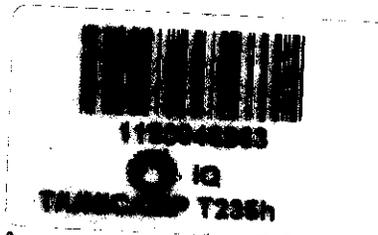




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

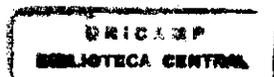
Dissertação de Mestrado

**HETEROGENEIZAÇÃO DE CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO
ATIVOS NA EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS
ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL**

Sergio Teixeira

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon

2001



*Aos meus pais
Dolores e Reinaldo*

*The important thing in science is not so much to obtain
new facts as to discover new ways of thinking about them.*

Sir William Bragg

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Profa. Dra. Regina Buffon, que aceitou orientar esta dissertação, e sempre esteve empenhada em me fazer avançar na minha formação acadêmica. Também sou grato ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt por ter permitido que eu trabalhasse em seu laboratório, pelas sugestões pertinentes e pela amizade.

Agradeço a todos os funcionários deste instituto, em especial à Helena, Luciana, Renata, Fontana, Bel, André, Cássia e Cláudia.

Sou grato ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo financiamento do projeto.

Este trabalho não poderia ter sido executado sem a ajuda e estímulo dos colegas e amigos: Ícaro, Marcelo Pinhal, José Luís, Valquíria, Emerson, Rafael, Rose, Ricardo Sercheli, Marcelo Ribeiro, Uli, Daniel, Alexandra, Dalmo, Fernando, Marisa, Malu, Guerrero, Estevam, Pedro, Carlos, Martin, Kai, Henrique e D. Vera.

Os agradecimentos muito especiais devem ser feitos à Juliana pelo que estamos construindo e por tudo que ainda construiremos juntos, e aos meus pais por tudo que sempre fizeram por mim.

Súmula Curricular

Sergio Teixeira

Brasileiro, solteiro, 28 anos
Rua Latino Coelho, 1301, B2, Pq. Taquaral,
13087-010, Campinas, SP
☎ (19) 3213-0287
e-mail: jordan@iqm.unicamp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Química pelo Instituto de Química, UNICAMP (1997).

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

Durante o período letivo de 2000, atuei como professor de Química no "Curso Pré-Vestibular Alternativo Herbert de Souza" Trata-se de um projeto sem fins lucrativos organizado há 4 anos por um grupo de alunos da UNICAMP, que tem como objetivo a preparação de alunos de baixa renda para os vestibulares das universidades públicas do país, além de estabelecer uma maior integração entre Universidade Pública e a Comunidade.

TRABALHOS PUBLICADOS

"Oclusão de 1,2,3-Tricicloexilguanidina em Matrizes Preparadas pelo Processo Sol-gel: Síntese e Atividade Catalítica", R. Sercheli, S. Teixeira, M.L. Ribeiro, R. Buffon e U. Schuchardt, *Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Catálise*, 1 (1998) 368-373.

"Catalisadores Heterogêneos de Molibdênio Obtidos pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade na Epoxidação de Olefinas Cíclicas", S. Teixeira, U. Schuchardt e R. Buffon, *Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Catálise*, aceito.

"Molybdenum-Based Epoxidation Catalysts Heterogeneized in Silica Matrixes Via The Sol-Gel Method", S. Teixeira, K. Dallmann, U. Schuchardt. and R. Buffon, *10th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, aceito.

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	v
Súmula Curricular	vi
Índice Geral	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
RESUMO	xii
SUMMARY	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Epoxidação com perácidos orgânicos	3
1.2. Epoxidação com peróxido de hidrogênio	4
1.3. Epoxidação com alquil-hidroperóxidos	5
1.4. Epoxidação com oxigênio molecular	6
1.5. Metais de transição em processos de epoxidação	7
1.5.1. Características de epoxidações catalisadas por metais de transição na presença de alquil-hidroperóxidos	8
1.5.2. Epoxidação catalisada por compostos de molibdênio	9
1.6. Heterogeneização de metais de transição ativos na epoxidação de olefinas	11
2. OBJETIVOS	15
3. SEÇÃO EXPERIMENTAL	16
3.1. Reagentes	16
3.1.1. Materiais de partida e solventes	16
3.1.2. Padrões	16
3.2. Preparação dos catalisadores	17
3.2.1. $SG/Mo1^{US}$ e $SG/Mo1^{SOX}$	17
3.2.2. $SG/Mo2$	18

3.2.3. <i>SG/Mo3</i>	18
3.2.4. <i>SG/Mo4</i>	18
3.2.5. <i>SG/Mo5</i>	18
3.3. Ensaio Catalítico	20
3.3.1. Epoxidação catalítica sem solvente	20
3.3.2. Epoxidação catalítica com solvente	20
3.3.3. Epoxidação catalítica em fase homogênea	20
3.3.4. Reações de controle	20
3.3.5. Testes de reciclagem	21
3.3.6. Testes de lixiviação	21
3.3.7. Análise quantitativa de peróxido	21
3.4. Preparação das amostras para a análise de absorção atômica	21
3.4.1. Padrões	21
3.4.2. Amostras	22
3.5. Caracterização	22
3.6. Cálculos	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Considerações sobre a síntese dos catalisadores	25
4.2. Ensaio catalítico	27
4.2.1. Reações de controle	27
4.2.2. Reprodutibilidade das reações	28
4.2.3. Avaliação comparativa do desempenho dos catalisadores na epoxidação de cicloexeno	28
4.2.4. Influência do solvente	30
4.2.5. Influência da temperatura	32
4.2.6. Testes de lixiviação	32
4.2.7. Testes de Reciclagem	35
4.3. Comparação com resultados de outros sistemas catalíticos	37
4.4. Caracterização	38
4.4.1. Termogravimetria do complexo heterogeneizado	38
4.4.2. Espectros na região do infravermelho	40
4.4.3. Área superficial e volume de poros	41
5. CONCLUSÕES	46
6. REFERÊNCIAS	47

Índice de Figuras

Figura 1 -	Anel Oxirânico	1
Figura 2 -	Oxidantes ativos na epoxidação de olefinas	2
Figura 3 -	Processos comerciais para a obtenção de óxido de propileno	7
Figura 4 -	(a) Complexos oxigenados de metais de transição; (b) transformações oxidativas catalisadas pelo grupo funcional oxo-metal	10
Figura 5 -	Mecanismo proposto para a epoxidação de olefinas por catalisadores de Mo	10
Figura 6 -	Processo sol-gel para um alcóxido monomérico de silício	13
Figura 7 -	Modo de preparo dos catalisadores	17
Figura 8 -	Reator utilizado nos testes catalíticos	19
Figura 9 -	Epoxidação de cicloexeno catalisada pelos materiais sintetizados; Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo; cicloexeno 6,20 mmol; <i>t</i> -BHP 6,20 mmol; 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70 °C	29
Figura 10 -	Epoxidação de cicloexeno catalisada por <i>SG/Mo1^{SOX}</i> frente a diferentes solventes; Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, cicloexeno 6,20 mmol; <i>t</i> -BHP 6,20 mmol, solvente 43 mmol, 70 °C (reação sem solvente: 43 mmol de cicloexeno).....	30
Figura 11 -	Atividade do catalisador <i>SG/Mo1</i> na epoxidação de cicloexeno e cis-cicloocteno em condições reacionais idênticas Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, olefina 43 mmol; <i>t</i> -BHP 6,20 mmol, 70 °C	31
Figura 12 -	Efeito da temperatura na epoxidação de cicloexeno; Condições: catalisador <i>SG/1Mo^{SOX}</i> contendo 0,04 mmol de Mo; cicloexeno (substrato e solvente) 43 mmol; <i>t</i> -BHP 9 mmol	32

Figura 13 -	Teste de lixiviação na epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno; condições: <i>cis</i> -cicloocteno 45,5 mmol, catalisador contendo 0,045 mmol de Mo, 3,6 mmol de <i>t</i> -BHP; T= 80°C	33
Figura 14 -	Testes de lixiviação na epoxidação de cicloexeno com <i>SG/Mo4</i> , Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, cicloexeno 6,20 mmol; <i>t</i> -BHP 6,20 mmol, 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70°C	34
Figura 15 -	Testes de reciclagem do catalisador <i>SG/Mo1^{US}</i> na epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno; Condições: <i>cis</i> -cicloocteno 45,5 mmol; catalisador contendo 0,045 mmol de Mo; 3,6 mmol de <i>t</i> -BHP; T= 80°C	35
Figura 16 -	Consumo de <i>t</i> -BHP medido após 3 h de reação nos testes de reciclagem realizados com <i>cis</i> -cicloocteno	36
Figura 17 -	Reciclagem do catalisador <i>SG/Mo4</i> na epoxidação de <i>cicloexeno</i> , Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, cicloexeno 6,20 mmol; <i>t</i> -BHP 6,20 mmol, 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70°C	37
Figura 18 -	Curvas termogravimétricas do complexo MoO ₂ (acac) ₂ e do catalisador <i>SG/Mo1^{SOX}</i>	39
Figura 19 -	Modelo para uma sílica dopada com MoO ₂ (acac) ₂ obtida via processo sol-gel	39
Figura 20 -	Espectros obtidos na região do IV para sílica pura e para alguns dos catalisadores	40
Figura 21 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o catalisador <i>SG/Mo1^{SOX}</i>	41
Figura 22 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o catalisador <i>SG/Mo2</i>	42
Figura 23 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o catalisador <i>SG/Mo4</i>	42
Figura 24 -	Distribuição de diâmetro de poros em função do volume de N ₂ Adsorvido: (a) <i>SG/Mo1^{SOX}</i> , (b) <i>SGMo2</i> e (c) <i>SG/Mo4</i>	44

Índice de Tabelas

Tabela 1 -	Exemplos de reações com epóxidos	2
Tabela 2 -	Epoxidação de cicloexeno com <i>t</i> -BHP catalisada por $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ homogêneo e suportado em polímeros	12
Tabela 3 -	Reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores	19
Tabela 4 -	Condições utilizadas nas análises cromatográficas	22
Tabela 5 -	Catalisadores otimizados e algumas de suas características	25
Tabela 6 -	Conversões observadas nas reações de controle para a epoxidação de cicloexeno e <i>cis</i> -cicloocteno	28
Tabela 7 -	Valor médio e desvio padrão para a quantidade de epóxido de cicloexeno formada numa série de 3 reações padrão	28
Tabela 8 -	Análises de emissão atômica para o $\text{SG/Mo1}^{\text{US}}$ após uma e duas reciclagens na epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno	34
Tabela 9 -	Efeito do suporte na atividade catalítica do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	38
Tabela 10 -	Resultados obtidos das curvas de adsorção de N_2 para os catalisadores $\text{SG/Mo1}^{\text{SOX}}$, SG/Mo2 e SG/Mo4	43

Heterogeneização de Catalisadores de Molibdênio Ativos na Epoxidação de Olefinas Através do Processo Sol-Gel

Autor: Sergio Teixeira

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

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

RESUMO

Catalisadores de molibdênio — *bis*-acetilacetonaodioxomolibdênio(VI), penta-isopropóxido de molibdênio(V) e ácido molibídico — foram heterogeneizados em matrizes vítreas preparadas pelo processo sol-gel, através da hidrólise e condensação de tetraetilortossilicato (TEOS). A síntese, feita em um único passo, envolveu a dissolução da fonte de molibdênio em etanol ou tetraidrofurano (THF), água e TEOS. Foram testados diferentes valores de pH na síntese e diferentes concentrações para os precursores de molibdênio. Os materiais assim obtidos foram caracterizados por espectrometria de emissão atômica, espectroscopia na região do IV, termogravimetria e estudos de fisissorção de N₂. Os catalisadores preparados são ativos na epoxidação de olefinas cíclicas (cicloexeno e *cis*-cicloocteno) na presença do agente oxidante *terc*-butil-hidroperóxido (*t*-BHP). A maior parte dos ensaios catalíticos foi feita em 1,2-dicloroetano, no entanto, outros solventes como acetato de etila, *terc*-butanol e tolueno também foram testados. Os catalisadores mostraram boa atividade na epoxidação dos substratos, atingindo números de *turnover* de 150 para o catalisador obtido a partir de MoO₂(acac)₂ (condições de síntese ácidas) em reações nas quais a olefina foi utilizada em excesso. Observou-se seletividade para o epóxido acima de 97% para todos os sistemas estudados. No material preparado a partir de Mo(OC₃H₇)₅, onde supõe-se que parte do metal esteja quimicamente ligado na rede inorgânica, observou-se baixa atividade na epoxidação dos substratos. Os materiais obtidos com MoO₂(acac)₂ mostraram pouca ou nenhuma lixiviação nas reações de epoxidação de cicloexeno. Em testes de reciclagem com estes catalisadores verificou-se uma diminuição na atividade no terceiro ciclo, a partir do qual as conversões permaneceram constantes. A metodologia utilizada permitiu a obtenção de um catalisador heterogêneo com boa atividade na epoxidação de olefinas cíclicas.

Heterogeneization of Molybdenum Catalysts for the Epoxidation of Olefins by the Sol-Gel Process

Author: Sergio Teixeira

Supervisor: Profa. Dra. Regina Buffon

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

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

SUMMARY

Molybdenum catalysts — *bis*-acetylacetonatemolybdenum(VI), molybdic acid and isopropoxymolybdenum(V) — were heterogenized in a glass matrix prepared via the sol-gel process, through hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS). In this one-step synthesis, the Mo source was dissolved in ethanol or THF, water and TEOS. Different pH values were tested, as well as different Mo concentrations. The obtained materials were characterized using atomic emission spectrometry, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and N₂ physisorption studies. The catalysts are active in the *cis*-cyclooctene and cyclohexene epoxidation, with *tert*-butylhydroperoxide (*t*-BHP) as the oxidant. The majority of the catalytic reactions was performed in 1,2-dichloroethane. Furthermore, reactions were also carried out with other solvents (ethyl acetate, *tert*-butanol and toluene). The catalyst showed good activity in epoxidation, reaching a turnover number of 150 for the catalyst obtained from MoO₂(acac)₂ (acid-catalyzed synthesis) in reactions where the olefin was used in excess. An epoxide selectivity higher than 97% was observed for all the studied systems. Using the material prepared from Mo(OC₃H₇)₅, where part of the metal is supposed to be chemically bounded in the inorganic matrix, low activity in epoxidation was observed. The materials obtained from MoO₂(acac)₂ showed small or no leaching. In recycling tests of these catalysts, the activity decreased in the third run, and then remained constant. The methodology allowed to obtain a heterogeneous catalyst that shows good activity in the epoxidation of cyclic olefins.

1. INTRODUÇÃO

Os epóxidos, também conhecidos como oxiranos, são caracterizados pelo seguinte grupo funcional:

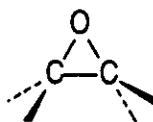
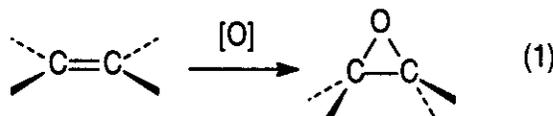


Figura 1. Anel Oxirânico

A alta polaridade e a tensão no anel fazem com que estes compostos orgânicos sejam bastante reativos, podendo ser facilmente convertidos em outros compostos como glicóis, ésteres e aminas através de um ataque nucleofílico seguido da abertura do anel oxirânico¹. Reações de epoxidação são estereosseletivas pois olefinas com substituintes *cis* são transformadas em epóxidos com estrutura também *cis*, o mesmo ocorrendo para compostos com estrutura *trans*. As olefinas internas, como por exemplo 2-buteno, são epoxidadas mais rapidamente que as olefinas terminais².

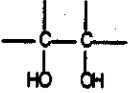
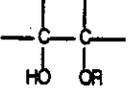
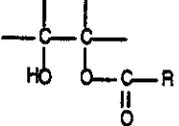
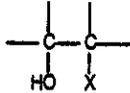
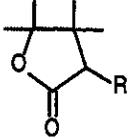
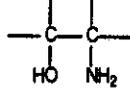
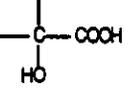
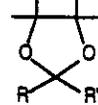
Freqüentemente, epóxidos formados em um passo inicial de um processo são utilizados para gerar produtos de importância industrial como tensoativos, agentes anti-corrosivos e anti-estáticos, resinas, óleos lubrificantes, têxteis e cosméticos³. Alguns derivados de reações com epóxidos são mostrados na Tabela 1.

A produção de epóxidos envolve a adição de oxigênio à olefinas (eq. 1).



O agente eletrofílico pode ser tanto oxigênio molecular quanto oxigênio presente em perácidos orgânicos (ácidos percarboxílicos), peróxido de hidrogênio ou alquil-hidroperóxidos (Figura 2).

Tabela 1. Exemplos de reações com epóxidos³

Reagente*	Produto	Nome
H ₂ O		diol vicinal
ROH		β-hidroxi-éter
RCOOH		β-hidroxi-éster
HX		halodrina
R-CH ₂ -CO ₂ Et		lactona
NH ₃		amino-álcool
Agente oxidante		ácido α-hidroxi-carboxílico
		α-hidroxi cetona
		1,3-dioxolano

* Reagente +  → Produto

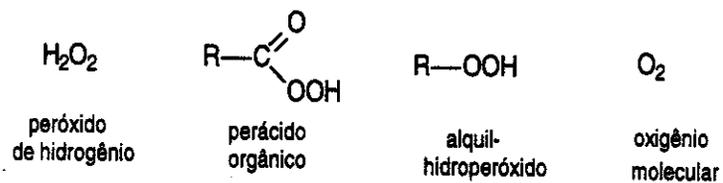
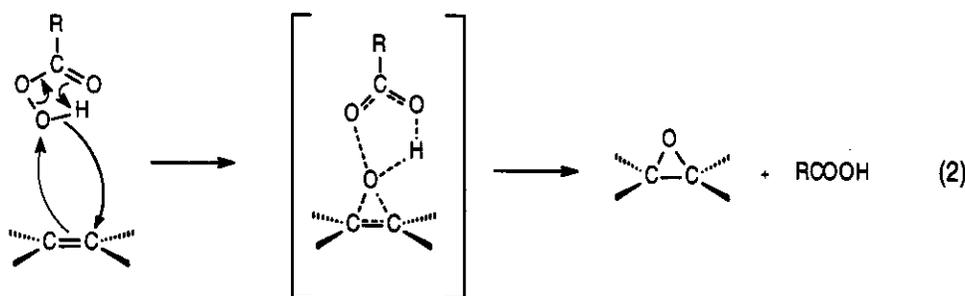


Figura 2. Oxidantes ativos na epoxidação de olefinas

1.1. Epoxidação com perácidos orgânicos

Dentre as espécies capazes de atuar na transferência de oxigênio para olefinas, ácidos percarboxílicos são normalmente utilizados em síntese orgânica em quantidades estequiométricas, sendo gerados *in situ* a partir da reação entre H_2O_2 e o ácido carboxílico correspondente. A epoxidação com ácidos percarboxílicos, também conhecida como reação de Prilezhaev⁴, ainda é o método mais utilizado pela indústria para a obtenção de epóxidos com alta massa molecular⁵.

Neste tipo de epoxidação, a velocidade observada não é muito influenciada pelo impedimento estérico, mas é bastante sensível a efeitos eletrônicos: um aumento na densidade eletrônica da olefina ou um decréscimo na densidade eletrônica do perácido provocam aumento na velocidade de reação⁶. Estas observações indicam que o oxigênio transferido do perácido para a olefina possui caráter eletrofílico (eq. 2).



Solventes também mostram um efeito marcante na velocidade da reação. A utilização de solventes hidrofílicos retarda a reação devido à interferência na ligação de hidrogênio intramolecular presente no perácido. Solventes clorados e aromáticos levam a velocidades significativamente maiores na epoxidação de olefinas.

Dentre as desvantagens de se utilizar perácidos na epoxidação de olefinas, pode-se citar:

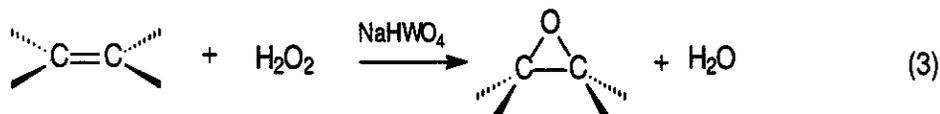
- ✓ A necessidade de se utilizar quantidades estequiométricas, o que gera grande quantidade de resíduos.
- ✓ O processo é altamente exotérmico, exigindo cuidado durante a operação;
- ✓ O ácido carboxílico formado pela desativação do perácido ataca o epóxido, gerando mono-ésteres e dióis vicinais. Apesar de inevitável, esta reação lateral pode ser atenuada com o uso de solventes adequados, como clorados e aromáticos.

1.2. Epoxidação com peróxido de hidrogênio

Em sistemas catalíticos, peróxido de hidrogênio e alquil-hidroperóxidos são utilizados na epoxidação de olefinas junto à pequenas quantidades de compostos contendo metais de transição com alta valência⁷.

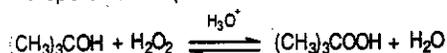
A história das epoxidações catalisadas por metais de transição tem sua origem nos trabalhos de Mila⁸. Tais reações foram feitas na presença de peróxido de hidrogênio, sendo que os produtos majoritários eram dióis (di-hidroxilação). Nestes estudos, Mila utilizava óxidos de Os, Ru, Mo e Cr, sendo que a maior parte dos trabalhos foi feita com OsO₄. Os reagentes de Mila⁸ foram preparados pela dissolução dos óxidos metálicos em uma solução de peróxido de hidrogênio em *t*-butanol*. As reações eram realizadas em fase homogênea e o perácido inorgânico formado pela reação entre o óxido metálico e H₂O₂ foi apontado como o verdadeiro agente epoxidante.

Payne e colaboradores⁹ mostraram que a reação de uma olefina com H₂O₂ em presença de formadores de perácidos inorgânicos, como W, Mo e V possibilita a epoxidação seletiva da olefina. Essa reação exige condições neutras ou levemente básicas para que não haja formação de dióis. O catalisador mais explorado neste trabalho foi NaHWO₄ (eq. 3), e os melhores resultados foram obtidos com olefinas solúveis em água, como por exemplo, álcoois alílicos.

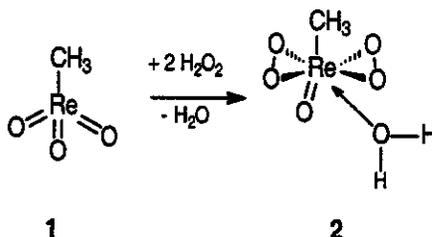


No início da década de 90 surgiram novas perspectivas em relação à epoxidação de olefinas com H₂O₂ devido ao desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseados em óxidos organometálicos de rênio. Herrmann *et al*¹⁰ analisaram o uso de metiltrioxorrênio, **1**, como um catalisador em reações de epoxidação em presença de peróxido de hidrogênio anidro em álcool *tert*-butílico. A atividade catalítica foi atribuída mais precisamente ao complexo *bis*-peroxorrênio¹¹, **2**, um perácido inorgânico. Apesar

* Alguns pesquisadores sugerem que o reagente de Mila é na verdade uma combinação entre óxido metálico e *t*-butil-hidroperóxido (o *t*-BHP seria formado pela reação entre *t*-butanol e peróxido de hidrogênio)



deste catalisador ser eficiente na epoxidação de vários substratos, observa-se em alguns casos a abertura do epóxido.



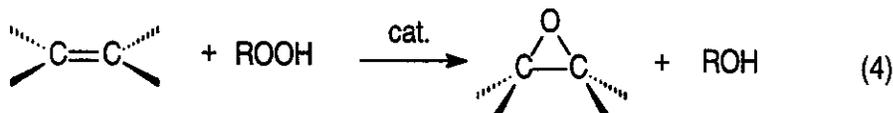
Nestes sistemas, o uso de um excesso de piridina como co-catalisador¹² aumenta a estabilidade da espécie ativa e a seletividade, sem que haja comprometimento da atividade catalítica.

Apesar de ser um oxidante limpo, existem algumas limitações no uso de H_2O_2 como agente epoxidante. Reações com peróxido de hidrogênio são normalmente conduzidas na presença de solventes polares, conhecidos por retardar reações de epoxidação. A decomposição do peróxido forma água que, além de retardar a reação, pode converter o epóxido formado no correspondente glicol. A formação de glicóis também ocorre pela ação do próprio peróxido de hidrogênio, mesmo sob condições anidras^{12c}.

1.3. Epoxidação por alquil-hidroperóxidos

A primeira menção a respeito de reações de epoxidação oxidadas por alquil-hidroperóxidos foi feita por Hawkins¹³ em 1950. Ele estudou reações com 1-octeno em presença de ciclocumenil-hidroperóxido e pentóxido de vanádio (V_2O_5).

Na década de 60, vários grupos pesquisaram a epoxidação de olefinas por alquil-hidroperóxidos. Por exemplo, em 1965 Indictor e Brill¹⁴ estudaram a reação de olefinas com *tert*-butil-hidroperóxido a 25°C , na presença de quantidades catalíticas de complexos solúveis de Mo, V e Cr (eq. 4), havendo formação do epóxido correspondente com altos rendimentos.



Metais com alto estado de oxidação como Mo(VI), W(VI), V(V) e Ti(IV) facilitam a clivagem heterolítica de alquil-hidroperóxidos através da formação de complexos análogos aos perácidos inorgânicos formados com peróxido de hidrogênio. Na prática, os complexos metal-RO₂H são mais úteis em síntese do que seus análogos metal-H₂O₂ devido à sua solubilidade em solventes apolares, como hidrocarbonetos.

Terc-butil-hidroperóxido (*t*-BHP) tem sido amplamente empregado na epoxidação catalítica de olefinas lineares e cíclicas. A principal limitação do reagente é a utilização de condições reacionais anídras. Dentre as vantagens de se utilizar *t*-BHP como agente oxidante na epoxidação de olefinas estão:

- ✓ Alta estabilidade térmica;
- ✓ Condições de manuseio mais seguras que H₂O₂ e ácidos percarboxílicos;
- ✓ Não-corrosivo;
- ✓ Agente oxidante seletivo;
- ✓ Boa estabilidade em solventes apolares;
- ✓ pH neutro;
- ✓ O subproduto gerado (*t*-butanol) pode ser separado por destilação e é facilmente convertido em aditivo de gasolina.

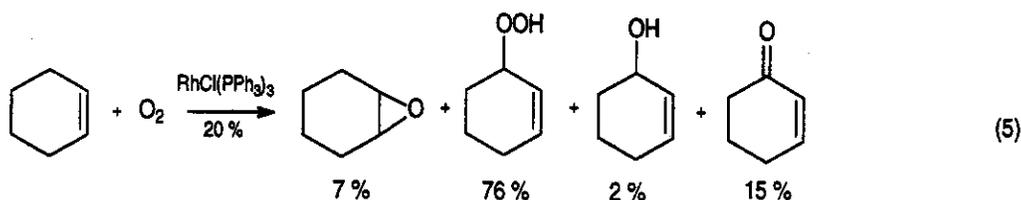
1.4. Epoxidação com oxigênio molecular

O emprego de oxigênio molecular como um oxidante seletivo é limitado devido à sua natureza bi-radicalar. Por estar em um estado fundamental triplete, a combinação direta de oxigênio com substratos orgânicos (singletes) é um processo proibido por spin³¹. Sendo um bi-radical, ³O₂ pode se acoplar a outros radicais (de carbono, não-metais ou metais de transição). Reações de acoplamento¹⁵ radical-radical apresentam energia de ativação zero e, deste modo, um radical como HO• pode ser o iniciador de uma reação entre um substrato orgânico e ³O₂.

Em contraste com os processos de epoxidação descritos até o momento, a seletividade e o rendimento são baixos na epoxidação com oxigênio molecular¹⁶.

A oxidação direta de olefinas com oxigênio (auto-oxidação)¹⁷ pode ser feita na ausência ou presença de catalisadores. Compostos dos elementos dos grupos 4-6 da tabela periódica (Mo, V, W, Cr e Ti) podem ser usados como catalisadores, sendo bastante seletivos. No entanto a atividade observada é baixa. Por outro lado, compostos

dos elementos dos grupos 7-11 (Co, Ni, Mn, Cu, Ir, Rh, Pt e Ru) são mais ativos¹⁸, mas mostram pouca seletividade (eq. 5)³.



1.5. Metais de transição em epoxidação

A utilização de complexos de metais de transição como catalisadores de epoxidação recebeu crescente atenção nas últimas três décadas^{19, 20}.

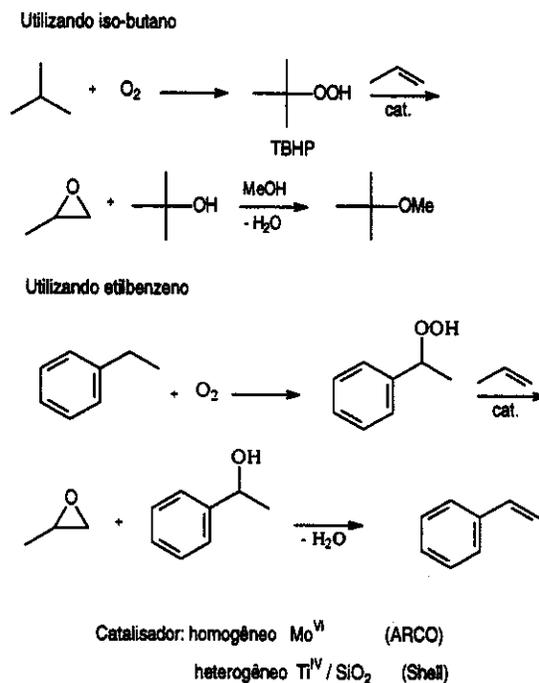


Figura 3. Processos comerciais para a obtenção de óxido de propileno

No final dos anos 60, grandes empresas passaram a se interessar pela obtenção de epóxidos através de reações catalisadas por metais de transição. Quase simultaneamente, Halcon^{21, 22} e Atlantic Richfield (ARCO)²³ desenvolveram, em pesquisas independentes, processos para a produção de epóxidos usando um alquil-hidroperóxido em presença de catalisadores homogêneos de molibdênio, vanádio, tungstênio, titânio,

zircônio e outros metais. Os catalisadores de molibdênio foram os que mostraram melhores atividade e seletividade. Mais tarde, as duas empresas se associaram em uma *joint venture* — a Oxirane Corporation — que explora esta tecnologia na produção de óxido de propileno (Figura 3).

A Shell, por outro lado, desenvolveu um catalisador heterogêneo de titânio (Ti^{IV} / SiO_2) para a produção de óxido de propileno²⁴. Apesar de ser menos ativo, este catalisador sólido é tão seletivo quanto o melhor catalisador homogêneo (Mo) e apresenta a vantagem adicional de poder ser usado em reatores de leito fixo em um processo contínuo.

1.5.1. Características de epoxidações catalisadas por metais na presença de alquil-hidroperóxidos¹⁶

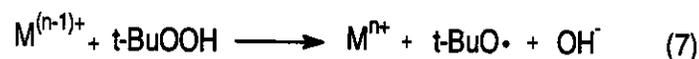
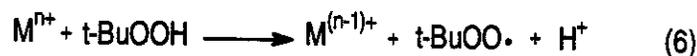
A principal função do centro metálico é retirar densidade eletrônica dos oxigênios do alquil-hidroperóxido. Fazendo isso, o catalisador atua como um ácido de Lewis. A acidez de Lewis do complexo metálico aumenta com o aumento do estado de oxidação do metal. Portanto, é de se esperar que os catalisadores mais ativos na epoxidação de olefinas sejam compostos de metais com alto estado de oxidação. A ordem de atividade observada para reações em fase homogênea com complexos de metais de transição é: $Mo > W > V, Ti$. O período de indução, às vezes observado nas reações, ocorre devido à mudança no estado de oxidação do metal para o estado de oxidação mais alto.

Solventes polares, particularmente álcoois e água, retardam substancialmente a reação devido à competição com o alquil-hidroperóxido pelos sítios de coordenação no metal. Consequentemente, um auto-retardamento é geralmente observado com a geração do co-produto alcoólico, que aumenta na seguinte ordem $W < Mo < Ti < V$.

Os altos rendimentos em epóxido e a estereoespecificidade da reação estão de acordo com um mecanismo heterolítico.

Os efeitos de diferentes substituintes indicam que o agente epoxidante é uma espécie eletrofílica.

Subprodutos geralmente resultam da decomposição homolítica do alquil-hidroperóxido catalisada pelo metal. Baixas seletividades em epoxidações catalisadas por metais ocorrem geralmente devido à competição com a decomposição homolítica do alquil-hidroperóxido. Muitos complexos metálicos são responsáveis pela decomposição de alquil-hidroperóxidos através das reações de oxi-redução (6) e (7):



Os subprodutos resultam das reações subseqüentes dos radicais *terc*-butóxido e *terc*-butilperóxido formados nas reações (6) e (7). Estas reações dependem da natureza do solvente e das razões molares utilizadas.

1.5.2. Epoxidação catalisada por compostos de molibdênio

Compostos de molibdênio que apresentam o grupo funcional oxo²⁵ (Figura 4) ligado ao centro metálico são extremamente importantes, sendo encontrados em uma ampla gama de sistemas catalíticos que envolvem oxidação, desde as molibdo-enzimas^{5, 26} até reações em estado sólido sobre óxidos metálicos²⁷. Complexos oxo-molibdênio são bem conhecidos como eficientes catalisadores de epoxidação²⁸.

Na década de 80, Mimoun e colaboradores²⁹ fizeram importantes descobertas com relação ao mecanismo da reação de epoxidação de olefinas com catalisadores de Mo(VI), usando *t*-BHP como oxidante em condições anídras. Estes e outros pesquisadores sugerem que o oxidante ativo nestes sistemas catalíticos pode ser a espécie peroxo gerada *in situ* pela reação do alquil-hidroperóxido com um composto contendo o grupo oxo-metal. No entanto, poucos artigos discutem a formação destas espécies ativas, ainda que em condições reacionais bastante drásticas, nas quais o composto de molibdênio reage com o alquil-hidroperóxido para gerar complexos peroxo³⁰.

O mecanismo geralmente aceito para esta reação em fase homogênea envolve a presença de uma espécie alquil-molibdato que reage com o alquil-hidroperóxido formando um alquil-peróxido-molibdato, como mostra a Figura 5.

⁵ São conhecidas duas classes de molibdo-enzimas: as nitrogenases e as oxotransferases. As nitrogenases têm como sítio catalítico um cofator FeMo (MoFe₇S₉₋₁₀) e catalisam a seguinte reação: N₂ + 6H⁺ + 6e⁻ → 2 NH₃. As oxotransferases catalisam a transferência de oxigênio para um substrato. O sítio catalítico é uma unidade Mo mononuclear: X + H₂O → XO + 2H⁺ + 2e⁻, onde X é o substrato.

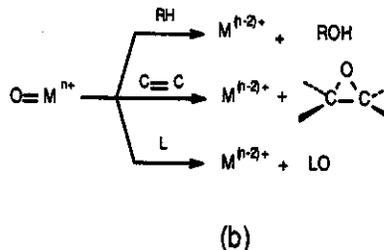
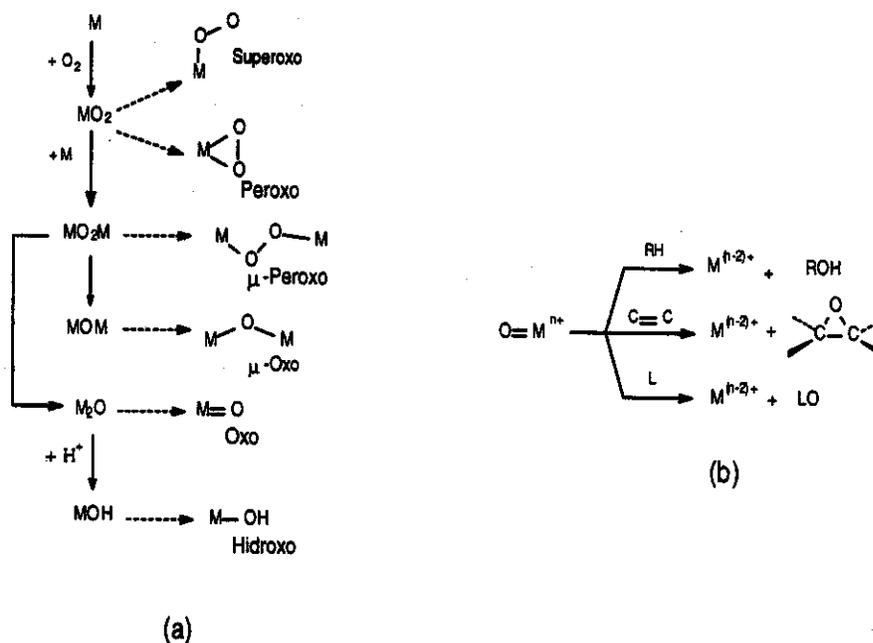


Figura 4. (a) Complexos oxigenados de metais de transição; (b) transformações oxidativas catalisadas pelo grupo funcional oxo-metal

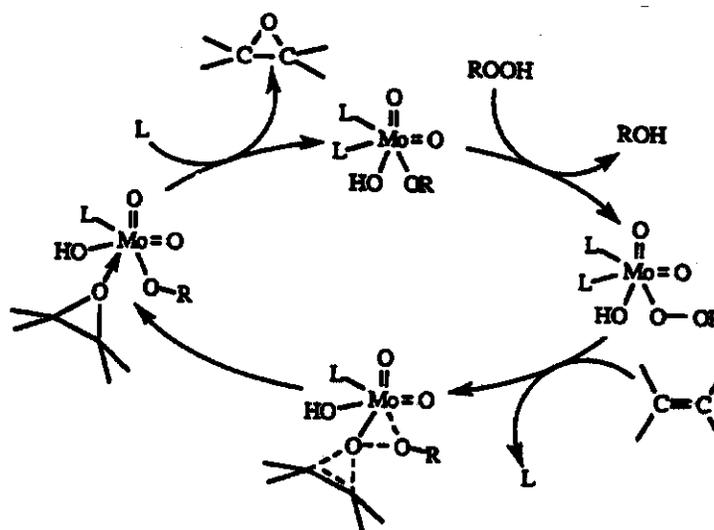


Figura 5. Mecanismo proposto para a epoxidação de olefinas por catalisadores de Mo^[31]

A reação desse complexo com a olefina pode ocorrer através do deslocamento de um ligante neutro, como ROH, levando a um intermediário ou estado de transição no qual um oxigênio do peróxido ligado ao molibdênio seria transferido para a olefina, formando-

se o epóxido. Na presença de álcool ou de alquil-hidroperóxido, o epóxido é liberado do sítio de coordenação, completando-se o ciclo catalítico.

1.6. Heterogeneização de metais de transição ativos na epoxidação de olefinas

Oxidações catalíticas em fase líquida são amplamente utilizadas na produção de materiais importantes. Sua importância tem aumentado no sentido de substituir processos que envolvem quantidades estequiométricas de oxidantes inorgânicos, pelo contexto ambiental envolvido³². Nas oxidações catalíticas em fase líquida são usados complexos ou sais de metais em combinação com oxidantes baratos e limpos, como O_2 , H_2O_2 ou RO_2H . No entanto, catalisadores homogêneos apresentam desvantagens quando comparados a catalisadores heterogêneos: recuperação e reciclagem muitas vezes são difíceis³³. Além disso, em condições oxidantes a espécie ativa oxo-metal ($M=O$) pode sofrer dimerização/oligomerização, formando espécie μ -oxo, que resulta na desativação do catalisador. Estes problemas podem ser contornados com o isolamento da espécie ativa oxo-metal em uma matriz inorgânica, evitando a formação de dímeros ou oligômeros³⁴.

O primeiro exemplo de uma aplicação bem sucedida deste conceito foi o catalisador TiO_2/SiO_2 , comercializado pela Shell²⁴ nos anos 70 para a produção de óxidos de propileno e estireno em presença de alquil-hidroperóxidos. Na década de 80, pesquisadores da Enichem³⁵, empresa italiana, descreveram a utilização da titânio silicalita 1 (TS-1) como catalisador para uma grande variedade de reações de oxidação, incluindo epoxidação de olefinas com H_2O_2 . Apesar da boa atividade, verificou-se que a utilização deste catalisador é limitada a substratos pequenos, devido ao tamanho dos poros (5,3 x 5,5 Å). Tentativas de utilização de outras peneiras moleculares com diâmetros de poros maiores, como zeólita beta³⁶ e MCM-41³⁷ foram feitas, no entanto, a atividade catalítica observada foi menor que a atividade da TS-1.

Atualmente, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos à base de molibdênio ativos em epoxidação é um tópico atrativo em pesquisas desenvolvidas na área química. Infelizmente, as inúmeras tentativas de heterogeneização destes catalisadores, considerados os melhores catalisadores homogêneo em condições anídras, não têm sido tão bem sucedidas quanto no caso dos catalisadores de titânio.

Dentre os suportes estudados para a heterogeneização de catalisadores de molibdênio encontram-se os polímeros orgânicos³⁸, onde se destacam as pesquisas desenvolvidas por Sherrington *et al.*³⁹. Em trabalhos nos quais catalisadores de Mo(VI) foram imobilizados em poliestirenos e utilizados na epoxidação de cicloexeno com *t*-BHP, foi observada uma boa atividade catalítica e pouca lixiviação; no entanto, o catalisador necessitou de longos períodos de ativação[£] entre as reciclagens^{39a}. A Tabela 2 mostra resultados obtidos em testes catalíticos utilizando estes sistemas.

Dentre outras tentativas de heterogeneização de catalisadores de molibdênio pode-se citar o uso de resinas de troca iônica⁴⁰, zeólita Y⁴¹ e carvão ativo⁴².

Tabela 2. Epoxidação de cicloexeno com *t*-BHP catalisada por MoO₂(acac)₂ homogêneo e suportado em polímeros^a

Catalisador	Rendimento em Epóxido (%) ^b		NT ^d após 60 min
	10 min	60 min	
—	6	7	—
MoO ₂ (acac) ₂	95	94	78
PsMo	5	6	5
PsMo ^c	35	99	82

^a 0,06 mmol Mo; 84 mmol de cicloexeno, 5 mmol *t*-BHP; volume total ajustado a 10,5 cm³ com 1,2- dicloroetano, 83 °C

^b rendimento baseado no consumo de *t*-BHP, *i.e.*, 100% = 5 mmol de óxido de cicloexeno

^c ativação do polímero antes da utilização (tratamento com *t*-BHP por 18 h a T_{amb})

Ps = poliestireno

^d NT = (Σ mmol produtos oxidados) / mmol de metal

Todavia, desvantagens como alto custo dos precursores, lixiviação e instabilidade termo-oxidativa do suporte nas condições reacionais têm limitado a utilização de tais materiais. Uma tentativa de contornar estes problemas, pode ser a heterogeneização do catalisador nos poros de uma matriz amorfa preparada pelo Processo Sol-Gel (PSG)⁴³.

Sínteses pelo PSG envolvem uma série de conveniências. A preparação pode ser feita sob condições brandas e baseia-se no uso de precursores hidrolisáveis de fácil purificação. Na maioria das vezes esses precursores são alcóxidos de metais ou semi-

[£] Os catalisadores foram ativados com *t*-BHP anidro e 1,2-dicloroetano sob refluxo por períodos de até 72 h

metais que, ao serem hidrolisados, formam polímeros inorgânicos. A etapa de condensação, que pode ocorrer após ou simultaneamente à etapa de hidrólise, leva à formação de uma rede inorgânica tridimensional (Figura 6)⁴⁴.

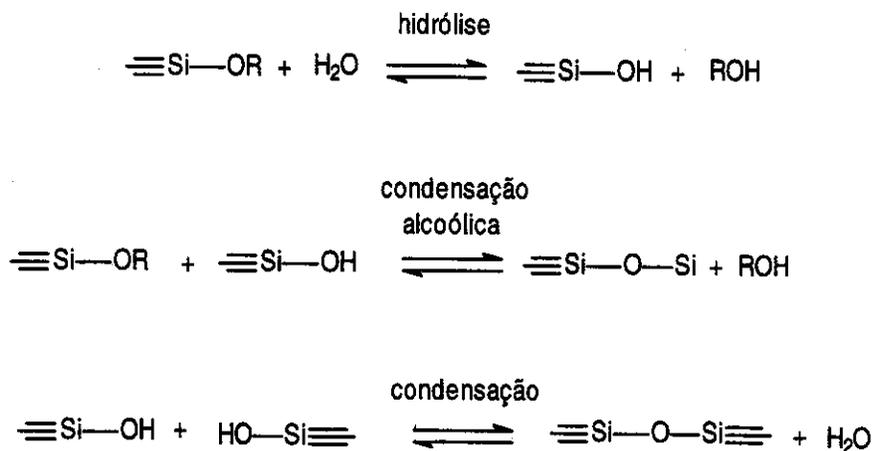


Figura 6. Processo sol-gel para um alcóxido monomérico de silício

Por ser versátil no controle das variáveis envolvidas na síntese de suportes, a metodologia sol-gel tem adquirido importância em catálise. O PSG pode ser utilizado no preparo de catalisadores (óxidos, complexos e enzimas) suportados em uma matriz⁴⁵, na produção de suportes para partículas metálicas dispersas⁴⁶, bem como na copolimerização com ligantes adequados que contenham silício (imobilização)⁴⁷.

Em uma publicação recente, Neumann *et. al.*⁴⁸ relataram a síntese de um metalossilicato de molibdênio ($\text{MoO}_3 - 4\text{SiO}_2$) ativo na epoxidação de olefinas volumosas como cicloexeno e *cis*-cicloocteno em presença de *terc*-butil-hidroperóxido anidro. Na epoxidação de cicloexeno¹, observou-se uma conversão de 62 % após 12 h, com seletividade para o epóxido de 90%.

Blum e colaboradores⁴⁹ descreveram um processo de heterogeneização de catalisadores de Rh, Pt e Co, em que o complexo metálico pode ser simplesmente adicionado a um tetralcoxissilano durante a sua polimerização hidrolítica, o que permite a obtenção de um catalisador heterogêneo em um único passo. A heterogeneização do par iônico $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]^+[\text{RhCl}_4.n\text{H}_2\text{O}]^-$ não só permitiu a reutilização do catalisador, como

¹ condições: 1,5 mmol de substrato, 7,5 μmol (0,5 mol%) de metalossilicato, 1,5 mmol de t-BHP (6 mol dm⁻³ em *n*-decano), 50 °C, 12 h

fez aumentar a atividade catalítica e a estabilidade. O catalisador heterogêneo mostrou uma atividade duas vezes maior que a do complexo em fase homogênea em reações de isomerização de alil-benzeno⁵⁰.

A "construção" de uma matriz inorgânica em torno de um catalisador de molibdênio, de modo que este permaneça heterogeneizado fisicamente, foi o conceito explorado na elaboração do trabalho descrito nesta dissertação. Os materiais obtidos foram testados na epoxidação de olefinas em presença de *t*-butil-hidroperóxido.

2. OBJETIVOS

Sintetizar diferentes catalisadores de molibdênio, através do processo Sol-Gel e caracterizá-los.

Testar a atividade catalítica destes materiais na epoxidação de olefinas cíclicas utilizando *t*-butil-hidroperóxido (*t*-BHP) como oxidante.

Analisar a resistência dos catalisadores mais ativos frente à lixiviação e reciclagem.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

3.1.1. Materiais de Partida e Solventes

Tetraetilortossilicato (TEOS, Aldrich), *bis*(acetilacetonato)dioxomolibdênio(VI) ($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, Aldrich), ácido molibdico (Aldrich), isopropoximolibdênio(V) (5% m/v em isopropanol, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_5\text{Mo}$, Alfa Aesaer), etanol (Merck), *terc*-butil-hidroperóxido anidro (*t*-BHP 88 % em cicloexano, Nitrocarbono S.A.), cicloexeno (Merck), *cis*-cicloocteno (Aldrich), diclorometano (Merck), 1,2-dicloroetano (Merck), acetato de etila (Aldrich) e *terc*-butanol (Aldrich) foram usados sem tratamento prévio. Tetraidrofurano (THF, Merck) e tolueno (Merck) foram secos sob refluxo com sódio metálico em atmosfera de argônio até a solução tornar-se azul na presença de benzofenona. Estes solventes foram destilados imediatamente antes de serem usados.

3.1.2. Padrões

Óxido de cicloexeno (Merck), *trans*-1,2-cicloexanodiol (Aldrich), *cis*-1,2-cicloexanodiol (Aldrich), óxido de cicloocteno (Aldrich), *trans*-ciclooctanodiol (Aldrich), molibdato de sódio bi-hidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Vetek Química Fina Ltda.)

3.2. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados segundo o procedimento descrito por Blum *et al.*⁴⁹ com modificações. A Figura 7 mostra de forma simplificada como foi feita a preparação dos materiais.

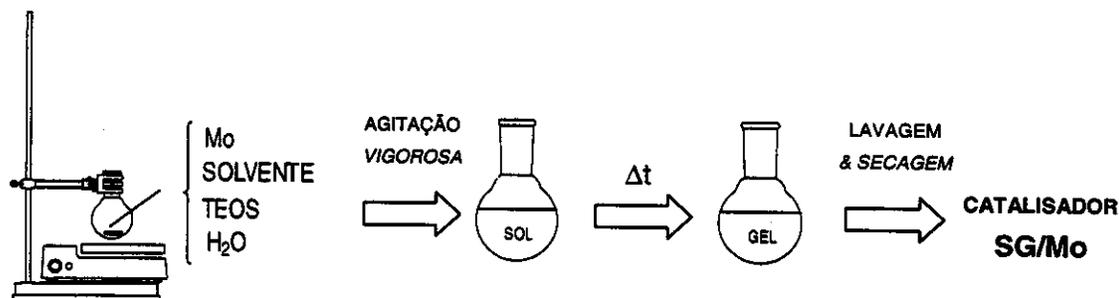


Figura 7. Modo de preparo dos catalisadores

Esta metodologia foi usada variando-se o precursor contendo molibdênio, bem como o pH da água e os solventes usados na síntese. O tratamento de lavagem e secagem de alguns catalisadores também foram feitos de modo diverso. No item 3.2.1 encontra-se uma descrição detalhada da síntese. Nos demais itens são mostradas as modificações efetuadas neste procedimento. Em todas as preparações obteve-se massas entre 3,4 e 3,7 g de catalisador.

3.2.1. SG/Mo1^{SOX} e SG/Mo1^{US}

Em um balão de fundo redondo de 50 cm³ colocaram-se 200 mg (0,61 mmol) do complexo *bis*(acetilacetonato)dioxomolibdênio(VI) e, em seguida, adicionaram-se sucessivamente 20 cm³ (244 mmol) de THF, 4 cm³ (222 mmol) de água (desaerada e desionizada) com pH 4 ajustado com HCl concentrado e 12 cm³ (54 mmol) de tetraetilortossilicato (TEOS). A mistura foi agitada magneticamente por 30 minutos, até a obtenção de um sol. Este sol permaneceu em repouso à temperatura ambiente e, após algumas horas, o material que inicialmente era amarelo tornou-se verde. A gelificação (formação do gel) ocorreu em um período de 3 a 5 dias. O sólido obtido foi dividido em duas partes. A primeira metade foi tratada com ultra-som por 1 h (em diclorometano), seca em estufa (95-100°C) e peneirada em uma peneira de 120 *mesh*. Esta fração foi identificada como SG/Mo1^{US}. A segunda metade foi exaustivamente lavada (14 h) com diclorometano em um extrator Soxhlet. Em seguida o material foi seco sob pressão

reduzida, macerado e peneirado (120 *mesh*). Este material recebeu o rótulo de SG/Mo1^{SOX}.

3.2.2. SG/Mo2

Este catalisador foi preparado de acordo com o procedimento mostrado no item 3.2.1, porém a água utilizada na síntese apresentava pH 10 ajustado com hidróxido de amônio e o solvente utilizado foi etanol (10 cm³, 276 mmol). A gelificação ocorreu após 30 h e todo o material foi lavado com diclorometano em um extrator Soxhlet por 10 h. Em seguida, o catalisador foi seco sob pressão reduzida e peneirado (120 *mesh*).
Rendimento:

3.2.3. SG/Mo3

A mesma metodologia do item 3.2.1 foi utilizada variando-se a quantidade de MoO₂(acac)₂. Nesta preparação utilizaram-se 611 mg (1,9 mmol) do complexo. Utilizou-se etanol (10 cm³, 276 mmol) como solvente e o material gelificado foi lavado no extrator Soxhlet. O gel foi obtido após 4 dias e os demais procedimentos são similares aos descritos no item 3.2.2.

3.2.4. SG/Mo4

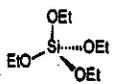
Na preparação deste catalisador utilizaram-se 742 mg (4,4 mmol de Mo) de ácido molíbdico, (NH₄)₂[Mo₂O₇]), como fonte de molibdênio. Em seguida adicionaram-se sucessivamente 10 cm³ (276 mmol) de etanol, 4 cm³ (222 mmol) de água desionizada e 12 cm³ (54 mmol) de TEOS. Nesta síntese não se adicionou ácido ou base à água. Com a agitação, obteve-se uma suspensão, e após 5 h houve a formação do gel. As demais etapas foram efetuadas de acordo com o item 3.2.2.

3.2.5. SG/Mo5

A preparação deste catalisador envolveu a utilização de 3,97 g de isopropoximolibdênio(V), 10 cm³ (276 mmol) de etanol, 4 cm³ (222 mmol) de água desionizada (pH 4 ajustado com HCl concentrado) e 12 cm³ (54 mmol) de TEOS. A

gelificação ocorreu após 8 dias. Os demais procedimentos são similares aos descritos no item 3.2.2.

Tabela 3. Reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores

	TEOS	Catalisador			H ₂ O		Solvente	
		MoO ₂ (acac) ₂	Mo(OC ₃ H ₇) ₅	Ácido molíbdico	(pH 4)	(pH 10)	CH ₃ CH ₂ OH	
SG/Mo1	X	X	—	—	X	—	—	X
SG/Mo2	X	X	—	—	—	X	X	—
SG/Mo3^b	X	X	—	—	X	—	X	—
SG/Mo4	X	—	—	X	—	—	X	—
SG/Mo5	X	—	X	—	X	—	X	—

^b quantidade de MoO₂(acac)₂ 3,1 vezes superior à utilizada na preparação do SGMo1

3.3. Ensaio catalítico^a

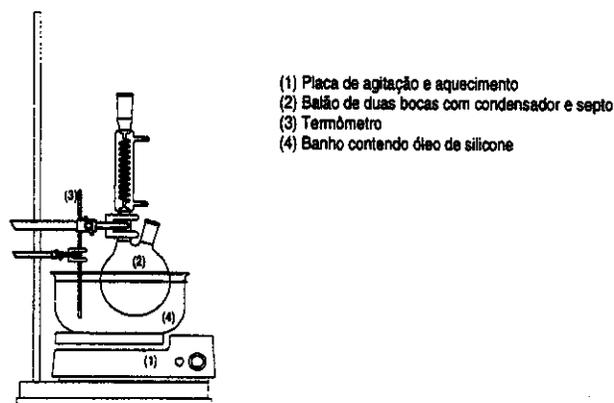


Figura 8. Reator utilizado nos testes catalíticos

^a Observações: Substratos, solventes e catalisadores foram pesados diretamente no balão de reação (quantidades e temperatura adaptadas da referência 39a). Nos testes catalíticos, os catalisadores recém preparados foram utilizados sem qualquer tipo de ativação. As reações foram conduzidas sem o uso de atmosfera inerte.

3.3.1. Epoxidação catalítica sem solvente

Em um balão de 50 cm³ de 2 bocas conectado a um condensador, colocou-se o catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, 5,28 g (45 mmol) de *cis*-cicloocteno, e 370 mg (3,60 mmol) de *t*-BHP 88% em cicloexano. O reator foi fechado com um septo de borracha e imerso em um banho de óleo a 80 ± 2°C durante 5 h. Coletaram-se alíquotas em intervalos regulares para a determinação da concentração de óxido de cicloocteno formado.

3.3.2. Epoxidação catalítica com solvente

Numa montagem similar à do item 3.3.1, adicionou-se uma quantidade de catalisador contendo 0,045 mmol de Mo, 0,510 g (6,20 mmol) de cicloexeno e 4,23 g (43 mmol) de 1,2-dicloroetano ao balão de 50 cm³. O sistema foi fechado e imerso em um banho de óleo a 70 ± 2°C. Em seguida, adicionaram-se 0,628 g (6,20 mmol) de *t*-BHP 88% em cicloexano com o auxílio de uma seringa. As reações foram conduzidas por 4 h, retirando-se alíquotas em intervalos de tempo regulares para a determinação do óxido de cicloexeno formado.

3.3.3. Epoxidação catalítica em fase homogênea

Visando comparar a atividade dos catalisadores heterogeneizados com a atividade dos catalisadores homogêneos, conduziram-se reações em fase homogênea nas mesmas condições apresentadas nos itens 3.3.1 e 3.3.2. Para tanto, substituiu-se o catalisador heterogêneo por 0,04 mmol do complexo MoO₂(acac)₂.

3.3.4. Reações de controle

As reações de controle foram feitas de duas formas distintas para os sistemas envolvendo *cis*-cicloocteno e cicloexeno. Numa delas, adicionou-se substrato, oxidante e solvente (no caso do cicloexeno), sem a presença do catalisador. No segundo modo, adicionou-se substrato, catalisador e solvente, sem a presença do oxidante. As reações foram conduzidas normalmente nos períodos referentes a cada substrato, com retiradas de alíquotas para a determinação dos produtos.

3.3.5. Testes de reciclagem

Após uma reação padrão, o catalisador foi removido por filtração, lavado com 1,2-dicloroetano e seco em estufa na faixa de 100-105°C. Em seguida, o catalisador foi posto no reator com os demais reagentes e a reação foi conduzida nas temperaturas relativas a cada substrato. Entre as reciclagens, as massas dos reagentes foram recalculadas de modo que a proporcionalidade entre a massa do catalisador e a quantidade de oxidante fosse mantida.

3.3.6. Testes de lixiviação

Nos testes de lixiviação, uma reação padrão foi conduzida durante um determinado período (e.g. 45 min) após o qual o catalisador foi filtrado na temperatura da reação. Após a remoção do catalisador, conduziu-se a reação normalmente, retirando-se alíquotas em alguns intervalos de tempo para a quantificação do epóxido formado.

3.3.7. Análise quantitativa de peróxido⁵¹

Em um erlenmeyer de 250 cm³ pesou-se aproximadamente 200 mg da amostra. Em seguida, adicionaram-se sucessivamente 1,0 cm³ de metanol, 50,0 cm³ de água destilada e 10,0 cm³ de solução de ácido sulfúrico 2,0 mol dm⁻³, 2,0 g de iodeto de potássio e 5 gotas de solução neutra de molibdato de amônio 3%. Manteve-se a solução em repouso por 15 min e titulou-se a solução obtida com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,100 mol.dm⁻³ utilizando amido como indicador (viragem de azul para incolor).

3.4. Preparação das amostras para análise de emissão atômica

3.4.1. Padrões

Os padrões para a quantificação de molibdênio nos catalisadores foram preparados com Na₂MoO₄.2H₂O. Dissolveu-se 0,0258 g do sal em um balão volumétrico de 100 cm³ com uma solução de HNO₃ 1,0 mol dm⁻³ (preparada com água desionizada). Esta solução estoque (102 ppm em Mo) foi utilizada na preparação de padrões de 1, 3, 5, 10 e 30 ppm. Estes padrões foram preparados com HNO₃ 1,0 mol dm⁻³ em balões de 0,10

dm³ e em seguida transferidos para recipientes plásticos, e mantidos em geladeira até o momento da análise.

3.4.2. Amostras

Pesaram-se massas ente 50 e 100 mg de cada catalisador em um béquer de teflon de 50 cm³. A este material foram adicionados 5,0 cm³ de HNO₃ 1,0 mol dm⁻³ e aproximadamente 10 gotas de ácido fluorídrico concentrado. Em seguida, o béquer de teflon foi colocado em um banho de areia aquecido a 250°C, até que o material sólido fosse dissolvido e a maior parte do líquido evaporasse. Este procedimento deve ser feito para a eliminação do ácido fluorídrico, que pode causar danos ao espectrômetro. O material dissolvido foi transferido para um balão de 100 cm³, e o volume foi completado com HNO₃ 1,0 mol dm⁻³ até o menisco. Estas soluções foram transferidas para recipientes plásticos, e mantidas em geladeira até o momento da análise de teor de metal.

3.5. Caracterização

A quantificação do epóxido formado nas reações foi feita utilizando-se curvas de calibração elaboradas com amostras autênticas dos produtos. Os padrões foram feitos de modo que sua composição e massa ($m \approx 100$ mg) fossem semelhantes à composição e massa das alíquotas retiradas das reações. Cada uma das alíquotas foi filtrada, pesada e em seguida adicionavam-se ≈ 11 mg de decano (padrão externo). As análises foram feitas por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo HP5890 série II equipado com um detetor de ionização em chama e coluna apolar HP5 (50m x 0,2 mm x 0,33 μ m). As condições utilizadas na quantificação dos produtos são mostradas na Tabela 4:

Tabela 4. Condições utilizadas nas análises cromatográficas

Parâmetro	Condições
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	250°C
Fluxo do gás de arraste (H ₂)	1 cm ³ min ⁻¹
Fluxo da purga do septo	20 cm ³ min ⁻¹
Programa de temperatura	55°C (9 min), 30°C/min, 150°C (3 min) ^a 110°C (3 min), 15°C/min, 200°C (8 min) ^b

^a análise dos produtos na epoxidação de cicloexeno

^b análise dos produtos na epoxidação de *cis*-cicloocteno

A quantidade de molibdênio nos catalisadores foi determinada em um espectrômetro de emissão atômica Perkin Elmer Optima 3000 DV com plasma indutivamente acoplado.

Espectros na região do infravermelho dos catalisadores sintetizados foram feitos em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1600, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , em modo de transmitância, usando pastilhas de KBr.

As curvas termogravimétricas dos materiais foram obtidas sob fluxo de argônio de 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, em uma termobalança DuPont modelo 951. As amostras analisadas foram aquecidas na faixa de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, com velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \text{min}^{-1}$.

Os estudos de adsorção de N_2 foram feitos pela análise de isotermas medidas a 77 K em um equipamento ASAP 2010 (Micrometrics). Antes de cada medida, os materiais foram submetidos a um pré-tratamento. Os catalisadores *SG/Mo1* e *SG/Mo2* foram desgaseificados a 170 $^{\circ}\text{C}$, sob vácuo (0,133 Pa), por um período suficiente (12 a 18h) para que não fossem observadas variações mensuráveis na estabilidade do vácuo. O catalisador *SG/Mo4* foi submetido a tratamento semelhante, no entanto a desgaseificação foi feita a 110 $^{\circ}\text{C}$. Cálculos de mesoporo foram realizados aplicando-se a equação BJH e os cálculos de microporo foram feitos através do método de Horvath-Kawazoe. A área superficial específica dos materiais foi obtida pela técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.6. Cálculos

Nos testes catalíticos, os catalisadores recém preparados foram utilizados sem qualquer tipo de ativação. As reações foram conduzidas sem o uso de atmosfera inerte.

Número de *turnover* (NT), utilizado para determinar a eficiência dos catalisadores nos testes catalíticos, é definido como o somatório das quantidades de produtos oxidados (mmol) dividida pela quantidade de metal (mmol) presente na reação (eq. 8).

$$NT = \frac{\sum (\text{mmol de produtos oxidados})}{\text{mmol de metal}} \quad (8)$$

A conversão (eq. 9) é definida como o somatório das quantidades de produtos oxidados (mmol) dividida pela quantidade inicial de substrato (mmol). A conversão é expressa em porcentagem.

$$\text{Convers\~ao (\%)} = \frac{\sum (\text{mmol de produtos oxidados})}{\text{mmol inicial de substrato}} \times 100 \quad (9)$$

Nas reações em que se utilizou o substrato em excesso com relação à quantidade de oxidante, a conversão foi calculada como o somatório das quantidades de produtos oxidados dividida pela quantidade inicial de oxidante (eq. 10).

$$\text{Convers\~ao (\%)} = \frac{\sum (\text{mmol de produtos oxidados})}{\text{mmol inicial de oxidante}} \times 100 \quad (10)$$

A quantidade de peróxido em amostra reacionais foi calculada pelas seguintes equações:

$$\text{Peróxido (mmol)} = \frac{M \times V}{2 \times m} \quad (11)$$

$$\text{Peróxido (\%)} = \frac{MM \times M \times V}{20 \times m} \quad (12)$$

onde M = molaridade da solução de Na_2SO_3 ; V= volume da solução de Na_2SO_3 utilizado na titulação; MM= massa molar do peróxido; m= massa da amostra

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Considerações sobre a síntese dos catalisadores

A preparação dos catalisadores envolveu vários aspectos, como o uso de diferentes solventes e fontes de molibdênio, variação no pH da água utilizada na síntese do sol-gel e utilização de atmosfera inerte durante a preparação. Os catalisadores otimizados encontram-se listados na Tabela 5.

Tabela 5. Catalisadores otimizados e algumas de suas características

Identificação	Precursor	Solvente	pH da água na síntese	mmol de Mo por g de cat. ^d	Tempo de Gelificação
SG/Mo1 ^{SOX}	MoO ₂ (acac) ₂	THF	4 ^a	0,15 ± 0,01	3 a 5 dias
SG/Mo1 ^{US}	MoO ₂ (acac) ₂	THF	4 ^a	0,14 ± 0,01	3 a 5 dias
SG/Mo2	MoO ₂ (acac) ₂	EtOH	10 ^b	0,16 ± 0,01	1,3 dia
SG/Mo3	MoO ₂ (acac) ₂	EtOH	4	0,41 ± 0,02	4 dias
SG/Mo4	ácido molíbdico	EtOH	6,5 ^c	0,81 ± 0,02	0,3 dia
SG/Mo5	Mo(OC ₃ H ₇) ₅	EtOH	4 ^a	0,18 ± 0,01	8 dias

^a pH ajustado com HCl; ^b pH ajustado com hidróxido de amônio; ^c sem ajuste de pH; ^d resultados obtidos por espectroscopia de emissão atômica após a preparação dos materiais; 12 cm³ de TEOS em todas as preparações

O primeiro aspecto analisado foi a comparação entre as sínteses em sistemas abertos e sob atmosfera inerte. Nas preparações executadas em sistema aberto, o tempo de gelificação foi menor pois, desta forma, o solvente evapora-se com maior facilidade. Não foram notadas diferenças significativas no material feito sob atmosfera de argônio em comparação com o aquele obtido em sínteses realizadas em sistema expostos ao ar. A aparência dos materiais, a incorporação de molibdênio e a atividade catalítica foram semelhantes nos dois casos, e por este motivo a síntese dos demais materiais foi realizada na ausência de atmosfera de argônio.

Dois diferentes solventes foram testados em preparações similares à do SG/Mo1: tetraidrofurano (THF) e etanol. Estes solventes dissolveram satisfatoriamente os demais

reagentes, porém, foram observados diferentes tempos de gelificação; quando THF foi usado como solvente notou-se que a gelificação do material requeria cerca de 2 dias a mais que no caso do etanol. No entanto, em seu aspecto os materiais eram idênticos. A avaliação da atividade catalítica e do teor de molibdênio incorporado à matriz também mostraram resultados semelhantes para os catalisadores obtidos com estes solventes. Optou-se pelo uso de etanol como solvente nas demais sínteses devido ao menor custo e menor tempo de gelificação observado. Um outro fator relevante é que o etanol é um subproduto da reação de poli-condensação do tetraetilortossilicato (TEOS) durante a formação do material (vide Figura 6). Esta particularidade evita que haja diferentes gradientes de evaporação do solvente durante a secagem do material sob pressão reduzida, evitando, assim a formação de poros com diâmetros muito distintos⁴³.

O pH é um importante parâmetro em sínteses pelo processo pelo PSG. Segundo Brinker⁴⁴, o uso de um ácido ou base catalisa a reação de hidrólise de um alcóxissilano utilizado na preparação de um gel. Quando são utilizadas condições de síntese ácidas, a velocidade de hidrólise do TEOS decresce, favorecendo a etapa de condensação. No caso de um gel preparado sob condições básicas a velocidade de hidrólise observada para alcóxido é maior que a observada para condições de síntese ácidas. Deste modo, as diferentes velocidades de hidrólise e condensação na formação do gel podem levar à diferenças nos catalisadores obtidos.

Fez-se um estudo comparativo do efeito do pH da água de síntese na morfologia e atividade dos catalisadores. Nas sínteses de catalisadores com composição semelhante à do *SG/Mo1*, um menor tempo de gelificação foi observado quando se utilizou água com pH 10 (catálise básica; pH ajustado com amônia) em comparação com a utilização de água com pH 4 (catálise ácida; pH ajustado com HCl). Apesar do aspecto e da incorporação de molibdênio na matriz inorgânica serem semelhantes para os dois materiais, a atividade catalítica destes catalisadores difere consideravelmente. Isto será discutido com mais detalhe nos itens relativos à atividade dos catalisadores nas reações de epoxidação e caracterização.

As diferentes fontes de molibdênio utilizadas deram aos materiais características bastante distintas. Os materiais preparados com *bis*(acetilacetonato)dioxomolibdênio(VI) apresentaram coloração verde em contraste com a coloração amarela que o complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ apresentava no início da síntese. O material preparado com ácido molibídico é branco, semelhante ao material de partida. Neste caso, devido à acidez intrínseca do

precursor, optou-se por não alterar o pH da água usada na síntese. A gelificação deste material foi a que ocorreu mais rapidamente, sendo necessário menos de 24 h.

A terceira fonte de molibdênio usada foi o isopropóxido de molibdênio(V), que deu origem a um sólido de coloração azul. Nesta preparação, supõe-se que parte do molibdênio esteja quimicamente ligado à rede inorgânica preparada, não sendo, portanto, considerado um complexo heterogeneizado. Este catalisador foi preparado a fim de comparar sua atividade com a do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ heterogeneizado.

4.2. Ensaios Catalíticos

Os catalisadores otimizados foram avaliados em reações de epoxidação de cis-cicloocteno e cicloexeno. Nestes ensaios procurou-se sempre comparar a atividade do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ em fase homogênea com a atividade dos catalisadores sintetizados. Os materiais com melhor desempenho foram estudados mais profundamente, em testes de reciclagem e lixiviação.

4.2.1. Reações de controle

A Tabela 6 mostra resultados obtidos nas reações de controle. Na primeira delas (R1) uma reação padrão foi conduzida com substrato e *t*-BHP (ausência de catalisador) por um período de 12 h. A segunda reação controle (R2) foi conduzida com o catalisador $\text{SG/Mo}1^{\text{SOX}}$ e o substrato, na ausência de oxidante durante 24 h nas condições de uma reação padrão. Nota-se que as conversões nas duas reações de controle são bastante baixas e, portanto, a atividade catalítica só é observada quando catalisador e oxidante estão presentes.

Tabela 6. Conversões observadas nas reações de controle para a epoxidação de cicloexeno e *cis*-cicloocteno

Reação	Substrato	t (h)	Conversão (%)
R1 ^a		12	1,3
R2 ^b		24	0,3
R1 ^a		12	1,1
R2 ^b		24	0,2

^a substrato e *t*-BHP; 70°C ○; 80°C ○^b catalisador SG/Mo1^{SOX} e substrato; 70°C ○; 80°C ○

4.2.2. Reprodutibilidade das reações

O valor médio e o desvio padrão para uma série de reações de epoxidação de cicloexeno são mostrados na tabela 7.

Tabela 7. Valor médio e desvio padrão para a quantidade de epóxido de cicloexeno formada numa série de 3 reações padrão para o catalisador SG/Mo1 (0,04 mmol de Mo, 6,14 mmol de cicloexeno, 6,20 mmol de *t*-BHP, 43 mmol de 1,2-dicloroetano, 70°C, 4 h)

Ensaio	Conversão (%)
1	71,6
2	75,1
3	74,2
Média	73,6
Desvio padrão	1,8

4.2.3. Avaliação comparativa do desempenho dos catalisadores sintetizados

A atividade catalítica dos catalisadores de molibdênio foi inicialmente examinada na reação de epoxidação de cicloexeno utilizando *tert*-butil-hidroperóxido (*t*-BHP) como oxidante.

Visando comparar a atividade dos materiais, as reações foram conduzidas sob as mesmas condições: razões molares $[\text{Mo}] : [t\text{-BHP}] : [\text{cicloexeno}] = 1 : 150 : 150$, $T = 70^\circ\text{C}$ e 1,2-dicloroetano como solvente. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 9.

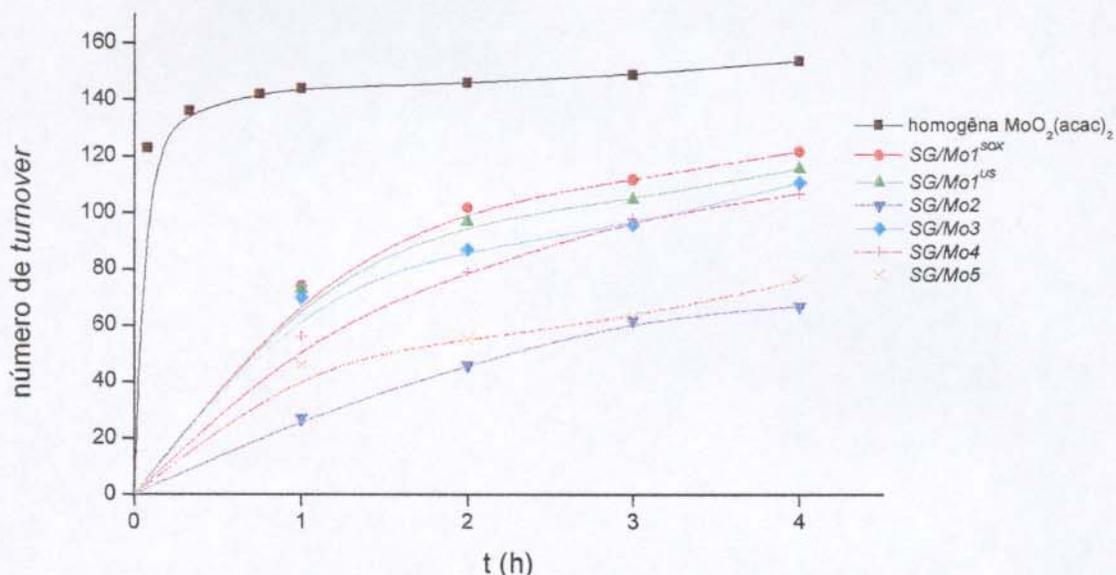


Figura 9. Epoxidação de cicloexeno catalisada pelos materiais sintetizados; Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo; cicloexeno 6,20 mmol; *t*-BHP 6,20 mmol; 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70 °C

Pode-se observar que os catalisadores SG/Mo2 (obtido sob condições básicas) e SG/Mo5 (óxido misto) mostram atividade moderada na epoxidação de cicloexeno, atingindo um número de *turnover* de aproximadamente 60 após 4 h de reação.

Os demais materiais apresentam conversões significativamente maiores. Observa-se que os diferentes tratamentos a que o SG/Mo1 foi submetido (ultra-som e extração soxhlet) não trazem mudanças significativas na atividade do catalisador. Uma pequena diminuição na atividade é observada quando compara-se o SG/Mo1 com o SG/Mo3, ou seja o catalisador contendo menor quantidade de Mo é ligeiramente mais ativo que o catalisador com maior quantidade do precursor de Mo. Isso talvez esteja relacionado com a formação de aglomerados do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ no catalisador com maior conteúdo de Mo, diminuindo a eficiência da catálise. No entanto não foram feitas caracterizações que confirmassem esta proposição. O catalisador SG/Mo4 (com ácido molíbdico) também apresentou boa atividade na epoxidação de cicloexeno.

Observa-se que todos os materiais são menos ativos que o catalisador homogêneo. Esta diminuição na atividade já era prevista, uma vez que o encapsulamento do complexo no sistema poroso de uma matriz inorgânica deve criar dificuldades para a difusão de reagentes e produtos.

Os catalisadores com melhor desempenho foram analisados mais detalhadamente em testes de reciclagem e lixiviação, bem como seu comportamento frente a diferentes solventes e temperaturas. Nestes testes foram usados tanto cicloexeno como *cis*-cicloocteno.

Em todos os casos observou-se seletividade acima de 97% para o epóxido. Nas reações de epoxidação de *cis*-cicloocteno com o catalisador *SG/Mo1*, a seletividade é superior a 99%. Nos sistemas onde estudou-se a epoxidação de cicloexeno os principais sub-produtos encontrados foram o respectivo diol e cicloexenil-hidroperóxido.

4.2.4. Influência do Solvente

A Figura 10 mostra a formação do epóxido de cicloexeno em função do tempo e do solvente utilizado.

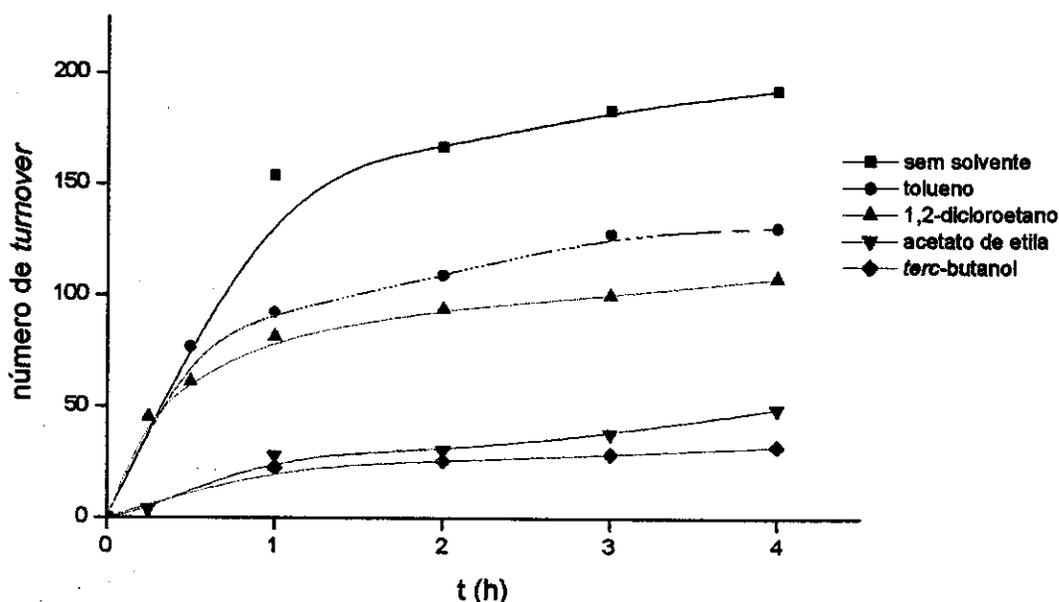


Figura 10. Epoxidação de cicloexeno catalisada por *SG/Mo1*^{SOX} frente a diferentes solventes; Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, cicloexeno 6,20 mmol; *t*-BHP 6,20 mmol, solvente 43 mmol, 70 °C (reação sem solvente: 43 mmol de cicloexeno)

A reação efetuada sem o uso de solvente mostrou uma produção de epóxido em quantidade maior que a de *t*-BHP adicionado, o que pode indicar participação de oxigênio molecular na reação. As reações feitas com tolueno e 1,2-dicloroetano mostram boa atividade. Optou-se pelo uso do solvente clorado na maioria dos ensaios catalíticos devido a sua maior volatilidade (1,2-dicloroetano: p.e. = 83,5°C; tolueno: p.e. = 110,6°C), o que facilita a lavagem e secagem do catalisador nos estudos de reciclagem dos materiais.

Como foi apontado no item 1.5.1, solventes polares, particularmente ésteres e álcoois, retardam a reação pela competição com o alquil-hidroperóxido pelos sítios de coordenação no metal. Devido a essa coordenação do solvente com o sítio ativo, observou-se um baixo desempenho para acetato de etila e *tert*-butanol na epoxidação de cicloexeno.

Em outro experimento utilizando o catalisador mais ativo, *SG/Mo1*, avaliou-se a formação epóxido de cicloexeno e de epóxido de *cis*-cicloocteno, utilizando condições reacionais semelhantes (Figura 11). O acompanhamento cinético revelou que cicloexeno é convertido mais rapidamente em seu epóxido, que no caso do *cis*-cicloocteno. Estes resultados estão relacionados com fenômenos de transporte, i.e., acesso dos reagentes aos sítios ativos no interior dos poros. O menor diâmetro cinético do cicloexeno facilita este acesso e a conversão em seu epóxido ocorre com uma velocidade maior.

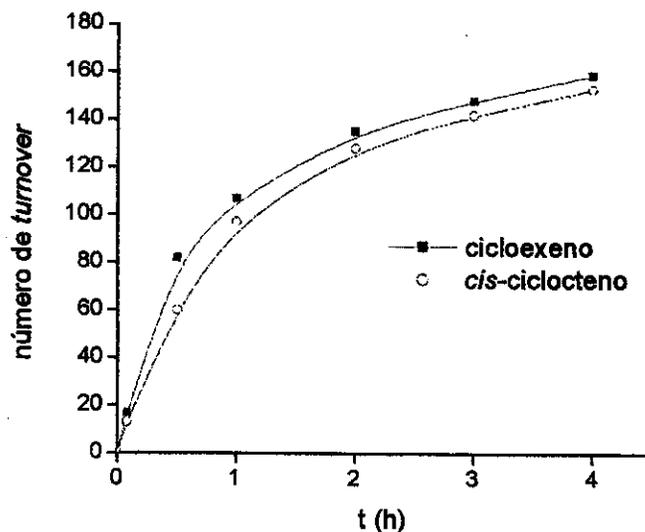


Figura 11. Atividade do catalisador *SG/Mo1* na epoxidação de cicloexeno e *cis*-cicloocteno em condições reacionais idênticas; Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, olefina 43 mmol; *t*-BHP 6,20 mmol, 70 °C

4.2.4. Influência da Temperatura

O estudo do efeito da temperatura na epoxidação de cicloexeno (Figura 12) revelou que o aumento na temperatura do sistema tem influência moderada sobre as conversões, haja visto que um aumento de 30°C não produz um aumento muito significativo nos números de *turnover*. No entanto, a alta seletividade em relação ao epóxido mantém-se acima de 97%.

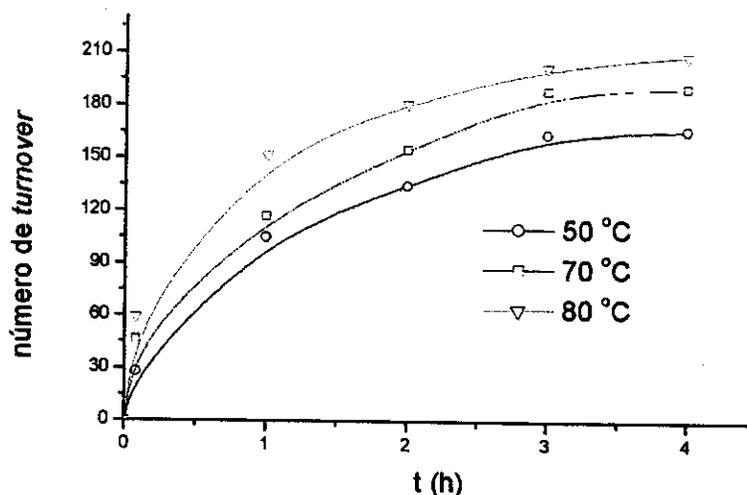


Figura 12. Efeito da temperatura na epoxidação de cicloexeno; Condições: catalisador SG/1Mo^{SOX} contendo 0,04 mmol de Mo; cicloexeno (substrato e solvente) 43 mmol; *t*-BHP 9 mmol

4.2.5. Testes de lixiviação

A lixiviação de metais incorporados a uma peneira molecular é um dos principais problemas encontrados em oxidação catalítica heterogênea em fase líquida. Uma maneira eficiente de se determinar a ocorrência de lixiviação é a análise da atividade do líquido reacional após a remoção do catalisador⁵². Neste tipo de teste o catalisador deve ser removido do meio reacional quando a velocidade da reação se encontra em seu valor máximo. Se após a remoção do catalisador houver aumento na concentração dos produtos, provavelmente há molibdênio ativo na fase homogênea, em quantidade suficiente para promover a epoxidação do substrato.

Nos experimentos onde se analisou a eventual presença de lixiviação para o catalisador $SG/Mo1^{US}$, conduziu-se uma reação padrão durante 20 min e em seguida o catalisador foi removido por filtração (na temperatura da reação). Após a remoção do catalisador, continuou-se a reação e foram obtidas alíquotas em intervalos regulares. Os resultados das análises são mostrados na Figura 13.

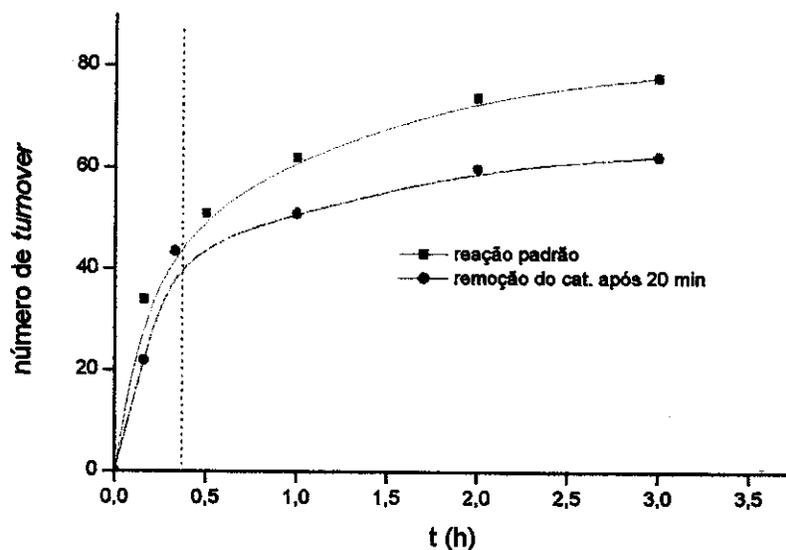


Figura 13. Teste de lixiviação na epoxidação de *cis*-cicloocteno; condições: *cis*-cicloocteno 45,5 mmol, catalisador contendo 0,045 mmol de Mo, 3,6 mmol de *t*-BHP; T= 80°C

Observa-se uma pequena produção de epóxido de cicloocteno após a remoção do catalisador.

A fim de verificar a ocorrência de lixiviação no catalisador $SGMo1^{US}$ foram conduzidas três reações padrão com o mesmo material (reciclagem). Após cada reciclagem o material foi submetido a análises de emissão atômica. Os resultados nestes experimentos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Análises de emissão atômica para o $SG/Mo1^{US}$ após uma e duas reciclagens na epoxidação de *cis*-cicloocteno

$SGMo1^{US}$	mg Mo/g de catalisador
recém preparado	$15,0 \pm 0,1$
reciclagem 1	$15,0 \pm 0,2$
reciclagem 2	$14,7 \pm 0,3$

Verifica-se que após uma reciclagem a concentração de metal no catalisador manteve-se em 15,0 mg Mo/g de catalisador e após um segundo reciclo, o conteúdo calculado foi de 14,7 mg Mo/g de catalisador. Se considerarmos os erros embutidos nas amostras analisadas após as reciclagens, *e.g.*, reagentes ou produtos adsorvidos na matriz vítrea, pode-se supor que uma lixiviação muito pequena pode estar ocorrendo. Uma pequena quantidade de molibdênio em solução pode ser responsável pelo pequeno aumento na concentração de epóxido de *cis*-cicloocteno observado nos testes de reciclagem.

Testes de lixiviação similares foram feitos para o catalisador $SG/Mo4$ na reação de epoxidação de cicloexeno. Neste estudo o catalisador foi removido após 30 min. Os resultados são mostrados na Figura 14.

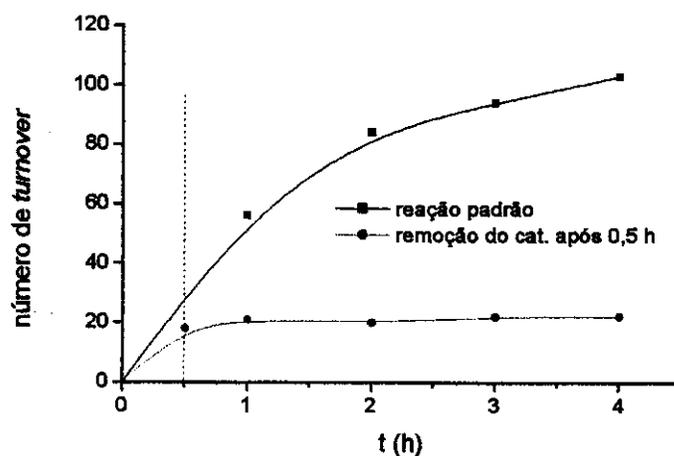


Figura 14. Testes de lixiviação na epoxidação de cicloexeno com $SG/Mo4$, Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, cicloexeno 6,20 mmol; *t*-BHP 6,20 mmol, 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70°C

Com a remoção do catalisador em $t = 0,5$ h, verifica-se que a produção de epóxido cessa quase imediatamente, comprovando que a catálise observada é realmente heterogênea.

4.2.6. Testes de reciclagem

Foram feitas reciclagens para os catalisadores $SG/Mo1^{US}$ na epoxidação de *cis*-cicloocteno e $SG/Mo4$ na epoxidação de cicloexeno.

A Figura 15 mostra que o catalisador $SG/Mo1^{US}$ se mantém ativo após 3 reciclagens. A primeira reciclagem apresenta uma atividade semelhante à observada na reação padrão. No entanto, nas reciclagens subseqüentes verifica-se uma diminuição na conversão. Apesar de haver esta diminuição, o desempenho do material permanece relativamente constante nas reciclagens 2 e 3. Não foram realizadas reciclagens adicionais devido à pequena quantidade de catalisador remanescente após três reciclagens.

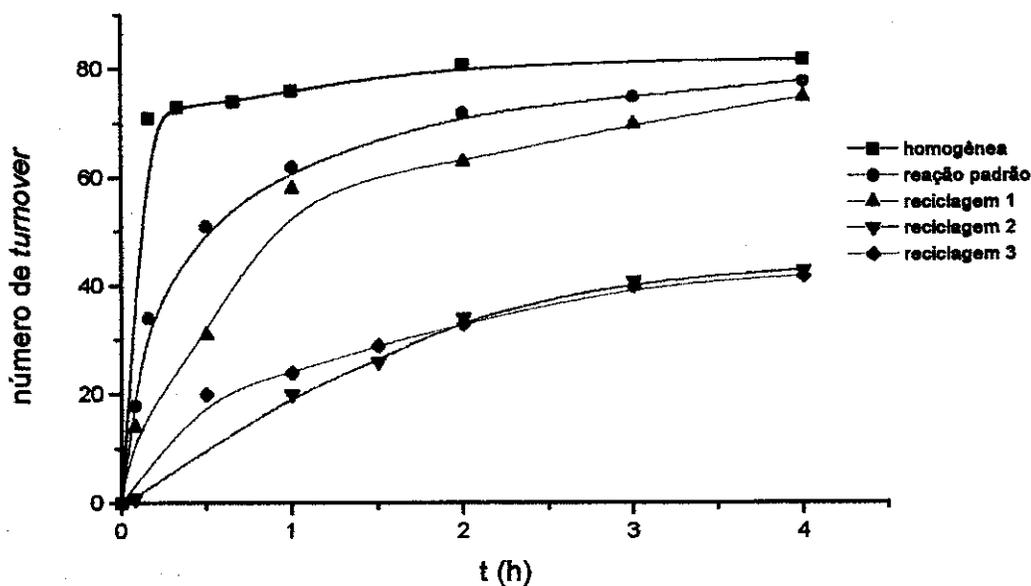


Figura 15. Testes de reciclagem do catalisador $SG/Mo1^{US}$ na epoxidação de *cis*-cicloocteno, Condições: *cis*-cicloocteno 45,5 mmol; catalisador contendo 0,045 mmol de Mo; 3,6 mmol de *t*-BHP; $T = 80^{\circ}\text{C}$

A queda na atividade catalítica pode estar ocorrendo devido à adsorção de subprodutos na matriz vítrea. O caráter hidrofílico dos catalisadores, verificado por termogravimetria, implica em uma maior interação com substâncias polares, como o *tert*-butanol formado como subproduto. Provavelmente este álcool permaneça adsorvido à matriz vítrea, mesmo após as lavagens com 1,2-diclorometano e aquecimento a 100°C feitos entre as reciclagens. Essa adsorção pode estar desativando alguns sítios catalíticos. A diminuição na atividade não está relacionada com lixiviação, como visto no item 4.3.5.

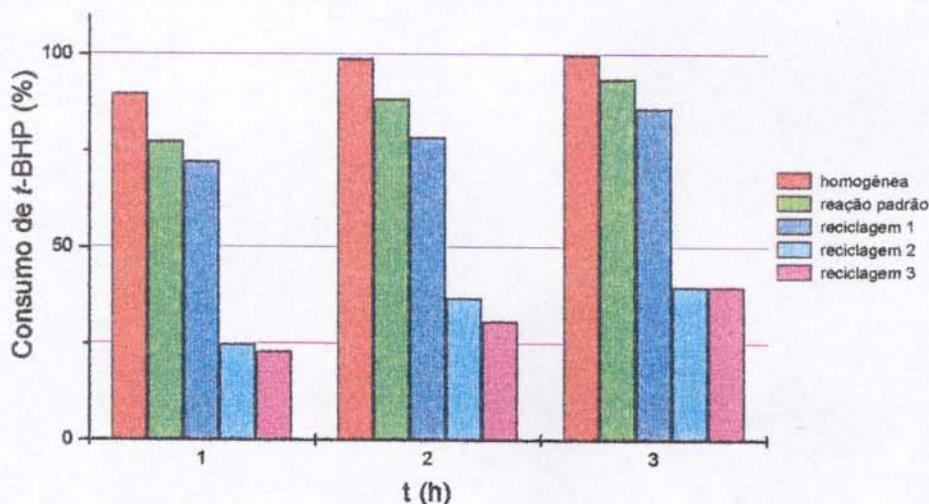


Figura 16. Consumo de *t*-BHP medido após 3 h de reação nos testes de reciclagem realizados com *cis*-cicloocteno

Nestes estudos de reciclagens avaliou-se também o consumo de *t*-BHP através de titulação iodométrica da fase líquida (Figura 16). Verifica-se que a partir da segunda reciclagem, a quantidade de *tert*-butil-hidroperóxido consumida diminui consideravelmente. Isso indica que pode estar havendo desativação de sítios ativos no catalisador com os quais o *t*-BHP se coordena para formar a espécie ativa. Portanto, uma conversão menor é observada para as reciclagens 2 e 3. Um outro evento que pode contribuir para a diminuição das conversões é o bloqueamento dos poros, que impediria o acesso do substrato a alguns dos sítios ativos, o que provocaria as sucessivas diminuições na concentração de epóxido.

As reciclagens realizadas para o catalisador *SG/Mo4* na epoxidação de cicloexeno (Figura 17) revelaram uma diminuição na conversão para as duas reciclagens analisadas.

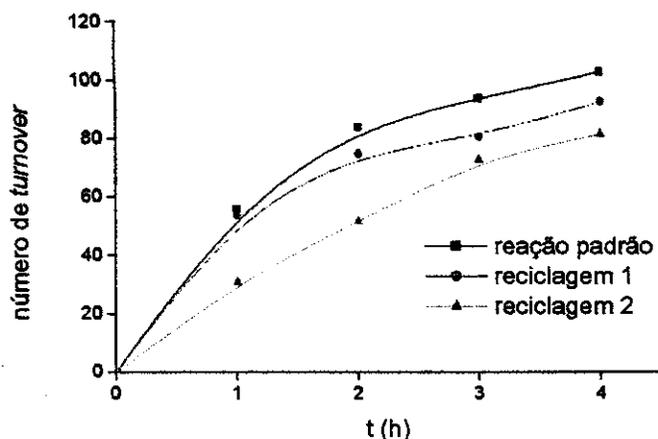


Figura 17. Reciclagem do catalisador *SG/Mo4* na epoxidação de *cicloexeno*, Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, cicloexeno 6,20 mmol; *t*-BHP 6,20 mmol, 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70°C

As sucessivas diminuições observados para o catalisador *SG/Mo4* podem estar sendo causadas pela adsorção de *tert*-butanol na matriz inorgânica, devido à sua alta hidrofiliabilidade.

4.3. Comparação com resultados de outros sistemas catalíticos

Comparando-se os resultados obtidos com o nosso sistema mais ativo, ou seja, *SG/Mo1*, com sistemas análogos descritos na literatura (Tabela 9), nota-se que sua atividade é similar àquela observada para o complexo ancorado em uma sílica organofuncionalizada com etilenodiamina^{45a}, bem como à atividade do sistema no qual o complexo é ancorado em uma peneira polimérica de troca iônica^{40a}. Sua menor atividade em relação ao sistema no qual o complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ foi suportado em polibenzilimidazol ((PBI.Mo)^{39c}, deve ter relação com problemas de difusão na matriz inorgânica.

O sistema PBI.Mo também foi analisado em testes de reciclagem. Nestes experimentos, o catalisador foi utilizado com e sem ativação antes dos testes catalíticos. Nos testes sem ativação prévia, o catalisador PBI.Mo foi submetido a oito reciclagens, perdendo sua atividade após a oitava corrida. Quando foi utilizada ativação prévia com *t*-BHP, o material manteve-se ativo. Nas duas séries de testes de reciclagem, a atividade

do catalisador foi diminuindo sucessivamente. Os autores justificaram este decréscimo na atividade, supondo que possa estar havendo um bloqueio do acesso aos sítios catalíticos presentes no suporte polimérico devido ao acúmulo de sub-produtos (oligômeros) do cicloexeno ou de seu epóxido.

O catalisador *SG/Mo1* foi utilizado em testes de reciclagem, mostrando-se ativo após quatro corridas. Como no caso do catalisador *PBI.Mo*, a diminuição da atividade catalítica observada nas sucessivas reciclagens, não está relacionada com uma grande lixiviação de metal. É importante ressaltar que o catalisador *SG/Mo1* não foi submetido a qualquer tipo de ativação antes dos testes catalíticos.

Tabela 9. Efeito do suporte na atividade catalítica do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

Catalisador	Rendimento em óxido de cicloexeno (%)				
	20 min	30 min	120 min	240 min	300 min
<i>SG/Mo1</i>	29,8	—	62,9	73,7	—
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	90,2	—	98,7	100	—
Si-Et2/ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ^a	—	24,4	—	72,1	—
<i>PBI.Mo</i> ^b	91,0	—	100	—	—
<i>CA/Mo</i> ^c	—	3,6	—	—	76,3

^a ref. 45a; Si-Et = sílica organofuncionalizada com grupos etilenodiamina

^b ref. 39c; conversão baseada no consumo de *t*-BHP; PBI = polibenzilimidazol

^c ref. 40a; CA = peneira polimérica de troca iônica

4.4. Caracterização

4.4.1. Termogravimetria do complexo heterogeneizado

Em busca de uma evidência a respeito da incorporação do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ na matriz inorgânica, fez-se um estudo termogravimétrico do material que apresentou melhor desempenho nos estudos de catálise. As curvas termogravimétricas, apresentadas na Figura 18, mostram que o catalisador *SG/Mo1*^{SOX} possui caráter hidrofílico.

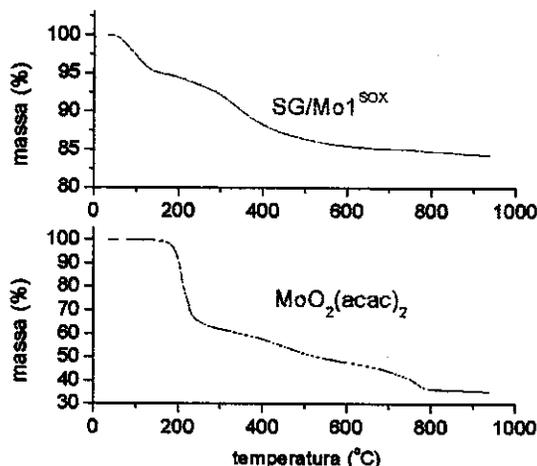


Figura 18. Curvas termogravimétricas do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ e do catalisador $\text{SG/Mo1}^{\text{SOX}}$

Para o catalisador $\text{SG/Mo1}^{\text{SOX}}$ a primeira perda de massa (c.a. 5%) ocorre abaixo de 120°C e é atribuída à dessorção das moléculas de água fisissorvidas sobre a superfície externa ou ocluídas nos poros da matriz vítrea. A segunda perda de massa (c.a. 7%), acima de 180°C pode ser atribuída à decomposição do complexo ocluído bem como à perda de moléculas de água formadas pela condensação dos grupos silanol adjacentes, para formar grupos siloxano. A curva termogravimétrica do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ mostra uma acentuada perda de massa (c.a. 40%) próximo a 200°C , relativa à decomposição do composto —perda dos ligantes orgânicos. O ponto de fusão do complexo é igual a 184°C .

A metodologia adotada na preparação dos catalisadores emprega condições bastante brandas. Deste modo, esperava-se que o complexo de molibdênio utilizado não sofresse hidrólise ou decomposição durante a síntese, e que permanecesse fisicamente ligado à matriz inorgânica construída ao seu redor. Na Figura 19 é apresentado um modelo representativo de um material assim obtido.

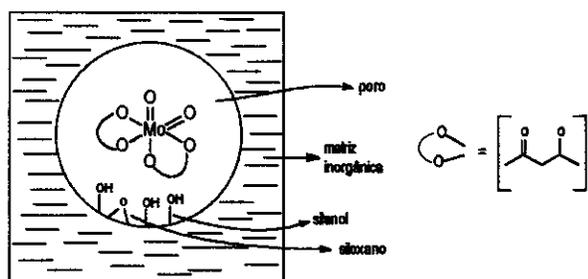


Figura 19. Modelo para uma sílica dopada com $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ obtida via processo sol-gel

4.4.2. Espectros no infravermelho

Os espectros no infravermelho obtidos para sílica pura e para alguns dos materiais preparados são apresentados na Figura 20.

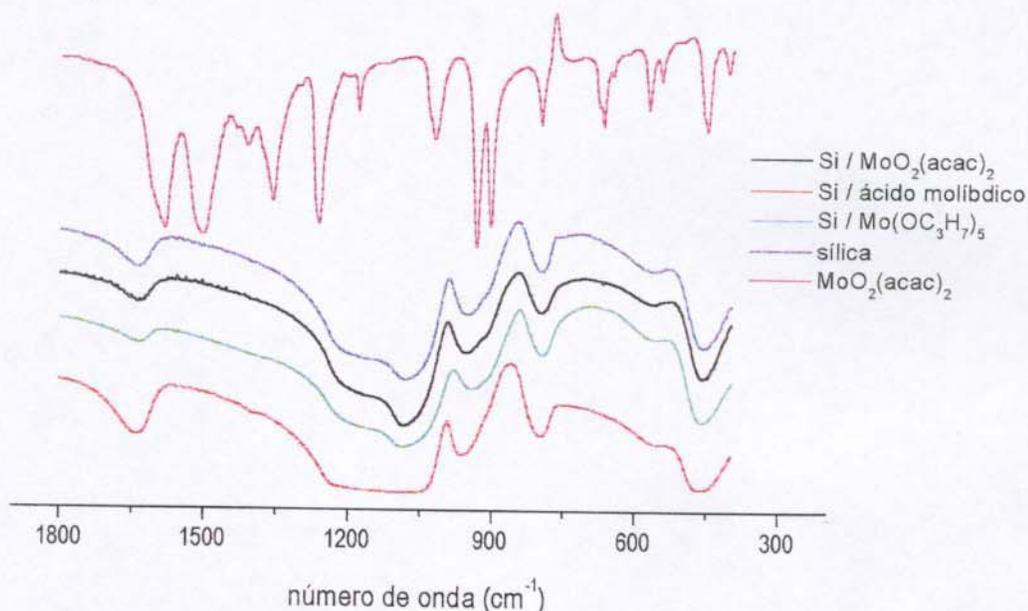


Figura 20. Espectros obtidos na região do IV para sílica pura e para alguns dos catalisadores

Não são notadas diferenças significativas entre o espectro de uma sílica produzida via processo sol-gel e os espectros dos catalisadores, revelando que a presença dos catalisadores não provoca modificações relevantes no ambiente químico da sílica. Essa ausência de diferenças entre os catalisadores preparados e a sílica pura pode estar associada às pequenas quantidade de precursores de molibdênio utilizadas nas sínteses.

4.4.3 Área superficial e volume de poros

Os experimentos de fisissorção de N_2 realizados para os catalisadores $SG/Mo1^{SOX}$, $SG/Mo2$ e $SG/Mo4$ demonstram que a natureza do precursor de molibdênio, bem como o pH da água de síntese têm forte influência na morfologia do catalisador obtido.

As Figuras 21, 22 e 23 mostram resultados obtidos nos experimentos de fisissorção de N_2 para os três catalisadores. Para os catalisadores $SG/Mo1^{SOX}$ e $SG/Mo2$ foram obtidas isotermas⁵³ do tipo 1, características de materiais microporosos. Não foi observada qualquer histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, revelando uma estreita distribuição no volume dos microporos. O volume de N_2 adsorvido pelo catalisador $SG/Mo1^{SOX}$ foi aproximadamente 50% maior que volume adsorvido pelo catalisador $SG/Mo2$.

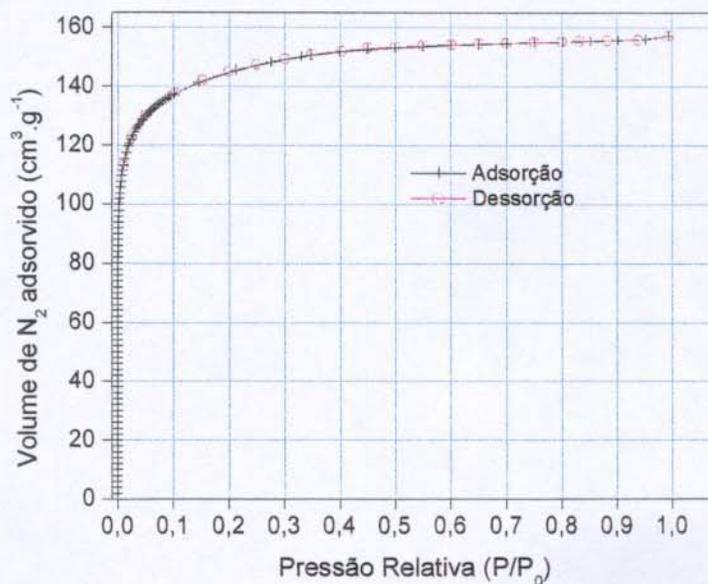


Figura 21. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o catalisador $SG/Mo1^{SOX}$

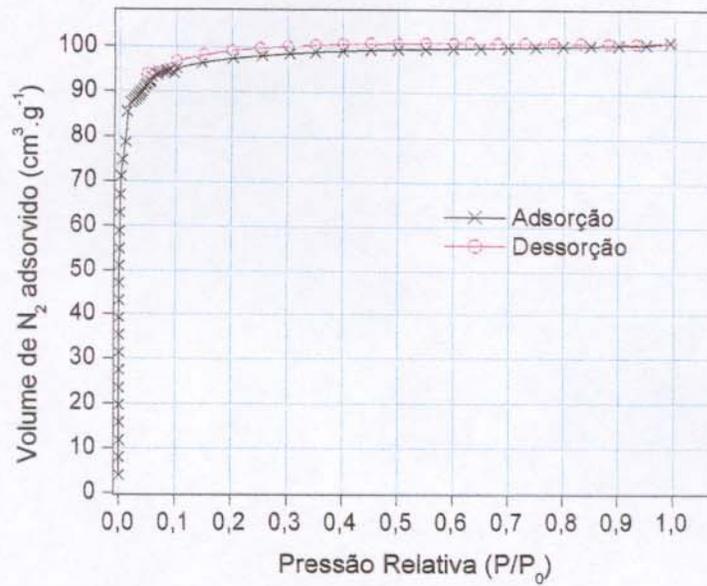


Figura 22. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ para o catalisador SG/Mo2

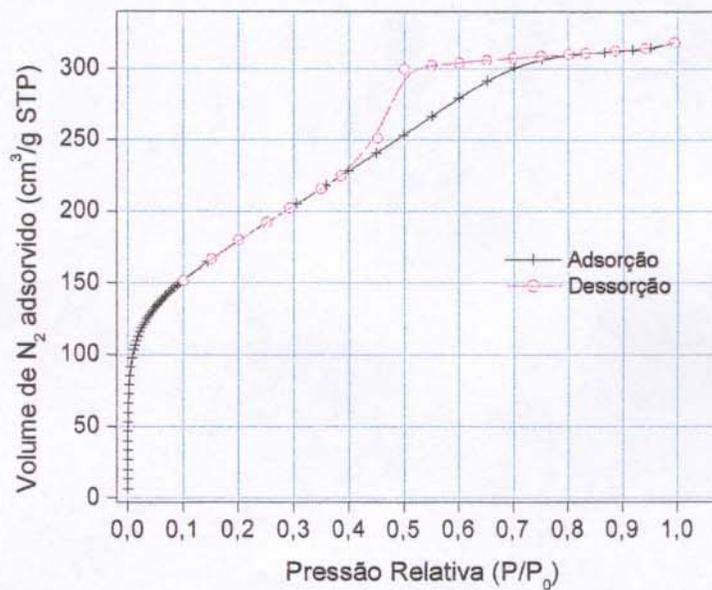


Figura 23. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ para o catalisador SG/Mo4

Para o catalisador *SG/Mo4*, sintetizado a partir de ácido molíbdico, obteve-se isoterma⁵³ do tipo 4 (Figura 23). Tal isoterma apresenta uma histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, revelando a existência de poros com diferentes volumes. O estudo de fisissorção de N₂ para o catalisador *SG/Mo4* mostrou tratar-se de um material que possui domínios mesoporosos. O volume de N₂ adsorvido por este material é significativamente maior que o observado para os dois catalisadores obtidos a partir de MoO₂(acac)₂.

A partir das isotermas foram calculados volume de poro, distribuição de tamanho dos poros e área superficial BET para os três catalisadores estudados. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos das curvas de adsorção de N₂ para os catalisadores *SG/Mo1^{SOX}*, *SG/Mo2* e *SG/Mo4*

Catalisador ^a	Área Superficial BET (m ² /g)	Volume poroso ^b (cm ³ /g)	Diâmetro médio do poro (nm)
<i>SG/Mo1^{SOX}</i>	538 ± 2	0,24	0,69
<i>SG/Mo2</i>	369 ± 2	0,15	0,63
<i>SG/Mo4</i>	638 ± 2	0,49	3,05

^a cálculo dos parâmetros: *SG/Mo1^{SOX}* e *SG/Mo2* (Horvath-Kawazoe); *SG/Mo4* (BJH)

^b P/P0 = 0,995

A Figura 24 mostra as distribuições de diâmetro de poro em função do volume de N₂ adsorvido para os catalisadores *SG/Mo2* e *SG/Mo4*. Nota-se que os catalisadores obtidos a partir de MoO₂(acac)₂ apresentam uma estreita distribuição no diâmetro de poros, concentrados na faixa entre 0,6 e 0,7 nm. A distribuição do diâmetro de poros para o material obtido da heterogeneização de ácido molíbdico, mostrou uma variação maior, na faixa entre 3 e 5 nm.

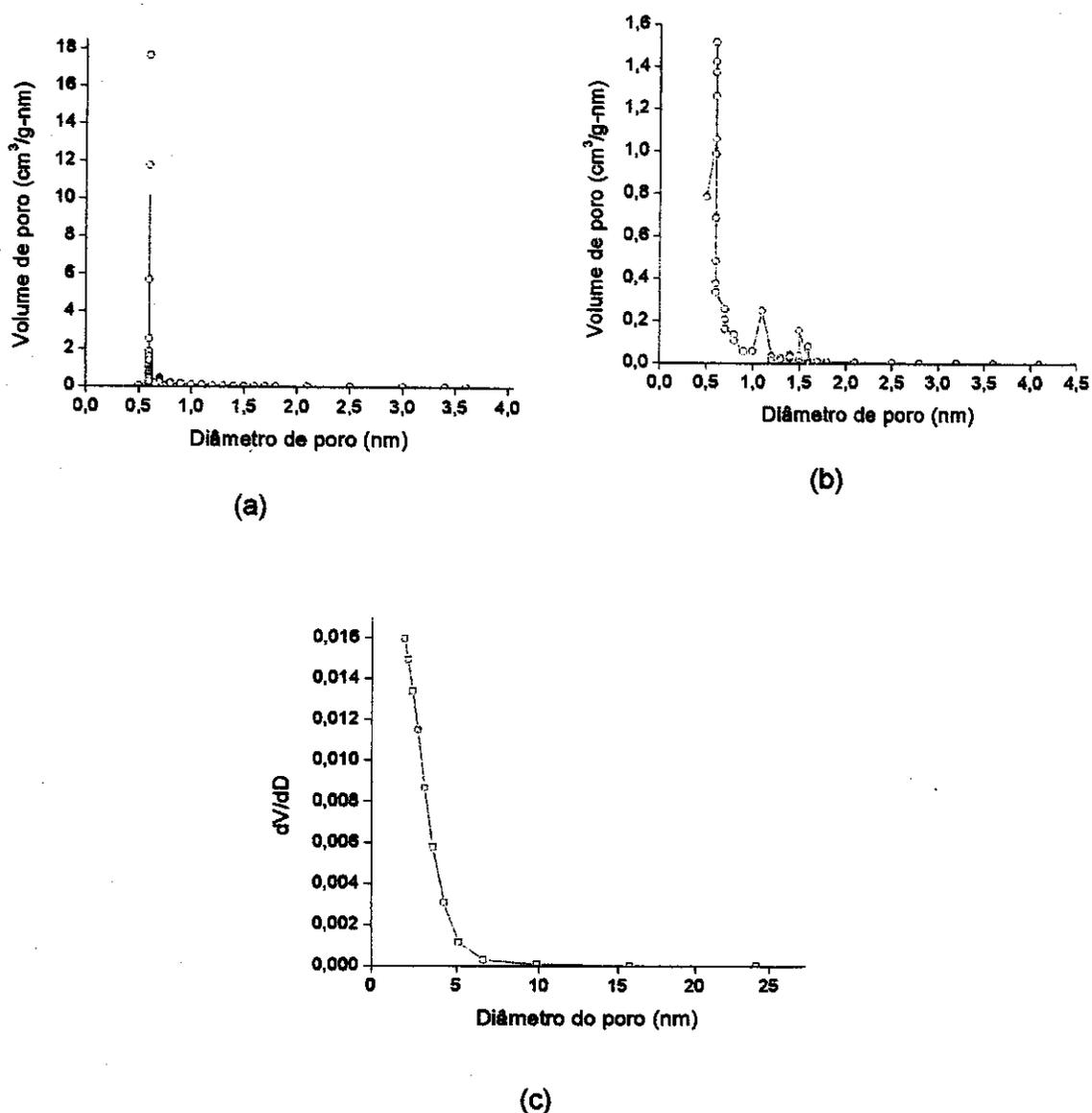


Figura 24. Distribuição de diâmetro de poros em função do volume de N_2 adsorvido (a) $SG/Mo1^{SOX}$, (b) $SG/Mo2$ e (c) $SG/Mo4$

Os catalisadores $SG/Mo1^{SOX}$ e $SG/Mo2$ foram preparados sob condições de sínteses bastante semelhantes (mesmas quantidades de reagentes, temperatura, agitação, lavagem e secagem), sendo o pH da água utilizada na síntese, o único parâmetro que distingue os dois materiais. Como foi observado nos ensaios catalíticos, a atividade destes materiais difere consideravelmente. Analisando a Figura 9, verifica-se que o catalisador obtido sob condições básicas ($SG/Mo2$) foi o que apresentou pior desempenho nas reações de epoxidação de cicloexeno, enquanto o catalisador $SG/Mo1$ foi o que mostrou mais ativo nestas em tais reações. Os estudos feitos com adsorção de

N_2 trazem evidências importantes para explicar os comportamentos distintos destes dois materiais. Apesar de ambos apresentarem diâmetros médio de poros semelhantes, a área superficial e o volume de microporos do catalisador *SG/Mo1^{SOx}* são maiores aqueles exibidos pelo catalisador *SG/Mo2*. Estes parâmetros, muito importantes em catálise heterogênea, provavelmente são determinantes para justificar as diferenças observadas nos teste catalíticos.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram ser viável a obtenção de catalisadores heterogêneos de molibdênio através do processo sol-gel. Tais materiais apresentaram boa atividade na epoxidação de olefinas e não necessitaram de qualquer tipo de ativação antes de serem submetidos aos testes catalíticos. Constatou-se que as propriedades catalíticas dos materiais dependem do modo de preparação. Quando utilizou-se água com pH=4 na síntese do catalisador, a atividade catalítica foi consideravelmente maior do que a atividade do catalisador sintetizado a partir de água com pH=10. As distintas fontes de molibdênio também conferiram diferentes características aos materiais. Os sólidos obtidos com $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ constituem sistemas microporosos, em contraste com o material obtido a partir de ácido molíbdico, que apresenta micro e mesoporos.

A atividade dos catalisadores em ordem decrescente de desempenho na epoxidação de cicloexeno (70 °C, 1,2-dicloroetano como solvente) foi:

$$\text{SG/Mo1}^{\text{SOX}} \approx \text{SG/Mo1}^{\text{US}} > \text{SG/Mo3} \approx \text{SG/Mo4} > \text{SG/Mo5} \approx \text{SG/Mo2}.$$

O uso de solventes coordenantes levou a baixas conversões na epoxidação de cicloexeno. As reações com 1,2-dicloroetano e tolueno tiveram conversões significativamente maiores.

O catalisador obtido de um alcóxido metálico (*SG/Mo5*) mostrou-se menos ativo que os catalisadores preparados pela heterogeneização do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (condições de síntese ácidas), sendo apenas mais ativo do que catalisador *SG/Mo2*.

O comportamento do catalisador *SG/Mo1*^{US} nos testes de lixiviação e reciclagem sugere que há pouca ou nenhuma lixiviação. A redução nas conversões observada nos teste de reciclagem pode estar ocorrendo devido à adsorção de *tert*-butanol (subproduto) na matriz vítrea ou pela obstrução dos poros e canais pelos oligômeros do substrato e do respectivo diol, formados durante a reação.

A seletividade para o produto desejado ficou acima de 97% em todos os sistemas, reproduzindo os resultados observados em sistemas homogêneos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] S. Elings, "Solid acid catalysed reactions with epoxides and allyl aryl ethers", Tese de Doutorado, Delft University Press, Delft (1997)
- [2] F.A. Carey, "Advanced organic chemistry", Academic Press, New York, 1990, 3rd ed
- [3] G. Sienel, R. Rieth e K. Rowbottom em W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, L. Kaudy, J.F. Rounsaville e G. Schulz (Eds.), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VHC, Weinheim (1987) Vol. A9
- [4] D. Swern, "Organic Peroxides", Wiley-Interscience, New York (1971) Vol. III
- [5] G. Franz. e R. A. Sheldon em B. Elvers, S. Hawkins e G. Schulz (Eds.), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, Weinheim (1987) Vol. A18
- [6] B. Plesnicar, "In the chemistry of Peroxides", S. Patai, Ed., Wiley: New York (1983)
- [7] W.R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **117** (1997) 449
- [8] (a) N.A. Mila e S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1302; (b) N.A. Mila e S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 2345; (c) N.A. Mila, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 2342
- [9] (a) G.B. Payne e C.W. Smith, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1682; (b) G.B. Payne e P.H. Williams, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 54
- [10] (a) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer e M.U. Rauch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 1638; (b) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch e W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **86** (1997) 243
- [11] (a) W.A. Herrmann, *J. Org. Chem.* **500** (1995) 149; (b) A.M. Al-Ajlouni e J.H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9243
- [12] (a) A.O. Chong e K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1587; (b) J. Rudolph, K. Reddy, J.P. Chiang e K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6189; (c) C. Copéret, H. Adolfson e K.B. Sharpless, *Chem. Commun.* (1997) 1565
- [13] H.G.E. Hawkins, *J. Chem. Soc.* (1950) 2169
- [14] N. Indictor e W.F. Brill, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2074
- [15] D.T. Sawyer, "Oxygen Chemistry", Oxford University Press, New York (1991)

- [16] R.A. Sheldon, R. Ugo e D. Riedel, "Aspects in Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", Kluwer, Dordrecht (1981)
- [17] (a) W.F. Brill, *J. Chem. Educ.* **85** (1963) 141; (b) A. Fusi, R. Ugo e M. Zanderighi, *J. Catal.* **34** (1974) 175
- [18] N. Mizuno, H. Weiner e R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem* **114** (1996) 15
- [19] (a) F.J. McQuillin, D.G. Parker e G.R. Stephenson, "Transition metal organometallics for organic synthesis", Cambridge University Press, New York (1991); (b) H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 734; (c) R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, **7** (1980) 107; (d) J. Sobczak e J.J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.* **13** (1981) 11; (e) K.B. Sharpless e T.R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta*, **12** (1979) 63
- [20] K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **89** (1989) 431
- [21] R. Landau, G. A. Sullivan e D. Brown, *Chemtech* (1979) 602
- [22] Halcon (J. Kollar) US 3.350.422, US 3.351.635 (1967)
- [23] ARCO (M.N. Sheng, L.G. Zajacek), GB 1.136.923 (1968)
- [24] Shell Oil (H.P. Wulff), GB 1.249.079 (1971)
- [25] R.H. Holm, *Chem. Rev.* **87** (1987) 1401
- [26] R.H. Holm, *Coord. Chem Rev.* **100** (1990) 183
- [27] F. Bottmley e L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **88** (1988) 339
- [28] (a) J. Sobczak e J.J. Ziolkowski, *Inorg. Chim. Acta* **19** (1976) 15; (b) R.A. Sheldon e J.A. van Doorn, *J. Catal.* **31** (1973) 427; (c) M. Yamazaki, H. Endo, M. Tomoyama, Y. Kurusu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 3523; (d) H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.* **178** (1998) 191
- [29] H. Mimoun, I. Seree de Roch e L. Sajus, *Tetrahedron* **26** (1970) 37
- [30] J. Kaloustian, L. Lena e J. Metzger, *Tetrahedron Lett.* (1975) 599
- [31] H. Mimoun, *J. Mol. Catal.* **7** (1980) 1
- [32] R.A. Sheldon, *Chemtech* (1991) 566
- [33] I.W.C.E Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau e U. Schuchardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 1144.
- [34] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends e H.E.B. Lempers, *Collect. Czech. Chem Commun.* **63** (1998) 1724
- [35] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1988) 413

- [36] M.A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, e J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 589
- [37] P.T. Tanev, M. Chibwe e T.J. Pinnavaia, *Nature* **368** (1994) 321
- [38] K.G. Vasilev, D.K. Dimov, R.T. Stamenova, R.S. Boeva e Ch. B. Tsvtanov, *J. Polym. Sci. A* **24** (1986) 354
- [39] (a) D.C. Sherrington e S. Simpson, *J. Catal.* **131** (1991) 115; (b) T. Brock e D. C. Sherrington, *Polymer* **33** (1992) 1773; (c) M.M. Miller e D.C. Sherrington, *J. Catal.* **152** (1995) 368; (d) M.M. Miller e D.C. Sherrington, *J. Catal.* **152** (1995) 377 (e) J. Ahn e D.C. Sherrington, *Chem. Commun.* (1996) 643; (e) S. Leinonen, D.C. Sherrington, A. Sneddon, D. McLoughlin, J. Corker, C. Canevali, F. Morazzoni, J. Reedijk e S.B.D. Spratt, *J. Catal.* **183** (1999) 251
- [40] (a) St.V. Kotov e St. Boneva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **139** (1999) 271; (b) St.V. Kotov, St. Boneva e Ts. Kolev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **154** (2000) 121
- [41] P.E. Dai e J.H. Lunsford, *J. Catal* **64** (1980) 184
- [42] M. Goto e S. Goto, *J. Mol. Catal.* **57** (1990) 361
- [43] C.J. Brinker e G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, 1990
- [44] C.J Brinker, *J. Non-Cryst. Sol.* **100** (1988) 31
- [45] (a) E.F.M. Barradas, A.R. Cestari, C. Airoidi e R. Buffon, *Braz. J. Chem. Eng.* **15** (1998) 146; (b) J.H. Clark, A.J. Butterworth, S.J. Tavener e A.J. Teasdale, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **68** (1997) 367; (c) R. Armon, C. Dosoretz, J. Starosvetsky, F. Orshansky e I. Saadi, *J. Biotech.* **51** (1996) 279
- [46] R. Gomez, V. Bertin, M.A. Ramirez, T. Zamudio, P. Bosch, I. Schifter e T. Lopez, *J. Non-Cryst. Sol.* **147-8** (1992) 748
- [47] J.H. Clark e D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1998) 853
- [48] D. Juwiler, J. Blum e R. Neumann, *Chem. Commun.* (1998) 1123
- [49] (a) J. Blum, A. Rosenfeld, N. Polak, O. Israelson, H. Schumann e D. Avnir, *J. Mol. Catal. A: Chem* **107** (1996) 217; (b) A. Rosenfeld, D. Avnir e J. Blum, *J.Catal.* **164** (1996) 363
- [50] J. Blum, D. Avnir e H. Schumann, *Chemtech* Feb (1999) 32
- [51] N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S.Godinho e J.S. Barone, "Química analítica quantitativa elementar", 2 ed., Ed: Edgard Blucher, São Paulo (1985)
- [52] J.E. Hamlin, K. Hirai, A. Milan e P.M. Maitlis, *J. Mol. Catal.* **7** (1980) 543

[53] S. Storck, H. Bretinger e F. Maier, *Applied Catal. A: General*, **174** (1998) 137