução do silício no retículo aluminofosfático.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes Utilizados

Reagentes	Procedência
Sulfato de alumínio PA	Merck
Ácido ortofosfórico (85%)	Merck
Brometo de cetiltrimetilamônio (99%)	Alfa Aesar
Hidróxido de tetrametilamônio (25%)	Alfa Aesar
Tetraetilortosilicato (98%)	Aldrich
Sílica Aerosil 200	Degussa
Etanol PA	Merck
Heptano PA	Ecibra
Isopropilamina (98%)	Avocado
Ácido Clorídrico	Merck

2. Síntese de aluminofosfatos

Uma massa de sulfato de alumínio foi dissolvida em água destilada (~30% da quantidade total de água) e acidificada com H_3PO_4 concentrado, formando uma solução incolor. Adicionou-se a massa adequada de CTAB sólido, formando uma suspensão branca, que foi envelhecida por 30 min à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada uma solução 25 % de TMAOH até pH = 8,5, 10,5 ou 11,5. O gel resultante, de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,27 \text{ P}_2\text{O}_5 : 2 \text{ CTAB} : x \text{ TMAOH} : 410 \text{ H}_2\text{O}$ ($x = 7,35$ para pH 8,5; 10,37 para pH 10,5; e 11,30 para pH 11,5), foi então envelhecido por 24 h sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A mistura reacional, um gel fluido e incolor, foi transferida para autoclave e submetida a tratamento hidrotérmico estático a 343 K por 48 h. O material resultante foi disperso em água, filtrado, lavado, seco a 343 K por 24 h e peneirado em malha de abertura de 0,106 mm.

3. Síntese de silicoaluminofosfatos

As amostras de silicoaluminofosfatos mesoporosos foram preparadas por duas rotas sintéticas, uma com sílica pirolisada e outra com tetraetilortosilicato (TEOS). Em ambos os casos, uma massa de sulfato de alumínio foi dissolvida em água destilada e acidificada com H_3PO_4 como descrito para o aluminofosfato. Após este procedimento, quando utilizou-se sílica como fonte de silício, adicionou-se CTAB e deixou-se a mistura envelhecer por 30 min à temperatura ambiente sob agitação magnética. Adicionou-se a sílica, seguida de mais 30 min de envelhecimento. Seguiu-se com a adição da solução 25% de TMAOH até pH = 10,5. O gel de composição Al_2O_3 : 1,27 P_2O_5 : x SiO_2 : 2 CTAB: 10,37 TMAOH: 410 H_2O (x = 0,76 ou 1,76), foi envelhecido por 24 h.

No caso da rota com TEOS, a fonte de silício foi adicionada após a acidificação com ácido fosfórico, seguida de envelhecimento por 3 horas à temperatura ambiente e sob agitação magnética. No final deste período foram realizadas a adição de CTAB, envelhecimento por 30 min, adição de TMAOH até pH igual a 10,5, e envelhecimento por 24 h.

Nos dois casos, as misturas reacionais foram transferidas para autoclaves e submetidas a tratamento hidrotérmico estático de 48 h a 343 K. Os materiais resultantes foram dispersos em água, filtrados, lavados, secos a 343 K por 24 h e peneirados em malha de 0,106 mm.

4. Tratamentos Pós-síntese para Eliminação do Direcionador

As amostras obtidas em ambos os procedimentos foram submetidas a extração em Soxhlet. Foram estudados dois tipos de extração: 0,15 mol.L⁻¹ HCl em um solvente 50:50 (v/v) etanol/heptano; e 0,50 mol.L⁻¹ isopropilamina em etanol. As amostras foram extraídas a 343 K por 30 h e secas ao ar.

As amostras recém sintetizadas e extraídas foram calcinadas em forno tubular com rampa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, sob fluxo de argônio seco, e patamares em 473 e 573 K, por 5 h em cada temperatura, sob fluxo de argônio, e em 773 K por 20 h, sob fluxo de oxigênio puro.

5. Troca iônica

As amostras de aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos obtidas foram submetidas a processos de troca iônica para a formação da espécie $\text{NH}_4\text{-AlPO}$ e $\text{NH}_4\text{-SAPO}$.

Em uma solução $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ de NH_4Cl foi adicionado 250 mg do aluminofosfato ou silicoaluminofosfato calcinados (20 mg/mL de solução). A suspensão foi deixada sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 24 h. A seguir, filtrou-se e lavou-se o material obtido até que o teste para íons cloreto fosse negativo. Este procedimento foi repetido mais duas vezes para cada amostra.

6. Caracterização

a) Difractometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ gerada a 40 kV e 30 mA, monocromador de grafite, com fendas de $0,5^\circ$, $0,5^\circ$ e 0,3 mm para divergência, espalhamento e recepção, respectivamente, e com velocidade de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$.

b) Espectroscopia no Infravermelho Médio

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem Michelson MB-102, de 4000 a 400 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução e 16 varreduras, usando pastilhas com aproximadamente 1 % (m/m) de amostra em KBr.

c) Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2950, com aquecimento de 298 a 1273 K e velocidade de 10 K.min^{-1} , sob fluxo de ar sintético. Sob fluxo de argônio foram realizadas as análises termogravimétricas das amostras calcinadas e que sofreram troca iônica com cloreto de amônio.

d) Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P foram obtidos no equipamento Varian Inova 500 Spectrometer operando em 202,4 MHz para fósforo, 130,3 MHz para alumínio e 99,3 MHz para silício. As amostras, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 10 kHz num rotor de zircônia. As condições experimentais de análise para cada um dos núcleos estão na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si .

	^{29}Si	^{27}Al	^{31}P
Referência	TMS	Solução aquosa ácida 1 mol.L ⁻¹ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	H_3PO_4 85%
Pausa entre Pulsos (s)	10	2	60
Números de Varreduras	>400	>500	

Também foi efetuada uma medida de RMN de ^{27}Al (amostra de silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) na Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. O espectro foi obtido em um equipamento Bruker modelo DRX-300, operando em 78,2 MHz, com frequência de rotação de 8 kHz e tempo de aquisição 0,03 s, com sonda multinuclear supersônica Bruker, e com rotação no ângulo mágico (MAS) e desacoplamento com alta potência, HP-DEC. O padrão empregado foi solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

e) Análises Elementares de silício, alumínio e fósforo

A determinação do conteúdo de Al e P, nas amostras preparadas, foi realizada pela técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), com o equipamento Perkin Elmer, 300 DV. Utilizou-se a linha de emissão do alumínio em 308,215 nm, e a linha de emissão do fósforo em 213,618 nm. A determinação de silício foi realizada por diferença.

Para a realização das análises, as amostras foram previamente calcinadas a 1073 K e pesadas (~100 mg de AlPO e ~18 mg de SAPO). As amostras de

aluminofosfato foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL onde foram adicionados 4 mL de ácido clorídrico e 2 mL de ácido nítrico, e após 15 min de repouso completou-se o volume com água deionizada.

As amostras de silicoaluminofosfato foram transferidas para cadinhos de Teflon, onde foram tratadas com 3 mL de ácido fluorídrico, 3 mL de ácido nítrico e 3 gotas de ácido perclórico, e então aquecidas até a secura. A adição de ácidos e sua evaporação foi repetida por mais duas vezes. Após resfriamento do cadinho, o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e completado com solução de ácido nítrico 1 % m/m.

f) Adsorção de nitrogênio

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micromeritics, Norcross, GA, a 77 K. O pré tratamento da amostra foi realizado a 298 K até atingir uma pressão residual de 10^{-4} Pa.

g) Adsorção de CO a baixas temperaturas e de NH₃

A adsorção de CO e NH₃ foram realizadas em uma cela de infravermelho especificamente construída para efetuar o tratamento térmico sob vácuo e análise *in situ* com acompanhamento por espectroscopia na região do infravermelho médio. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IFS88, resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

O procedimento foi efetuado colocando-se uma pastilha auto-suportada do material puro em um suporte de ouro que pode ser deslocado do espaço de quartzo, onde sofre tratamento térmico, para o espaço entre as janelas de KBr, onde é realizada a medida de infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Aspectos Gerais

A síntese de aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos utilizando sulfato de alumínio como fonte de alumínio tornou a execução do procedimento de síntese mais simples do que o realizado com isopropóxido de alumínio²¹ porque a adição de ácido fosfórico na solução de sulfato de alumínio resulta em outra solução incolor facilmente homogeneizada. Na síntese com isopropóxido de alumínio, esta adição deve ser feita sob argônio, para controle da hidrólise do alumínio, em uma solução etanólica de isopropóxido de alumínio, e com extremo cuidado para evitar a formação de um gel muito denso devido à extensiva polimerização entre os primeiros oligômeros de fosfato de alumínio, resultando em materiais amorfos.

No caso da solução de sulfato de alumínio, tem-se inicialmente pH ácido mesmo antes da adição do ácido fosfórico, devido à hidrólise do sal. Na solução etanólica de isopropóxido de alumínio o pH inicial é neutro, e com a adição do ácido ocorrerão dois processos simultâneos: a hidrólise do alumínio com a diminuição do pH, e a polimerização das espécies de alumínio intermediárias. Portanto, a utilização de sulfato de alumínio eliminou a concorrência de mecanismos na etapa de adição do ácido.

A adição de CTAB na solução de sulfato de alumínio e ácido fosfórico gera uma suspensão branca, o envelhecimento por 30 min é necessário para a completa homogeneização desta suspensão.

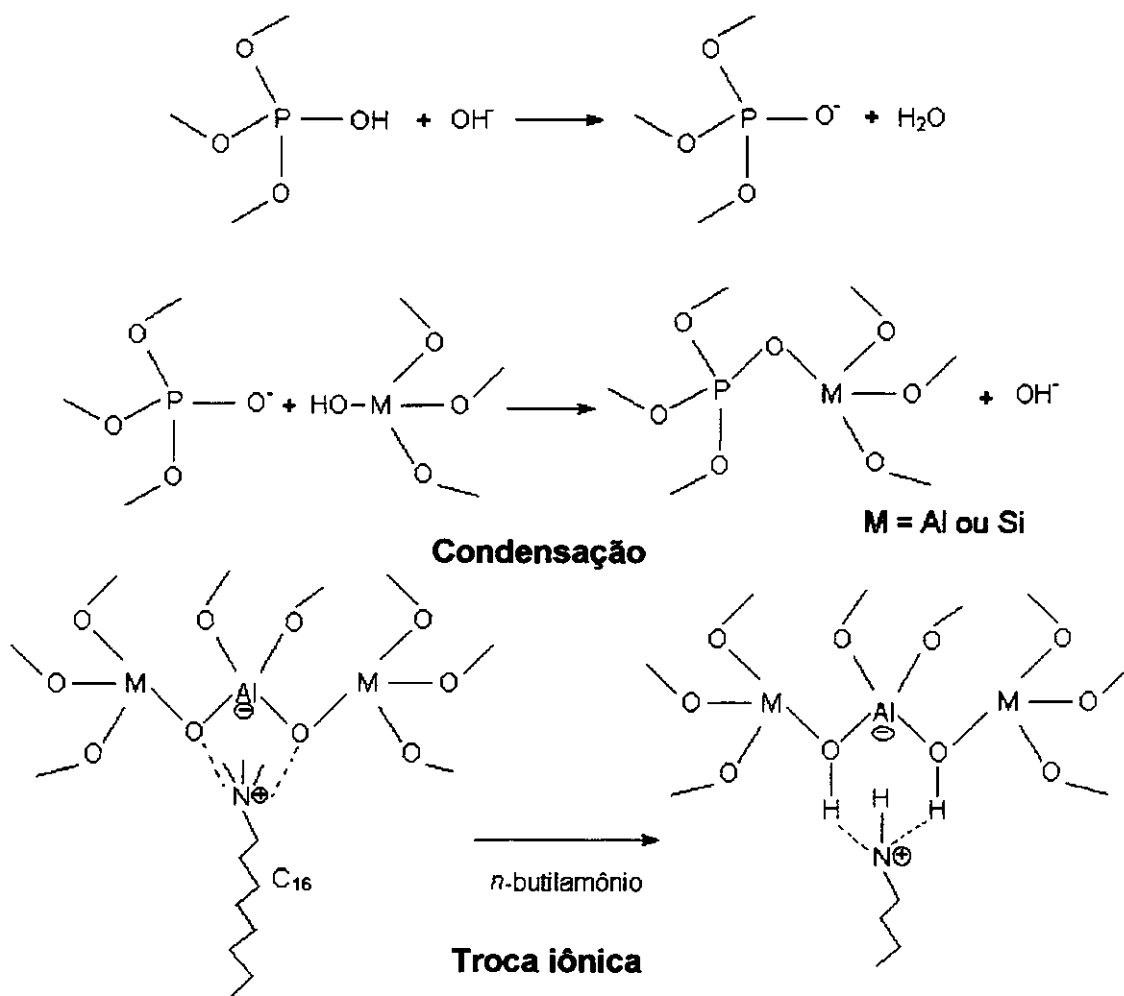
Durante a adição de TMAOH observa-se a formação de um gel que adquire diferentes aspectos durante o ajuste do pH. Entre pH = 1- 2,6 o gel é incolor e pouco viscoso, acima de pH = 2,6 torna-se branco e viscoso. O aumento do pH promove diminuição da viscosidade.

A adição de silício na síntese de silicoaluminofosfato não altera os aspectos descritos acima para a adição de CTAB ou TMAOH. No entanto, a etapa da adição da fonte de silício dependerá da natureza da mesma. Quando a fonte é TEOS a adição é feita após a adição de ácido fosfórico seguindo de

envelhecimento por 3 horas para garantir a hidrólise completa. Já quando utiliza-se sílica pirolisada a adição é feita pouco antes da adição de TMAOH o qual dissolverá a sílica.

A filtração e a lavagem dos géis obtidos após o tratamento térmico das amostras de aluminofosfatos e silicoaluminofosfato foram realizadas com aproximadamente 5 L de água destilada até que o líquido filtrante não espumasse, e durando aproximadamente 2 a 3 dias.

A extração do direcionador por meio de solução alcalina em Soxhlet não remove totalmente o direcionador mas, como já visto em nosso grupo de pesquisa²¹, é uma etapa necessária para a obtenção de um material com melhor organização e mais polimerizado, Esquema 1. O direcionador restante é então removido por calcinação.



Esquema 1

Estes procedimentos de sínteses mostraram, além da simplificação do método, reprodutibilidade tanto neste trabalho quanto em outros que estão em desenvolvimento no Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas (GPMMM).

2. Caracterização dos aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos

a) Difratometria de raios-X

Aluminofosfatos

Os difratogramas de raios-X dos produtos das sínteses de aluminofosfatos em diferentes pH, Figura 5, ilustram a formação de mesoestruturas hexagonais somente em pH = 8,5 e 10,5, enquanto que em pH igual 11,5 tem-se a obtenção de tubos desorganizados, na melhor das hipóteses¹⁰.

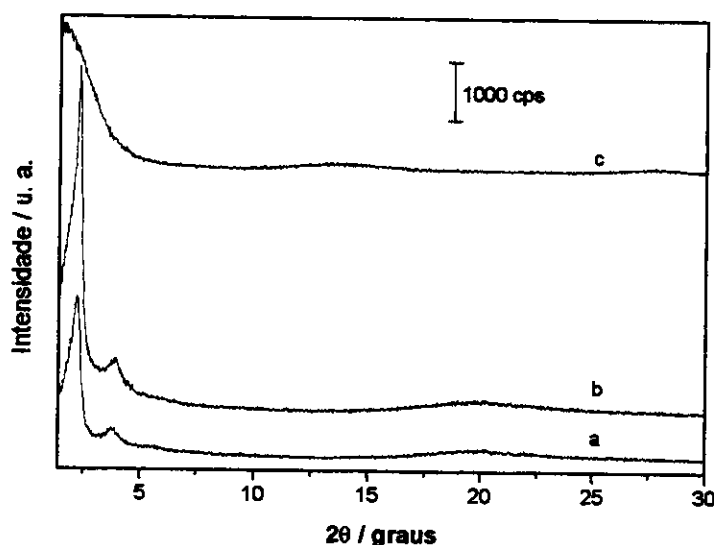


Figura 5: Difratomogramas das amostras de aluminofosfatos obtidas em diferentes pH: (a) pH = 8,5; (b) pH = 10,5; (c) pH = 11,5.

Para um material com mesoestrutura hexagonal, a posição dos sinais está relacionada pelos fatores 1, $\sqrt{3}$, 2, e $\sqrt{7}$ ²⁷. No entanto, nos materiais hexagonais preparados neste trabalho observaram-se somente duas difrações, as correspondentes às reflexões (100) e (110), relacionadas por $\sqrt{3}$. Este tipo de perfil, com apenas dois picos, já havia sido observado para outros aluminofosfatos

²⁷ Q. Huo, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6, 1994, 1176.

descritos na literatura^{21,28}. Quando o difratograma apresenta apenas a reflexão (100), diz-se que o material é formado por tubos não paralelos.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que o pH é um parâmetro crítico para a formação da mesoestrutura hexagonal, sendo que as sínteses com pH igual a 10,5 (curva b da Figura 5) foram as que apresentaram as melhores estruturas, com picos de difração mais definidos, finos e intensos do que os aluminofosfatos obtidos com pH ajustado em 8,5 ou 11,5 e do que os materiais obtidos a partir de isopropóxido de alumínio em nosso grupo de pesquisa²¹.

O pH da síntese é ajustado com adição de TMAOH ao meio reacional, o que favorece a polimerização dos oligômeros de fosfato de alumínio presentes, através da formação dos pares iônicos do tipo $\text{Al(OP)}\text{O-CTA}$. Esta espécie dará continuação ao processo de formação da estrutura, entretanto, em altas concentrações pode estabilizar os oligômeros e, então, impedi-los de polimerizar para a formação da estrutura mesoporosa.

Os resultados indicam que o aumento da concentração de TMAOH (pH = 10,5) favorece a formação deste par iônico e, portanto, uma estrutura mais bem organizada. Entretanto, em altas concentrações de TMAOH (pH = 11,5), obteve-se uma mesofase hexagonal pobremente organizada, que pode ser devida ao grande número de espécies $\text{Al(OP)}\text{O-CTA}$ em equilíbrio, ou então, à formação de espécies do tipo $\text{Al(OP)}\text{O-TMA}$, que competem com o primeiro par iônico e também deixam de polimerizar.

Na Figura 6, observa-se o comportamento da estrutura das amostras de aluminofosfatos após os procedimentos de remoção do direcionador.

²⁸ T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Lett.* **1997**, 983.

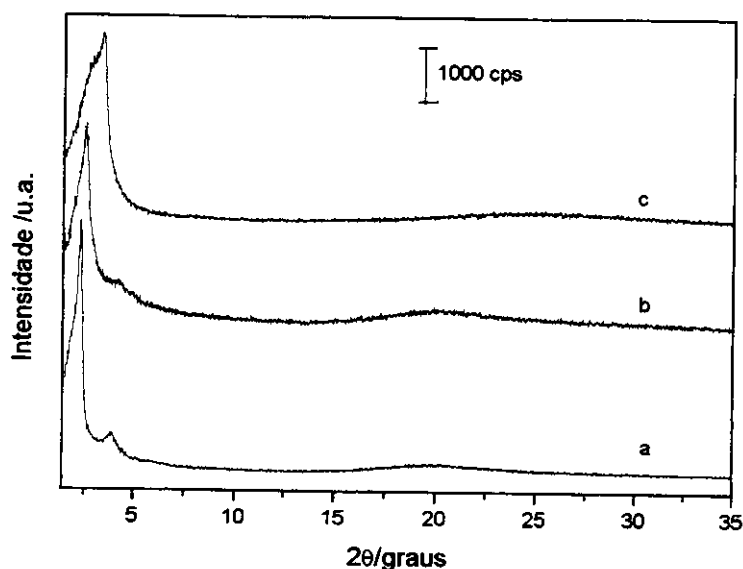


Figura 6: Difratomogramas da amostra de aluminofosfato em pH = 10,5: (a) recém sintetizada; (b) após extração básica; (c) após calcinação.

Após o processo de extração básica com solução de isopropilamina, difratograma b da Figura 6, observa-se uma desorganização parcial da estrutura hexagonal. No entanto, a extração não remove totalmente o direcionador da estrutura, ao contrário, promove troca iônica entre a amina protonada e uma parcela dos cátions CTA^+ presentes nos canais da estrutura hexagonal, resultando na necessidade de um processo de calcinação para remover as moléculas orgânicas da mesoestrutura, difratograma c da Figura 6.

A calcinação acrescenta uma maior desorganização à estrutura hexagonal, de modo que o aluminofosfato resultante é composto de tubos não paralelos.

Silicoaluminofosfatos

A síntese de silicoaluminofosfatos partiu dos melhores parâmetros estabelecidos na obtenção de aluminofosfatos (sulfato de alumínio como fonte de Al e pH = 10,5), além de analisar duas fontes de Si, sílica e TEOS, Figura 7.

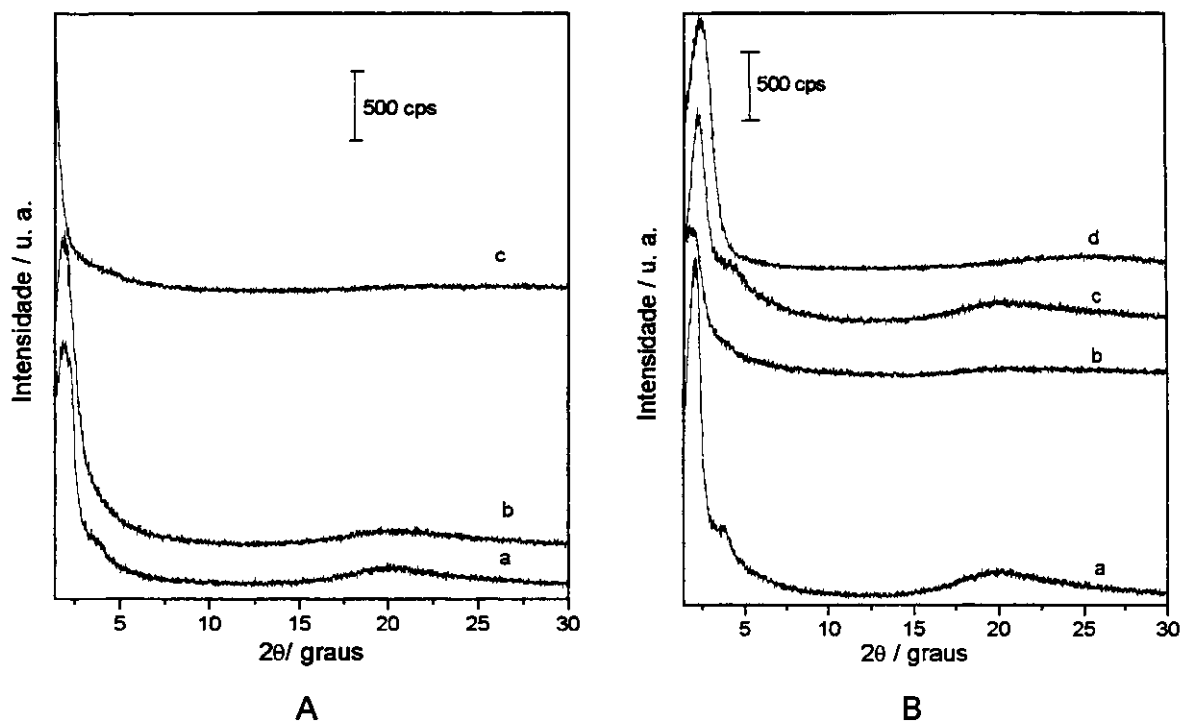


Figura 7: Difratomogramas das amostras de silicoaluminofosfatos obtidas por duas rotas diferentes: **A** com sílica, recém sintetizado (a), após extração básica (b), após extração ácida (c); **B** com TEOS, recém sintetizado (a), após extração ácida (b), após extração básica (c), após calcinação (d).

Observa-se nos difratogramas das amostras recém sintetizadas (curvas a das Figuras 7(A) e 7(B)) que as estruturas resultantes, em ambos os casos, são hexagonais. No entanto, a utilização de TEOS promove a formação de um material com picos de difração mais definidos, principalmente o de $\sqrt{3}$, mais finos e intensos do que o obtido a partir de sílica. Este conjunto de resultados indicam que a estrutura hexagonal mesoporosa do silicoaluminofosfato obtido a partir de TEOS é mais organizada.

O processo de extração ácida para o material preparado com sílica (curva c da Figura 7(A)) resulta em um colapso total da estrutura hexagonal, como já observado para aluminofosfatos²¹. Já para o material obtido a partir de TEOS, a extração ácida (curva b da Figura 7(B)) acarreta apenas em uma desorganização parcial da estrutura. Estes resultados reforçam a conclusão inicial de que o uso de

TEOS como fonte de silício resulta em materiais com melhor organização hexagonal.

A remoção do direcionador por meio de extração básica promoveu uma desorganização parcial da estrutura no caso de síntese com sílica (curva b da Figura 7(A)), e no caso de TEOS, manteve a estrutura hexagonal (curva c da Figura 7(B)). Esta última amostra após extração foi submetida à calcinação e observa-se que o material resultante (curva d da Figura 7(B)) é parcialmente desorganizado, como os materiais aluminofosfatos obtidos neste trabalho.

b) Análise Elementar

Os resultados de análise elementar das amostras de aluminofosfatos e silicoaluminofostados podem ser analisados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das análises elementares das amostras de aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos.

Aluminofosfato			
pH de síntese	%Al	%P	P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃
8,5	21,50 ± 0,15	18,96 ± 0,10	0,77
10,5	24,67 ± 0,31	13,85 ± 0,19	0,49

Silicoaluminofosfato						
Fonte de Si	%Al	%P	%Si	$\frac{P_2O_5}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2 + P_2O_5}{Al_2O_3}$
Sílica	22,45 ± 0,44	12,56 ± 0,12	13,44 ± 0,35	0,49	1,16	1,64
TEOS						
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 0,76	23,80 ± 0,21	13,50 ± 0,05	11,32 ± 0,21	0,49	0,92	1,41
TEOS						
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1,76	16,29 ± 0,30	6,35 ± 0,25	25,53 ± 0,40	0,34	3,04	3,38

Para a preparação dos materiais aluminofosfato e silicoaluminofosfato foram preparados géis com razão P_2O_5/Al_2O_3 igual a 1,27, e razão SiO_2/Al_2O_3 , no caso de silicoaluminofosfatos, iguais a 0,76 (para a fonte de sílica e TEOS) e 1,76 (somente para TEOS).

Na síntese de aluminofosfato, observa-se que o aumento do pH do gel reacional dificulta a incorporação de fósforo e acarreta uma menor razão P_2O_5/Al_2O_3 , sempre menor que a unidade, mostrando que não há alternância perfeita entre os tetraedros $[AlO_4]^-$ e $[PO_4]^+$. Este comportamento já foi observado anteriormente^{21,33}, e diferencia os aluminofosfatos mesoporosos dos microporosos. Uma possível solução para este problema seria a utilização de uma fonte única de alumínio e fósforo, como já relatado por Fröba *et al.*²².

O fato da alternância não ser perfeita nestes aluminofosfatos mesoporosos indica que nem todas as espécies vizinhas de um átomo de alumínio são átomos de fósforo, e duas possibilidades são possíveis: -outro átomo de alumínio vizinho, no entanto, esta situação não é observada em peneiras moleculares de aluminofosfatos²⁹, -a presença de átomos de alumínio tricoordenado à rede gerando os sítios ácidos de Lewis, ou tricoordenados à rede com uma hidroxila terminal.

A presença de grupos $\equiv Al-OH$ é a mais provável, porque as espécies simplesmente tricoordenadas não permanecem assim na presença de água, que é uma base de Lewis.

A menor razão P_2O_5/Al_2O_3 em relação ao gel de síntese, também foi observada nas sínteses de silicoaluminofosfatos, sendo que os valores encontrados são iguais aos da síntese de aluminofosfato, onde se utiliza o mesmo pH de síntese (pH = 10,5) e razão $SiO_2/Al_2O_3 = 0,76$. Esta constatação indica que a incorporação de fósforo é mais dependente do pH do que da presença do heteroátomo.

As razões SiO_2/Al_2O_3 encontradas para as amostras de silicoaluminofosfato são maiores do que as razões do gel de síntese e indicam que uma maior

²⁹ Szostak, R., *Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

quantidade de silício foi incorporada na estrutura.

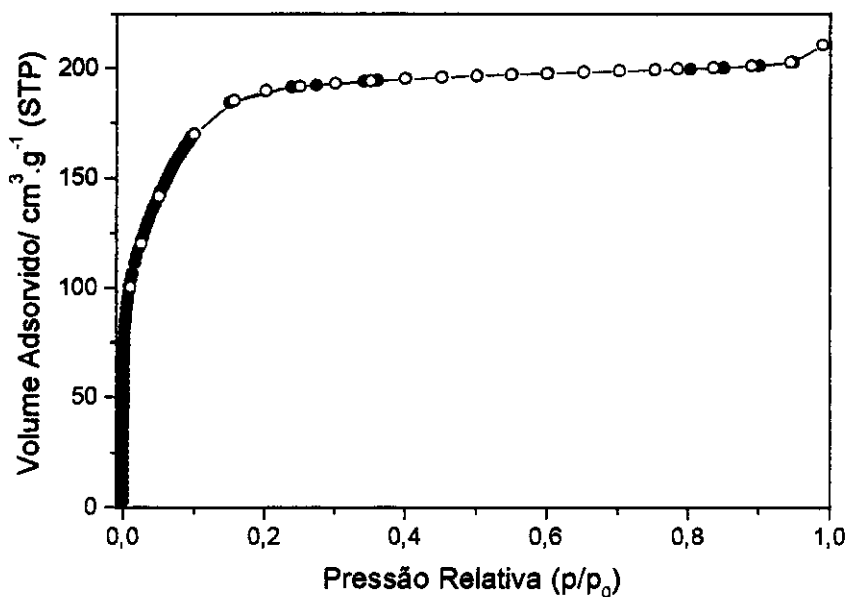
Observou-se, também, que o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel de síntese (0,76 para 1,76) promove um aumento desta razão no material obtido (0,92 para 3,04), mas a relação deste aumento no material final não mantém a mesma proporção que o aumento do gel de síntese.

O aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ também influencia a razão $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, que diminui com o aumento da quantidade de silício no meio reacional. Assim, coletivamente estes resultados indicam que os átomos de silício substituem tanto os átomos de fósforo (mecanismo M2), como os átomos de alumínio e fósforo simultaneamente (mecanismo M3)²⁰, sendo que este último provavelmente é favorecido pelo aumento da concentração de sílica no gel reacional. O mecanismo M3 promove a formação inicial de dímeros de silício, Figura 2, e em grande extensão, de ilhas de sílica na estrutura.

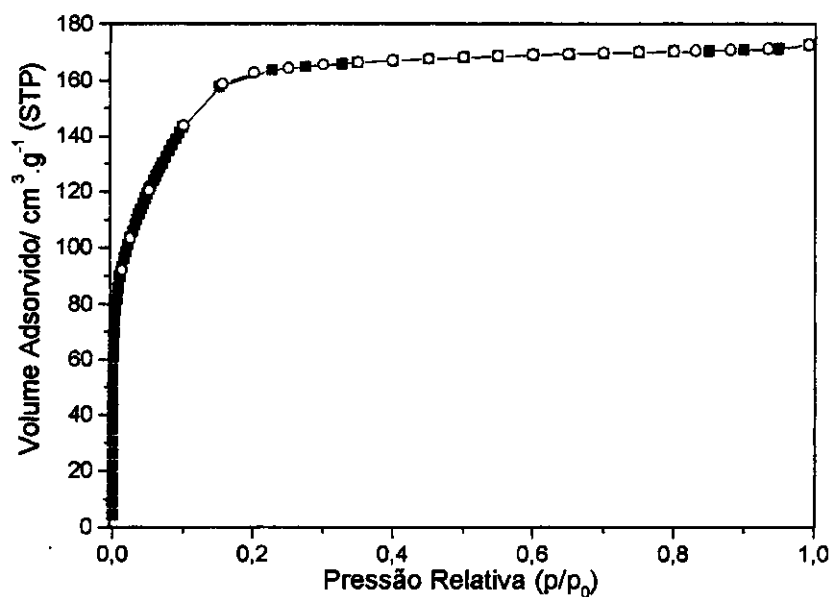
c) Adsorção de nitrogênio

A análise textural das amostras de aluminofosfato e silicoaluminofosfato preparadas foi realizada a partir de isothermas de adsorção de nitrogênio, Figura 8. Os parâmetros calculados a partir destas podem ser analisados na Tabela 3.

As isothermas obtidas para estes materiais, tanto aluminofosfato como para silicoaluminofosfato, são do tipo IV, e do mesmo tipo das observadas para aluminofosfatos obtidos a partir de isopropóxido de alumínio²¹. No entanto, as amostras preparadas neste trabalho a partir de sulfato de alumínio, apresentaram valores de áreas específicas e de volume de poros maiores.



(A)



(B)

Figura 8: Isotherma de adsorção física de nitrogênio: (A) para aluminofosfato; (B) para silicoaluminofosfato ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$).

Tabela 3: Parâmetros da análise textural de aluminofosfato e silicoaluminofosfato.

Amostra	Área específica - BET (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)
ALPO (pH = 10,5)	760	0,32
SAPO (TEOS e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$)	638	0,27

d) Espectroscopia no Infravermelho – Modos Reticulares

A Figura 9 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de aluminofosfatos recém sintetizadas e após os procedimentos de extração e calcinação.

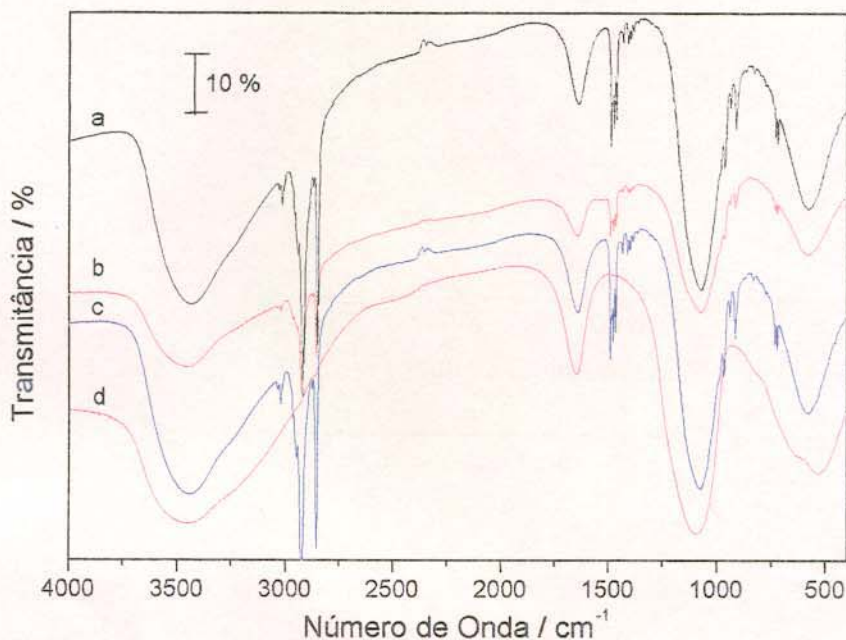


Figura 9: Espectros no infravermelho das amostras de aluminofosfato: (a) recém sintetizada; (b) após extração ácida; (c) após extração básica; (d) após extração básica e calcinação.

Os espectros apresentam bandas características de aluminofosfatos devido aos estiramentos Al-O-P na região entre 1000 e 1300 cm^{-1} , e às vibrações das unidades tetraédricas TO_4 na região 400-860 cm^{-1} ³⁰.

Nos espectros da amostra recém sintetizada (curva a), extraída em meio ácido (curva b) e extraída em meio básico (curva c), observam-se também bandas na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , atribuídas às vibrações C-H dos grupos CH_2 das cadeias alquílicas das moléculas do direcionador. A extração ácida promove uma diminuição na intensidade destas bandas, enquanto que a extração básica, a qual simplesmente troca os cátions CTA^+ com a amina protonada da solução de

³⁰ Akolekar, D. B., *Appl. Catal. A* 171(2), 1998, 261.

extração, praticamente não altera a intensidade destas bandas. O completo desaparecimento das bandas do direcionador ocorre somente após a calcinação do material.

Os espectros no infravermelho da amostra de silicoaluminofosfato, Figura 10 (curvas b e c), apresentam um perfil semelhante ao observado para os aluminofosfatos, Figura 10 (curva a), com suas bandas características dos estiramentos Al-O-P na região entre 1000 e 1300 cm^{-1} , e as vibrações das unidades tetraédricas TO_4 na região 400-860 cm^{-1} ³⁰.

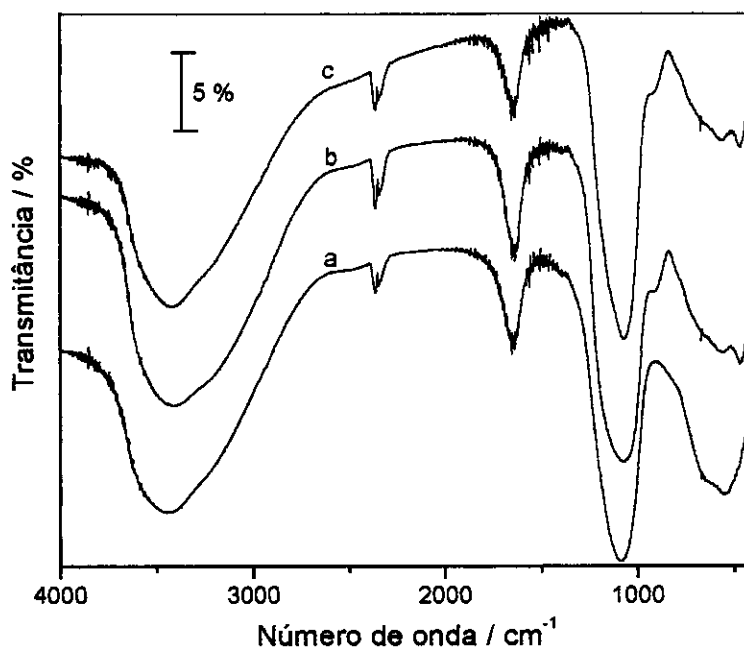


Figura 10: Espectros de infravermelho das amostras calcinadas de: (a) aluminofosfato; (b) silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$; e silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$.

No entanto, para o material silicoaluminofosfato observa-se que a banda da região 1000-1300 cm^{-1} do material é mais assimétrica, e há a presença de uma nova banda em 904 cm^{-1} referente aos estiramentos Si-O e Si-OH que ocorrem nestas regiões em silicatos^{30,31}.

³¹ Akolekar, D. B.; Bhargava, S. K.; Gorman, J.; Paterson, P., *Colloid. Surface A* 146(1-3), 1999, 375.

e) Análise Termogravimétrica

As Figuras 11(A) e 12(A) apresentam os termogramas de aluminofosfato e silicoaluminofosfato calcinados, respectivamente.

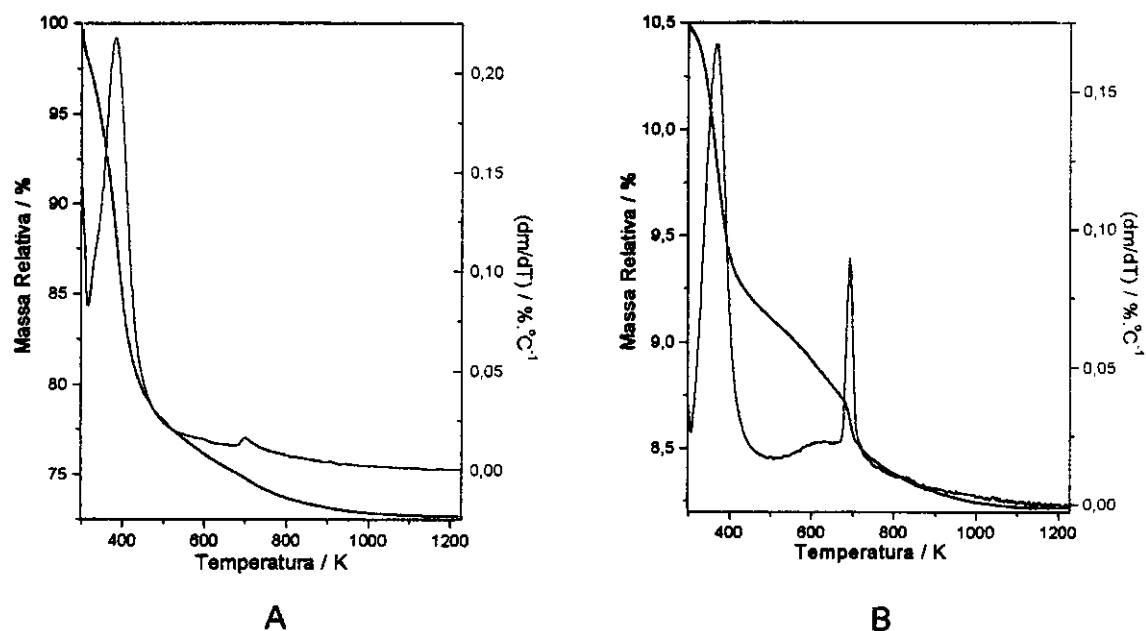


Figura 11: Curvas de análise termogravimétrica de amostras de aluminofosfato: **A** após extração básica e calcinação; **B** após troca iônica com NH_4^+ .

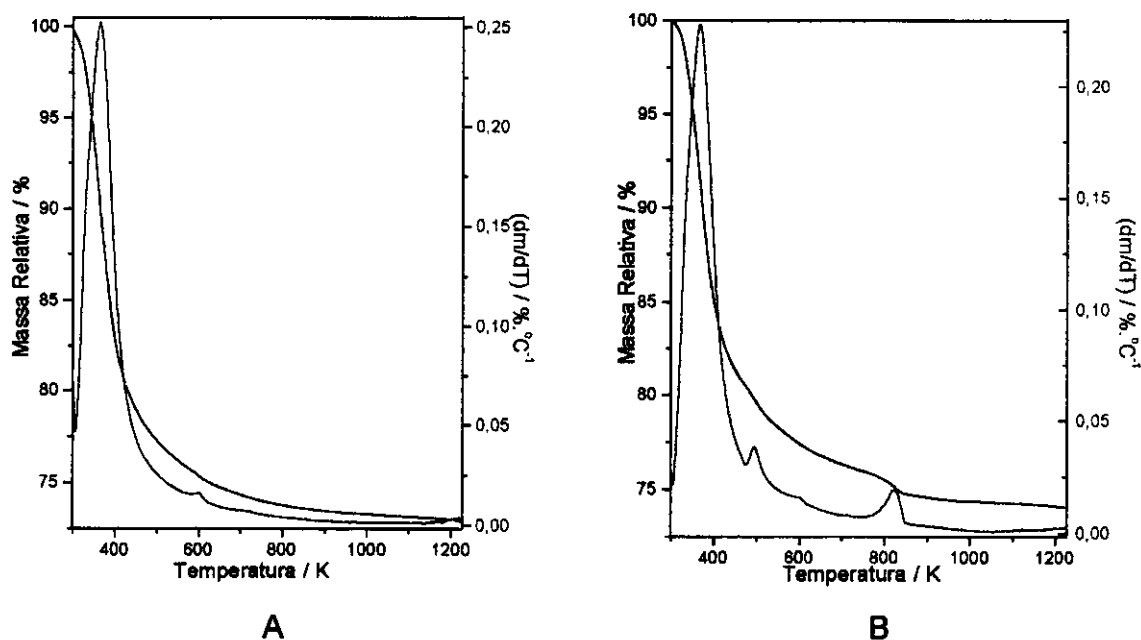
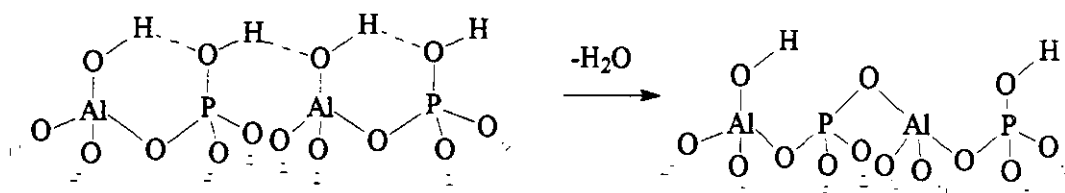


Figura 12: Curvas de análise termogravimétrica de amostras de silicoaluminofosfato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$: **A** após extração básica e calcinação; **B** após troca iônica com NH_4^+ .

Nos dois casos tem-se uma grande perda de massa entre 298 e 500 K que é atribuída à dessorção de água. Também observa-se uma pequena perda de massa em aproximadamente 700 K para os aluminofosfatos, e ao redor de 600 K para os silicoaluminofosfatos, que provavelmente corresponde à condensação dos sítios P-OH e Al-OH com dessorção de água. Este processo está descrito no Esquema 2.



Esquema 2: Representação esquemática da dessorção de água da condensação dos sítios P-OH e Al-OH.

Estas amostras foram submetidas à troca iônica com solução de NH₄Cl/NH₄OH e os termogramas dos produtos obtidos são apresentados nas Figuras 11(B) e 12(B).

O aluminofosfato trocado apresenta duas novas perdas de massa. Uma delas larga entre 500 e 750 K, e outra fina e intensa em aproximadamente 700 K; elas são atribuídas à dessorção de amônia dos sítios gerados por defeitos estruturais Al-OH e P-OH.

Já a amostra de silicoaluminofosfato trocada apresenta novas perdas de massa entre 473-523 K e 773-843 K, atribuídas à dessorção de amônia em dois sítios ácidos diferentes. O cálculo da fração mássica de silício nestes sítios ácidos foi de 5,9 %, e a razão SiO₂/Al₂O₃ encontrada foi 0,48. Estes resultados, quando comparados aos determinados na análise elementar da amostra de silicoaluminofosfato (11,32 % e 0,92, respectivamente), indicam que aproximadamente metade dos átomos de silício presentes na estrutura mesoporosa são ácidos, e que a outra metade não é acessível ou não é ácida. Uma possibilidade seria estes átomos de silício serem internos em um agregado de sílica.

f) Ressonância Magnética Nuclear

^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al das amostras de aluminofosfato e silicoaluminofostato estão apresentados na Figura 13.

A amostra de aluminofosfato apresenta sítios de alumínio em coordenação octaédrica em 0,87 ppm, e em coordenação tetraédrica em 58,5 ppm, como já observado para outros aluminofosfatos mesoporosos²¹ obtidos a partir de isopropóxido de alumínio.

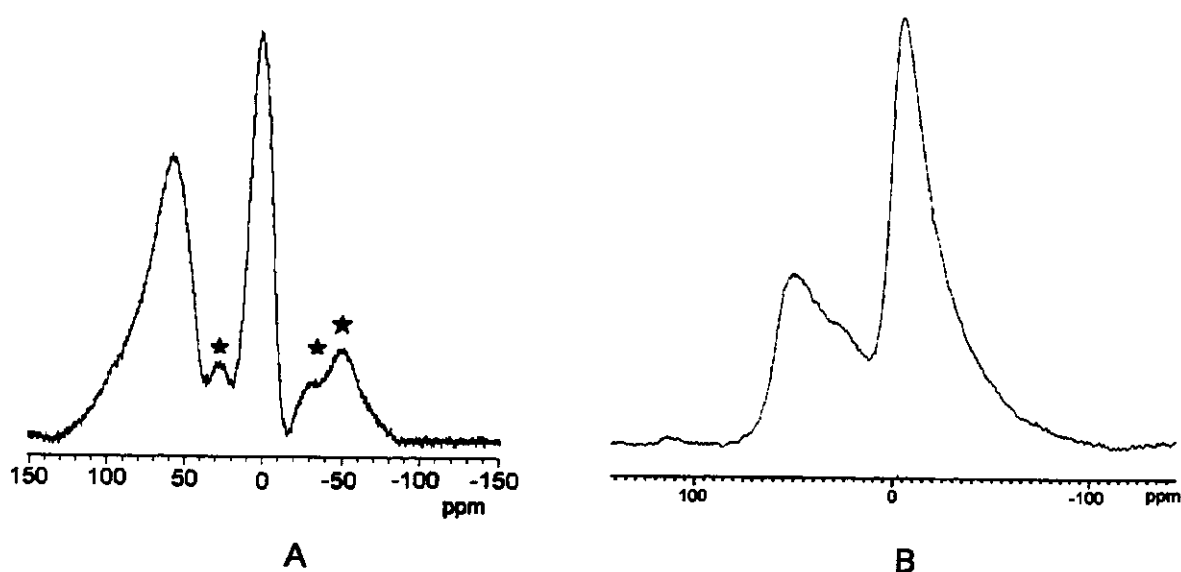


Figura 13: Espectro de RMN de ^{27}Al : (A) aluminofosfato; (B) silicoaluminofostato $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$. Ambos após extração básica e calcinação. *Bandas laterais.

O silicoaluminofostato também apresenta sítios de alumínio em coordenação tetraédrica em 51,0 ppm, e alumínio em coordenação octaédrica em -4,3 ppm. Este último sinal se estende até -50 ppm, provavelmente devido à sobreposição com as bandas laterais que também estão presentes no espectro do aluminofosfato. Observa-se, também, que a banda referente a sítios tetraédricos se estende até 10 ppm, com um ombro em 30 ppm. Este alargamento pode também ser devido à sobreposição dos sinais dos sítios de alumínio com a banda

lateral, ou à presença de um sítio de alumínio pentavalente em aproximadamente 28 ppm³².

³¹P

A Figura 14 mostra os espectros de RMN de ³¹P das amostras de aluminofosfato e de silicoaluminofostato com SiO₂/Al₂O₃ = 0,76 e 1,76.

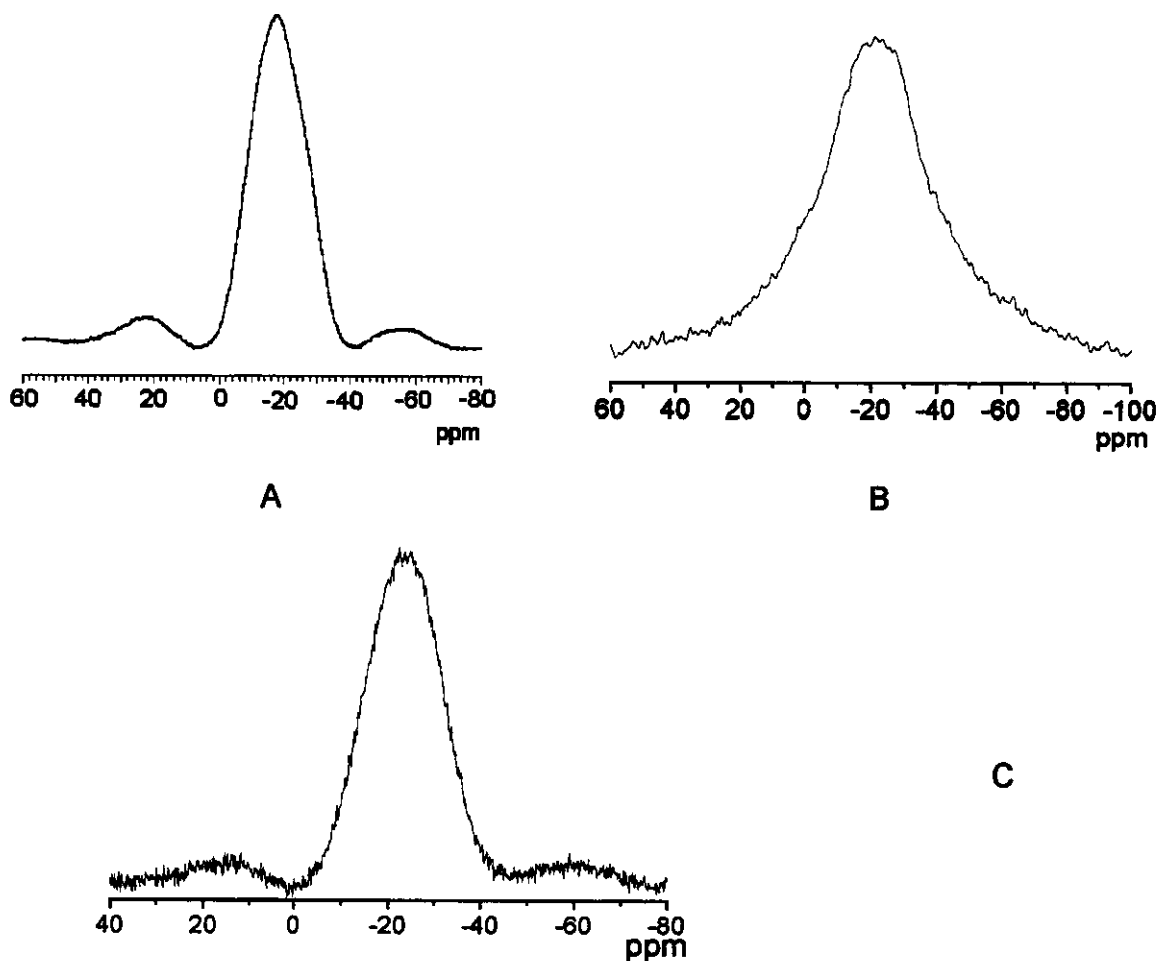


Figura 14: Espectro de RMN de ³¹P das amostras de aluminofosfato (A), silicoaluminofosfato SiO₂/Al₂O₃ = 0,76 (B), e silicoaluminofosfato SiO₂/Al₂O₃ = 1,76 (C), após extração básica e calcinação.

³² Sayari, A.; Moudrakovski, I.; Reddy, J. S.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Preston, K. F., Chem. Mater. 8, 1996, 2080.

O espectro do aluminofosfato (A) apresentou um único sinal de deslocamento químico centrado em $-17,6$ ppm, e os silicoaluminofosfatos (B e C), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 0,76 e 1,76, apresentaram sinais em $-20,8$ e $-23,6$ ppm, respectivamente. Eles podem ser atribuídos tanto a H_3PO_4 ou H_2PO_4^- ligados a alumínio, como a grupos $-\text{OP}(\text{OAl})_3$ ³³.

Para o aluminofosfato e silicoaluminofosfato com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1,76 este sinal se estende de 0 a -45 ppm. Entretanto, para a amostra de silicoaluminofosfato com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$ observou-se um alargamento deste sinal de 50 a -80 ppm, que pode ser devido a uma sobreposição deste sinal com as bandas laterais que são observadas nos espectros (A) e (C).

²⁹Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si das amostras de silicoaluminofosfato podem ser analisados na Figura 15.

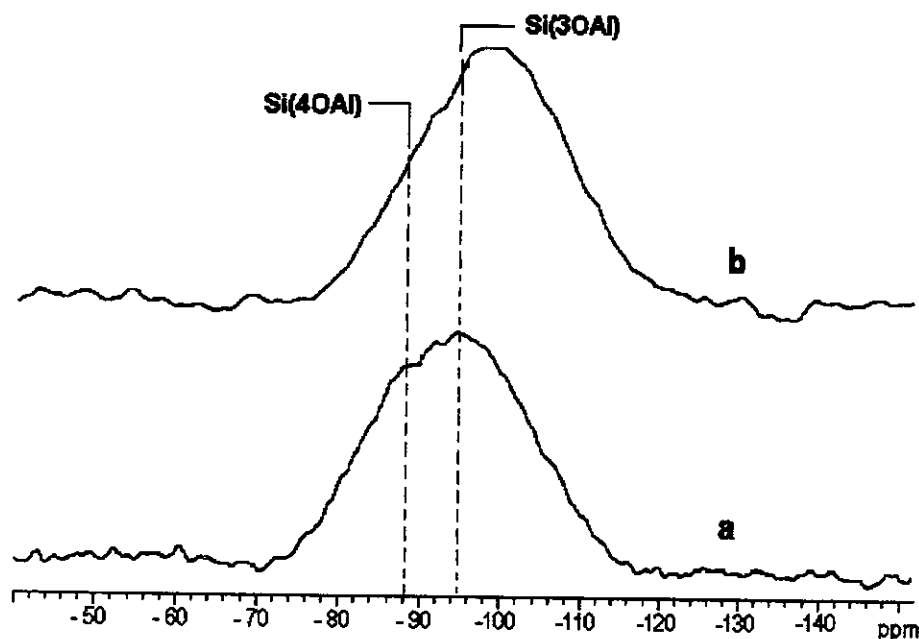


Figura 15: Espectros de RMN de ²⁹Si de silicoaluminofosfatos: (A) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,76$; (B) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$, após extração básica e calcinação.

³³ Kimura, T.; Sugahara, Y.; Kuroda, K., *Chem. Mater.* 11, 1999, 508.

No caso da amostra de silicoaluminofosfato com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 0,76, curva a, observa-se um sinal de deslocamento químico em -94 ppm com um ombro em aproximadamente -87 ppm. Estes sinais são atribuídos a sítios de silício com diferentes números de átomos de alumínio vizinhos, ou mais claramente, $\text{Si}(3\text{OAl})$ e $\text{Si}(4\text{OAl})$ ³⁴.

Para a amostra de silicoaluminofosfato com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1,76, curva b, observa-se também sinais na mesma região que a amostra com razão igual a 0,76 mas com uma maior população de átomos de silício no sítio referente a $\text{Si}(3\text{OAl})$. É importante lembrar nesta parte que a análise térmica de dessorção de amônia revelou que a quantidade de átomos de silício responsáveis por sítios de troca iônica equivale aproximadamente à metade da quantidade de silício determinada pela análise elementar. Portanto, cerca da metade de átomos de silício não geram sítios de troca iônica ou acidez. Por isso, não se pode excluir também a formação de pequenas ilhas de sílica na estrutura, porém em quantidades muito pequenas, tal como avaliado por RMN de ^{29}Si .

g) Adsorção de NH_3 e CO

Adsorção de NH_3 em aluminofosfato

Os processos de adsorção e dessorção de NH_3 na amostra de aluminofosfato podem ser observados na Figura 16.

³⁴ de Saldarriaga, L. S.; Saldarriaga, C.; Davis, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1987, 2686.

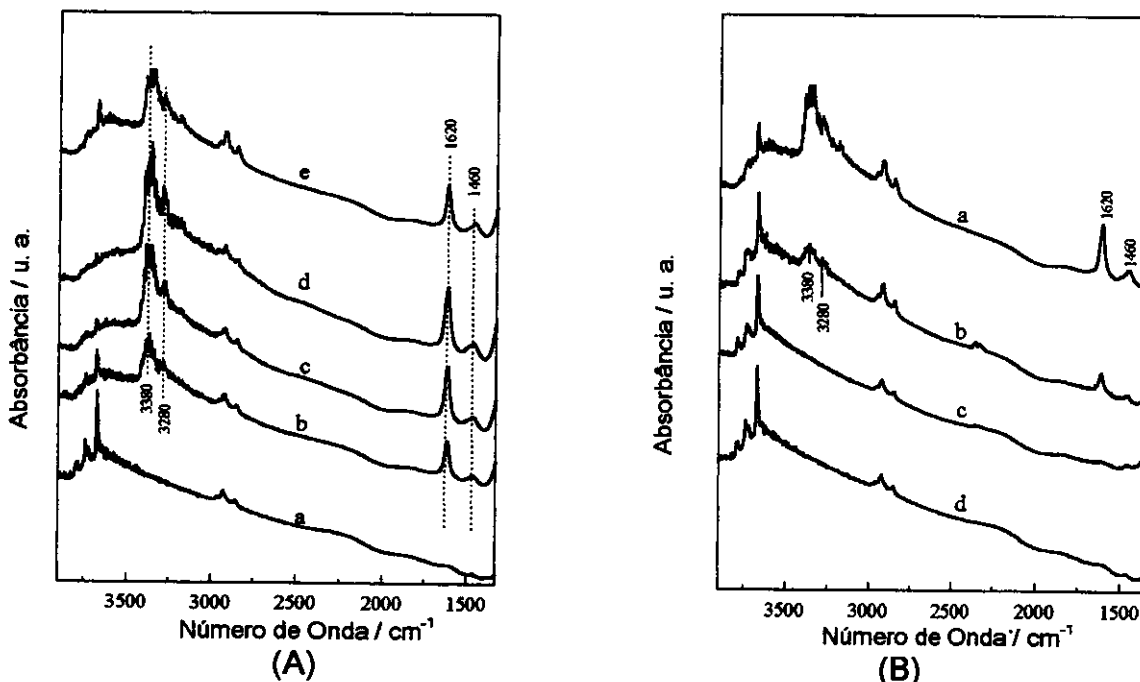


Figura 16: (A) Espectros de FTIR de adsorção de NH_3 sobre aluminofosfato: a- amostra de ALPO após tratamento térmico a 825 K sob vácuo; b- após adição de 1 mbar de NH_3 ; c- após 5 mbar de NH_3 ; d- após 10 mbar de NH_3 ; e- após degasamento da cela a temperatura ambiente. (B) Dessorção de NH_3 : a- a 298 K; b- a 373 K; c- a 625 K; d- amostra de aluminofosfato antes da adsorção de NH_3 para comparação.

Na curva a da Figura 16(A) pode-se observar bandas em 3789 e 3720 cm^{-1} , referentes aos grupos Al-OH , e a banda em 3670 cm^{-1} , devida ao grupo P-OH ³⁵.

Após a adsorção de 1 mbar de NH_3 (curva b) observa-se o aparecimento de bandas em 3380 , 3280 , 1620 e 1460 cm^{-1} , que aumentam com o aumento da pressão de amônia (curvas c e d), sendo que as bandas em 3380 , 3280 e 1460 cm^{-1} são atribuídas às frequências de estiramento assimétrica e simétrica, e a deformação assimétrica do íon NH_4^+ , o qual é gerado pela transferência de prótons dos grupos hidroxila da superfície para as moléculas de NH_3 . A banda em

³⁵ Gianotti, E.; Oliveira, E. C.; Dellarocca, V.; Coluccia S.; Pastore, H. O.; Marchese, L., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 141, 2002, 417.

1620 cm^{-1} foi atribuída à deformação assimétrica de NH_3 adsorvida sobre sítios ácidos de Lewis^{36,37} do aluminofosfato.

Concomitantemente à formação destas bandas, observa-se que aquelas devidas aos grupos P-OH e Al-OH diminuem até o desaparecimento (curva d) com o aumento da pressão de NH_3 .

O degasamento da cela à temperatura ambiente leva à diminuição da intensidade das bandas referentes ao NH_4^+ e ao reaparecimento da banda em 3670 cm^{-1} do grupo P-OH, embora com menor intensidade. Estes resultados indicam que nestas condições apenas uma fração dos íons NH_4^+ formados são estáveis. O aumento da temperatura a 373 K (curva b da Figura 15(B)) promove a diminuição da intensidade das bandas de NH_4^+ até seu completo desaparecimento a 625 K. Neste processo também observa-se a restauração das bandas dos grupos P-OH e Al-OH.

A restauração dos grupos P-OH inicia-se já com o degasamento à temperatura ambiente, ao contrário dos grupos Al-OH, que necessitam de altas temperaturas para sua completa restauração. Assim, pode-se afirmar que os grupos P-OH são menos ácidos do que os grupos Al-OH no material aluminofosfato estudado.

Estudos de adsorção de NH_3 em MCM-41 e MCM-48, os quais apresentam somente grupos Si-OH, não apresentaram a formação de NH_4^+ , sendo observada somente a formação da espécie $\text{SiOH}\cdots\text{NH}_3$ ³⁸. Desta maneira, os grupos P-OH e Al-OH em aluminofosfatos são mais ácidos do que os grupos Si-OH em sílica mesoporosa, e menos ácidos que zeólitos com grupos OH em ponte, os sítios de Brönsted.

³⁶ Little, L.H., *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic press, New York, 1966.

³⁷ Puurunen, R.L.; Root, A.; Haukka, S.; Iiskola, E.I.; Lindblad, M.; Krause, A.O.I., *J. Phys. Chem. B* 104, 2000, 6599.

Adsorção de NH_3 em silicoaluminofosfato

Os processos de adsorção e dessorção de NH_3 na amostra de meso-SAPO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$ (após tratamento térmico prévio a 873 e 1073 K sob vácuo) podem ser observados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

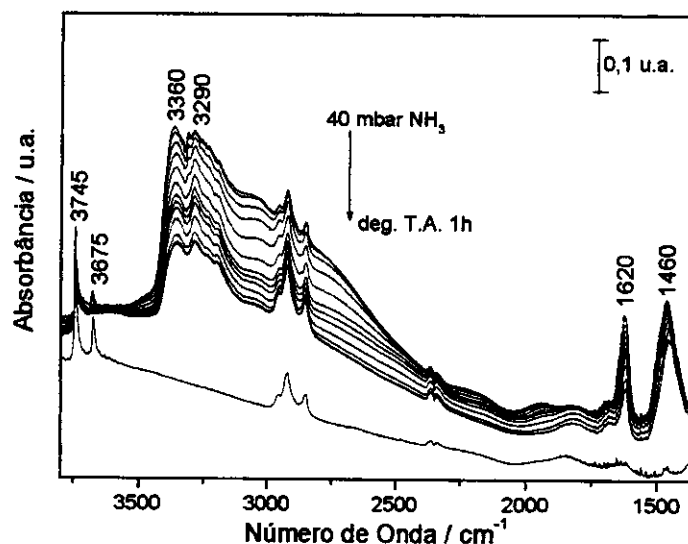


Figura 17: Espectros de FTIR de NH_3 adsorvida/dessorvida à temperatura ambiente sobre meso-SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) previamente tratado a 873 K sob vácuo.

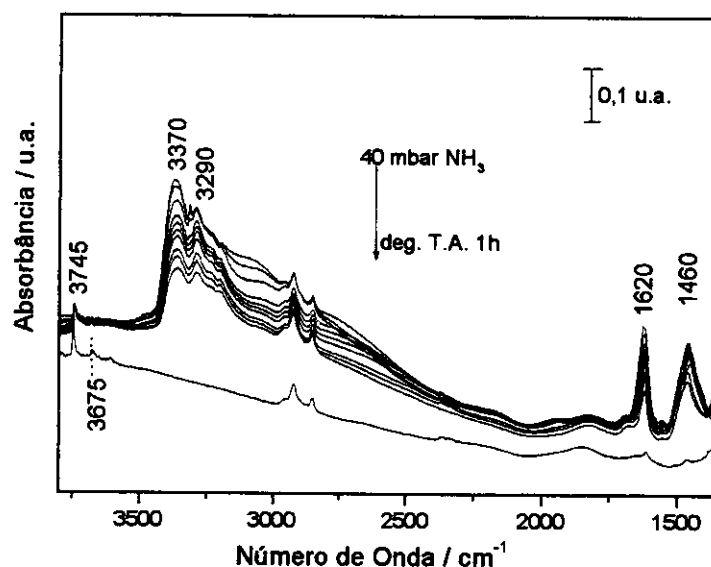


Figura 18: Espectros de FTIR de NH_3 adsorvido/dessorvido sobre meso-SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) previamente tratado a 1073 K sob vácuo.

³⁸ Marchese, L.; Gianotti, E.; Maschmeyer, T.; Martra, G.; Coluccia, S.; J Thomas, M., *Il Nuovo Cimento*, 19D, 1997, 1707.

O comportamento de adsorção/dessorção de NH_3 em *meso*-SAPO tratado a 873 K é muito semelhante ao do tratado a 1073 K. A diferença entre estes dois é principalmente observada antes da adição de NH_3 no material após tratamento térmico sob vácuo.

A amostra tratada a 873 K possui bandas de hidroxilas em 3745 e 3675 cm^{-1} , referentes aos grupos Si-OH e P-OH, respectivamente, com intensidades maiores do que a amostra tratada a 1073 K. No entanto, em nenhum dos casos observou-se a banda referente ao grupo Al-OH, normalmente localizada em 3789 cm^{-1} , porque ela se encontra muito próxima da banda do grupo Si-OH, ou porque esses grupos não se formam no silicoaluminofosfato.

Outra diferença observada no espectro da amostra tratada a 1073 K foi uma banda em 3609 cm^{-1} , a qual não foi completamente atribuída mas que pode ser devida a grupos hidroxila em ponte³⁸.

Após a adição de NH_3 no sistema, observa-se, em ambos os casos, que primeiramente ocorre o consumo das hidroxilas dos grupos P-OH, e que mesmo a pressão de 40 mbar de NH_3 as hidroxilas dos grupos Si-OH não são totalmente consumidas.

O aparecimento de bandas em 3370, 3290 e 1460 cm^{-1} foi atribuído às frequências de estiramento assimétrica e simétrica, e à deformação assimétrica do íon NH_4^+ , e a banda em 1620 cm^{-1} foi atribuída à deformação assimétrica de NH_3 adsorvido sobre sítios ácidos de Lewis^{36,37} do material silicoaluminofosfato, como observado para o aluminofosfato.

Após o degasamento da amostra à temperatura ambiente observa-se que as bandas devidas ao íon NH_4^+ diminuem de intensidade, assim como a banda em 1620 cm^{-1} . Já a banda devida à vibração P-OH (3675 cm^{-1}) reaparece, embora com intensidade menor do que a observada antes da adsorção de NH_3 .

Entretanto, observa-se que somente após tratamento térmico sob vácuo a 673 K, Figura 19, é que ocorre total restauração do espectro inicial da amostra de *meso*-SAPO, indicando que os sítios ácidos deste sistema são mais fortes do que sistemas Si-MCM-41³⁸, mas não tão fortes como outros zeólitos ácidos, e portanto,

este material poderia ser utilizado em reações catalíticas orgânicas, onde são necessárias condições brandas de acidez.

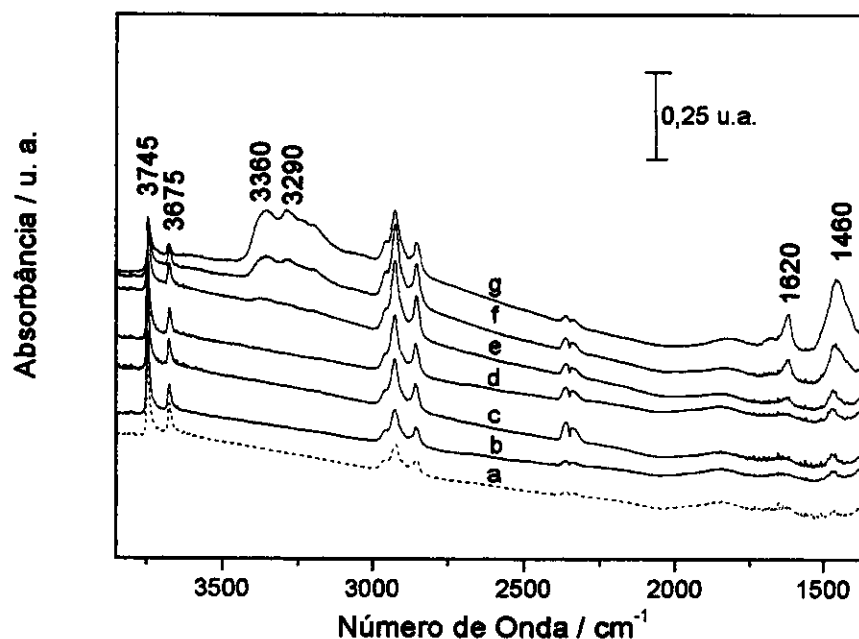


Figura 19: Espectros de FTIR: (a) *meso*-SAPO ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$) após tratamento a 873 K à vácuo; (b) a (g) dessorção de NH_3 em várias temperaturas: (b) 673 K; (c) 625 K; (d) 573 K; (e) 473 K; (f) 273 K; (g) 298 K.

Adsorção de CO em silicoaluminifosfato

O processo de adsorção de CO a 77 K na amostra de *meso*-SAPO, previamente tratada a 873 K sob vácuo, pode ser observado na Figura 20.

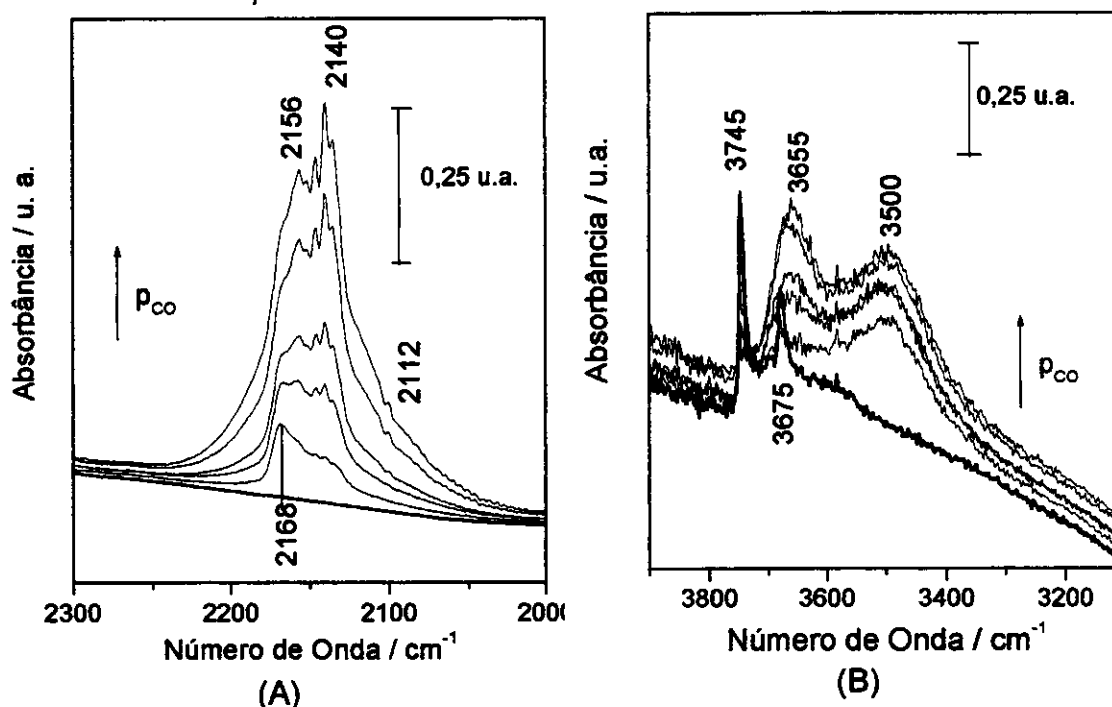


Figura 20: Espectros de FTIR de CO adsorvido sobre *meso*-SAPO a 77 K.

Após a adição de CO no sistema, observou-se o aparecimento de bandas em 2156 e 2140 cm⁻¹, referentes a vibrações C-O de moléculas adsorvidas em sítios ácidos da superfície do material *meso*-SAPO³⁹, e a presença de um ombro em 2112 cm⁻¹, devido às moléculas de CO fisiosorvidas na superfície³⁹.

Observou-se, também, o aparecimento de bandas em 3655 e 3500 cm⁻¹, com o concomitante decréscimo das bandas localizadas em 3745 e 3675 cm⁻¹, referentes aos grupos Si-OH e P-OH, respectivamente. As novas bandas são devidas às interações de moléculas de CO em ligação de hidrogênio com os grupos Si-OH e P-OH, os quais, por sua vez, têm as respectivas frequências de estiramento O-H diminuídas, e portanto, levando ao decréscimo na intensidade das bandas originais.

A variação de número de onda entre a banda $\equiv \text{El-O} \cdots \text{H} \cdots \text{OC}$ e aquele da banda El-OH (El = Si ou P) pode fornecer informações a respeito da força ácida de cada grupo: quanto maior o deslocamento, maior será acidez do grupo.

³⁹ Ristic, A.; Tusar, N. N.; Arcon, I.; T.-Starzyk F.; Hanzel, D.; Czyzniewska, J.; Kaucic, V., *Micropor. Mesopor. Mater.* 56(3), 2002, 303.

Neste caso, o aparecimento da banda em 3500 cm^{-1} está relacionado ao decréscimo da banda em 3675 cm^{-1} (175 cm^{-1} de deslocamento), enquanto que a banda em 3655 cm^{-1} relaciona-se com a banda em 3745 cm^{-1} (90 cm^{-1} de deslocamento). Portanto, os grupos P-OH são mais ácidos que os grupos Si-OH no material silicoaluminofosfato mesoporoso.

A adsorção de CO não causou o aparecimento de banda em 2230 cm^{-1} devida a adsorção de CO em íons Al^{+3} extraestruturais⁴⁰, como poderia ser imaginado baseando-se nos os resultados de RMN de ^{27}Al . Este resultado mostra que o material silicoaluminofosfato não sofreu desaluminação da estrutura, e que o alumínio em geometria octaédrica observado na Figura 13(B) não é oriundo de uma fase extra-estrutural de alumínio, mas somente da coordenação de duas moléculas de água a um alumínio estrutural tetraédrico.

O processo de dessorção de CO a 77 K pode ser observado na Figura 21.

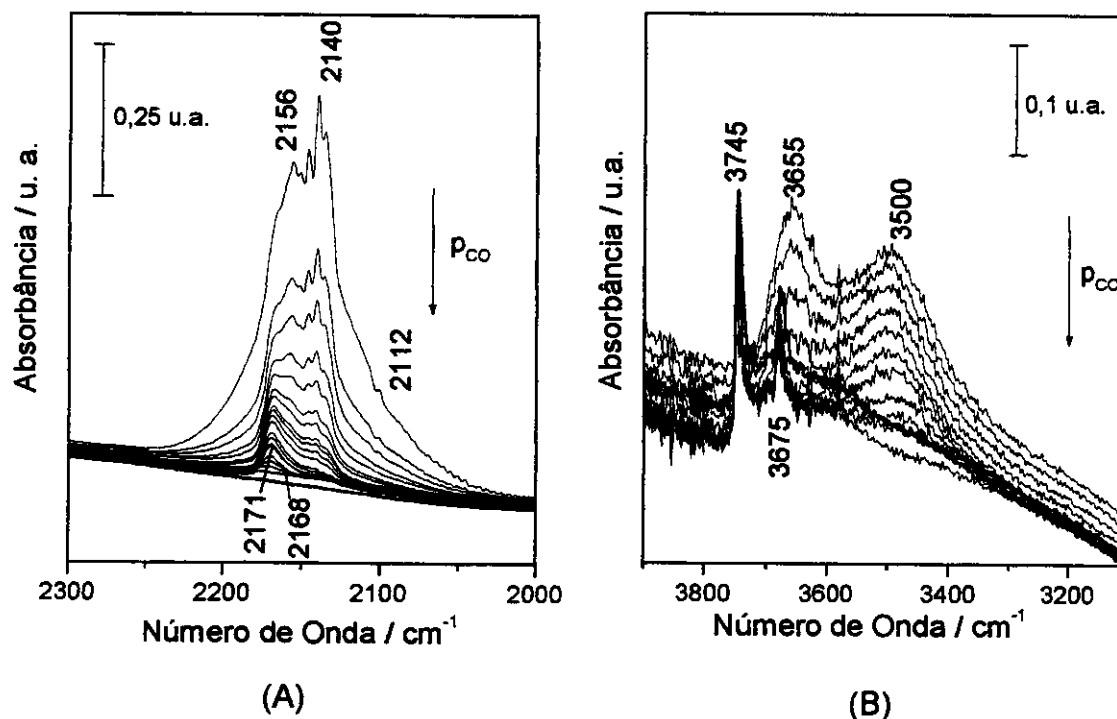


Figura 21: Espectros de FTIR de dessorvido de *meso*-SAPO a 77 K.

⁴⁰ Katovic, A.; Giordano, G.; Bonelli, B.; Onida, B.; Garrone, E.; Lentz, P.; Nagy, J. B., *Micropor. Mesopor. Mat.* 44-45, 2001, 275.

No processo de dessorção foi observado um comportamento semelhante ao da adsorção de CO, indicando que é um processo reversível na temperatura de 77 K.

Com o degasamento do sistema observa-se que com o decréscimo da banda em 3655 cm^{-1} há, simultaneamente, o reaparecimento da banda em 3745 cm^{-1} do grupo Si-OH livre, o que mostra claramente a interação Si-OH.....CO. Em baixas pressões de CO ainda há uma banda em 2170 cm^{-1} devida a CO ligado ao grupo P-OH.

Estes resultados vêm confirmar que a acidez do grupo P-OH em silicoaluminafosfato mesoporoso é maior do que a dos grupos Si-OH em silicatos mesoporosos, mas menor do que a acidez dos sítios de Brønsted em zeólitos microporosos.

CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que é possível obter aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos a partir de sulfato de alumínio como fonte de alumínio, e sílica Aerosil e TEOS como fonte de silício para os silicoaluminofosfatos utilizando CTAB como direcionador.

Na síntese de aluminofosfatos observou-se uma forte influência do pH do gel de síntese na obtenção de uma estrutura mesoporosa hexagonal, sendo que em pH 10,5 a estrutura obtida possui um difratograma de raios-X com picos mais definidos e intensos do que em pH 8,5 e 11,5.

A síntese de silicoaluminofosfato utilizando TEOS como fonte de átomos de silício foi a que apresentou uma estrutura com melhor estabilidade frente aos processos de remoção do direcionador, extração e calcinação. No entanto, as estruturas de aluminofosfato e silicoaluminofosfato apresentam o mesmo comportamento na remoção do direcionador (CTAB) por meio de extração básica e calcinação: ocorre um colapso parcial da estrutura mesoporosa. Este resultado indica que os materiais recém-sintetizados possuem baixa condensação das cadeias inorgânicas e por isso são bastante sensíveis aos tratamentos pós-síntese.

Os experimentos de adsorção/dessorção de NH_3 em aluminofosfato revelaram que os grupos P-OH e Al-OH em interação com esta molécula-sonda formam NH_4^+ . A restauração das bandas originais destes grupos ocorre após tratamento térmico a 625 K. Portanto, estes resultados indicam que os grupos P-OH e Al-OH são mais ácidos que os grupos Si-OH de silicatos mesoporos, como MCM-41 e MCM-48.

A adsorção de NH_3 em silicoaluminofosfato promove a formação do íon amônio pelos grupos P-OH e Si-OH. A restauração das bandas correspondentes a esses sítios ocorre somente após tratamento térmico a 673 K, indicando que este material possui sítios mais ácidos do que silicatos análogos e mais ácidos que o aluminofosfato mesoporoso preparado neste trabalho.

A adsorção/dessorção de CO no silicoaluminofosfato indicou a formação de interações do tipo $\equiv\text{El}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OC}$ (El = Si ou P). A relação do número de onda desta espécie com o número de onda dos grupos El-OH mostrou, novamente, que o grupo P-OH é mais ácido.

Portanto, os aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos preparados podem ser utilizados em reações que necessitem de uma acidez mais branda do que os zeólitos, porém maior do que a dos silicatos mesoporosos.

Apêndice 1

Raios hidratados e iônicos dos cátions alcalinos

íons	raio iônico ¹ (Å)	raio do íon hidratado ² (Å)
Li ⁺	0,59	3,40
Na ⁺	0,99	2,76
K ⁺	1,37	2,32
Rb ⁺	1,52	2,28
Cs ⁺	1,67	2,28

Eletronegatividade de Sanderson para M'₅₆Y

zeólito	eletronegatividade de Sanderson
Li ₅₆ Y	3,59
Na ₅₆ Y	3,56
K ₅₆ Y	3,42
Rb ₅₆ Y	3,37
Cs ₅₆ Y	3,31

¹ Lide, D. R. (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 78^a ed., CRC, Boca Raton, New York, 1997.

² Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4^a ed., Wiley, New York, 1980.

Apêndice 2

Espectrometria Rutherford Back-Scattering (RBS)

As análises de RBS foram obtidas em um acelerador de íons tipo Tandetron, produzido pela High Voltage, utilizando tensão máxima terminal de 3 MV e corrente de 30 nA, e realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A técnica de RBS consiste em incidir um feixe de íons de alta energia sobre o sólido de interesse. Estes íons colidem elasticamente com os átomos da estrutura sólida sofrendo um espalhamento em direção a um detector, o qual mede o número de partículas espalhadas e suas respectivas energias¹.

O espalhamento de partículas, pela técnica de RBS, fornece informações a respeito da composição e distribuição dos componentes dentro da amostra. O número ou quantidade de partículas espalhadas depende principalmente da secção de colisão de Rutherford. Desta maneira pode-se, também, obter dados quantitativos sobre a composição do material.

Na espectrometria de RBS, os íons de alta energia podem ser entendidos como “projéteis” que colidem com átomos de uma amostra, perdendo energia e sendo espalhados. Essa colisão é descrita formalmente como uma colisão elástica entre duas partículas isoladas.

Esta técnica é considerada como não destrutiva, e relativamente rápida (~30 min por amostra). No entanto, o aspecto mais importante desta análise é a natureza quantitativa dos dados, não necessitando de padrões de calibração para determinação de teores dos elementos. A proporção atômica relativa entre dois elementos (A e B do composto A_mB_n) é dada por:

$$m/n = H_A/H_B \times J_{A/B}$$

Equação 1

¹ Grant, W.A., “*Methods of Surfaces Analysis*”- The Cambridge University Press, J. M. Walls, Ed., Cambridge, 1989, 299.

onde H é a altura entre os platôs na metade do degrau, e $J_{A/B}$ é uma constante dependente da secção de colisão dos átomos em questão.

A sensibilidade com qual um elemento pode ser detectado depende principalmente do número atômico, Z , do elemento. Assim, a técnica de RBS é mais sensível a elementos pesados, sendo a intensidade de espalhamento proporcional a Z^2 .

Resultados

A Figura 1 mostra os espectros de RBS obtidos a partir de pastilhas do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ após sublimação do organometálico e recozimento a 40°C .

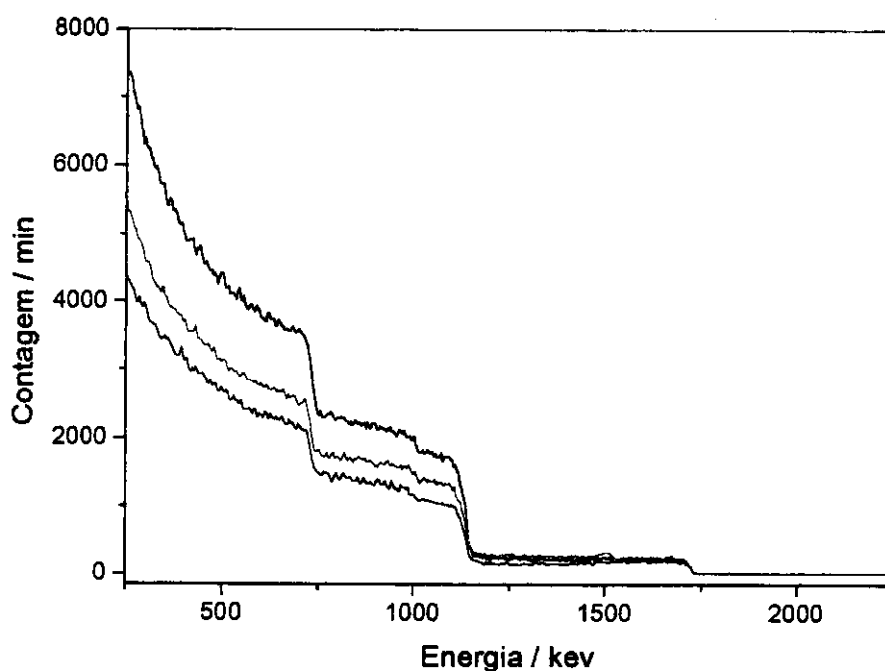


Figura 1: Espectros de RBS do sistema $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$.

A partir dos espectros de RBS pode-se visualizar as energias onde se dão os espalhamentos dos elementos presentes nas amostras. E estas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Energia de espalhamento dos elementos presentes nas amostras analisadas por RBS

Elemento	Energia de espalhamento / kev
H	90
Li	148
O	730
Na	998
Si	1111
Al	1138
Rb	1662
Rh	1715
Cs	1777

Os perfis de espalhamentos dos átomos de hidrogênio e de lítio não são bem definidos nos espectros de RBS, pois estes elementos são muito leves (pequeno número atômico) e aparecem em região de baixa energia do espectro, onde o degrau característico do espalhamento não consegue boa definição. Assim, não é possível determinar as razões de H/Rh e Li/Rh presentes nas respectivas amostras.

No caso do silício e do alumínio, que possuem energias de espalhamento muito próximas, não é possível quantificá-los separadamente. No entanto, é possível determinar a quantidade de (Si+Al) presente nas amostras.

A partir dos espectros de RBS determinou-se a razão entre os elementos O, Na, (Si+Al), K, Rb e Cs, em relação ao Rh utilizando-se a equação 1. Os resultados podem ser analisados na Tabela 2.

Com os resultados obtidos foi possível construir curvas de calibração de número de átomos de Rh/cela unitária versus a razão das intensidades de absorbância das bandas características do zeólito (em aproximadamente 650 cm^{-1}) e do organometálico (aproximadamente 2856 cm^{-1} , devida à vibração C-H do COD). Estas absorbâncias foram obtidas nos espectros de infravermelho

das pastilhas preparadas. A Figura 2 apresenta as curvas obtidas para cada um dos sistemas analisados.

Tabela 2: Resultados obtidos a partir dos espectros de RBS dos sistemas $\{(Cp)Rh(COD)\}-M_{56}Y$ ou $-H_{56}Y$ ($M = Na, Li, Rb,$ ou Cs) após tratamento térmico a $40\text{ }^{\circ}C$.

M'	(Si + Al)/ Rh	O/Rh	M'/Rh	Rh/ cela unitária	Rh/ α- cavidade
H	17,2	42,2	--	11,1	1,4
	16,2	40,0	--	11,8	1,5
	18,8	43,8	--	10,2	1,3
Li	126,1	343,4	--	1,5	0,2
	36,9	93,7	--	5,2	0,6
	52,8	128,6	--	3,6	0,4
Na	45,2	120,9	15,4	4,2	0,5
	81,0	222,4	15,7	2,4	0,3
	43,8	116,5	10,1	4,4	0,6
K	91,1	228,8	22,3	2,1	0,3
	75,9	199,0	16,9	2,5	0,3
	90,0	237,0	18,3	2,1	0,3
	58,0	138,0	15,3	3,3	0,4
Rb	172,5	459,6	37,0	1,1	0,1
	185,5	324,1	38,4	1,0	0,1
	178,6	469,8	30,7	1,1	0,1
Cs	118,6	175,8	11,6	1,6	0,2
	63,4	184,9	11,7	3,0	0,4
	101,8	250,2	43,7	1,9	0,2

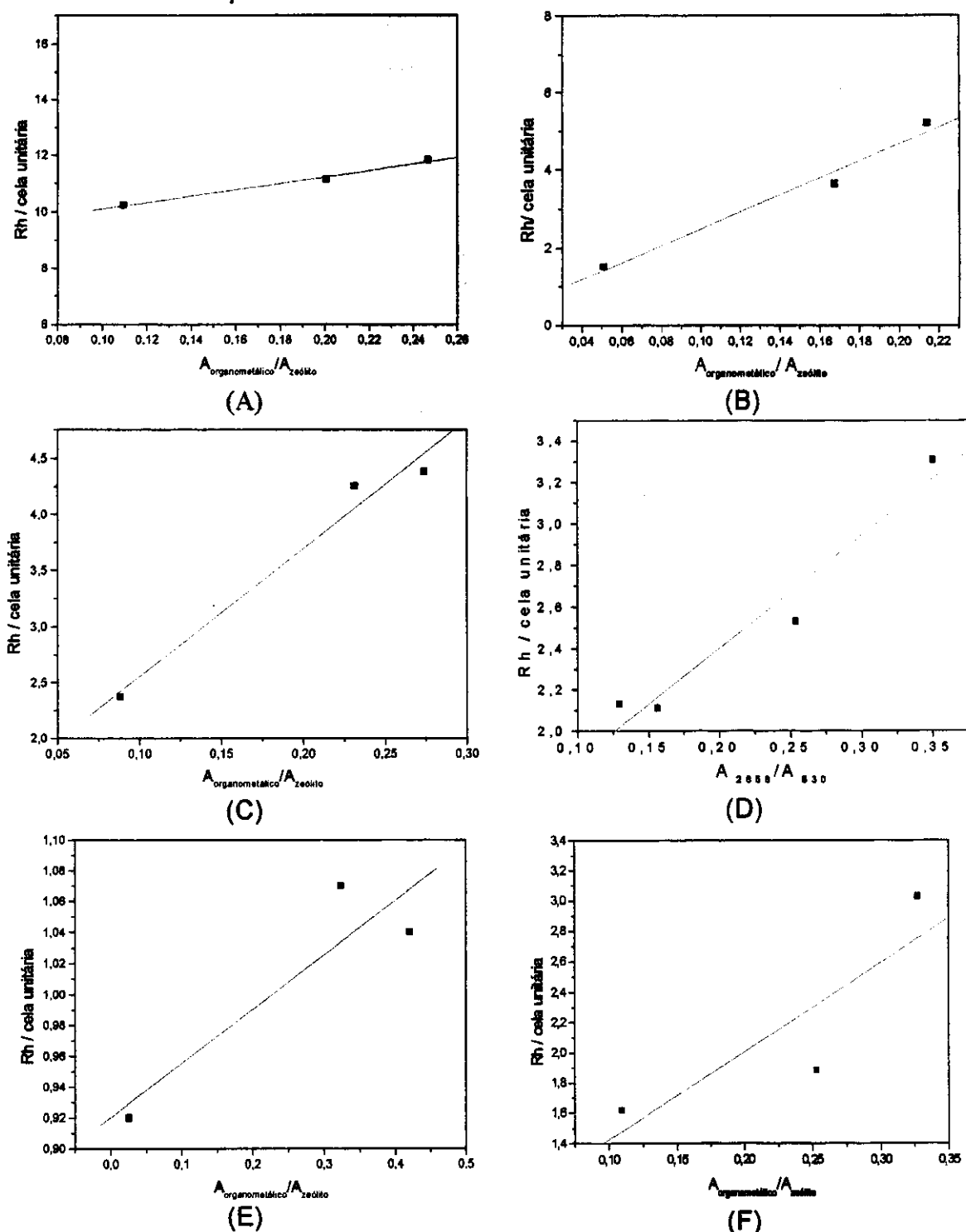


Figura 2: Curvas de calibração para: (A) $\{(Cp)Rh(COD)\}-H_{56}Y$ ($R = 0,9950$); (B) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Li_{56}Y$ ($R = 0,9880$); (C) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Na_{56}Y$ ($R = 0,9870$); (D) $\{(Cp)Rh(COD)\}-K_{56}Y$ ($R = 0,9733$); (E) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Rb_{56}Y$ ($R = 0,9102$); (F) $\{(Cp)Rh(COD)\}-Cs_{56}Y$ ($R = 0,8652$). Onde R = índice de correlação.

As análises de RBS apresentaram resultados quantitativos dos elementos presentes nas amostras que podem ser utilizados na determinação da quantidade Rh/cela unitária presente nas amostras dos sistemas $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-M}'_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}(\text{COD})\}\text{-H}_{56}\text{Y}$. No entanto, a análise da quantidade de Rh nas amostras onde o zeólito é Cs_{56}Y é bastante dificultada pelo fato dos elementos Cs e Rh terem energias de espalhamento muito próximas, daí o fato da curva de calibração das amostras de Cs_{56}Y , Figura 2(F), apresentar o coeficiente de correlação mais baixo.

Desta maneira, pela razão $A_{\text{organometálico}}/A_{\text{zeólito}}$ obtida logo após a sublimação do organometálico, é possível saber sua concentração na pastilha já no início do experimento.

Apêndice 3

Cálculos de TOF dos Testes Catalíticos em Fluxo Contínuo

Hidrogenação de cicloexeno e tolueno, e Ativação de cicloexeno e cicloexano

As pressões de vapor dos substratos submetidos aos testes catalíticos foram determinadas a partir da Equação de Antoine¹, Equação 1, e podem ser analisadas na Tabela 1.

$$\log P = A - B/(T - C) \quad \text{Equação 1}$$

em que A, B e C são constantes que dependem da natureza de cada substrato, mas podem ser determinadas pelas seguintes equações:

$$C = -18 + 0,19.T_b \quad \text{Equação 2}$$

$$A = B/(T_b - C) \quad \text{Equação 3}$$

$$B = 1/\Delta Z_{vb} \cdot [(T_b - C)^2 \cdot \Delta H_{vb} / (2,303 \cdot R \cdot T_b^2)] \quad \text{Equação 4}$$

em que:

T_b = temperatura normal de ebulição

ΔH_{vb} = entalpia de vaporização

ΔZ_{vb} = fator de compressibilidade do líquido

Tabela 1: Valores dos parâmetros da Equação de Antonie e os valores de pressão de vapor determinadas a partir desta equação.

Substrato	A	B	C	P _v (atm)
ciclohexeno	6,86617	1229,973	224,10	0,1396
ciclohexano	6,84130	1201,530	222,65	0,1602
tolueno	6,95464	1344,800	219,48	0,0482

¹ Perry, R. H.; Chilton, C. H., *Chemical Engineers' Handbook*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1973.

A partir das pressões de vapor dos substratos, da vazão deste no reator (10 mL/min), da temperatura do saturador (303 K), das conversões encontradas (Tabelas 8, 9 e 10 do Capítulo 1) e utilizando a Equação 3 do Capítulo 1 calculou-se as frequências de *turnover* para cada teste catalítico. A Tabela 2 relaciona as massas de catalisador e os números de mols de ródio em cada um dos testes realizados.

Tabela 2: Massa dos catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$ e os respectivos números de mols de ródio utilizados na hidrogenação de cicloexeno e tolueno e na ativação de cicloexeno e cicloexano.

Catalisador	Massa de catalisador / mg	Mol de Rh / $10^{-5} \cdot \text{mol}$
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{NaY}$	98,0	2,48
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{RbY}$	99,0	2,85
$\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$	115,6	3,37
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$	45,5	3,10

Hidrogenação de piridina

Nos teste de hidrogenação de piridina o produto de reação foi recolhido em um recipiente resfriado, após o término do teste (180 minutos) o material recolhido teve a quantificação de substrato convertido utilizando a Equação 1 do Capítulo 1. Este valor juntamente com a massa de catalisador e o números de mols de ródio estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3: Massa dos catalisadores $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$, $\{(\text{Cp}^*)\text{Rh}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$, os respectivos números de mols de ródio utilizados nos testes catalíticos de hidrogenação de piridina, e o número de mols de piridina convertidos.

Catalisador	Massa de catalisador / mg	Mol de Rh / $10^{-6} \cdot \text{mol}$	Mol de substrato convertido / $10^{-4} \cdot \text{mol}$
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{NaY}$	126,0	3,18	1,13
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{RbY}$ (373 K)	99,0	2,85	4,33
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{RbY}$ (423 K)	105,5	1,26	4,11
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{RbY}$ (523 K)	105,5	1,26	1,37
$\{(\text{Cp})\text{Rh}\}-\text{MCM-22}$	101,0	6,87	8,67