

Novos Catalisadores Heterogêneos para Reações Orgânicas Industriais Sustentáveis

VANMIRA GISENY DE GONGA VAN-DÚNEM
Licenciada em Engenharia Química e Biológica- Ramo Química

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadoras:

Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes
Doutora Luísa Margarida Dias Ribeiro de Sousa Martins

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Borges Puna
Arguente: Doutora Sónia Alexandra Carabineiro
Vogal: Doutora Angela Maria Pereira Martins Nunes

Novembro de 2016

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química-Física e Catálise e no Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) em colaboração com o Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) e com o Grupo de Química de Coordenação e Catálise do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa (IST).

Os resultados obtidos durante a realização deste Trabalho Final de Mestrado deram origem a duas comunicações em painel: *[FeCl₂(HCp_{z3})] heterogenized at hierarchical FAU for eco-friendly alkane oxidations*, apresentado no X Encontro de Catálise e Materiais Porosos da SPQ, no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa e *Cyclohexane oxidation using an iron catalyst heterogeneized on hierarchical Y prepared by crystal rearrangement method*, apresentado no XXII Encontro Luso-Galego de Química, no Instituto Politécnico de Bragança. Encontra-se ainda em preparação um artigo científico.

Agradecimentos

Ao longo da realização deste trabalho várias emoções estiveram presentes e tenho a agradecer a Deus pois Ele não só me capacitou, ajudou, como também me renovou diariamente as forças.

Em segundo lugar agradeço às minhas orientadoras, a Doutora Angela Nunes e a Doutora Luísa Martins. Ambas foram muito importantes no planeamento e organização da tese, e gostaria de agradecer, pela enorme paciência que tiveram ao longo deste trabalho, motivação, conselhos preciosos, disponibilidade, correção no domínio científico, momentos de gargalhadas e interesse em levarem este trabalho a bom porto.

Agradeço à Doutora Ana Paula Carvalho, por todo acompanhamento prestado na FCUL, pelos ensinamentos e simpatia. O meu agradecimento vai também à Doutora Ana Paula Ribeiro, por toda ajuda prestada no IST e ao Professor Nelson Nunes por toda ajuda dada no ISEL.

Dedico esta tese aos meus pais Manuel Maria da Rocha Van-Dúnem Júnior e Palmira Manuel Gongga. Agradeço por acreditarem em mim, pela força e motivação que me deram ao longo dos anos, pois sem eles não teria chegado até aqui. Agradeço aos meus irmãos Núrio, Tália, Orlanda, Wanda, Andreza, Filipe, Margareth, Manuel, Luzia, e Nerikha por todo apoio, força e carinho que me deram.

Quero deixar um agradecimento especial ao meu namorado José Luís Chaves, pela paciência que teve comigo durante este ano, encorajamento para superar as dificuldades que encontrava, todos momentos de descontração e pelos conselhos.

Quero deixar um agradecimento profundo à Vera Pereira e a Patrícia Gomes por todas experiências vividas e por terem contribuído para o meu crescimento não só académico assim como pessoal. Agradeço ao Davide Ottaviani, João Moutinho, Maria João e às bibliotecárias do ISEL, pelos bons momentos vividos e por toda ajuda que me deram.

Agradeço ao pessoal da Congregação Cristã Pentecostal para Todos que, mesmo tendo-os conhecido a pouco tempo, têm sido uma enorme força e motivação para a conclusão deste trabalho. Por fim, quero agradecer a todos os meus amigos e amigas por todo apoio, conselhos, ajuda e momentos de descontração vividos ao longo deste trabalho.

Lisboa, Novembro de 2016

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos materiais, baseados num complexo C-escorpionato de ferro(II) suportado em zeólitos hierárquicos, para serem usados como catalisadores heterogêneos na reação de oxidação do ciclo-hexano.

O zeólito utilizado neste trabalho foi a Faujasite (Y), com uma razão Si/Al de 2,6. De modo a se introduzir mesoporosidade, utilizou-se o método de rearranjo de cristais com *templates* de surfactantes em meio alcalino. A preparação dos materiais hierárquicos (mesoporos + microporos) consistiu na lavagem do zeólito com ácido cítrico, seguido de um tratamento com surfactante (CTAB- brometo de hexadecil trimetil amônio) juntamente com uma das três bases usadas, nomeadamente o NaOH, TPAOH ou NH₄OH sob pressão auto gerada em autoclaves. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), varrimento (SEM) e por adsorção de azoto a -196 °C.

A síntese do complexo diclorohidrotris(pirazolilo)metanoferro(II) [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] começou com a preparação do composto hidrotris(pirazolilo)metano HC(pz)₃. Em seguida procedeu-se à preparação do complexo C-escorpionato de ferro(II) sob atmosfera inerte (N₂).

De modo a produzir os catalisadores, procedeu-se a imobilização do complexo [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] no zeólito de partida e nas amostras hierárquicas através de dois métodos: imobilização por impregnação e com excesso de solução. O melhor método foi o primeiro, passando este a ser o principal neste trabalho.

Posteriormente investigou-se a atividade catalítica dos materiais preparados para a reação de oxidação do ciclo-hexano. Verificou-se que os catalisadores Fe_P@Y_NH₄OH, Fe_P@Y_TPAOH e Fe_P@Y_NaOH#1 são os mais estáveis, no entanto não permitem obter rendimentos superiores a 30%. O catalisador Fe_P@Y_NaOH*10 permitiu obter o melhor rendimento (34%), no entanto não é muito estável.

Palavras Chave: Faujasite, Zeólitos Hierárquicos, Rearranjo de Cristal com *Templates* de Surfactantes, Complexo C-escorpionato de ferro(II), Oxidação do Ciclo-hexano, Catálise Heterogênea.

Abstract

This work aimed at the development of new materials based on a C-scorpionate iron(II) complex supported on zeolites, to be used as heterogeneous catalysts in the oxidation reaction of cyclohexane.

The zeolite used in the present work was a faujasite (Y), with a Si / Al ratio of 2.6. In order to introduce mesoporosity, the crystal surfactant-templated crystal rearrangement was used in alkaline medium. The preparation of hierarchical materials (mesoporous+microporous) consisted in washing the zeolite with citric acid, then treatment with a surfactant (CTAB- hexadecyl trimethyl ammonium bromide) together with one base *e.g.* NaOH, TPAOH or NH₄OH under auto generated pressure in autoclaves. The materials were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption at -196 °C.

The synthesis of hydrotris(1-pyrazolyl)methaneiron(II) dichloride [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] began with the preparation of hydrotris(1-pyrazolyl)methane, HC(pz)₃. The preparation of the C-scorpionate iron(II) complex was performed in an inert atmosphere (N₂).

In order to produce the catalysts, we proceeded to the immobilization of the [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] complex on the prepared hierarchical zeolites using two methods: the incipient wetness impregnation and the wet impregnation. The best method was the first, becoming the main used in this work.

Subsequently, the catalytic activity behavior of the prepared materials for the oxidation reaction of cyclohexane was investigated. It was found that the catalysts Fe_P@Y_NH₄OH, Fe_P@Y_TPAOH and Fe_P@Y_NaOH#1 were the most stable, yet did not achieve yields higher than 30%. The catalyst Fe_P@Y_NaOH*10 allowed to obtain a better yield (34%), however, it was not very stable.

Key Words: Faujasite, Hierarchical Zeolites, Surfactant-Templated Crystal Rearrangement, C-scorpionate iron(II) Complex, Cyclohexane Oxidation, Heterogeneous Catalysts.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo.....	V
Abstract.....	VII
Introdução.....	1
Capítulo 1 -Estudo Bibliográfico.....	5
1.1. Zeólitos	7
1.1.1. Introdução aos zeólitos	7
1.1.2. Aplicações industriais.....	8
1.1.3. Propriedades dos zeólitos	9
1.2. Estrutura zeolítica estudada.....	10
1.2.1.Faujasite.....	10
2. Zeólitos Hierárquicos	12
2.1 Métodos de síntese	12
2.1.1 <i>Templates</i> rígidos.....	13
2.1.2 <i>Templates</i> macios	13
2.2 Métodos pós síntese	14
2.2.1 Desaluminação.....	14
2.2.2 Dessilicação	14
2.2.3 Rearranjo de cristais com <i>templates</i> de surfactante.....	17
3. Caracterização dos Zeólitos.....	19
3.1. Caracterização estrutural	19
3.1.1. Difração de raios-X	19
3.2. Caracterização textural	20
3.2.1. Isotérmicas de adsorção.....	21

3.2.2. Método t e α	25
3.3. Caracterização morfológica.....	27
4 Complexos de Metais de Transição.....	29
4.1. Tris(pirazolil)alcanos.....	29
4.1.1. Hidrotris(pirazolil)metano.....	30
4.1.2 Propriedades de coordenação	31
4.1.3 Aplicações do composto hidrotris(pirazolil)metano.....	32
4.2 Complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II).....	33
5. Oxidação Catalítica do Ciclo-hexano	34
5.1. Oxidação de alcanos em fase homogénea	36
5.1.1. Oxidação de alcanos em sistemas suportados	40
5.1.1.1. Heterogeneização em zeólitos	40
5.1.1.2. Heterogeneização em sílica funcionalizada.....	41
5.1.1.3. Heterogeneização em materiais de carvão.....	43
5.1.1.4. Heterogeneização em membranas poliméricas.....	45
5.2. Mecanismo da reação	47
Capítulo 2 – Preparação dos Suportes e do Complexo.....	49
2.1 Preparação dos suportes através do método de rearranjo de cristais com templates de surfactantes	51
2.1.1 Pré-tratamento usando ácido cítrico	51
2.1.2 Tratamento alcalino na presença do surfactante brometo de hexadecil trimetil amónio (CTAB).....	51
2.1.3 Permuta iónica	52
2.2 Preparação do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metano ferro(II).....	52
2.2.1 Preparação do composto hidrotris(pirazolil)metano.....	52
2.2.2 Síntese do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II)	54
2.3 Imobilização do complexo nos suportes.....	55

2.3.1 Imobilização com excesso de solução	56
2.3.2 Imobilização por impregnação	56
2.4 Nomenclatura das amostras	57
2.5 Técnicas de caracterização dos materiais	58
2.6 Reação catalítica: oxidação do ciclo-hexano.....	59
Capítulo 3 -Caracterização dos Materiais.....	61
3.1. Caracterização dos suportes zeolíticos	63
3.1.1. Caracterização estrutural	63
3.1.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de azoto	66
3.1.3. Caracterização morfológica por TEM e SEM	73
Capítulo 4 – Estudo da Reação de Oxidação do Ciclo-hexano Catalisada por [FeCl ₂ {κ ³ -HC(pz) ₃ }] Imobilizado em Suportes Zeolíticos	77
4.1 Estudo da reação de oxidação do ciclo-hexano	79
4.1.1. Ensaio em branco	80
4.1.2. Efeito da quantidade de catalisador	81
4.1.3. Influência dos tratamentos nos suportes zeolíticos	82
4.1.3.1. Efeito dos diferentes métodos de imobilização	82
4.1.3.2. Efeito das diferentes bases utilizadas no tratamento dos suportes	83
4.1.3.3. Efeito da temperatura de calcinação do suporte	84
4.1.3.4. Efeito do pH nas amostras modificadas	85
4.1.3.5. Efeito da temperatura de reação através do aquecimento convencional	86
4.1.4. Estudos de reutilização	87
4.1.5. Resultados catalíticos	90
4.1.5.1. Comparação da performance dos diferentes sistemas	90
4.1.5.2. Comparação da reciclabilidade.....	94
Capítulo 5 – Conclusões Finais e Perspetivas Futuras	97

Bibliografia.....	103
Anexos.....	113
Anexo I – Calcinação	115
Anexo II – Difractograma do Zeólito Faujasite ^[79]	116
Anexo III – Caracterização do Material	118
III.1. Caracterização estrutural através do método de difração de raios-X	118
III.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de azoto	119
III.3. Caracterização morfológica por SEM e TEM	119
III.3.1. Caracterização por SEM.....	120
III.3.2. Caracterização por TEM.....	120
Anexo IV – Preparação das Soluções de NaOH, TPAOH e NH ₄ OH.....	121
Anexo V – Imobilização com Excesso de Solução	121
Anexo VI – Oxidação do Ciclo-hexano- Método do Padrão Interno	122
Anexo VII – Reagentes e Equipamentos Usados	125
Anexo VIII – Comunicações	126

Índice de Figuras

Figura 1- Unidades primárias e secundárias de construção e as várias estruturas zeolíticas resultantes. [Adaptado de 8]	7
Figura 2- Principais áreas de aplicação dos zeólitos. [Adaptado de 13]	8
Figura 3- Propriedades dos zeólitos. [Adaptado de 16]	9
Figura 4- Estrutura representativa do zeólito Y. [Adaptado de 7]	11
Figura 5- Esquemática de uma síntese com o método Hard Templating. [23]	13
Figura 6- Esquemática de uma síntese com o método Soft Templating. [23]	13
Figura 7- Efeito da utilização das bases orgânicas TPAOH/TBAOH e NaOH na porosidade das amostras. [Adaptado de 10]	17
Figura 8- Representação esquemática do mecanismo de formação dos mesoporos. [Adaptado de 31]	17
Figura 9- Difratograma típico de um zeólito. [36]	20
Figura 10- Principais tipos de isotérmicas de adsorção. [Adaptado de 37]	22
Figura 11- Tipos de histerese possíveis de encontrar nas diferentes isotérmicas de adsorção e desadsorção. [Adaptado de 37]	24
Figura 12- Representação das curvas t ou α_s . [40]	27
Figura 13- Molécula de pirazole.....	29
Figura 14- Estrutura genérica do composto tris(pirazolil)alcano.	30
Figura 15- Esquema que demonstra as diferentes coordenações do ligando escorpionato Tpm. [52]	31
Figura 16- Complexo pirazole de rênio (III). [54]	42
Figura 17- Complexo C-escorpionato de ouro(III). [61]	44
Figura 18- Mistura reacional sob refluxo após 72 horas.	53
Figura 19- Síntese do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II).	55
Figura 20- Complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II) imobilizado com excesso de solução no zeólito Y comercial.	56
Figura 21- Complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II) imobilizado por impregnação no zeólito Y.....	57
Figura 22- Difratogramas do zeólito comercial e das amostras modificadas.....	65
Figura 23- Isotérmica de adsorção das amostras Y e Fe_P@Y.	67
Figura 24- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_NaOH#1 e Y_NaOH#2.....	67
Figura 25- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_TPAOH, e Fe_P@Y_TPAOH. 68	

Figura 26- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_TPAOH*10, e Fe_P@Y_TPAOH*10.....	68
Figura 27- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_NH ₄ OH, e Fe_P@Y_NH ₄ OH.	69
Figura 28- Isotérmica de adsorção das amostras Y_NaOH#1, Fe_P@Y_NaOH#1 e Fe_P@Y_NaOH#1_3ciclo.....	69
Figura 29- Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento da amostra Y e das amostras modificadas.....	73
Figura 30- Imagens obtidas por microscopia eletrónica de transmissão da amostra Y e das amostras modificadas.....	74
Figura 31- Efeito da quantidade de catalisador no rendimento total do ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.....	81
Figura 32- Efeito dos métodos de imobilização no rendimento total do ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.....	82
Figura 33- Efeito das diferentes bases no rendimento total de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.....	83
Figura 34- Influência da temperatura de calcinação na performance dos catalisadores.....	84
Figura 35- Influência do pH na performance dos catalisadores.....	85
Figura 36- Influência da temperatura no rendimento reacional dos catalisadores.....	87
Figura 37- Rendimento reacional dos catalisadores ao longo dos ciclos. **.....	88
Figura 38- Comparação da performance dos diferentes sistemas catalíticos.....	90
Figura 39- Comparação das reciclabilidades dos diferentes catalisadores.....	94
Figura 40- Perfil Térmico da calcinação do zeólito Faujasite (zeólito Y).....	115
Figura 41- Composição química do zeólito faujasite e índices de Miller.....	116
Figura 42- Difractograma do zeólito HY e os respetivos índices de Miller.....	116
Figura 43- Difractograma da faujasite.....	117
Figura 44- Difractómetro de raios-X.....	118
Figura 45- Instalação Automática onde se realiza as Isotérmicas de Adsorção de Azoto.....	119
Figura 46- Analytical SEM.....	120
Figura 47- Analytical TEM.....	120
Figura 48- Cromatógrafo gasoso.....	122
Figura 49- Cromatograma da reação de oxidação peroxidativa do ciclo-hexano.....	123
Figura 50- Curva de calibração da ciclo-hexanona.....	123

Figura 51- Curva de calibração da ciclo-hexanol.....	124
Figura 52- Curva de calibração da ciclo-hexano.....	124

Índice de Tabelas

Tabela 1- Diferentes métodos para obtenção de zeólitos hierárquicos. ^[Adaptado de 17]	12
Tabela 2- Nomenclatura dada aos suportes utilizados ao longo do trabalho, bem como dos catalisadores.	58
Tabela 3- Condições operacionais na modificação dos suportes e perda de massa registada como consequência dos tratamentos.	64
Tabela 4- Percentagem de cristalinidade das amostras.....	66
Tabela 5- Parâmetros de textura calculados a partir das isotérmicas de adsorção de N ₂ : volume microporoso (V_{micro}) e volume mesoporoso (V_{meso}) e volume de microporos + mesoporos pequenos ($V_{\text{micro+meso}}$).....	70
Tabela 6- Tabela resumo dos resultados obtidos com a oxidação do ciclo-hexano.	92
Tabela 7- Tabela resumo com o rendimento, conversão e seletividade obtidos através da reação de oxidação do ciclo-hexano.....	93

Índice de Esquemas

Esquema 1- Síntese do composto hidrottris(pirazolil)metano. ^[6]	30
Esquema 2- Síntese do complexo $[FeCl_2\{\kappa^3-HC(pz)_3\}]$. ^[55]	34
Esquema 3- Oxidação do ciclo-hexano em meio heterogéneo obtendo-se ciclo-hexanona e ciclo-hexanol.....	35
Esquema 4- Síntese do complexo $Li[FeCl_2\{\kappa^3SO_3C(pz)_3\}]$ ^[55]	37
Esquema 5- Síntese do complexo $[VCl_3\{\kappa^3-HC(pz)_3\}]$. ^[55]	38
Esquema 6- Síntese do complexo $[VCl_3\{\kappa^3-SO_3C(pz)_3\}]$. ^[55]	38
Esquema 7- Síntese do complexo $[CuCl_2\{\kappa^3-HC(pz)_3\}]$. ^[55]	39
Esquema 8- Síntese do complexo $[CuCl\{\kappa^3-SO_3C(pz)_3\}]$. ^[55]	39
Esquema 9- Oxidação peroxidativa do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona catalisada pelo complexo $[FeCl_2\{\kappa^3-HC(pz)_3\}]$ imobilizado no zeólito mordenite dessilicada. ^[Adaptado de 52]	40
Esquema 10- Representação esquemática de compostos N,N,N-tris(pirazolil)etanolcobre(II) e vanádio(IV) imobilizados em nanopartículas de SiNPs (catalisadores híbridos). ^[76]	43
Esquema 11- Oxidação peroxidativa do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona catalisada pelo complexo $[FeCl_2\{\kappa^3-HC(pz)_3\}]$ imobilizado em materiais de carvão. ^[52]	44
Esquema 12- Oxidação peroxidativa do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona catalisada por complexo $[VOCl_2\{\kappa^3-HOCH_2C(pz)_3\}]$ e $[VO(acac)_2(Hpz)]$ suportado em PDMS. ^[52]	46
Esquema 13- Possível mecanismo de oxidação do ciclo-hexano para obter ciclo-hexanona e ciclo-hexanol. ^[52, 61]	47
Esquema 14- Oxidação do ciclo-hexano através do peróxido de hidrogénio catalisada pelo complexo $[FeCl_2\{\kappa^3-HC(pz)_3\}]$	80

Glossário de abreviaturas e símbolos

AC- carvão ativado

BEA- zeólito beta, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

BPO- peróxido de benzoílo

CHA- zeólito Chabazite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

CTAB – brometo de hexadecil trimetil amónio

CNT- nanotubos de carbono de paredes múltiplas

CX - xerogel de carbono

XRD- difração de raios-X

FAU – zeólito Faujasite (Y) de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

FCC – *cracking* catalítico

FER- zeólito Ferrierite, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

HB(pz)₃ - hidrottris(pirazolil)borato

HC(pz)₃ - hidrottris(pirazolil)metano

Hpca- ácido pirazino-2-carboxílico

ICP- espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente

i-Pr- isopropil

i-PrOH- álcool isopropílico

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

mCPBA-ácido m-cloroperoxibenzóico

Me- grupo metilo

MFI- zeólito ZSM-5 de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

MOFs – estruturas metal-orgânicas

planos hkl- índices de Miller

Ph- grupo fenilo

PDMS- dimetil polissiloxano

PPh₃- trifenilfosfina

pz^x -corresponde ao grupo pirazolilo

pz- pirazolilo
RC(pz^x)₃ - tris(pirazolil)alcanos
RB(pz)₃ - poli(pirazolil)boratos
RMN – ressonância magnética nuclear
ROOH- organohidroperóxido
t.a. – temperatura ambiente
S- área superficial específica
Si/Al- razão silício/alumínio
SEM- microscopia eletrônica de varrimento
TON – turnover number: quociente entre o número de moles produto/ número de moles catalisador
TEM- microscopia eletrônica de transmissão
TPAOH – hidróxido de tetrapropilamônio
TBAOH - hidróxido de tetrabutilamônio
TMAOH- hidróxido de tetrametilamônio
USHY- zeólito Y ultra estável

a₀ - unidade do tamanho da célula
A_{BET} - área superficial determinada através do modelo de B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller)
A_{ext} - área externa
M - concentração molar do reagente
n^{ads} - quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa
n_m - quantidade adsorvida correspondente à monocamada
σ - espessura média de uma única camada adsorvida
p/p⁰ - pressão relativa
t-butil – *terc*-butilo
Tpm - hidrotris(pirazolil)borato
Tp - hidrotris(pirazolil)metano
u.a. – unidades arbitrárias
V_{meso} - volume mesoporoso
V_{micro} - volume microporoso
V_p - volume específico de poros
V_{total} - volume total

Introdução

Atualmente, a necessidade de preservação do meio ambiente, aliada a interesses económicos, tem motivado o aperfeiçoamento de diversos processos industriais. Como forma de prevenir os riscos associados aos processos químicos, tem-se apostado no desenvolvimento da química verde. A química verde procura utilizar eficientemente as matérias-primas (de preferência de fontes renováveis), eliminar resíduos e evitar o uso de reagentes e solventes tóxicos e/ou perigosos na produção e aplicação dos produtos químicos. ^[1,2]

A contaminação dos produtos com metais tóxicos, sua difícil recuperação, bem como a incapacidade de reutilização dos catalisadores e a instabilidade térmica intrínseca dos catalisadores metálicos solúveis, associada à catálise homogénea, têm sido a causa de se recorrer aos processos em catálise heterogénea na indústria. ^[3]

Os zeólitos são materiais que possuem diversas aplicações, no entanto a presença de microporos limita a sua utilização em processos que envolvem moléculas de grandes dimensões. Para ultrapassar tais limitações têm sido produzidos zeólitos hierárquicos, que possuem não só microporosidade mas também mesoporosidade. ^[4]

Os compostos C-escorpionato hidrotris(pirazolil)metano têm sido muito usados em química de coordenação estando a ser muito aplicados na síntese de complexos. A fácil coordenação destes compostos com diversos metais da tabela periódica proporciona a sua utilização em áreas como a catálise. ^[5,6]

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores heterogéneos baseados num complexo C-escorpionato de ferro(II) suportado em zeólitos com porosidade hierárquica, para serem usados como catalisadores na reação de oxidação do ciclo-hexano.

No capítulo 1, apresenta-se o estudo bibliográfico onde se abordam as temáticas relativas aos zeólitos, complexo de ferro e sistemas em fase homogénea e heterogénea utilizados nas reações de oxidação do ciclo-hexano. Em primeiro lugar descreveu-se o zeólito que foi alvo deste estudo, assim como os métodos utilizados para a criação de estruturas hierárquicas, dando ênfase ao método de rearranjo dos cristais, que foi aplicado neste trabalho. São também descritas as técnicas de caracterização dos zeólitos. Em seguida,

descrevem-se o composto hidrotris(pirazolil)metano assim como as propriedades de coordenação e aplicações na química de coordenação. Uma vez que neste trabalho se utiliza um sistema catalítico em fase heterogénea, e para fins comparativos, apresentam-se alguns exemplos de estudos baseados no complexo escorpionato hidrotris(pirazolil)metano (sistema em fase homogénea) na reação de funcionalização de alcanos em álcoois e cetonas correspondentes.

No capítulo 2 é apresentado o procedimento utilizado na preparação dos suportes, e do complexo. Apresentam-se ainda os diferentes métodos de imobilização do complexo nos suportes e ainda a descrição da preparação da reação catalítica e a nomenclatura dada às amostras utilizadas no trabalho.

O capítulo 3 diz respeito aos resultados obtidos com as técnicas de caracterização estrutural, textural e morfológica dos suportes zeolíticos. Com base nas diferentes técnicas, analisou-se a influência dos diferentes tratamentos a que foram submetidas as amostras. Encontram-se descritos os resultados obtidos a partir da difração de raios-X, isotérmicas de adsorção de azoto à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia eletrónica de transmissão (TEM).

No capítulo 4 apresentam-se os estudos realizados com os diferentes catalisadores suportados na reação de oxidação do ciclo-hexano. Estudou-se o efeito da quantidade de catalisador, verificou-se qual seria o melhor método de imobilização, a influência dos tratamentos ao qual os suportes foram sujeitos nomeadamente, as diferenças obtidas aquando da utilização de catalisadores preparados com diferentes bases, sujeitos a diferentes temperaturas de calcinação. Analisou-se também a influência do pH na preparação dos catalisadores, testou-se qual seria o efeito do aumento da temperatura da reação e comparou-se performance do sistema heterogeneizado em faujasite com os da literatura. Realizaram-se também estudos de reutilização.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais do trabalho e as perspetivas futuras.

Capítulo 1 -Estudo Bibliográfico

1.1. Zeólitos

1.1.1. Introdução aos zeólitos

Em 1756, o mineralogista sueco Crönsted, reparou que o mineral (estilbite) dilatava quando era aquecido por uma chama. Esta nova família de minerais passou a ser designada por zeólitos, cuja designação deriva das palavras gregas *zeo* e *lithos*, que significa a pedra que ferve. [7]

Os zeólitos são uma família de aluminosilicatos cristalinos, que estruturalmente se definem por serem polímeros com uma estrutura baseada num arranjo tridimensional de unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4^- , tal como se pode ver na Figura 1. [7]

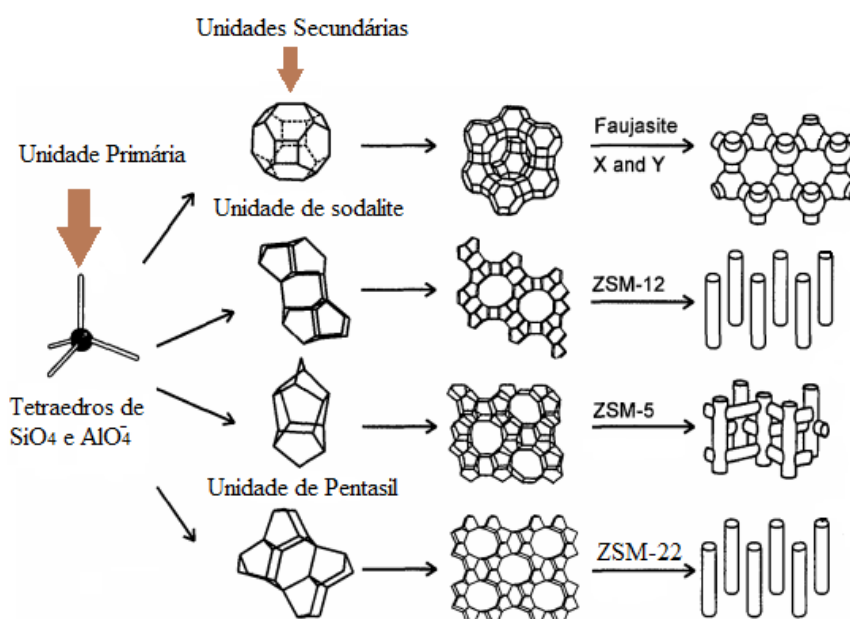
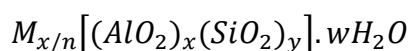


Figura 1- Unidades primárias e secundárias de construção e as várias estruturas zeolíticas resultantes. [Adaptado de 8]

As unidades tetraédricas encontram-se ligadas entre si através de átomos de oxigénio formando subunidades e posteriormente enormes redes constituídas por blocos idênticos (malhas elementares). A fórmula química que caracteriza as estruturas zeolíticas é: [7]



onde n é a valência do catião M , $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar; y/x é a razão atômica Si/Al cuja variação vai desde um até ao infinito e w é o número de moléculas de água por unidade. [7, 9-11]

1.1.2. Aplicações industriais

Atualmente estão reportadas as sínteses de mais de 230 estruturas zeolíticas, no entanto a nível industrial apenas são produzidos e comercializados 10% dos zeólitos. As três principais áreas de aplicação dos zeólitos são: catálise, separação de gases e permuta iónica (Figura 2). [12-14]

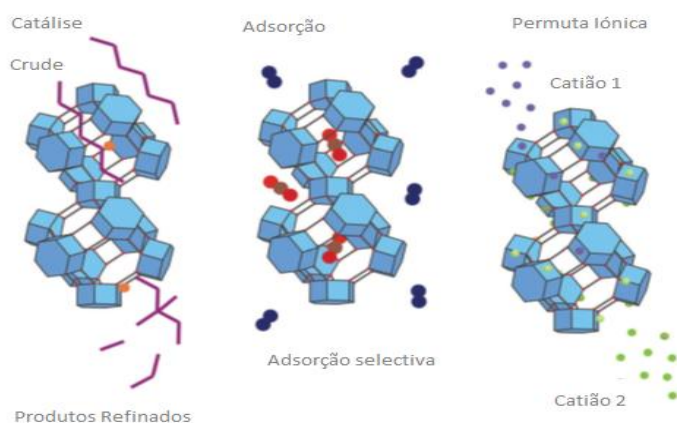


Figura 2- Principais áreas de aplicação dos zeólitos. [Adaptado de 13]

Os zeólitos podem ser utilizados como catalisadores ou como suportes catalíticos em processos de refinação, petroquímica, química fina e heterogeneização de catalisadores homogéneos. Nos processos de separação de gases ou adsorção, podem ser utilizados para descontaminação das águas, recuperação de solvente, remoção de metais pesados, separação de moléculas de diferentes tamanhos e formas. Finalmente podem ser utilizados como permutadores de iões, ao serem incorporados nos detergentes (amaciamento das águas). [4,13]

Para além destas três áreas de aplicação, estes materiais ainda são usados em: [4]

- Agricultura, para arejamento dos solos;
- Medicina, como suplementos dietéticos;
- Alimentação, como suplementos para animais;
- Agentes desodorizantes;
- Cosméticos.

1.1.3. Propriedades dos zeólitos

Os zeólitos são silicatos cristalinos com redes tridimensionais que contêm canais e cavidades de dimensão molecular. As redes tridimensionais de microporos dos zeólitos podem atuar como canais de reação, cuja atividade e seletividade são reforçadas através da introdução de centros ativos. [15]

À medida que os anos passam, a importância dos zeólitos tem vindo a aumentar devido as suas excelentes propriedades que são: [16]

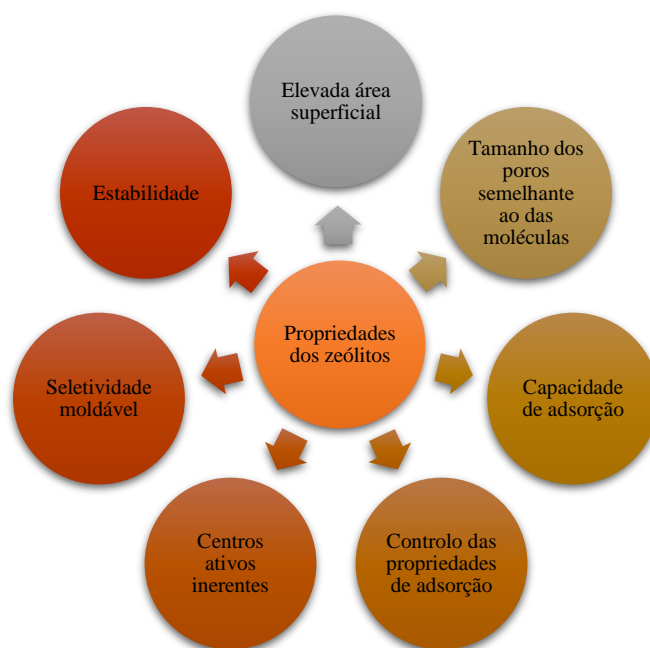


Figura 3- Propriedades dos zeólitos. [Adaptado de 16]

O uso de zeólitos como catalisadores é uma consequência da combinação das suas propriedades únicas. Atualmente, a otimização dos processos catalíticos implica a investigação de condições experimentais que permitam obter valores de atividade elevados, bem como elevada seletividade para determinados produtos. A seletividade está ligada à natureza microporosa dos zeólitos (com poros compreendidos entre 0,25 nm até 1,5 nm), ao passo que a atividade é determinada através da acidez intrínseca dos zeólitos, devido a presença de centros ácidos de Brönsted. [4]

A microporosidade inerente dos zeólitos induz a vários tipos de seletividade de forma (para os reagentes; para os produtos e para o estado de transição) que pode ser

fundamental para o aumento do rendimento dos produtos, uma vez que limita a ocorrência de reações secundárias. Um exemplo clássico é a dismutação seletiva do tolueno em benzeno e *p*-xileno, utilizando como catalisador o ZSM-5. Neste caso a microporosidade é uma vantagem pois os isómeros *o*-xileno e *m*-xileno ficam retidos nos poros e transformam-se no isómero mais valioso, o *p*-xileno. A percentagem de *p*-xileno nos produtos é maior do que a prevista pelo equilíbrio termodinâmico e observa-se uma dependência direta da seletividade com as dimensões de cristais de ZSM-5. No entanto a natureza microporosa dos zeólitos impõe estrangulamentos difusionais que limitam a performance catalítica dos zeólitos, especialmente na presença de moléculas de maiores dimensões. [4,7]

Desde as primeiras utilizações dos zeólitos em processos de catálise, muitos estudos têm sido feitos, com vista a ultrapassar a desvantagem das limitações difusionais, através de diferentes estratégias. Estas são baseadas em 3 processos principais: **1) Síntese de zeólitos com poros maiores; 2) Redução do tamanho do cristal a uma escala nano; 3) Introdução de porosidade adicional, tipicamente mesoporos ou macroporos nos cristais dos zeólitos microporosos ou em partículas que compreendem os cristais do zeólito, sendo os materiais preparados por esta estratégia denominados por zeólitos hierárquicos.** [17]

1.2. Estrutura zeolítica estudada

1.2.1. Faujasite

A faujasite é um zeólito natural ou sintético que possui duas estruturas idênticas, denominadas por zeólito X e Y, e estes por sua vez possuem diferentes razões Si/Al. O zeólito X apresenta uma razão Si/Al entre 1 e 1,5 ao passo que o zeólito Y apresenta uma razão Si/Al maior que 1,5. [18]

Em 1964, Breck [19] sintetizou pela primeira vez o zeólito Y. Este material surgiu devido à necessidade de ultrapassar a falta de estabilidade do zeólito X, aquando de ataques sofridos por parte de ácidos, água ou vapor, tendo a conseqüente remoção de alumínio ou a perda de estabilidade. [20]

O zeólito Y possui um sistema de poros tridimensional, constituído por grandes cavidades (supercavidades) definidas por um diâmetro interno de 13 Å. [7]

A estrutura do zeólito Y é baseada nas cavidades de sodalite que são unidas por pontes de oxigénio entre as faces hexagonais. As cavidades de sodalite ligam-se formando uma cavidade central larga ou supercavidade (Figura 4). [7] O acesso às supercavidades faz-se através de canais com uma dimensão de 7,4 por 7,4 Å de diâmetro. Este zeólito possui um volume acessível de 27,42% da dimensão da partícula. [7,21]

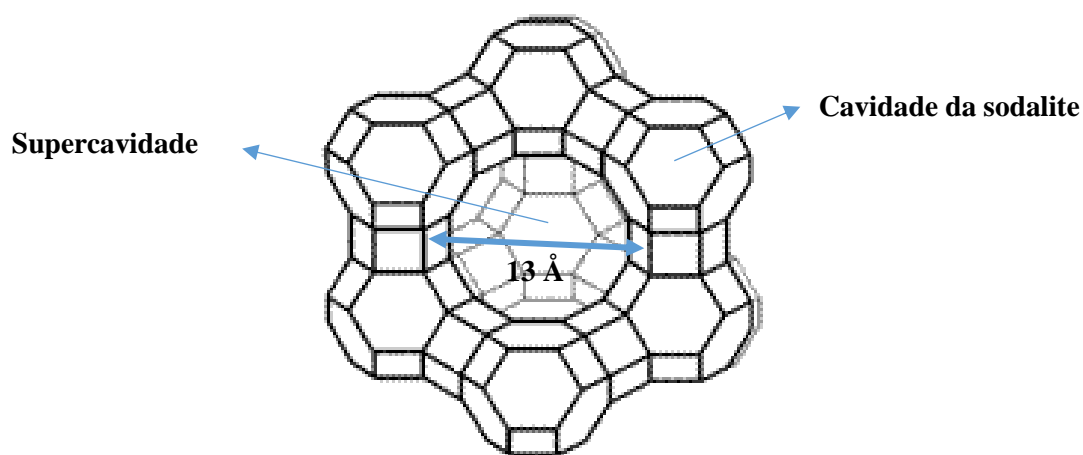


Figura 4- Estrutura representativa do zeólito Y. [Adaptado de 7]

O zeólito Y tem sido muito utilizado no *cracking* catalítico (FCC) devido às suas propriedades inerentes, tais como a elevada área superficial, poros largos e elevada acidez. [22]











2. Zeólitos Hierárquicos

A designação *zeólito hierárquico* engloba qualquer zeólito com pelo menos um tipo de sistema de poros secundários, ou seja, contendo mais de um nível de porosidade, possuindo microporos, mesoporos e por vezes macroporos. [4,10]

Desde o início do século XXI, muitos progressos foram realizados em termos de síntese, caracterização e aplicação de zeólitos mesoporosos. Os métodos de preparação podem ser divididos em duas categorias: *top-down* ou métodos pós síntese e *bottom-up* ou métodos de síntese. [17]

A Tabela 1 apresenta o resumo dos diferentes métodos de preparação de zeólitos hierárquicos:

Tabela 1- Diferentes métodos para obtenção de zeólitos hierárquicos. [Adaptado de 17]

	Métodos pós síntese	Métodos de síntese	
			
	<input type="checkbox"/> Desaluminação	<input type="checkbox"/> <i>Templates</i> rígidos	
	<input type="checkbox"/> Dessilicação	<input type="checkbox"/> <i>Templates</i> macios	
	<input type="checkbox"/> Dessilicação + recristalização	<input type="checkbox"/> Aglomeração de nanozeólitos	
	<input type="checkbox"/> Rearranjo de cristais com <i>templates</i> de surfactantes	<input type="checkbox"/> Zeólitos a partir de sólidos pré-formados	

2.1 Métodos de síntese

Este tipo de método visa a síntese de zeólitos hierárquicos através do uso de *templates*. É considerada uma das abordagens mais desafiadoras pois envolve processos que utilizam *templates*. [10]

2.1.1 *Templates* rígidos

Nesta estratégia de síntese adiciona-se um *template* sólido à reação de síntese de modo a que a cristalização do zeólito ocorra em torno do *template* (Figura 5).

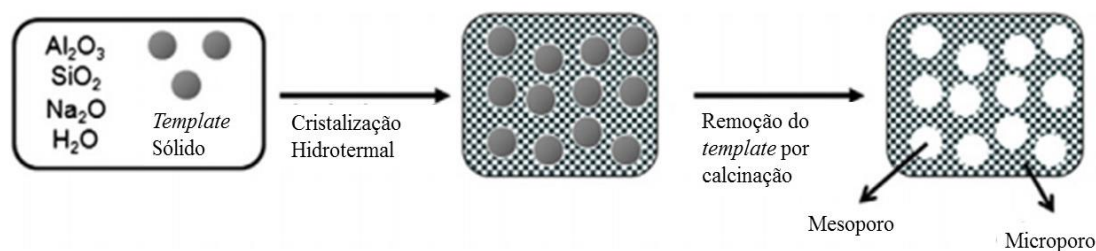


Figura 5- Esquematização de uma síntese com o método *Hard Templating*. [23]

Os materiais sólidos usados como *templates* são removidos após a síntese através de combustão a temperaturas elevadas, deixando expostos os mesoporos. Como *templates* rígidos são usados, carvões ativados, nanotubos/nanofibras, aerogéis, réplicas de carvões mesoporosos, nanopartículas de CaCO_3 , microesferas de poliestireno (e outros polímeros). [10,17]

2.1.2 *Templates* macios

Esta estratégia é idêntica à anterior, mas utiliza como *templates* macromoléculas, destacando-se os surfactantes.

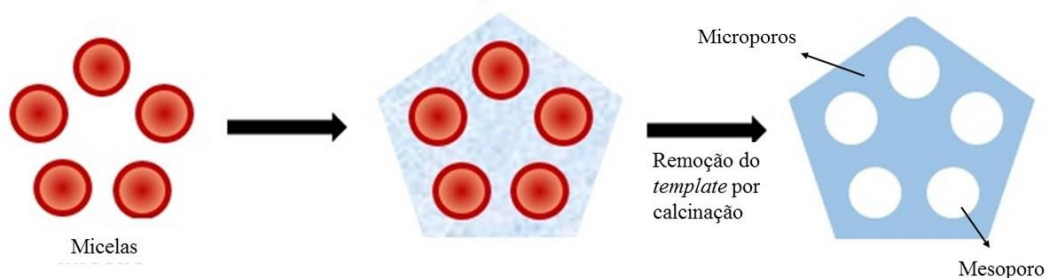


Figura 6- Esquematização de uma síntese com o método *Soft Templating*. [23]

Quando estas moléculas são adicionadas ao gel de síntese do zeólito, organizam-se de modo a formar micelas (Figura 6). Neste método também se utilizam polímeros catiónicos, polímeros de sílica ou surfactantes, polímeros de aerogéis, amido, bactérias, etc. [4, 17]

2.2 Métodos pós síntese

Nestes métodos os zeólitos microporosos sofrem modificações de modo a criar estruturas hierárquicas, podendo envolver ou não a utilização de moldes. [10] Uma vantagem deste tipo de estratégia reside no fato de se partir de zeólitos comerciais, com propriedades catalíticas comprovadas e de os tratamentos envolverem geralmente reagentes de baixo custo. [24]

2.2.1 Desaluminação

A desaluminação é uma estratégia que consiste na remoção seletiva de átomos de alumínio, da estrutura do zeólito. Este processo foi originalmente desenvolvido com o objetivo de controlar a concentração e a força dos centros ácidos, aumentando a razão Si/Al dos zeólitos com baixo teor em silício. No entanto observou-se que durante o processo de desaluminação hidrotérmico ocorre a formação de mesoporos, simultaneamente com as alterações na acidez. [4, 17]

Atualmente a desaluminação é utilizada na produção do zeólito Y ultra estável (USHY) e este por sua vez este é aplicado aos processos de FCC e ao *hydrocracking*. [4, 17]

2.2.2 Dessilicação

O processo de dessilicação consiste na remoção seletiva de átomos de silício da estrutura do zeólito em meio alcalino, provocando a hidrólise seletiva da ligação Si-O-Si, preservando não só a cristalinidade como também a as propriedades ácidas da estrutura. Apesar deste método ser conhecido desde a década de 1960 os primeiros trabalhos consistiam na modificação da razão Si/Al dos zeólitos, sem promoção de mudanças significativas na acidez e sem relatos de mudança a nível estrutural. [4, 17]

Contudo, foi no ano de 1980 que foi aplicado o método de dessilicação nos zeólitos MFI e FAU, com o objetivo de estudar o fenômeno da dissolução, e as alterações estruturais. Ao longo dos anos este processo tem sido muito explorado por diversos autores, e a título de exemplo apresentam-se alguns estudos realizados. [17, 25]

Alguns autores verificaram que a dessilicação do ZSM-5 utilizando uma solução de 0,2 M de NaOH, poderia gerar mesoporosidade intracristalina. Para além disso, foi observado o aparecimento de mesoporos de 4 nm e uma perda de microporosidade em relação ao zeólito original. Também relataram a dissolução de 40% do zeólito durante o tratamento alcalino, assim como a descrição de que como a concentração de NaOH, a temperatura e o tempo de tratamento podem influenciar significativamente a mesoporosidade e as características estruturais e ácidas do zeólito resultante. [17, 26]

Paixão *et al.* [27] descreveram a otimização das condições de dessilicação para o zeólito MOR, e verificaram que a amostra que apresentou melhores resultados em termos de propriedades texturais, estruturais, morfológicas e ácidas, foi aquela sujeita a um tratamento alcalino com uma solução de NaOH, com uma concentração de 0,2 M, à temperatura de 85 °C durante 2 horas.

A dessilicação tem sido muito aplicada com o objetivo de introduzir mesoporosidade em estruturas com teores elevados de sílica, isto é, de com razão Si/Al superior a 10. Contudo os estudos referentes a tratamentos alcalinos em zeólitos com alto teor de alumínio (Si/Al <10) têm sido pouco explorados. Através do método de dessilicação podem se obter zeólitos hierárquicos da seguinte forma: [4]

- Tratamento convencional que consiste no aquecimento usando NaOH como agente dessilicante ou outras bases orgânicas/inorgânicas.
- Tratamentos combinatórios de base + tratamento ácido ou na presença de corrente de vapor de água.
- Tratamento de dessilicação usando micro-ondas como fonte de aquecimento;

Em 2012 Verboekend *et al.* [28] estudaram a dessilicação do zeólito Y (Si/Al= 2,4) e USY (Si/Al=2,6; 15 e 30) utilizando como agente dessilicante o NaOH com diferentes concentrações, 0,10 M à 5 M, durante 30 minutos à temperatura de 65 °C. Os autores verificaram que os zeólitos modificados mantinham a microporosidade intrínseca para além de desenvolverem mesoporosidade.

Quin *et al.*, [29] realizaram tratamentos alcalinos com o objetivo de preparar zeólitos hierárquicos. Os autores utilizaram o zeólito Y (Si/Al=3,1) e estudaram as melhores condições em que ocorre a dessilicação, nomeadamente variando a concentração de NaOH 0,5 a 1,3 M; durante 1-3 horas e à temperatura de 95 °C. Através deste estudo obtiveram mesoporosidade sem alteração significativa da cristalinidade. Por outro lado, Jong *et al.*, [30] realizaram tratamentos alcalinos em zeólitos Y (Si=28) tratados com vapor e sujeitos a lavagem ácida. As condições usadas foram suaves, nomeadamente concentração de NaOH entre 0,05 a 0,1 M, durante 15 minutos à temperatura de 25 °C. O zeólito resultante era amorfo, pois ocorreu uma redução de 2/3 do volume microporoso e da cristalinidade.

Para além dos estudos acima apresentados o método de dessilicação tem sido aplicado a outras estruturas zeolíticas tal como o BEA, FER e CHA. As condições operacionais ótimas, nomeadamente temperatura, tempo de duração do tratamento e concentração do agente dependem das características de cada estrutura zeolítica, em particular da sua razão Si/Al. Tem-se ainda verificado que no, caso de alguns zeólitos mais sensíveis, o uso de soluções de NaOH origina perdas significativas de material para além de perda de microporosidade. [17] Como forma de se resolver esta questão tem-se apostado no uso de novos agentes dessilicantes, como é o caso do hidróxido de tetrapropilamónio (TPAOH), hidróxido de tetrabutílamónio (TBAOH) e hidróxido de tetrametilamónio (TMAOH). [10]

O uso das bases TPAOH, TBAOH e TMAOH em detrimento do NaOH tornam o processo de dessilicação menos extensivo, com uma maior preservação da microporosidade e menor perda de massa, tal como se pode observar na Figura 7. [10]

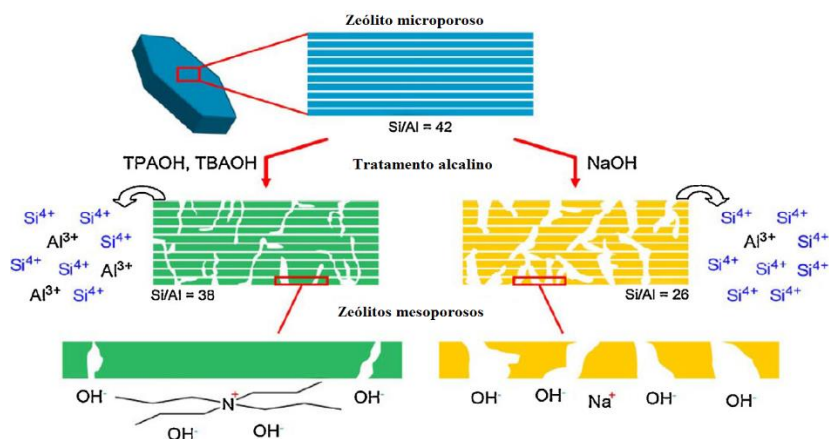


Figura 7- Efeito da utilização das bases orgânicas TPAOH/TBAOH e NaOH na porosidade das amostras. [Adaptado de 10]

2.2.3 Rearranjo de cristais com *templates* de surfactante

Garcia-Martinez *et al.*,^[31] descreveram o tratamento hidrotérmico do zeólito USY (CBV720) com uma razão Si/Al de 15. Misturou-se o zeólito e o surfactante CTAB (brometo de hexadecil trimetil amônio) e dissolveu-se em uma solução aquosa de NH₄OH a 0,37 M. As observações por eles efetuadas sugerem que a introdução da mesoporosidade bem controlada, isto é, com tamanho e forma regular, nos cristais dos zeólitos ocorre através de um mecanismo de rearranjo de cristal, tal como se ilustra na Figura 8. Num dado zeólito microporoso (a), as ligações Si-O-Si são abertas/reconstruídas em meio básico (b), e em seguida ocorre um rearranjo do cristal de forma a acomodar as micelas do surfactante (c), e por fim o surfactante é removido durante a calcinação com ar e azoto expondo-se desta forma os mesoporos (d).^[17, 31]

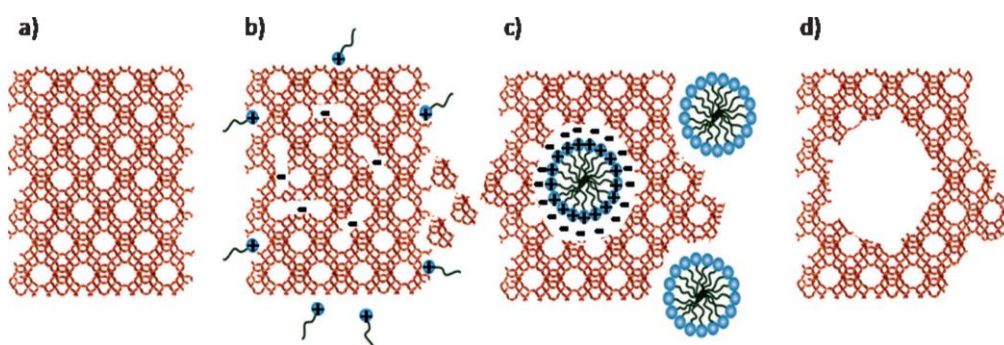


Figura 8-Representação esquemática do mecanismo de formação dos mesoporos. [Adaptado de 31]

Através deste tratamento observou-se que os zeólitos modificados passaram a ter volumes mesoporosos grandes e mesoporos com distribuições estreitas.

Esta reorganização estrutural só é possível se o surfactante catiónico estiver presente quando a base abre as ligações Si-O-Si de modo a formar espécies com cargas negativas Si-O⁻. Este processo permite as interações necessárias entre o surfactante e o zeólito e previne a dissolução dos cristais. No entanto para que ocorra estas interações é necessário garantir que o pH da reação esteja entre 9 e 11 não só para evitar a dessilicação, bem como para minimizar as interações hidrofóbicas do surfactante com a solução aquosa de modo a garantir o rearranjo dos mesoporos em torno das micelas de forma organizada e regular. Para além de NH₄OH, podem ser utilizadas bases como Na₂CO₃ ou TPAOH, sendo que o pH do meio reacional é referido como crucial em qualquer das situações. ^[17]

Muitos progressos têm sido feitos no âmbito da criação de zeólitos hierárquicos usando os *templates* de surfactantes após a síntese. Começou por estender-se esta técnica a outras estruturas zeolíticas bem como a zeólitos com uma razão de Si/Al mais baixa. Neste último caso é necessário um pré-tratamento com um meio ligeiramente ácido, usando por exemplo ácido cítrico, com o objetivo de abrir seletivamente algumas ligações Al-O mas com limitada remoção de átomos de Al da estrutura de zeólitos com razões Si/Al baixa, como 2,5, sem causar defeitos na estrutura cristalina. ^[17, 31]

A maior vantagem deste tipo de método em relação aos demais como a dessilicação é que se pode aumentar o grau de mesoporosidade sem ocorrer o comprometimento de algumas características importantes dos zeólitos, tal como a razão Si/Al, a distribuição do tamanho dos poros e integridade física de cristais de zeólito com retenção de elevada recuperação de rendimentos. ^[17]

3. Caracterização dos Zeólitos

Os zeólitos possuem características que determinam as suas diversas propriedades catalíticas, tome-se como exemplo a estrutura, a composição química global, as propriedades de adsorção, força dos centros ácidos, entre outras. [7,11]

3.1. Caracterização estrutural

A estrutura de um zeólito define-se pela distribuição espacial dos átomos ou iões que constituem o sólido. A sua determinação é efetuada através de métodos baseados na utilização de um feixe de raios-X, podendo ser utilizado em compostos simples e/ou com simetria elevada. [32]

3.1.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma das principais técnicas usadas na caracterização micro estrutural de materiais cristalinos. [32,33] Esta técnica é baseada numa interferência construtiva de raios-X monocromáticos sob uma amostra cristalina, onde os raios são gerados através de um tubo de raios catódicos que produzem radiações monocromáticas. [34]

Tendo em conta dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que haja ocorrência de difração de raios-X, dependem da diferença de percurso percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Tome-se em atenção que esta condição é expressa através da lei de Bragg, ou seja: [32, 35]

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina, n diz respeito a um número inteiro e θ corresponde ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). [32]

A difração de raios-X é um método importante para a caracterização dos zeólitos, e através dele, analisa-se a posição angular dos picos da difração, largura, intensidade (Figura 9).

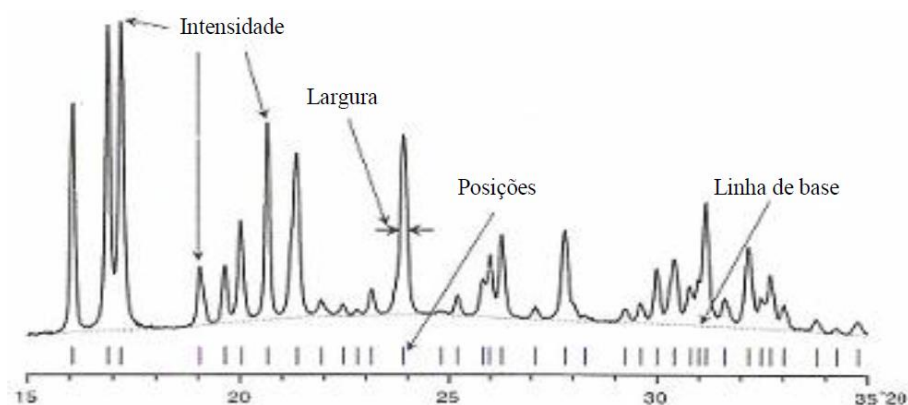


Figura 9- Diffractograma típico de um zeólito. [36]

A posição de cada pico é determinada pela geometria da célula unitária da rede cristalina, em que cada pico representa pelo menos uma reflexão em que o valor de 2θ está relacionado com o espaço entre os planos de uma mesma família. [36]

A linha de base dá a informação acerca da existência ou não de material amorfo na amostra. As intensidades dos picos devem-se ao tipo e posição dos vários átomos existentes na célula unitária. A intensidade de cada reflexão está dependente das posições de todos os átomos da célula, e assim a mudança de um átomo causa efeito sobre a intensidade de todas as reflexões. A largura dos picos proporciona a informação quanto à qualidade de cristalinidade da estrutura e do tamanho das cristalites. [36]

3.2. Caracterização textural

A textura de um material poroso é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento do material e através dela consegue-se determinar parâmetros como a área específica (S), volume específico de poros (V_p), porosidade (ϵ) e distribuição de tamanhos de poros. [32]

Os parâmetros acima mencionados são determinados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração em fase gasosa. [24]

De acordo com a IUPAC e tendo em conta o tamanho dos poros, os materiais porosos podem ser microporosos, mesoporosos ou macroporos. Os zeólitos microporosos são aqueles que possuem diâmetro dos poros menor que 2 nm; os mesoporosos possuem poros com diâmetro entre 2-50 nm, e os macroporos possuem poros com diâmetro superior a 50 nm. [32]

Neste trabalho usou-se a adsorção do azoto a uma temperatura de -196°C (temperatura ao qual ocorre a condensação das camadas de gás promovendo a uma maior compactação).

3.2.1. Isotérmicas de adsorção

No ano de 1985 a IUPAC recomendou que as isotérmicas de adsorção fossem agrupadas em seis tipos. No entanto nos últimos 30 anos, foram identificados e apresentados vários tipos de isotérmicas cujas características são semelhantes a determinadas estruturas porosas. A classificação atualmente proposta encontra-se apresentada na Figura 10. [37]

Isotérmica reversível do tipo I: é característica de sólidos microporosos e com superfícies externas relativamente pequenas, tome-se como exemplo zeólitos e peneiros moleculares e determinados óxidos porosos. A adsorção a um valor de p/p^0 baixo ocorre devido a interações entre o adsorvente e o adsorvato em microporos estreitos (microporos de dimensão molecular), e resulta no enchimento dos microporos a um valor de p/p^0 baixo. A isotérmica do tipo I (a) corresponde aos materiais microporosos que possuem microporos estreitos (largura <1 nm), ao passo que a isotérmica do tipo I (b) é característica de materiais que possuem uma distribuição de poros ao longo de um intervalo mais amplo, incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente mais estreitos. [37]

Isotérmica reversível do tipo II: são características da adsorção física de gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. Este tipo de isotérmica possui esta forma pois é o resultado da adsorção em monocamada-multicamadas sem restrições para valores elevados de p/p^0 . O ponto B geralmente corresponde ao preenchimento da primeira camada, ou seja, da monocamada. [37]

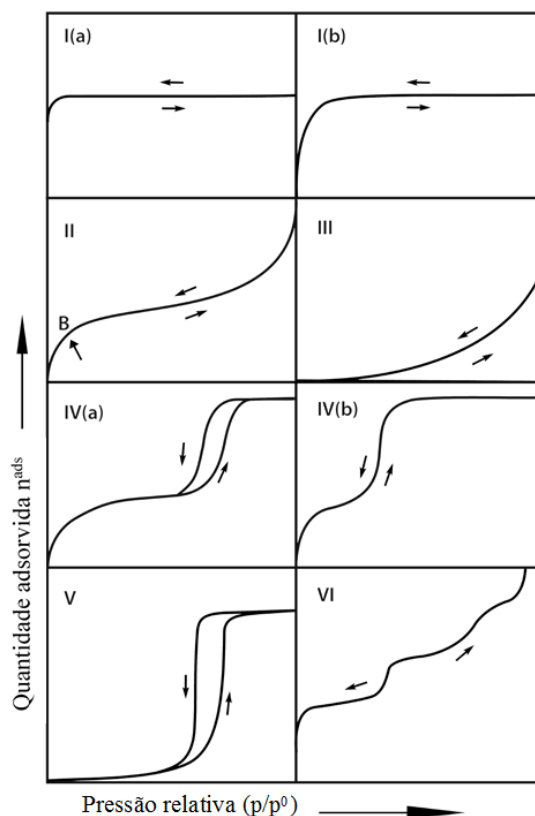


Figura 10- Principais tipos de isotérmicas de adsorção. [Adaptado de 37]

Isotérmica do tipo III: não apresenta nenhum ponto B, e, por conseguinte, não há formação de uma monocamada identificável. As interações entre o adsorvente-adsorvato são relativamente mais fracas e as moléculas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis, ou seja, sobre a superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. [37]

Isotérmica do tipo IV: é característica de adsorventes mesoporosos, como por exemplo géis de óxido, adsorventes industriais e peneiros moleculares mesoporosos. O comportamento de adsorção em mesoporos é determinada pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. [37]

No caso das isotérmicas do tipo IV (a) ocorre o fenómeno de histerese associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma determinada largura crítica que depende do sistema de adsorção e da temperatura. Este tipo de isotérmicas ocorre quando os poros são maiores que 4 nm. As isotérmicas do tipo IV (b) ocorrem em poros menores que 4 nm. [37]

Isotérmica do tipo V: é muito semelhante a isotérmica do tipo III, e isto pode-se dever as fracas interações entre o adsorvato-adsorvente. Estas isotérmicas verificam-se nos casos da adsorção da água em adsorventes microporosos hidrofóbicos e mesoporosos. [37]

Isotérmica reversível do tipo VI: ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade de cada camada adsorvida. Este tipo de isotérmica pode observar-se por exemplo na adsorção de gases como árgon a baixa temperatura em negros de fumo. [37]

Originalmente em 1985, a IUPAC classificou a histerese em 4 tipos, os quais são H1, H2 (a), H3 e H4. À luz de recentes conclusões atualmente existem 6 formas de histerese (Figura 11), em que cada uma está relacionada com as características da estrutura dos poros e com o mecanismo de adsorção subjacente. [37]

Histerese do tipo H1: é associado aos materiais que exibem uma estreita gama de mesoporos uniformes tal como *templates* de sílicas (MCM-41, MCM-48, SBA-15) e carvões mesoporosos. Normalmente os efeitos associados à rede são mínimos e o ciclo de histerese apertado é um sinal do atraso da condensação no ramo da adsorção. [36]

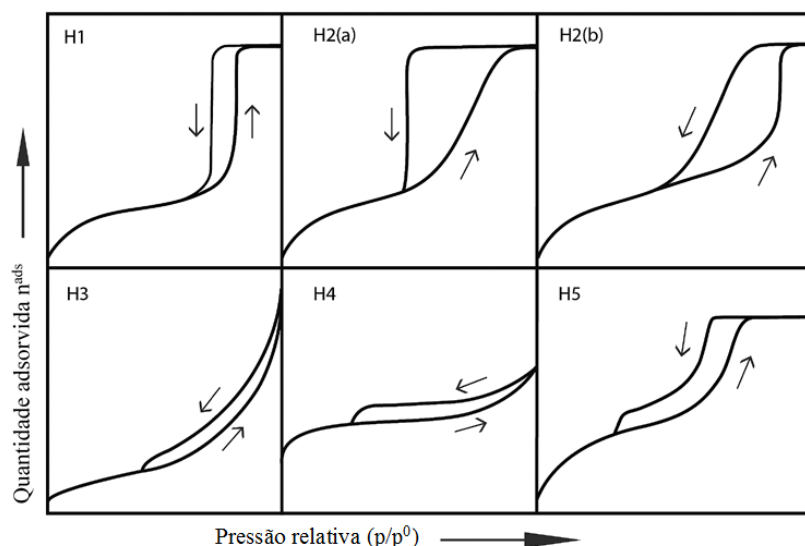


Figura 11- Tipos de histerese possíveis de encontrar nas diferentes isotérmicas de adsorção e desadsorção. [Adaptado de 37]

Histerese do tipo H2 (a) possui o ramo de dessorção muito íngreme, e pode ser devido ao bloqueio dos poros mais estreitos em forma de tinteiro ou pela cavitação induzida pela evaporação. Este tipo de histerese é característica de géis de sílica, alguns vidros porosos (Vycor), materiais mesoporos regulares (SBA-16, sílica KIT-5). [37]

A histerese do tipo H2 (b) também está associada ao bloqueio dos poros, no entanto a distribuição da largura do gargalo é muito maior. Este tipo de histerese é típica de espumas de sílica mesocelular e sílicas mesoporosas após o tratamento hidrotérmico. [37]

Histerese do tipo H3: possui duas características distintas i) o ramo de adsorção assemelha-se a uma isotérmica do tipo II; ii) o limite inferior do ramo de dessorção esta normalmente localizada na cavitação-induzida p/p^0 . Certas argilas, agregados de partículas em forma de placas não rígidas e estruturas com macroporos que não estão completamente cheios com a condensação capilar são alguns exemplos onde ocorre este tipo de histerese. [37]

Histerese do tipo H4: a curva de adsorção é composta pela isotérmica do tipo I e II e a absorção é mais pronunciada para valores de p/p^0 mais baixos, que estão associados ao preenchimento dos microporos. Este tipo de histerese pode ser encontrado em alguns

zeólitos mesoporosos, carvões microporosos e mesoporosos e agregados de cristais de zeólitos. [37]

Apesar da histerese do tipo H5 ser pouco usual, a sua forma distinta está associada a certas estruturas de poros que contêm mesoporos abertos e parcialmente bloqueados, tome-se como exemplo *templates* de sílica ligadas hexagonalmente. [37]

As histereses dos tipos H3, H4 e H5 possuem como característica comum a redução acentuada da curva de dessorção, situando-se geralmente num intervalo estreito de p/p^0 . [37]

3.2.2. Método t e σ

Nos sólidos microporosos o parâmetro textural mais relevante é o volume microporoso (V_{micro}). Este pode ser calculado recorrendo a utilização de uma curva de referência constituída por uma isotérmica usando o mesmo adsorvato, mas obtida para um material não poroso e quimicamente análogo ao material em estudo. O volume microporoso é obtido a partir da comparação gráfica das isotérmicas das amostras em estudo com uma curva de referência. [38]

No método t, a isotérmica experimental é transformada numa curva t, no qual pela razão n^{ads}/n_m para um dado p/p^0 versus t, que representa a espessura estatística do filme adsorvido do material não poroso, pode ser estimado através da seguinte relação (Equação 2): [38]

$$t = \frac{n^{\text{ads}}}{n_m} \cdot \sigma \quad (2)$$

Em que o n^{ads} é a quantidade adsorvida a uma dada pressão relativa, o n_m é a quantidade adsorvida correspondente à monocamada e σ corresponde à espessura média de uma única camada adsorvida. [38]

Uma equação padrão referente a curva t foi obtida por Boer (Equação 3), e representa a adsorção de nitrogénio a uma temperatura de -196 °C em adsorventes não porosos. Estes materiais exibem áreas oxídicas tal como os materiais síliciosos: [39]

$$t = \left[\frac{13,99}{\log \frac{p}{p^0} + 0,034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

As diferenças entre a forma da isotérmica experimental e a padrão, resultam em regiões não lineares do t-plot e em intercessões negativas ou positivas se o t-plot é extrapolado para t=0. Estes desvios da isotérmica padrão podem ser usados para obter informações acerca de volumes microporosos específicos bem como a área do adsorvente. [39]

Em 1970 Sing introduziu uma modificação simples no método t, de modo a evitar avaliações prévias do n_m e para que a análise abrangesse virtualmente todo tipo de sistemas de adsorção física. [39]

No método α_s , substitui-se o n_m pelo n_s , o qual representa a quantidade adsorvida à pressão relativa $(p/p^0)=0,4$ de forma a garantir o preenchimento dos microporos: [39]

$$\alpha_s = \frac{n_{ads}}{n_s} \quad (4)$$

em que:

- n_{ads} representa a quantidade de moles adsorvida a uma dada pressão;
- n_s é a quantidade dos moles adsorvidas necessária para encher todos os poros a uma pressão relativa de $p/p^0=0,4$ (assim para $p/p^0=0,4$, o valor do parâmetro α_s é 1). [39]

Ou pela equação:

$$\alpha_s = \frac{V_{ads}}{V_s} \quad (5)$$

em que:

- V_{asd} representa o volume adsorvido a uma dada pressão;

- V_s é a quantidade de volume adsorvido necessário para preencher os poros do material de referência a uma pressão relativa de $p/p^0=0,4$ (assim para $p/p^0=0,4$, o valor do parâmetro α_s é 1). [39]

Assim a isotérmica reduzida para o adsorvente padrão não poroso (curva α_s) é obtida pelo gráfico α_s versus p/p^0 , não sendo necessário a determinação da capacidade da monocamada. [38]

A Figura 12 mostra a representação das diferentes curvas t ou α_s de acordo com os diferentes tipos de adsorventes.

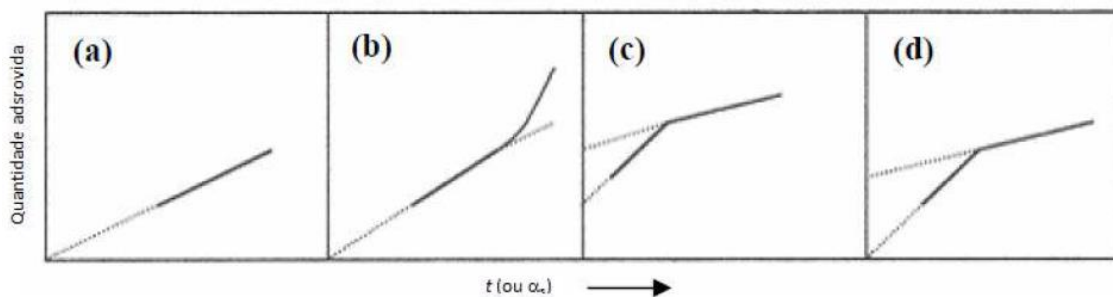


Figura 12- Representação das curvas t ou α_s . [40]

Como se pode ver na Figura 12 as curvas t ou α_s são diferentes consoante o tipo de adsorvente, no caso **a)**, a representação é linear desde a origem, o que leva a concluir que existe a presença de um sólido com características texturais idênticas à do sólido de referência, ou seja, não possui porosidade e a adsorção processa-se inicialmente em monocamada e depois passa a multicamada. No caso **b)** observa-se um desvio positivo para valores elevados de α_s . Isto revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido em análise é microporoso. No caso **c)** e **d)**, a ocorrência de desvio negativo indica a existência no adsorvente de microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas. [40]

3.3. Caracterização morfológica

A microscopia eletrónica é uma técnica que permite a observação direta da morfologia de partículas ou agregados de partículas com uma ampliação ajustável na gama de

$10^{-4} - 10^{-10}$ m. Através das imagens consegue-se obter dados sobre o tamanho das partículas, distribuição bem como a forma das partículas. ^[36]

Os principais tipos de microscopia eletrónica são: ^[41]

- Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)
- Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A TEM possui como grande vantagem o fornecimento de uma imagem real, com uma distinção de partículas com dimensões da ordem dos 0,2 nm. Ao passo que a SEM é muito usada no estudo da topografia da amostra. ^[32, 41]

O desenvolvimento de aplicações envolvendo os catalisadores heterogéneos suportados tem motivado estudos por parte dos investigadores. Os suportes catalíticos possuem diversas aplicações, tais como o aumento da área de superfície do catalisador, redução do custo de fabrico e enriquecimento do comportamento catalítico. ^[42] Neste trabalho os materiais utilizados como suportes foram um zeólito comercial do tipo Y e várias amostras de zeólitos hierárquicos obtidas a partir do zeólito comercial.

4 Complexos de Metais de Transição

A química de coordenação especializa-se no estudo dos compostos de coordenação, complexos neutros ou iônicos, no qual no mínimo um dos íons é um complexo. Um complexo iônico é a combinação de um átomo ou íon metálico central ligado a uma base de Lewis através de ligações covalentes. As bases de Lewis (espécie doadora de elétrons) são denominadas por ligandos e estão coordenadas ao ácido de Lewis, ou seja, ao átomo de metal central (espécie aceitadora de elétrons). [43-45]

A maior parte dos metais usados nos compostos de coordenação são metais de transição, nos quais os elementos metálicos mais relatados nos estudos são o ferro, níquel, cobre, zinco, tecnécio, rutênio, irídio, platina e ouro. [46]

Neste trabalho experimental utilizou-se como ligando o composto hidrotris(pirazolil)metano coordenado a um centro metálico de ferro(II), cuja estrutura se mostra adiante.

4.1. Tris(pirazolil)alcanos

A natureza dos ligandos quando coordenados ao íon metálico determinam as propriedades dos compostos inorgânicos, organometálicos ou bioinorgânicos formados. O pirazole (Figura 13) é um dos compostos aromáticos heterocíclicos mais estudados em química de coordenação, seja como ligando ou quando incorporado em ligandos polidentados tal como o poli(pirazolil)boratos ou poli(pirazolil)alcanos. [47]

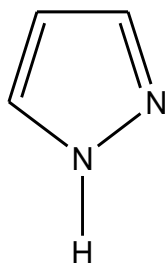


Figura 13- Molécula de pirazole.

Este composto heterocíclico orgânico com 5 membros possui dois centros adjacentes com nitrogênio, onde apenas um deles pode doar elétrons. [47]

Os tris(pirazolil)alcanos constituem uma família de compostos polidentados que se caracteriza por possuírem 3 anéis azólicos, estáveis aos ataques químicos como por exemplo a agentes oxidantes e redutores. Genericamente são representados pela fórmula $RC(pz^x)_3$ (Figura 14), [48]

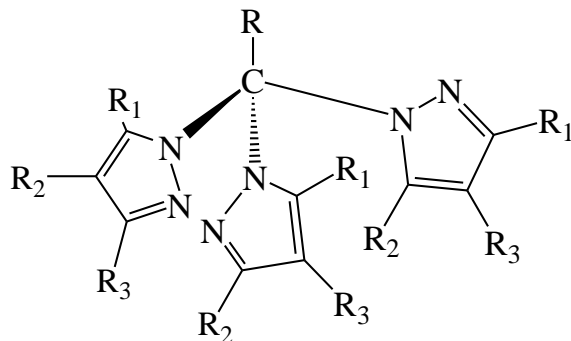
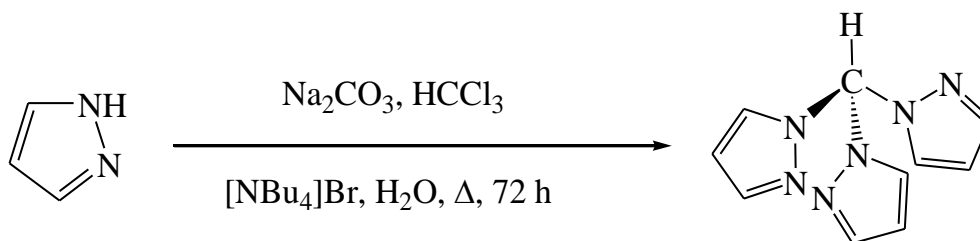


Figura 14- Estrutura genérica do composto tris(pirazolil)alcano.

em que pz^x corresponde ao grupo pirazolilo. Os diversos substituintes (x) que podem ocupar os anéis são: $R = H$ ou alquilo; $R_1 = H$ ou Me; $R_2 = H, Me, Ph, t-Bu$ ou *i-Pr*; $R_3 = H$ ou Me. [48, 49]

4.1.1. Hidrotris(pirazolil)metano

O composto hidrotris(pirazolil)metano ou Tpm ($HC(pz)_3$) é o membro mais simples da família dos tris(pirazolil)alcanos. O Tpm foi sintetizado pela primeira vez em 1937 por Huckel e Bretschneider, com um rendimento de 34%. Após várias pesquisas, em 1987 Elguero propôs uma nova síntese, no entanto o rendimento obtido foi de 24%. [50] Contudo no ano de 2000, Reger *et al.*, [51] conseguiram obter um rendimento reacional de 63%, com um processo que consiste no aquecimento de uma mistura de pirazole, água, clorofórmio, brometo de tetrabutilamônio e carbonato de sódio, sob refluxo durante 3 dias. A síntese do composto hidrotris(pirazolil)metano foi realizada de acordo com este procedimento (Esquema 1).



Esquema 1- Síntese do composto hidrotris(pirazolil)metano. [6]

O composto hidrotris(pirazolil)metano ou Tpm, caracteriza-se por ser neutro ao passo que o seu análogo hidrotris(pirazolil)borato ou Tp é aniônico. O composto hidrotris(pirazolil)metano é aquiral em solução. [52]

Avanços recentes na síntese dos compostos tris(pirazolil)metano nomeadamente a síntese assistida por micro-ondas, oferecem uma nova oportunidade para o desenvolvimento desta classe útil e promissora de compostos. [6]

4.1.2 Propriedades de coordenação

O composto hidrotris(pirazolil)metano possui geometria tetraédrica, ou seja, os três heteroátomos de azoto que correspondem aos anéis pirazolilo, ocupam as três posições faciais adjacentes da esfera de coordenação do centro metálico. Este tipo de configuração é análoga à posição característica do ataque de um escorpião, e por esta razão esta classe de compostos é denominada por escorpionatos. [6] O termo escorpionato é usado para descrever o intercâmbio entre os modos de coordenação bidentado e tridentado que os ligandos podem apresentar.

O composto hidrotris(pirazolil)metano pode estar coordenado ao centro metálico de duas formas: (κ^2) ou (κ^3) como se pode ver na Figura 15. [6]

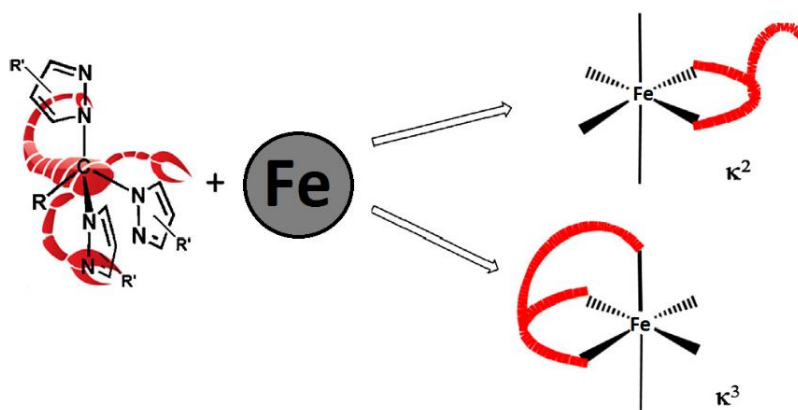


Figura 15- Esquema que demonstra as diferentes coordenações do ligando escorpionato Tpm. [52]

Na forma κ^2 , dois anéis pirazolilo estão coordenados ao átomo metálico, enquanto que o terceiro está virado para frente como se se tratasse da cauda do escorpião, no entanto quando está na forma κ^3 os três anéis pirazolilo ocupam as posições faciais adjacentes desocupadas, que constituem a esfera de coordenação do centro metálico. [5, 6, 52]

Desde que Trofimenko descobriu os compostos poli(pirazolil)borato, $RB(pz)_3$, a sua química de coordenação tem sido extensivamente desenvolvida com particular interesse na capacidade de se modificar ou controlar o ambiente estereoquímico e eletrónico do centro metálico através da variação do grupo pirazolilo. No entanto o mesmo não acontece com os compostos tris(pirazolil)metano devido às dificuldades associadas à síntese em que ainda se obtêm baixos rendimentos. ^[52]

4.1.3 Aplicações do composto hidrottris(pirazolil)metano

Os compostos hidrottris(pirazolil)metano e borato atualmente são muito usados em química de coordenação. Estes compostos, quer apresentem substituintes ou não, proporcionam uma blindagem ao centro metálico onde se encontram coordenados e ao mesmo tempo são ligandos espectadores viáveis. ^[5,6]

Devido a estes fatores, estes compostos tornam-se úteis para a síntese de complexos, conseguindo-se coordenar a qualquer metal da tabela periódica, o que proporciona diversas aplicações em áreas como catálise, biomedicina (metalofármacos, atividade antibacteriana, bem como propriedades anti-tumorais) e sistemas de imitação enzimáticos. ^[5,6]

Os complexos de hidrottris(pirazolil)metano, nomeadamente os de metais como ferro, vanádio, cobre, níquel, cobalto, rénio, crómio e ouro já foram aplicados com sucesso como precursores de catalisadores em reações em meio homogéneo de oxidação de alcanos, nomeadamente oxidações peroxidativas, isto é, usando peróxidos (usualmente peróxido de hidrogénio) como oxidante de forma a obter álcoois e cetonas e carboxilações para produzir ácidos carboxílicos. ^[53-61] Apesar do sucesso, esta área permanece pouco explorada, devido à dificuldade de ativação das ligações C-H e C-C em compostos tão inertes, que continua a impedir a sua utilização na síntese direta de produtos químicos de alto valor acrescentado. ^[52, 61, 62]

Além das reações de oxidação de alcanos, estes complexos já foram utilizados como catalisadores em reações de epoxidação dos alkenos sendo esta muito importante na síntese de produtos de química fina e *commodities*. Estes também foram usados como

precursores de catalisadores bem como catalisadores em reações de oxidação de Baeyer-Villiger que visa a transformação de cetonas cíclicas e acíclicas em lactonas e ésteres respectivamente.^[52] Estes complexos também foram utilizados em reações de acoplamento C-C de um aldeído a um nitroalcano de modo a obter β -nitroálcoois (reação de Henry). A reação de Henry é uma das mais importantes reações que formam ligações carbono-carbono uma vez que gera espécies que funcionam como blocos de construção em produtos naturais biologicamente ativos e em produtos farmacêuticos.^[63]

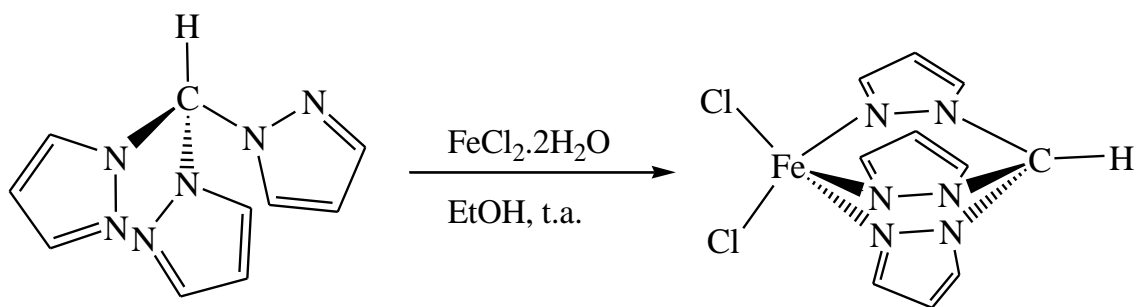
4.2 Complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II)

Os complexos de ferro têm sido largamente usados em catálise homogênea, devido à baixa toxicidade, baixo preço e elevada disponibilidade deste metal. Além disso, os catalisadores de ferro são enantioselectivos, proporcionam elevada atividade assim como estruturas bem caracterizadas. No entanto, são solúveis em fase líquida juntamente com os reagentes o que dificulta a sua separação dos produtos de reação, reciclagem e aplicação de processos de fluxo contínuo.^[61]

A combinação das propriedades dos complexos homogêneos com as vantagens dos sistemas de complexos heterogêneos através da ancoragem dos complexos organometálicos em materiais porosos é uma área muito promissora da química para o desenvolvimento de processos químicos sustentáveis.^[61]

Vários complexos metálicos de crómio, cobalto, cobre, ouro, ferro, manganésio, molibdénio, níquel, ródio, ruténio, paládio e platina, já foram heterogeneizados com sucesso.^[61]

Neste trabalho sintetizou-se o complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II) tal como está exemplificado no Esquema 2.



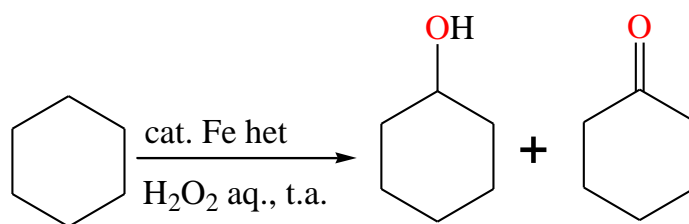
Esquema 2- Síntese do complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC(pz)}_3\}]$. ^[55]

O complexo C-escorpionato de ferro(II) possui geometria piramidal tetragonal. Para além de 2 átomos de cloro coordenados ao centro de ferro, o Tpm coordena-se ao centro metálico na forma κ^3 , isto é, os 3 anéis pirazolilo encontram-se ligados ao átomo de ferro através dos seus átomos de azoto. Esta configuração dos anéis pirazolilo é indicada no espectro de $^1\text{HRMN}$ através da equivalência magnética dos protões. Este complexo possui cor amarela, e é solúvel em água, apesar do ligando C-escorpionato ser insolúvel em água. ^[55]

5. Oxidação Catalítica do Ciclo-hexano

Os alcanos são uma das famílias de moléculas orgânicas mais estudadas. Estes hidrocarbonetos não têm ligações múltiplas entre os átomos de carbono e por isso são denominados de compostos saturados, pois além de possuírem uma ligação simples contêm o número máximo de átomos de hidrogénio que o composto de carbono pode possuir. Os ciclo-alcanos são alcanos nos quais todos ou alguns dos átomos de carbono estão dispostos em um anel. ^[64, 65]

Estes compostos saturados possuem baixa reatividade, são apolares, e de acordo com a regra empírica << polar dissolve polar, apolar dissolve apolar >>, os alcanos são solúveis em solventes apolares como o benzeno e clorofórmio e insolúveis em água e outros solventes polares. Uma vez que os alcanos são considerados como solventes estes apenas dissolvem compostos de baixa polaridade. Os alcanos são menos densos que a água e inicialmente a densidade aumenta com a massa molar, no entanto tende para um valor limite de cerca de 0,8. O ponto de fusão destes compostos aumenta consoante o número de átomos de carbono da molécula. ^[66, 67] Os alcanos podem ser obtidos através da refinação de petróleo bruto e através do gás natural. ^[68]



Esquema 3- Oxidação do ciclo-hexano em meio heterogéneo obtendo-se ciclo-hexanona e ciclo-hexanol.

A oxidação do ciclo-hexano resulta em vários compostos tais como a ciclo-hexanona, ciclo-hexanol e formam-se em pequenas quantidades ácido adípico, ácido glutárico e ácido succínico. A ciclo-hexanona e o ciclo-hexanol são intermediários importantes pois servem de matérias-primas na produção de ácido adípico e a caprolactama ^[69]. Por sua vez, o ácido adípico é usado como matéria-prima para a produção de polímeros *nylon-6* e *nylon-6,6*, espumas de poliuretano, plastificantes e lubrificantes, etc. ^[70, 71]

Industrialmente a oxidação do ciclo-hexano é realizada a 150 °C, utilizam-se sais de cobalto como catalisador homogéneo e dioxigénio como oxidante. ^[72, 73] Através deste método o rendimento reacional obtido é baixo c.a 4%, para se conseguir obter uma taxa de seletividade para ciclo-hexanol e ciclo-hexanona de 70-85%. ^[74]

O desenvolvimento de catalisadores bem como de processos catalíticos amigos do ambiente, têm se tornado alvo de muito interesse para os estudos recentes, tome-se como exemplo o uso de peróxido de hidrogénio como oxidante nas reações de oxidação. Para além deste produto oxidar fortemente o substrato e ser barato, permite a obtenção de apenas água como subproduto. ^[70, 73, 75] Atualmente realizam-se estudos no âmbito de desenvolver novos sistemas catalíticos em condições suaves, usando diferentes oxidantes, hidroperóxido de *t*-butilo, oxigénio molecular e ozono. ^[54]

Dentro da classe dos catalisadores heterogéneos, alguns catalisadores são formados através da imobilização de catalisadores homogéneos em suportes inorgânicos heterogéneos como por exemplo sílica, alumina, zircónia, carvão ativado, MOFs, polímeros, zeólitos ou aluminofosfatos. ^[54, 75]

5.1. Oxidação de alcanos em fase homogénea

Vários estudos têm reportado o uso de sistema catalíticos com base em complexos de metais de transição com o ligando escorpionato hidrotris(pirazolil)metano, como forma de obter elevada seletividade e eficiência em reações de funcionalização de alcanos (tipicamente os cíclicos) em álcoois e cetonas correspondentes. ^[52]

Nos compostos C-escorpionato, que na sua constituição possuem três anéis pirazolilo, facilmente ocorre a mudança de posição durante a reação, uma vez que pode ocorrer descoordenação parcial mediante a protonação em meio ácido (com geração de centros metálicos insaturados). Estes (através dos átomos de nitrogénio e oxigénio) podem ajudar nas etapas de transferência de protões, em que se pensa estarem envolvidos os processos chave (tal como a geração do metal-promotor do radical hidroxilo a partir do peróxido de hidrogénio), promovendo o comportamento catalítico observado dos seus complexos em meio aquoso ou com acetonitrilo. Estas podem ser as razões pelas quais a atividade catalítica dos complexos hidrotris(pirazolil)metano é significativamente maior do que a exibida pelos correspondentes sais metálicos. Além disso em alguns casos são formados complexos solúveis em água favorecendo a utilização da reação em meio aquoso. ^[52]

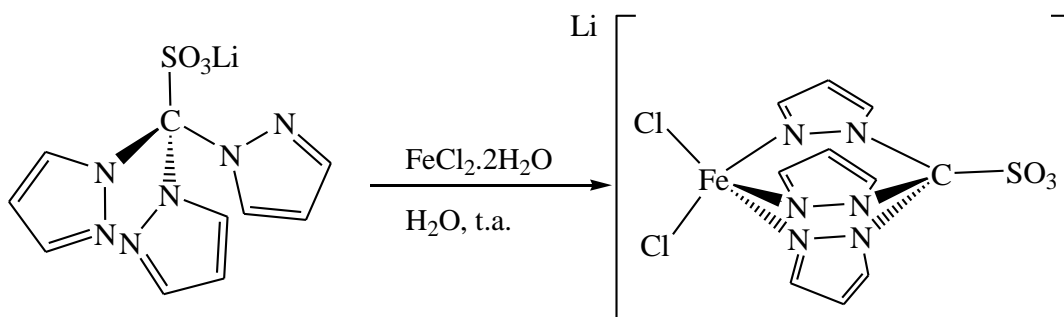
Os complexos hidrotris(pirazolil)metano de vanádio(III, IV ou V), ferro(II), cobre(II), rênio(III ou VII) e ouro(III), possuem atividade catalítica para a reação de oxidação de ciclo-hexano utilizando peróxido de hidrogénio que possibilita a obtenção de forma única do álcool e cetonas correspondentes (produtos finais). ^[52]

Além dos produtos finais encontra-se presente em solução o organohidroperóxido (ROOH), sendo que a sua presença pode ser comprovada usando o método proposto por Shul'pin que compara a concentração do álcool e cetonas antes e depois do tratamento da solução com trifenilfosfina, resultando no aumento do álcool em detrimento do organohidroperóxido e numa diminuição da cetona correspondente. Estas reações são realizadas em meio ácido usando acetonitrilo como solvente, peróxido hidrogénio como agente oxidante, à temperatura ambiente ou ligeiramente acima desta. ^[52]

Silva *et. al.*,^[55] estudaram a atividade catalítica em fase homogênea dos complexos $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$, $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$, $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$, $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$, $[\text{CuCl}\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$ e $[\text{CuCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ na reação de oxidação do ciclo-hexano para obter ciclo-hexanona e ciclo-hexanol. Saliente-se que estes complexos podem atuar como catalisadores ou precursores de catalisadores na reação peroxidativa do ciclo-hexano.

As reações foram realizadas em meio ácido (HNO_3), utilizando o peróxido de hidrogênio (solução aquosa a 30%) como oxidante à temperatura ambiente. Abaixo apresentam-se os diversos resultados obtidos bem como os Esquemas com a síntese dos complexos utilizados.^[55]

O complexo de ferro(II) $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ e $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$ apresentaram atividades catalíticas elevadas para a reação de oxidação do ciclo-hexano. A síntese destes complexos encontra-se, respetivamente, nos Esquemas 2 e 4.



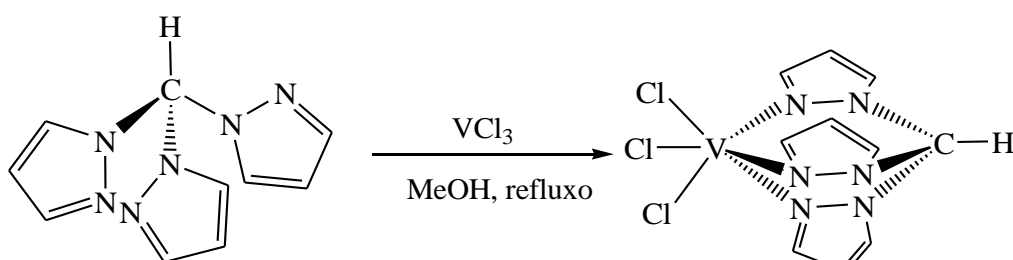
Esquema 4- Síntese do complexo $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$.^[55]

Através da reação de oxidação do ciclo-hexano utilizando os complexos de ferro, obtiveram TONs de 522 para o complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ e 600 para o complexo $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$, após 6 horas de reação.^[55]

Alterando as condições experimentais, os autores testaram os complexos e obtiveram rendimentos reacionais de 13% para o complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ e 25% para o complexo $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$. Embora inicialmente os rendimentos reacionais fossem de 6% para o complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ e 8 % para o complexo

$\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$, os autores relataram que utilizando um excesso de peróxido de hidrogénio há um aumento do rendimento reacional. ^[52, 55]

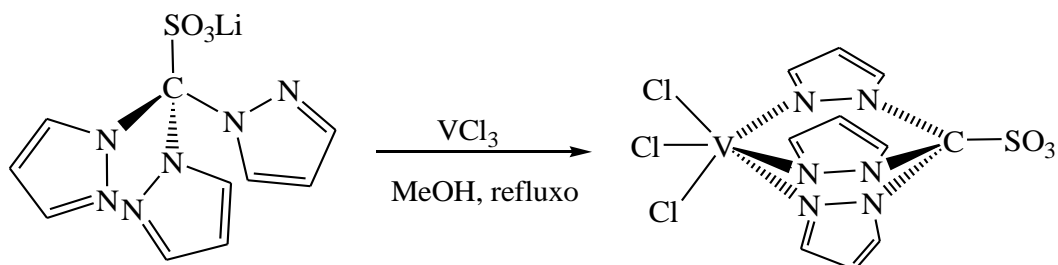
A preparação do complexo de vanádio $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ foi realizada de acordo com o Esquema 5. ^[55]



Esquema 5- Síntese do complexo $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$. ^[55]

Os autores relataram que com este complexo os resultados são inferiores aos obtidos com os complexos de ferro, ou seja, obteve-se um TON de 167 e um rendimento reacional de 13%. ^[55]

O complexo $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$ foi preparado nas mesmas condições reacionais, que constam no Esquema 6. ^[55]

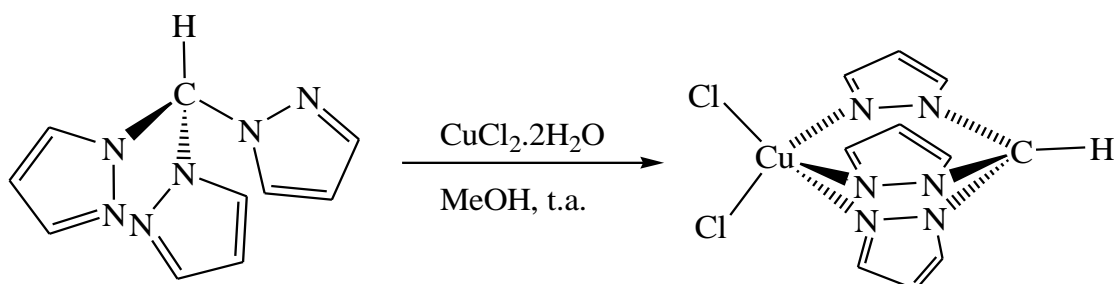


Esquema 6- Síntese do complexo $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$. ^[55]

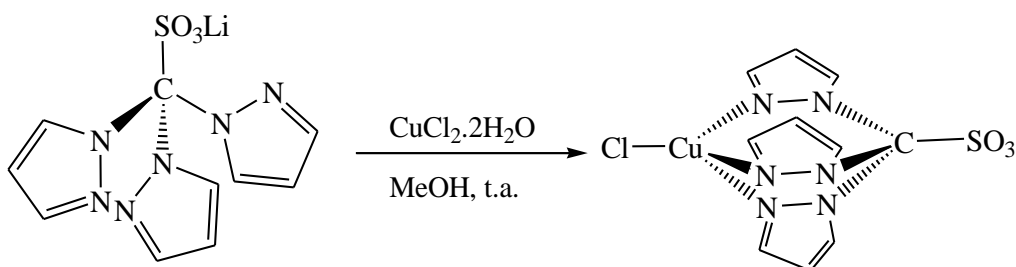
Silva *et. al.*, ^[55] relataram que a reação catalisada por este complexo, origina um rendimento reacional de 10% com um TON obtido de 121.

Utilizando os complexos $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ e $[\text{VCl}_3\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ estudaram o efeito da presença do radical iniciador ácido 3-cloroperóxibenzóico e verificaram que os valores de TON eram mais elevados na presença deste ácido. O melhor TON (686) obteve-se quando se utilizou o complexo de ferro na presença do radical iniciador. ^[55]

Foram sintetizados complexos de cobre(II) de acordo com o Esquema 7 e 8. ^[55]



Esquema 7- Síntese do complexo $[\text{CuCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$. ^[55]



Esquema 8- Síntese do complexo $[\text{CuCl}\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$. ^[55]

Os autores relataram que os complexos de cobre possuem baixa atividade catalítica em comparação com os complexos de ferro e de vanádio, uma vez que o rendimento reacional máximo obtido foi de 4% tanto para o $[\text{CuCl}\{\kappa^3\text{-SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$ e $[\text{CuCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$, e os TONs obtidos foram de 43 e 32 respectivamente. ^[55]

Silva *et. al.* ^[55], testaram também a atividade catalítica do composto *full sandwich* nomeadamente o hidrottris(pirazolil)metano de cobre(II), $[\text{Cu}\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{Cl}_2$ e constataram que este possui baixa atividade, pois o TON e o rendimento obtidos foram de 18 e 2,5%.

Após estes estudos os autores concluíram que os complexos de ferro nomeadamente o $[\text{FeCl}_2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ e $\text{Li}[\text{FeCl}_2\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pz})_3\}]$ providenciam os melhores catalisadores e a sua atividade é promovida por ácido atingindo valores de TON até 690 e rendimentos até 25%. ^[55]

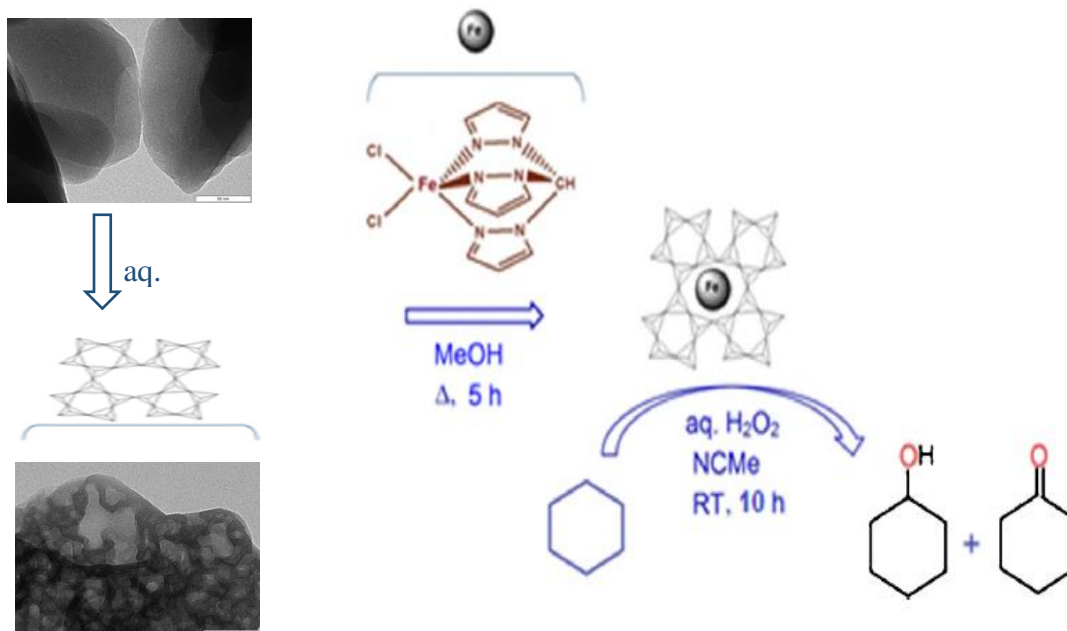
5.1.1. Oxidação de alcanos em sistemas suportados

Nas reações de oxidação de alcanos, é comum a imobilização de catalisadores homogêneos ou precursores de catalisadores em suportes sólidos, formando os sistemas heterogêneos. Através destes sistemas, consegue-se uma fácil separação e reciclagem dos catalisadores, simplificação do procedimento reacional e/ou aumento da estabilidade ou seletividade do catalisador. [55]

A título de exemplo referem-se em seguida alguns estudos realizados em sistemas suportados.

5.1.1.1. Heterogeneização em zeólitos

Martins *et. al.*, [72] estudaram a reação de oxidação do ciclo-hexano em fase heterogênea, no qual utilizaram o complexo de ferro $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ suportado em mordenite comercial e em mordenite sujeita a tratamentos de dessilicação, de acordo com o Esquema 9.



Esquema 9- Oxidação peroxidativa do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona catalisada pelo complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ imobilizado no zeólito mordenite dessilicada. [Adaptado de 52]

O processo utilizado para a reação de oxidação do ciclo-hexano é o que consta no Esquema 9. Saliente-se que esta reação foi realizada em meio ligeiramente ácido (Hpca) e com uma solução aquosa a 30% de H₂O₂.^[52, 72]

Os autores relataram que o sistema catalítico baseado no complexo [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] suportado em mordenite comercial conduziu a um rendimento global de 2%, ao passo que no sistema em que se utilizou o mesmo complexo suportado em mordenite modificada obteve-se boa atividade catalítica, nomeadamente TON de 2,90x10³, para além de um rendimento reacional de 38%.^[52, 72]

Apesar da elevada atividade catalítica e da facilidade na reciclagem (fácil separação do catalisador do meio reacional) que permite ciclos sucessivos, relatou-se a ocorrência da perda significativa da atividade do catalisador, cujo fator principal é a lixiviação (54% do primeiro para o 2º ciclo), tornando-se uma grande desvantagem.^[52, 72]

Com estes estudos concluíram que a geração de mesoporosidade na mordenite através da dessilicação é uma boa estratégia para melhorar a imobilização do complexo de ferro sobre o zeólito e proporciona elevada atividade catalítica. Esta elevada atividade pode estar relacionada com os parâmetros texturais do suporte, uma vez que o complexo de ferro pode estar imobilizado nos mesoporos intercrystalinos, o que melhora a acessibilidade do reagente a estes.^[52, 72]

5.1.1.2. Heterogeneização em sílica funcionalizada

Mishra *et al.*,^[54] reportam o uso de complexos de rênio(III) imobilizados em 3-aminopropil sílica funcionalizada, como catalisadores na reação de oxidação do ciclo-hexano de modo a obter ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Neste sistema catalítico utilizaram dióxigênio como oxidante na ausência de solvente e aditivos.

Os complexos de rênio(III) utilizados foram [ReClF{N₂C(O)Ph}(Hpz)₂(PPh₃)], [ReCl₂{N₂C(O)Ph}(Hpz)(PPh₃)₂] e [ReCl₂{N₂C(O)Ph}(Hpz)₂(PPh₃)] (Figura 16).^[54]

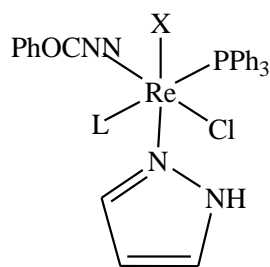


Figura 16- Complexo pirazole de rênio (III). ^[54]

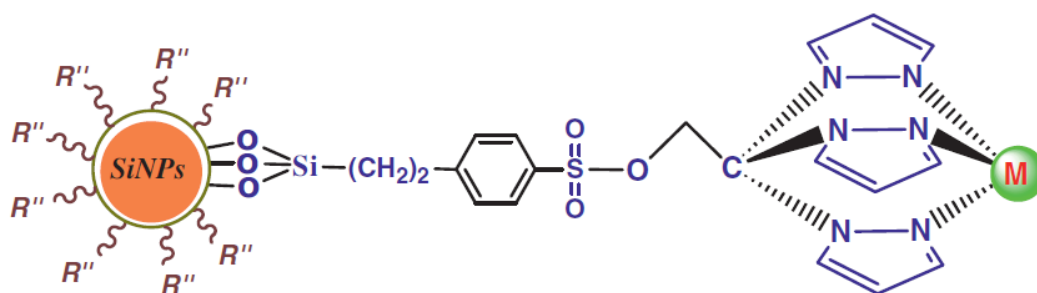
em que: L= Hpz; PPh₃; X=F, Cl, Cl, Hpz = pirazole.

Neste estudo verificaram que os complexos de rênio que atuam como catalisadores homogêneos em reações peroxidativas do ciclo-hexano, onde se usa peróxido de hidrogênio como oxidante, são inativos em condições aeróbias. Contudo quando são imobilizados em 3-aminopropil sílica funcionalizada, catalisam a oxidação do ciclo-hexano com dióxigênio (19 atm O₂, 150 °C, 8 h), obtendo como produtos ciclohexanona e ciclo-hexano com uma conversão global de 16% para a (cetona e álcool) e com 95% de seletividade. ^[52, 54]

Mishra *et al.*, ^[54] verificaram que o complexo [ReClF{N₂C(O)Ph}(Hpz)₂(PPh₃)], apresenta melhor atividade e seletividade comparativamente aos restantes complexos de rênio, uma vez que o ligando flúor possui um caracter doador de elétrons mais forte que o cloreto, promovendo um maior estado de oxidação (por O₂) do complexo o que favorece a reação do alceno.

Para além destes sistemas reportou-se o uso de catalisadores suportados em metais, usados na reação de oxidação do ciclo-hexano tais como bis(malato)oxovanádio, complexos de base Schiff V, complexos de cobalto ou mesmo complexo macrocíclico Co-V, que apresentam taxas de conversão de 15, 13, 20 e 15% respetivamente, cujas performances são comparáveis às dos complexos de rênio imobilizado em 3-aminopropil sílica funcionalizada. ^[52, 54]

Machado *et al.*, ^[76] suportaram os compostos [CuCl₂{κ³-HOCH₂C(pz)₃}], [V=OCl₂{κ³-HOCH₂C(pz)₃}] e [V(acac){κ³-HOCH₂C(pz)₃}] em nanopartículas de sílica para catalisar a reação de oxidação do ciclo-hexano.



Esquema 10- Representação esquemática de compostos *N,N,N*-tris(pirazolil)etanolcobre(II) e vanádio(IV) imobilizados em nanopartículas de SiNPs (catalisadores híbridos).^[76]

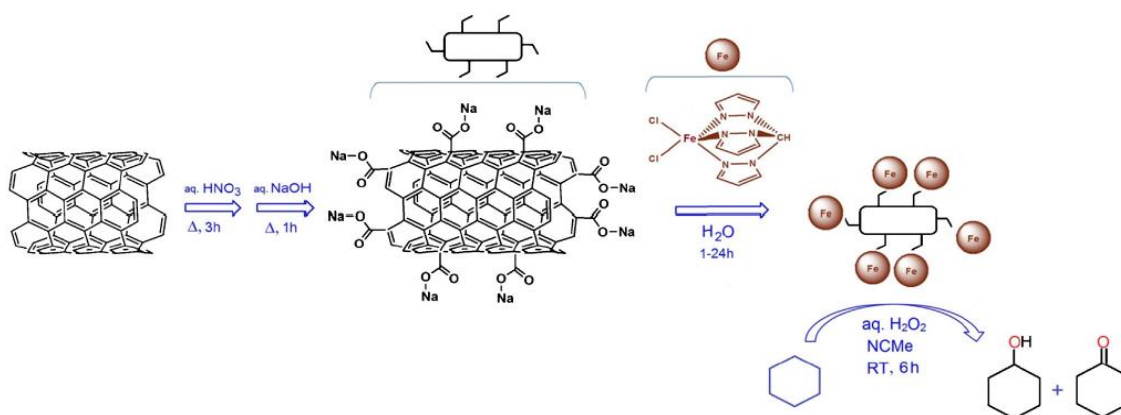
em que M= Cu ou V, R''= outras unidades ancoradas; SiNPs= nanopartículas de sílica.

Nesta reação utilizou-se dióxigênio como oxidante (150 °C, 10 bar), e obteve-se como produtos ciclo-hexanona e ciclo-hexanol.^[67] Os melhores resultados foram obtidos com o catalisador [V=OCl₂{κ³-HOCH₂C(pz)₃}] com rendimentos de 27,6%, 2607 de TON e com 95% de seletividade. O rendimento obtido com o catalisador [CuCl₂{κ³-HOCH₂C(pz)₃}] foi de 13,7%, 1216 de TON, com 84,6% de seletividade. Por último com o catalisador [V(acac){κ³-HOCH₂C(pz)₃}] obteve-se 24,6% de rendimento, 2166 de TON e 90,6% de seletividade.^[76]

5.1.1.3. Heterogeneização em materiais de carvão

Martins *et. al.*,^[61] estudaram a atividade catalítica do complexo [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}] imobilizado em diferentes materiais de carbono na reação de peroxidativa do ciclo-hexano.

O complexo foi imobilizado em carvões comerciais e modificados (com ácido nítrico seguido de hidróxido de sódio). Estes tratamentos tiveram como objetivo produzir catalisadores ativos, seletivos e recicláveis (Esquema 11). Os carvões utilizados foram o carvão ativado (AC), xerogel de carbono (CX) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNT).^[52, 61]



Esquema 11- Oxidação peroxidativa do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona catalisada pelo complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ imobilizado em materiais de carvão. ^[52]

Comparando com as atividades do sistema em fase homogênea, verificaram que a heterogeneização do complexo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi mais eficiente, uma vez que se obteve um TON de $5,6 \times 10^3$ e um rendimento de 21%. Este material foi previamente tratado com ácido nítrico e hidróxido de sódio. ^[52, 61]

Para além do complexo de ferro, foi relatada a heterogeneização de complexos de ouro (Figura 17), nomeadamente $[\text{AuCl}_2\{\kappa^2\text{-HC}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$, $[\text{AuCl}_2\{\kappa^2\text{-HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ e $[\text{AuCl}_2\{\kappa^2\text{-HOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ nos materiais de carbono mencionados acima (carvão activado, xerogel de carbono e nanotubos de carbono de paredes múltiplas). Os C-escorpionatos de ouro(III) heterogeneizados atuam como catalisadores na reação de oxidação do ciclo-hexano para obter ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Esta reação foi realizada a temperatura ambiente, utilizando como oxidante peróxido de hidrogénio. ^[52, 61]

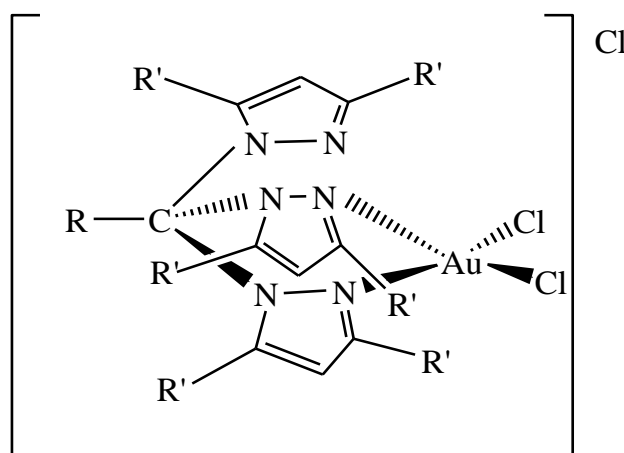


Figura 17- Complexo C-escorpionato de ouro(III). ^[61]

em que:

- $R=R'=H$ para $[AuCl_2\{\kappa^2-HC(pz)_3\}]Cl$;
- $R=H, R'=3,5-Me_2$ para $[AuCl_2\{\kappa^2-HOCH_2C(pz)_3\}]Cl$;
- $R=CH_2OH, R'=H$ para $[AuCl_2\{\kappa^2-HC(3,5-Me_2pz)_3\}]Cl$.

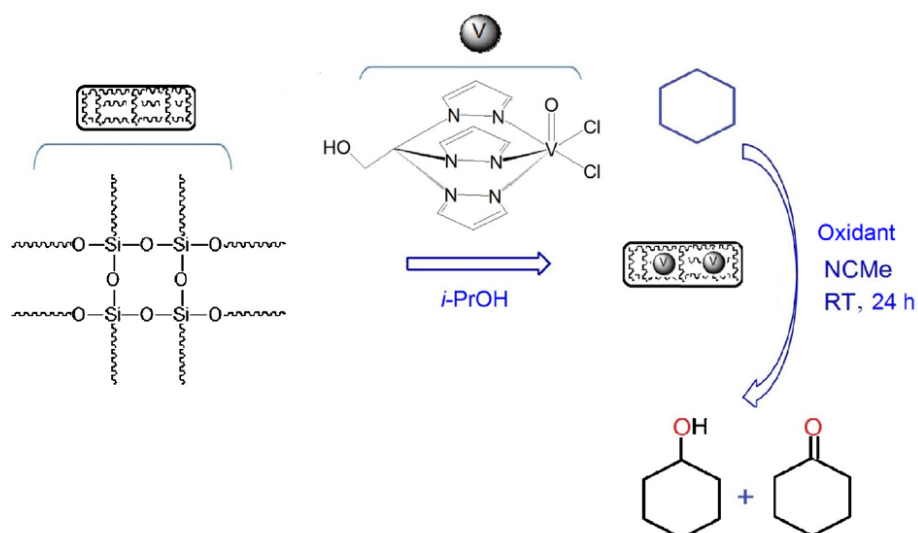
Os autores verificaram que os resultados associados aos complexos de ouro conduzem a rendimentos duas vezes maior do que aquele obtido com o complexo $[^nBu_4N][AuCl_4]$, o que indica que ocorre um envolvimento mais favorável do ligando C-escorpionato nas etapas assistidas de ouro durante a oxidação catalítica. Dentro dos catalisadores de ouro, o $[AuCl_2\{\kappa^2-HOCH_2C(pz)_3\}]Cl$ suportado em CNT, apresentou-se como sendo o mais eficaz, obtendo-se TONs até 8×10^2 e rendimento até 16%. Comparando com os sistemas análogos homogêneos, os complexos heterogeneizados apresentam uma maior atividade catalítica, no entanto a seletividade mantém-se igual em ambos os sistemas. ^[52, 61]

Em suma, os sistemas que utilizam complexos de ferro(II) e ouro(III) heterogeneizados em materiais de carbono permitem uma fácil recuperação e reutilização do catalisador a partir da mistura reacional e sem ocorrência de perda significativa de atividade, ou seja conseguem realizar-se pelo menos cinco ciclos consecutivos mantendo 96% da atividade inicial, concomitante com elevada seletividade para o ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. ^[52]

5.1.1.4. Heterogeneização em membranas poliméricas

A utilização de estratégias envolvendo suporte poliméricos, tem tido um crescimento exponencial, uma vez que oferece como vantagens resistência mecânica, estabilidade química e porosidade. ^[52, 60]

Para além das vantagens acima mencionadas, a membrana de dimetilpolissiloxano (PDMS) favorece a criação de um ambiente hidrofóbico ao redor do centro ativo do metal conduzindo ao controle da adsorção e absorção preferencial de moléculas apolares tais como alcanos e alcenos. Foi reportado um estudo no qual se analisou a atividade catalítica dos complexos de óxido-vanádio(IV) $[VOCl_2\{\kappa^3-HOCH_2C(pz)_3\}]$ e $[VO(acac)_2(Hpz)]$ suportados sobre a membrana de dimetilpolissiloxano na reação de oxidação do ciclo-hexano ^[52, 60] (Esquema 12).



Esquema 12- Oxidação peroxidativa do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona catalisada por complexo $[\text{VOCl}_2\{\kappa^3\text{-HOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3\}]$ e $[\text{VO}(\text{acac})_2(\text{Hpz})]$ suportado em PDMS. ^[52]

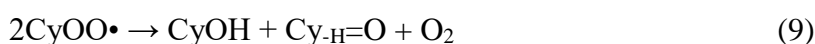
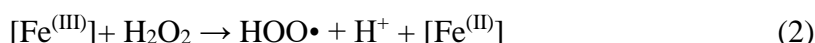
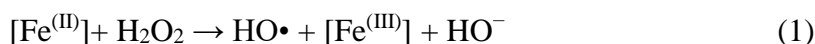
Neste estudo os autores realizaram testes com vários oxidantes com diferentes polaridades, nomeadamente, o peróxido de benzóilo (BPO), hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP), ácido *m*-cloroperoxibenzóico (mCPBA), peróxido de hidrogénio ou aduto de peróxido de hidrogénio e ureia. ^[52, 60]

Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizaram oxidantes menos polares, nomeadamente mCPBA e BPO, uma vez que o carácter hidrofóbico da membrana favorece a sorção. O mCPBA foi o mais eficaz obtendo-se valores de TONs até 1100 e 620 sob condições homogéneas e heterogéneas, respetivamente. ^[52, 60]

Neste estudo conclui-se que apesar da catálise com suporte de PDMS poder ser promissora devido à fácil obtenção de catalisadores de vanádio(IV) e baixo custo da membrana, este sistema possui como principal desvantagem a impossibilidade de reciclagem nas condições estudadas, o que carece de otimização. ^[52, 60]

5.2. Mecanismo da reação

Considera-se que a reação de oxidação peroxidativa do ciclo-hexano, catalisada pelo complexo C-escorpionato de ferro(II) ocorre através do mecanismo radicalar envolvendo os radicais carbono e oxigénio, tendo em vista o efeito inibidor observado (sem produtos detetados) quando é realizada na presença de armadilhas de radicais de carbono, como o CBrCl_3 , ou armadilhas de radicais de oxigénio, tal como Ph_2NH (Esquema 13).^[52, 61]



Esquema 13- Possível mecanismo de oxidação do ciclo-hexano para obter ciclo-hexanona e ciclo-hexanol.^[52, 61]

A decomposição do peróxido de hidrogénio catalisada por metais (na presença de Hpca) pode levar à formação de radicais de oxigénio nomeadamente o $\text{HOO}\cdot$ e o $\text{HO}\cdot$, tal como sugerido quando se utiliza catalisadores de ferro, vanádio e cobre (reações 1 e 2). Neste tipo de reações acredita-se que a água pode catalisar o ião H^+ com vista a formar o $\text{HO}\cdot$ a partir do H_2O_2 . Apesar do efeito promotor do ácido (Hpca) ter sido descoberto por Shul'pin em oxidações homogéneas catalisadas pelo vanádio, foi reconhecido mais tarde a sua importância em reações peroxidativas de alcanos em fase homogénea, catalisadas pelo ferro. A coordenação do pca^- (base conjugada) no ferro, promove a transferência de prótons a partir do peróxido de hidrogénio ligado a um ligando óxido ou hidróxido, promovendo assim a formação de radicais hidroperóxido ($\text{HOO}\cdot$) e hidróxido ($\text{HO}\cdot$).^[52, 61]

O radical cicloalquilo $\text{Cy}\cdot$ é formado a partir da abstração do hidrogénio do ciclo-hexano pelo radical $\text{HO}\cdot$ (reação 3). A reação do $\text{Cy}\cdot$ com o o dióxigénio leva a formação do

CyOO• (reação 4) e por sua vez o CyOOH pode ser formado a partir da abstração do hidrogénio do H₂O₂ pelo radical CyOO• (reação 5), ou mediante a redução do CyOO⁻ pelo metal [Fe^(II)] seguido por protonação. A decomposição do CyOOH para CyO• e CyOO• (reação 6 e 7) dão origem aos produtos ciclo-hexanol (CyOH) e a ciclo-hexanona (Cy_{-H}=O) (reação 8 e 9). Nos passos que envolvem o ferro é frequente a alteração do estado de oxidação do metal (+2/+3), e os centros metálicos precursores de catalisador são suscetíveis a tais variações. ^[52, 61]

Capítulo 2 – Preparação dos Suportes e do Complexo

2.1 Preparação dos suportes através do método de rearranjo de cristais com *templates* de surfactantes

Este tipo de tratamento teve como objetivo, a criação de mesoporosidade, gerando assim estruturas com porosidade hierárquica (microporos mais mesoporos). Primeiramente, tratou-se o zeólito com ácido cítrico, em seguida, procedeu-se ao tratamento alcalino na presença de moléculas de surfactante – CTAB.

2.1.1 Pré-tratamento usando ácido cítrico

Tal como mencionado no estudo bibliográfico, este tipo de tratamento tem como objetivo promover a abertura de ligações Al-O através de uma remoção limitada de átomos de alumínio da rede do zeólito. O procedimento usado encontra-se descrito na referência [31]. Preparou-se uma suspensão de zeólito em água com 1 mmol de ácido cítrico por cada grama de zeólito, de modo a formar uma solução a 10%. Deixou-se sob agitação à temperatura ambiente durante 1 hora. Após este período de tempo a suspensão foi centrifugada, lavada e seca na estufa a 80 °C.

2.1.2 Tratamento alcalino na presença do surfactante brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB)

Após o tratamento ácido procedeu-se ao tratamento alcalino assistido por surfactante. Para este tratamento é necessária a preparação das diversas soluções a serem usadas, nomeadamente, NaOH, TPAOH e NH₄OH. Neste trabalho utilizaram-se soluções de NaOH e TPAOH ambas com concentrações de 0,2 M e uma solução de NH₄OH com concentração de 0,37 M.

O procedimento experimental foi baseado na referência [31] para a preparação da amostra usando NH₄OH como agente básico. Na preparação das amostras usando NaOH e TPAOH optou-se por usar as concentrações dos agentes alcalinos previamente otimizadas em estudos anteriores. [27, 77]

Pesou-se o zeólito Y (1 g), e o surfactante de CTAB (0,70 g; 1,92 mmol) e em seguida adicionou-se uma das soluções de NaOH, TPAOH ou NH₄OH, e deixou-se sob agitação durante 20 minutos. Após agitação dividiu-se a mistura por três autoclaves, tendo o cuidado de distribuir o mesmo volume em cada uma delas, para que a pressão gerada aquando da estadia na estufa seja igual. Deixaram-se as autoclaves na estufa por 10 horas a 150 °C.

Ao fim de 10 horas, retirou-se a suspensão das autoclaves e centrifugou-se durante 10 minutos à 6000 rpm, de modo a recuperar-se o sólido.

Após a centrifugação colocou-se o sólido na estufa a secar a 80 °C durante 10 h.

2.1.3 Permuta iónica

De modo a ter o zeólito sujeito a tratamento com a solução de NaOH na forma ácida, fez-se a permuta iónica. Num balão redondo colocou-se o zeólito, e em seguida, tendo em consideração a razão de 25 cm³/g de zeólito, colocou-se o volume necessário de solução de 2 M de NH₄NO₃. Deixou-se a mistura sob refluxo durante 6 horas e a 80 °C.

Após as 6 horas, retirou-se a suspensão do balão, e centrifugou-se durante 10 minutos à 6000 rpm. O sólido recuperado foi seco na estufa a 80 °C durante a noite.

2.2 Preparação do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metano ferro(II)

2.2.1 Preparação do composto hidrotris(pirazolil)metano

- **Síntese**

Esta síntese foi realizada de acordo com o processo descrito por Reger *et. al.* ^[51]. O pirazole (5 g, 73,44 mmol) e o brometo de tetra-*n*-butilamónio (1,18 g; 3,66 mmol) foram dissolvidos em água destilada (73,50 mL). Mantendo uma agitação vigorosa adicionou-

se gradualmente o carbonato de sódio (46,75 g; 441,08 mmol) de modo a promover a completa dissolução. Após a adição do carbonato de sódio verificou-se que houve aquecimento do balão reacional e que o composto estava em excesso. Deixou-se arrefecer até a temperatura ambiente, mantendo a agitação. Seguidamente, adicionou-se o clorofórmio (37 mL; 458 mmol).

Procedeu-se à montagem para o refluxo, ligou-se a bomba de circulação que assegura a refrigeração do condensador. Ligou-se a agitação da placa e seguidamente o aquecimento e regulou-se a temperatura para 70 °C. Deixou-se que a temperatura da mistura estabilizasse, ficando a mistura durante 3 dias (72 horas) sob refluxo. Observou-se que, passados 15 minutos a mistura reacional apresentava um tom amarelo ténue; após 24 horas a mistura já tinha um tom amarelo torrado, após 48 horas a mistura apresentava um tom acastanhado e ao fim de 72 horas apresentava no meio um tom castanho mais escuro como se pode ver na Figura 18.

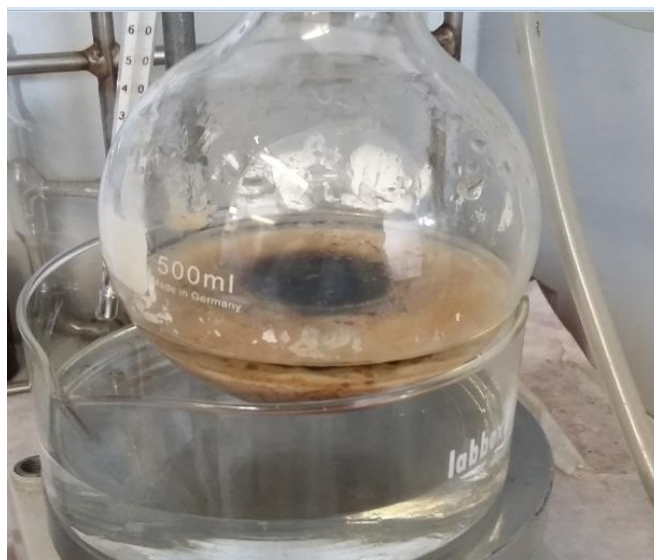


Figura 18- Mistura reacional sob refluxo após 72 horas.

- **Isolamento**

Após as 72 horas deixou-se a mistura arrefecer até a temperatura ambiente, em seguida filtrou-se usando um funil de Büchner (colocou-se uma camada de celite no papel de filtro para não deixar passar o carbonato de sódio para o filtrado). Em seguida adicionou-se éter etílico (125 mL) e água destilada (75 mL) ao filtrado. Transferiu-se a mistura para uma ampola de decantação e procedeu-se á separação das fases. Realizaram-se três extrações

com 50 mL de éter etílico cada. Seguidamente lavou-se a solução com 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Devido a essa lavagem, ocorreu a formação de pequenas emulsões de uma tonalidade mais escura que a mistura, que foram separadas da fase orgânica.

No recipiente contendo a fase orgânica adicionou-se carvão ativado (1 g), agitou-se durante 10 minutos e por fim filtrou-se por gravidade. Seguidamente adicionou-se o sulfato de sódio ao filtrado, (de modo a cobrir o fundo do erlenmeyer). Deixou-se a fase orgânica sob sulfato de sódio durante 1 hora. Filtrou-se a solução e transferiu-se o filtrado para um balão de fundo redondo. Colocou-se o balão no evaporador rotativo de modo a evaporar completamente o solvente (éter).

- **Purificação**

A purificação deste composto foi feita por recristalização, não tendo sido realizado o método mencionado na literatura ^[51]. Dissolveu-se o produto (sólido amarelo) no mínimo volume de éter etílico a quente. Deixou-se a solução arrefecer lentamente até a temperatura ambiente e em menos de 10 minutos notou-se a formação de cristais. Filtraram-se os cristais em trompa de água com auxílio de um cadinho G4. Após a filtração o produto foi armazenado num recipiente. O rendimento obtido foi de 13%.

2.2.2 Síntese do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II)

A síntese do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II) foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Silva *et. al.* ^[55]. No entanto como se usou uma quantidade superior àquela que consta na literatura procedeu-se a alterações do protocolo. A uma solução etanólica de $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,66 g; 4,08 mmol) de 25 mL, adicionou-se lentamente uma quantidade equimolar de solução etanólica de hidrotris(pirazolil)metano (0,8 g; 3,73 mmol) de 29 mL. A mistura foi mantida sob agitação em atmosfera inerte (azoto) e constatou-se que quando se adicionou a solução etanólica de hidrotris(pirazolilo)metano à solução etanólica de dicloreto de ferro(II) esta começou a adquirir um tom rosa, e à medida que se foi adicionando mais solução, ocorreu a formação de uma suspensão de tom amarelo.



Figura 19- Síntese do complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II).

Agitou-se a suspensão durante de 30 minutos, e após este tempo, notou-se a formação de um precipitado amarelo, depositado no fundo do Schelenk, e uma solução rosa, ou seja, havia separação clara do sólido e do líquido (Figura 19). Sob atmosfera inerte de azoto procedeu-se à separação do complexo por filtração. O sólido obtido foi seco sob vácuo. O rendimento obtido foi de 90%, o qual é superior ao que consta na literatura.

2.3 Imobilização do complexo nos suportes

A imobilização do complexo nos suportes zeolíticos foi realizado de acordo com duas técnicas: a impregnação, onde é preparada uma pasta (P) e a imobilização com excesso de solução (S). Ambos os procedimentos se encontram descritos de acordo com as referências ^[61] e ^[72].

Antes de se dar início à imobilização fez-se um teste de modo a averiguar a solubilidade do complexo em água ou metanol. Constatou-se que este é solúvel em ambos solventes, pelo que se optou pela água de modo a se ter um processo mais ecológico.

2.3.1 Imobilização com excesso de solução

Preparou-se 50 mL de solução do complexo com uma concentração de 0,2 g/L. Adicionou-se o zeólito Y (0,3 g) à solução de complexo e deixou-se a mistura sob refluxo durante 5 horas a 80 °C (Figura 20). Após 5 horas retirou-se a suspensão do balão e filtrou-se usando uma trompa de vácuo e um cadinho filtrante Linex G4.

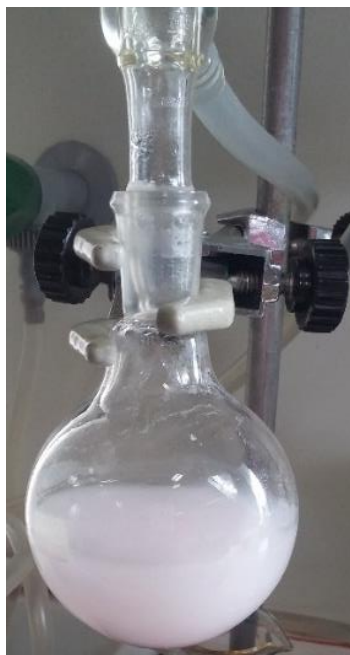


Figura 20- Complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II) imobilizado com excesso de solução no zeólito Y comercial.

Foi medida a absorvância do filtrado num espectrofotómetro de UV/Visível a um comprimento de onda de 300 nm. O filtrado apresentava um tom transparente. Foi feita interpolação na reta de calibração (realizada com soluções do complexo de concentração conhecida-Anexo V) tendo-se estimado que a quantidade de ferro imobilizada é 0,5%.

2.3.2 Imobilização por impregnação

De modo a quantificar o volume de água necessário para ser usado como solvente, procedeu-se inicialmente à “molhagem” do zeólito Y (0,3 g) com água destilada, tendo sido necessário um volume de 0,53 mL para formar uma pasta. Este volume serviu de

referência para as impregnações posteriores, com o zeólito comercial e com as amostras modificadas.

Dissolveu-se o complexo de ferro (0,018 g, 0,054 mmol) num volume mínimo de água. Após a dissolução constatou-se que a solução obtida apresentava um tom rosa. Pesou-se o zeólito (0,3 g) e foi-se adicionando a solução de complexo de modo a formar uma pasta. Após a formação da pasta, deixou-se a secar na estufa. Os catalisadores suportados obtidos apresentavam uma tonalidade rosa (Figura 21).



Figura 21- Complexo diclorohidrotris(pirazolil)metanoferro(II) imobilizado por impregnação no zeólito Y.

2.4 Nomenclatura das amostras

A nomenclatura adotada foi baseada conforme o método de imobilização usado, bem como nas diferenças existentes entre os suportes preparados:

Fe_método de imobilização usado @ Y_base alcalina usada _pH da solução

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura dada aos suportes e catalisadores suportados que será usada na caracterização e nos ensaios catalíticos (ver adiante).

A amostra Y_NaOH#1 e Y_NaOH#2 foram calcinadas a temperaturas diferentes, 500 °C e 550 °C, respetivamente.

O asterisco surge para diferenciar os suportes que foram sujeitos a controlo de pH.

Tabela 2- Nomenclatura dada aos suportes utilizados ao longo do trabalho, bem como dos catalisadores.

Designação dos suportes	pH da solução	Designação dos catalisadores heterogeneizados	Quantidade nominal de ferro imobilizada (% mássica)	Quantidade de ferro determinada através do ICP
Y	14	Fe_P@Y	1	---
		Fe_S@Y	0,5	---
Y_NaOH#1	14	Fe_P@Y_NAOH#1	1	0,61
Y_NaOH#2	14	Fe_P@Y_NAOH#2	1	----
Y_NaOH*10	10	Fe_P@Y_NAOH*10	1	----
Y_NH ₄ OH	11	Fe_P@Y_NH ₄ OH	1	---
Y_TPAOH	14	Fe_P@Y_TPAOH	1	0,59
Y_TPAOH*10	10	Fe_P@Y_TPAOH*10	1	---

2.5 Técnicas de caracterização dos materiais

As técnicas de caracterização dos suportes foram XRD, Adsorção de N₂ a -196 °C, TEM e SEM. Os ensaios de TEM e SEM foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrónica (MicroLab) do Instituto Superior Técnico, e as restantes análises foram efectuadas nos Laboratórios da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. No Anexo III encontram-se imagens dos equipamentos usados bem como o respetivo modo de funcionamento.

Após o primeiro ciclo catalítico, caracterizaram-se os catalisadores, nomeadamente o Fe_P@Y_TPAOH e Fe_P@Y_NaOH#1 através do método de ICP (espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente). Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico.

2.6 Reação catalítica: oxidação do ciclo-hexano

Para a reação de oxidação do ciclo-hexano usou-se 5 mmol de ciclo-hexano, 10 mmol de peróxido de hidrogénio, 3 mL de acetonitrilo, 5-20 μ mol de catalisador, e foi necessário o uso de ácido pirazino-2-carboxílico como aditivo. Deixou-se a mistura a agitar à temperatura ambiente, durante o tempo pretendido. No final da reação adicionou-se trifetilfosfina (para reduzir o hidroperóxido de ciclo-hexilo no álcool correspondente e a água oxigenada em água). A separação do catalisador foi efetuada através de filtração sob vácuo. O nitrometano e a ciclo-pentanona foram usados como padrões internos nestas análises. A análise dos produtos foi realizada através da cromatografia em fase gasosa.

Capítulo 3 -Caracterização dos Materiais

3.1. Caracterização dos suportes zeolíticos

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização estrutural dos materiais através da difração de raios-X (método dos pós), caracterização textural através da análise qualitativa e quantitativa de isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C e análise morfológica dos cristais usando a microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e transmissão (TEM).

3.1.1. Caracterização estrutural

No presente estudo modificou-se o zeólito faujasite (Y) de acordo com o método relatado por Garcia-Martinez *et al.* [31]. Este zeólito possui uma razão Si/Al= 2,6, a₀= 24,53Å e A_{BET}= 750 m²/g, de acordo com o relatório técnico fornecido pela Zeolyst [78].

Nos ensaios preliminares calcinaram-se os materiais a uma temperatura de 500 °C. Constatou-se que as amostras tratadas na presença de NaOH adquiriam tonalidade acinzentada enquanto que as amostras tratadas com TPAOH apresentavam tonalidade branca. Por haver suspeita de que o surfactante usado durante o tratamento não teria sido totalmente eliminado durante a calcinação a 500 °C, especialmente no caso das amostras tratadas com NaOH, optou-se por calcinar todos materiais a 550 °C, tendo-se verificado que todas as amostras apresentavam no final da calcinação uma cor branca tal como desejado. O efeito da temperatura de calcinação quer na caracterização dos suportes quer no desempenho catalítico foi também analisado e será discutido neste capítulo e no capítulo 4.

Inicialmente a preparação das amostras com porosidade hierárquica foi realizada sem controlo de pH. Posteriormente, de acordo com o procedimento que consta na referência [31] manteve-se o pH entre 10-11 adicionando-se, quando necessário, uma solução de HCl (aproximadamente 3-4 mL) 2,5 M.

Como consequência dos tratamentos observou-se alguma perda de massa nas amostras tratadas. Calculou-se a percentagem de perda de massa usando a Equação 6:

$$\% \text{ Perda de massa} = \frac{m_{\text{amostra inicial}} - m_{\text{amostra final}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \times 100\% \quad (6)$$

A Tabela 3 apresenta de forma resumida as condições operacionais usadas durante o tratamento dos suportes zeolíticos.

Tabela 3- Condições operacionais na modificação dos suportes e perda de massa registrada como consequência dos tratamentos.

Amostra	Base	Massa inicial (g)	Massa de CTAB (g)	Perda de massa (%)
Y_NH₄OH	NH ₄ OH	1,022	0,712	12,0
Y_NaOH#1	NaOH	1,006	0,710	38,4
Y_NaOH#2	NaOH	1,005	0,702	39,9
Y_NaOH*10	NaOH	1,016	0,702	n.c
Y_TPAOH	TPAOH	1,012	0,703	20,5
Y_TPAOH*10	TPAOH	1,004	0,702	29,5

n.c – não calculado.

O tratamento realizado com a base NH₄OH permite que haja menor perda de massa enquanto que as maiores perdas foram registradas nas amostras tratadas com o NaOH, o que pode ser justificado pela maior agressividade da base NaOH que provocou uma maior solubilização da matriz do zeólito. É de registrar ainda que as amostras Y_NaOH#1 (calcinação a 500 °C) e Y_NaOH#2 (calcinação a 550 °C), preparadas de acordo com o mesmo procedimento experimental, apresentam perdas de massa semelhantes o que atesta a reprodutibilidade do método usado na modificação do zeólito.

A avaliação do impacto dos tratamentos na cristalinidade foi realizada através da análise dos difractogramas das várias amostras. Na Figura 22 mostram-se os difractogramas das amostras tratadas bem como do zeólito de partida.

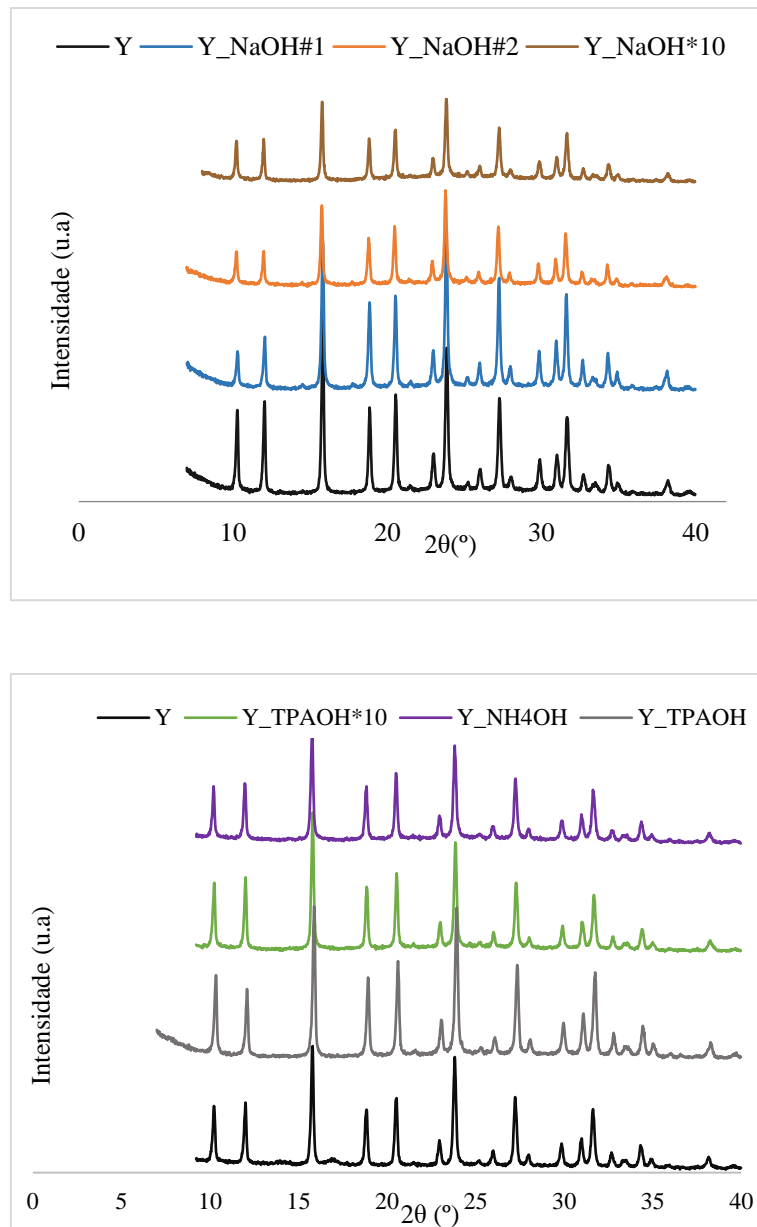


Figura 22- Difractogramas do zeólito comercial e das amostras modificadas.

Os difractogramas obtidos mostram que a posição dos picos do zeólito de partida Y e das amostras modificadas são idênticas às que constam em difractogramas de referência na literatura ^[79], o que indica que não ocorreu alteração estrutural das amostras.

A determinação da percentagem de cristalinidade foi realizada através da integração dos picos de difração usando o software PeakFit®, onde foram considerados os picos de difração no intervalo entre 10 a 30 2θ . A cristalinidade foi obtida através da comparação entre a amostra de partida e as amostras modificadas, aplicando-se a Equação 7:

$$\% \text{Cristalinidade} = \frac{\sum \text{Área dos picos da amostra modificada}}{\sum \text{Área dos Picos da amostra de partida}} \times 100\% \quad (7)$$

A Tabela 4 apresenta a cristalinidade das amostras modificadas.

Tabela 4- Percentagem de cristalinidade das amostras.

Amostras	Cristalinidade (%)
Y	100
Y_NaOH#1	94
Y_NaOH#2	88
Y_NaOH*10	93
Y_TPAOH	92
Y_NH ₄ OH	91
Y_TPAOH*10	99

Os valores da tabela anterior mostram que, independentemente do tipo de base usada durante os tratamentos, as amostras resultantes apresentam percentagens de cristalinidade superiores a 90%. Dos suportes tratados sem controlo de pH o que apresenta uma maior cristalinidade é a amostra Y_NaOH#1 ao passo de entre os suportes sujeitos a controlo de pH a amostra Y_TPAOH*10 apresenta uma percentagem de cristalinidade superior.

3.1.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de azoto

A caracterização textural das amostras foi feita através da adsorção de azoto à temperatura de -196 °C. Tal como já foi mencionado no capítulo do Estudo Bibliográfico este tipo de ensaio tem como objetivo averiguar a influência dos tratamentos efetuados nas propriedades texturais dos suportes. Nesta análise foram ainda determinados parâmetros texturais característicos das amostras como o volume microporoso (V_{micro}) e volume mesoporoso (V_{meso}).

As Figuras 23-28 apresentam as isotérmicas de adsorção da amostra de partida e modificadas bem como dos catalisadores suportados nas amostras modificadas. Os parâmetros texturais determinados por aplicação do método α_s encontram-se na Tabela 5.

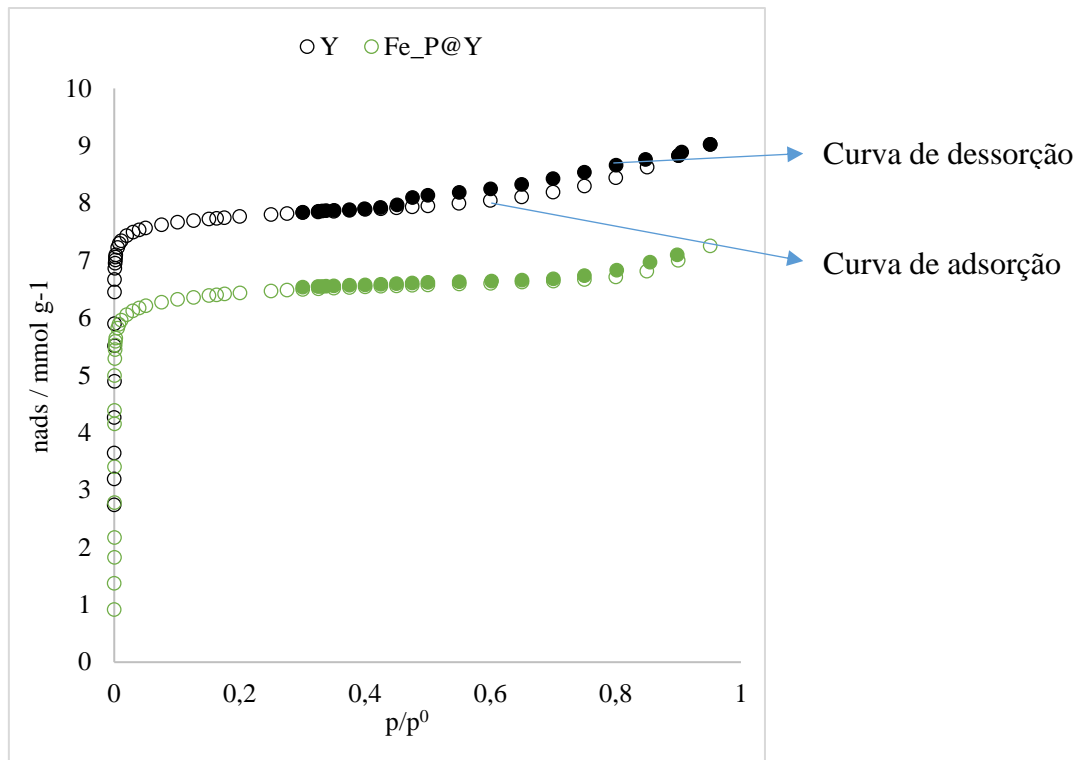


Figura 23- Isotérmica de adsorção das amostras Y e Fe_P@Y.

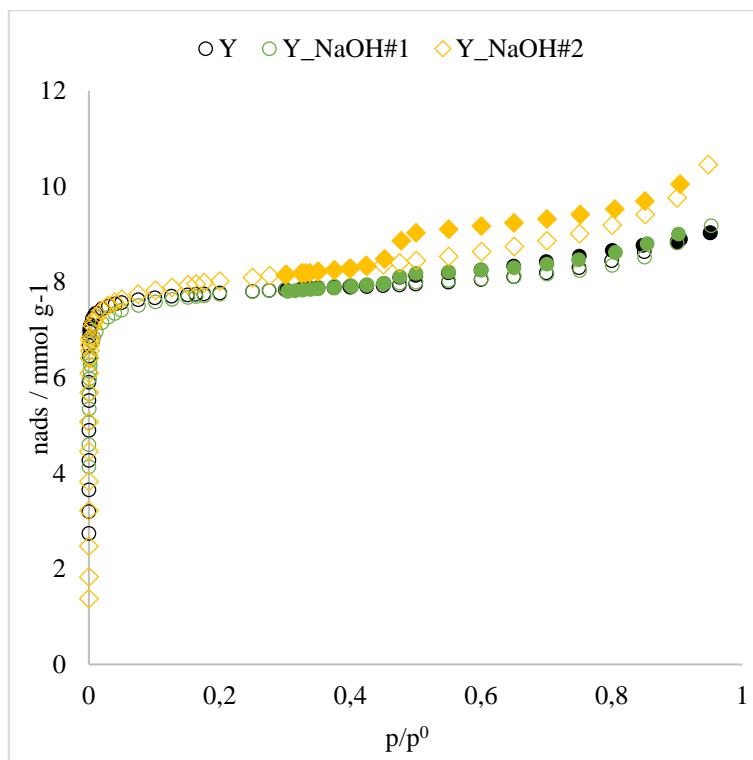


Figura 24- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_NaOH#1 e Y_NaOH#2.

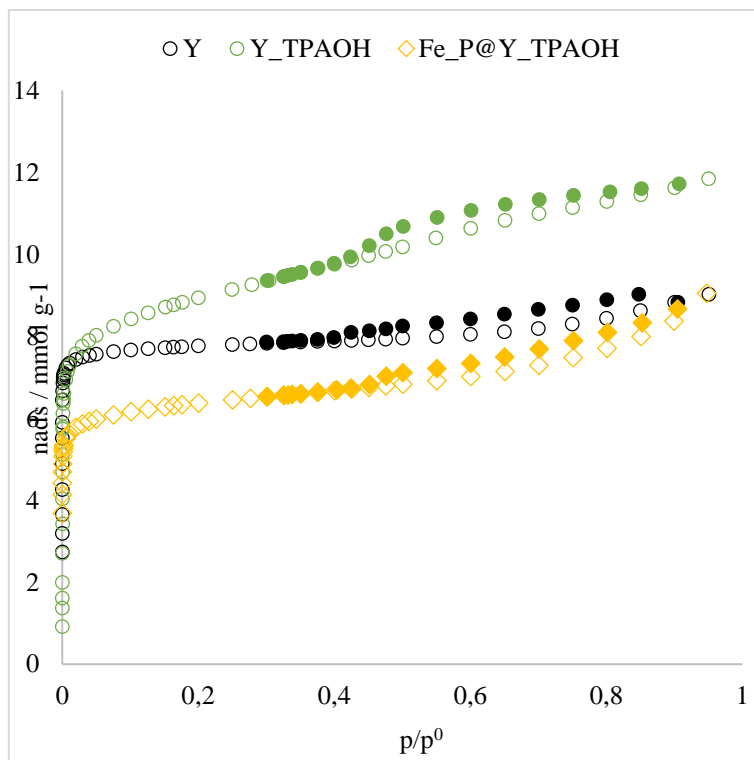


Figura 25- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_TPAOH, e Fe_P@Y_TPAOH.

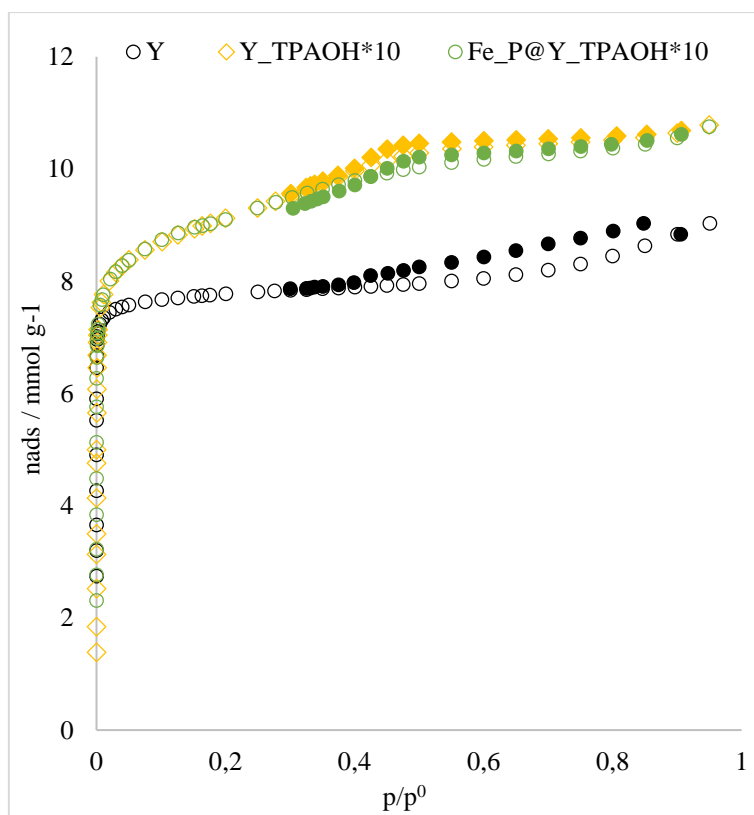


Figura 26- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_TPAOH*10, e Fe_P@Y_TPAOH*10.

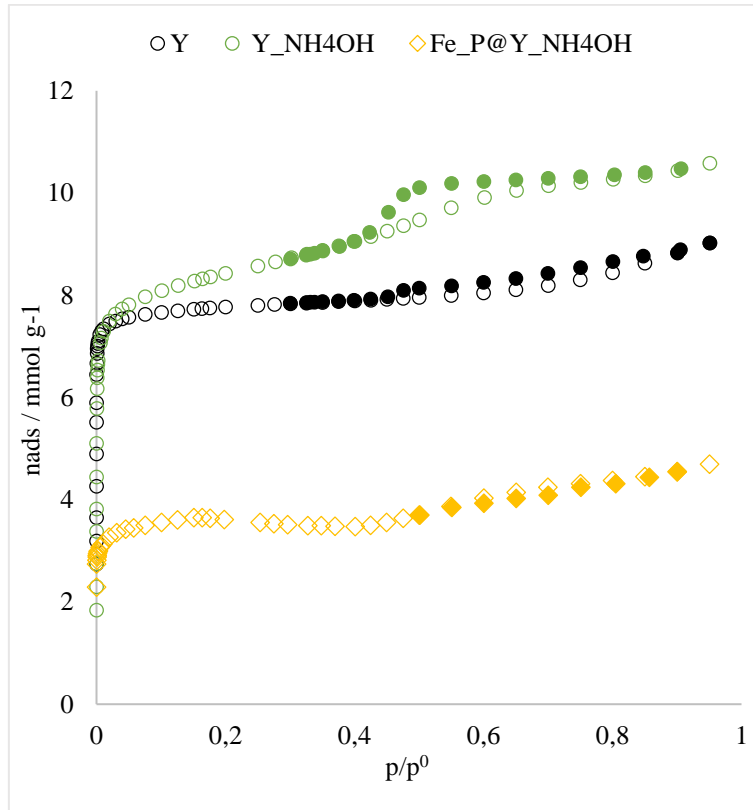


Figura 27- Isotérmica de adsorção das amostras Y, Y_NH₄OH, e Fe_P@Y_NH₄OH.

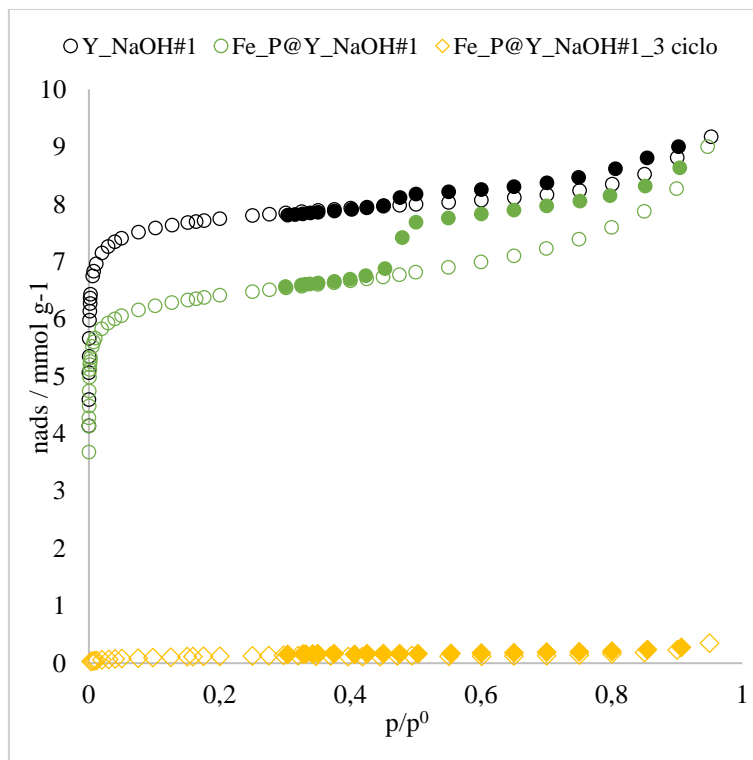


Figura 28- Isotérmica de adsorção das amostras Y_NaOH#1, Fe_P@Y_NaOH#1 e Fe_P@Y_NaOH#1_3ciclo.

A partir dos dados das isotérmicas de adsorção de N₂ foi possível calcular os parâmetros texturais V_{micro}, e V_{meso} a partir do método α_s e da regra de Gurvitch^[80]. A isotérmica padrão utilizada na aplicação do método α_s foi a isotérmica de uma sílica não porosa.^[81] Neste método o volume microporoso (V_{micro}) é obtido a partir da ordenada na origem da reta pelos pontos definidos a $p/p^0 > 0,4$. A partir da quantidade de azoto adsorvida a $p/p^0 = 0,95$ determinou-se o volume poroso total da amostra (regra de Gurvitch) e pela diferença deste valor com o correspondente ao volume microporoso obteve-se o volume correspondente ao volume mesoporoso (V_{meso}). Os valores destes volumes constam na Tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros de textura calculados a partir das isotérmicas de adsorção de N₂: volume microporoso (V_{micro}) e volume mesoporoso (V_{meso}) e volume de microporos + mesoporos pequenos (V_{micro+meso})

Amostras	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro+meso} (cm ³ g ⁻¹)	Volume total (cm ³ g ⁻¹)
Y	0,25	0,07	---	0,32
Y_NaOH#1	0,26	0,06	---	0,32
Y_NaOH#2	0,25	0,13	---	0,38
Y_TPAOH	0,21	0,11	0,30*	0,41
Y_TPAOH*10	0,21	0,03	0,35*	0,38
Y_NH ₄ OH	0,20	0,05	0,32*	0,37
Fe_P@Y	0,21	0,03	---	0,24
Fe_P@Y_NaOH#1	0,18	0,14	---	0,32
Fe_P@Y_TPAOH	0,18	0,04	---	0,32
Fe_P@Y_TPAOH*10	0,24	0,14	---	0,38
Fe_P@Y_NH ₄ OH	0,12	0,04	---	0,16
Fe_P@Y_NaOH#1_3ciclo	---	---	---	---

*Está incluído o valor de V_{micro}

Os mesoporos formados durante os tratamentos possuem um tamanho compreendido entre 4 e 8 nm, estimado de acordo com o método de Broekhoff de Boer.

A isotérmica de adsorção relativa ao material de partida – zeólito Y – demonstra a natureza essencialmente microporosa do material uma vez que apresenta uma isotérmica do tipo I. A ligeira inclinação da curva a p/p^0 elevados denota a presença de alguma mesoporosidade, resultante da agregação dos cristais.

Devido aos tratamentos as isotérmicas evoluem para o tipo I + IV, com um degrau acentuado entre $0,3 < p/p^0 < 0,5$ o que mostra o desenvolvimento de uma estrutura

mesoporosa. Por outro lado, observa-se que em alguns casos houve perda de microporosidade, o que se comprova pela menor quantidade adsorvida na região de baixas pressões relativas.

Após a imobilização do complexo no material de partida a isotérmica mantém uma configuração semelhante a isotérmica do material de partida (zeólito Y). Contudo é importante salientar que ocorre um decréscimo nos volumes microporosos e mesoporosos. Este decréscimo é resultado da imobilização do complexo no suporte sendo que este fica imobilizado nos mesoporos impedindo o acesso aos microporos (Figura 23).

Relativamente ao efeito da temperatura de calcinação (amostras Y-NaOH#1 e #2) verifica-se na Figura 24 que a mesoporosidade é maior na amostra calcinada a 550 °C (#2) o que mostra que quando se fez a calcinação a 500 °C (#1) algum surfactante ficou retido nos mesoporos, havendo apenas a sua completa combustão quando a temperatura de calcinação aumentou para 550 °C. Os dados que constam da Tabela 5 confirmam o que foi mencionado, uma vez que o volume mesoporoso da amostra #2 é 0,13 cm³ g⁻¹, ao passo que a amostra #1 possui V_{meso} de 0,06 cm³ g⁻¹.

Na Figura 25 apresentam-se as isotérmicas da amostra tratada com TPAOH (sem controlo de pH) e a isotérmica da mesma amostra após a imobilização do complexo de Fe. Tal como se pode observar pela visualização das isotérmicas e pelos valores da Tabela 5 há um decréscimo dos volumes microporoso e mesoporoso. Este comportamento mostra que o complexo de Fe se encontra imobilizado provavelmente nos mesoporos mas também bloqueia o acesso aos microporos o que justifica o decréscimo de V_{micro}.

Na preparação das amostras Y_TPAOH*10 e Y_NH₄OH (Figuras 26 e 27) foi feito o controlo de pH durante os tratamentos, com e sem adição de HCl, de modo a manter o pH entre 9-11. Observa-se que a microporosidade sofre um ligeiro decréscimo quando comparada com o material de partida. O maior destaque é dado para a alteração na forma das isotérmicas obtidas, indo ao encontro do que se encontra descrito por Garcia-Martinez *et al.*,^[31] o que atesta a importância do controlo de pH do meio reacional (Figura 27).

Nestes casos a aplicação do método α_s é em duas regiões lineares que se encontram separadas por um “degrau”. A ordenada na origem definida pelos pontos a pressões

relativas baixas corresponde, tal como habitualmente, à microporosidade da estrutura. A segunda região linear é definida pelos pontos obtidos a pressões relativas mais elevadas, nomeadamente $p/p^0 > 0,5$ onde, para além dos microporos estará já preenchida alguma mesoporosidade de pequena dimensão. Deste modo o valor obtido por esta ordenada na origem será designado por $V_{\text{micro+meso}}$ enquanto que o valor obtido pela ordenada na origem da primeira região linear será designado por V_{micro} .

No caso das isotérmicas da amostra tratada com TPAOH*10 (com controlo de pH) e a isotérmica da mesma amostra após a imobilização do complexo de Fe ocorre um aumento nos volumes microporoso e mesoporoso (Figura 26).

Na Figura 27 apresentam-se as isotérmicas da amostra tratada com NH_4OH (com controlo de pH) e a isotérmica da mesma amostra após a imobilização do complexo de Fe. Tal como se pode observar pela visualização das isotérmicas e pelos valores da Tabela 5 há um decréscimo dos volumes microporoso e mesoporoso. Este comportamento mostra que o complexo de Fe se encontra imobilizado provavelmente nos mesoporos mas também bloqueia o acesso aos microporos o que justifica o decréscimo de V_{micro} .

O efeito da imobilização do catalisador de Fe no suporte tratado com NaOH (sem controlo de pH) bem como o efeito da reutilização do catalisador nas propriedades texturais encontra-se ilustrado na Figura 28. Quando o complexo é imobilizado na amostra tratada com NaOH observa-se um decréscimo de V_{micro} , sendo provavelmente onde se encontra imobilizado o complexo. O comportamento distinto relativamente à amostra tratada com TPAOH deve-se às características da base usada, que neste caso é mais agressiva, levando provavelmente a um alargamento dos microporos como consequência do ataque com uma base mais forte. Após o terceiro ciclo de utilização observa-se que a amostra perde qualquer capacidade de adsorção, o que pode dever-se à obstrução da porosidade ou mesmo a destruição do suporte (ver Figura 28).

3.1.3. Caracterização morfológica por TEM e SEM

De modo a caracterizar morfológicamente os suportes zeólitos e perceber a influência a nível morfológico dos tratamentos efetuados realizou-se a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e a microscopia eletrónica de transmissão (TEM). A Figura 29 apresenta as imagens de SEM relativas ao zeólito de partida e aos suportes tratados.

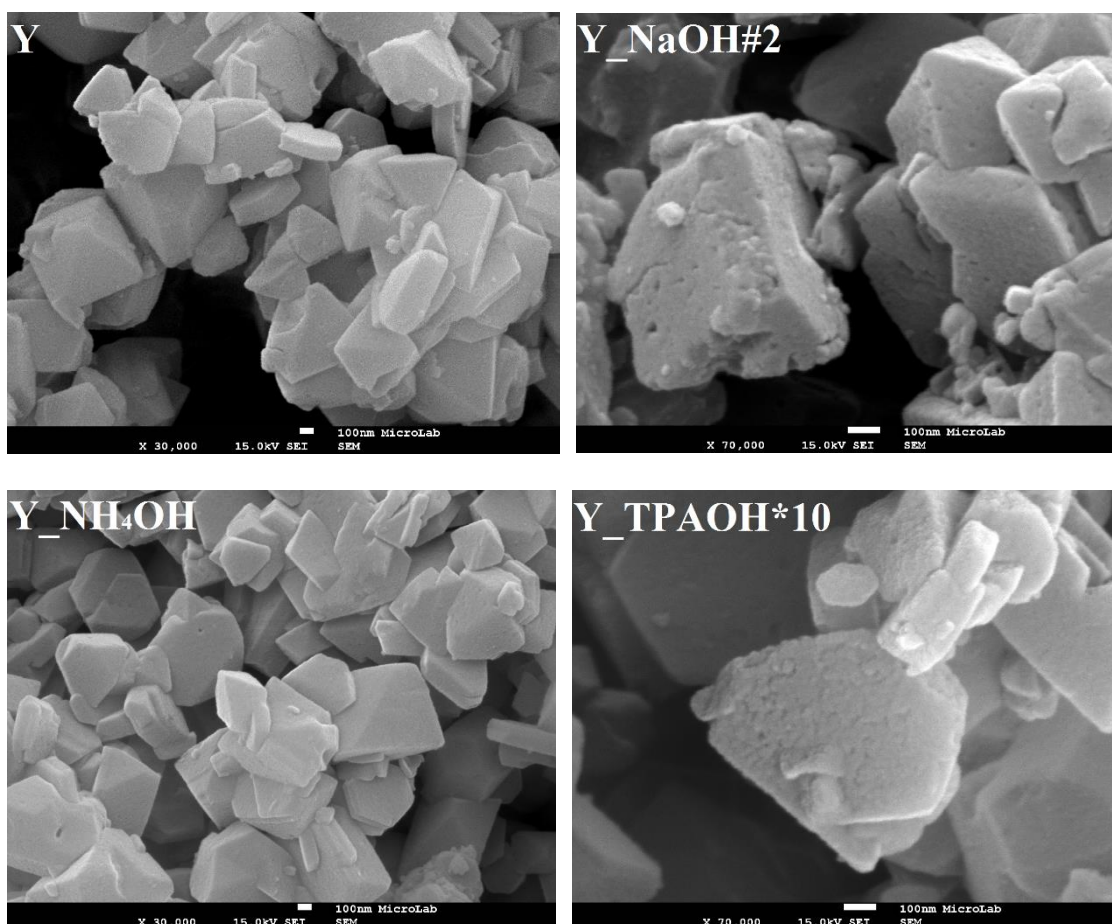


Figura 29- Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento da amostra Y e das amostras modificadas.

A análise das imagens mostra claramente que no caso das amostras tratadas com NaOH, sem controlo de pH, a superfície dos cristais apresenta corrosão severa bem como algumas perfurações para o interior. Relativamente às amostras tratadas com NH_4OH e TPAOH os cristais apresentam uma superfície externa visivelmente mais uniforme e intacta.

A Figura 30 apresenta as imagens de TEM do zeólito de partida e das amostras modificadas.

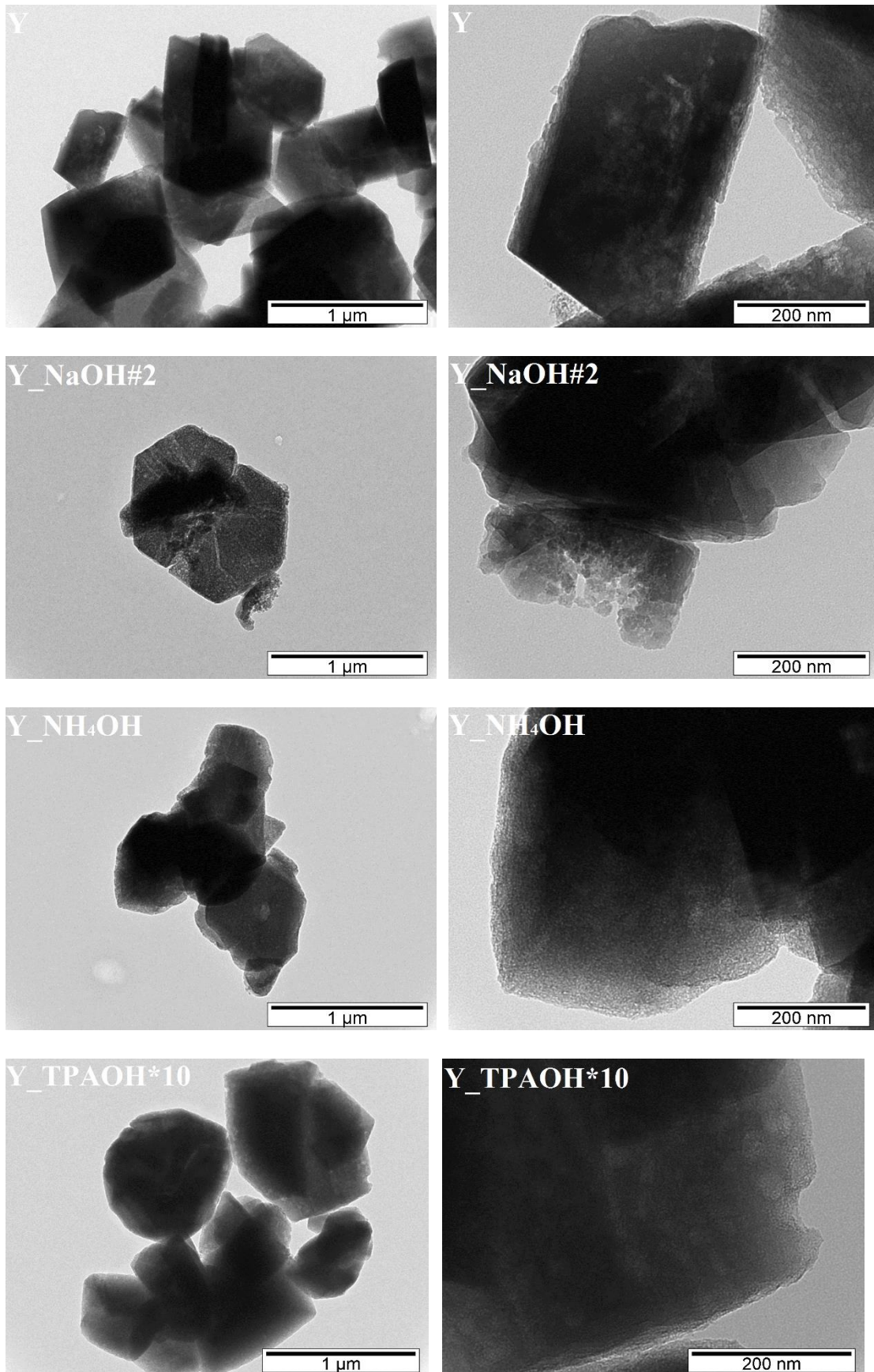


Figura 30- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra Y e das amostras modificadas.

A análise das imagens de TEM corrobora as observações feitas anteriormente. É notória a fragmentação dos cristais na amostra Y_NaOH#2. Relativamente às amostras Y_TPAOH*10 e Y_NH₄OH observa-se a preservação da forma e tamanho dos cristais não sendo visível a ocorrência de fragmentação. Podem ainda visualizar-se algumas zonas translúcidas que podem ser atribuídas às alterações texturais. A amostra Y_NH₄OH exhibe uma maior regularidade de mesoporos formados ao passo que a amostra Y_TPAOH*10 possui poros aparentemente maiores, no entanto estes parecem estar em menor quantidade.

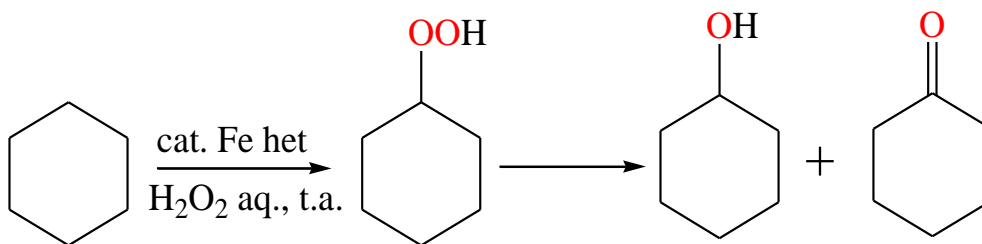
**Capítulo 4 – Estudo da
Reação de Oxidação do
Ciclo-hexano Catalisada
por $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$
Imobilizado em Suportes
Zeolíticos**

4.1 | Estudo da reação de oxidação do ciclo-hexano

O crescente interesse nos compostos hidrotris(pirazolil)metano deriva das suas diversas aplicações, em particular quando usados como ligandos nos complexos de metais de transição para catálise de reações de oxidação^[72]. Em meio homogêneo Silva *et.al.*^[55], demonstraram que os complexos C-escorpionatos atuam como catalisadores ou precursores de catalisadores na reação de oxidação do ciclo-hexano. A imobilização de complexos em suportes sólidos é um procedimento comum, uma vez que proporciona vantagens tais como a separação fácil dos produtos e possibilidade de realização de diversos ciclos catalíticos, como é o caso dos zeólitos. A estabilidade mecânica bem como elevada porosidade dos zeólitos revela-se vantajosa durante a reciclagem, no entanto a microporosidade inerente a estes materiais impõe constrangimentos difusionais devido ao acesso restrito das moléculas aos poros da estrutura.^[72] Mediante este fato, procede-se à preparação de zeólitos hierárquicos, que possuem não só microporos, bem como mesoporos e por vezes macroporos.^[4,17]

O zeólito Y é uma das estruturas da faujasite e possui um sistema de poros tridimensional constituído por grandes cavidades (supercavidades). Uma vez que este zeólito apresenta elevada área superficial, assim como estabilidade térmica e hidrotérmica possui diversas aplicações industriais, em processos de separação e catálise nomeadamente (FCC).^[22] A heterogeneização dos complexos C-escorpionatos de ferro já foi realizada com sucesso em materiais de carbono^[61], e no zeólito MOR^[72], no entanto ainda não tinha sido implementada no zeólito FAU. Assim sendo, no presente estudo são reportados os resultados obtidos a partir da heterogeneização do C-escorpionato de ferro(II) no zeólito Y (Faujasite).

O sistema catalítico consistiu no complexo $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$ imobilizado em zeólitos Y e modificados (tratados com NaOH, TPAOH e NH_4OH), utilizando peróxido de hidrogénio como agente oxidante, acetonitrilo como solvente, num meio ligeiramente ácido (na presença de ácido pirazino-2-carboxílico), à temperatura ambiente e durante 24 h à 48 h (tempos reacionais típicos) (Esquema 14). Os produtos reacionais obtidos foram a ciclo-hexanona e o ciclo-hexanol.



Esquema 14- Oxidação do ciclo-hexano através do peróxido de hidrogénio catalisada pelo complexo [FeCl₂{κ³-HC(pz)₃}].

O acetonitrilo foi escolhido como solvente, devido à sua elevada resistência a agentes oxidantes e ao fato de proporcionar boa solubilidade ao substrato. Para além deste solvente ter sido utilizado na reação de oxidação do ciclo-hexano em meio homogéneo envolvendo o complexo C-escorpionato de ferro(II) ^[55], tem sido muito utilizado em outros casos ^[54,56, 57, 60].

A escolha do peróxido de hidrogénio como agente oxidante reside no fato de além de ser um oxidante forte, permite obter água como subproduto (redução do impacto ambiental).^[70,73,75] Inicialmente as reações foram efetuadas em solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 30% e sem recurso a aditivos, no entanto, como não se obtiveram produtos de reação, passou-se a usar a solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 50% e adicionou-se ao meio reacional o ácido pirazino-2-carboxílico (conduz a um aumento do rendimento dos produtos ciclo-hexanona e ciclo-hexanol). ^[61]

O produto primário obtido (Esquema 14) a partir da reação de oxidação do ciclo-hexano é o hidroperóxido de ciclo-hexilo, no entanto após se adicionar ao meio PPh₃, ocorre a conversão nos produtos reacionais pretendidos, neste caso no álcool e cetona.

Em seguida apresentam-se os resultados da otimização do sistema heterogéneo em faujasite.

4.1.1. Ensaio em branco

Foram realizados ensaios em branco, ou seja, utilizando apenas os materiais de suporte, Y, Y_NaOH#2, Y_TPAOH*10 e Y_NH₄OH para averiguar se estes possuem atividade catalítica para a reação em estudo. As reações foram realizadas durante um período de

24 horas e utilizou-se uma quantidade de massa de suporte igual à usada nas reações em que se utiliza 20 μmol de catalisador.

Verificou-se que os materiais de suporte não possuem atividade catalítica, dado que não se obteve nenhum produto de oxidação.

4.1.2. Efeito da quantidade de catalisador

Analizou-se o efeito do aumento da quantidade de catalisador na reação. A Figura 31 diz respeito ao estudo efetuado com o catalisador Fe_P@Y_NaOH#1, com 24 horas de reação.

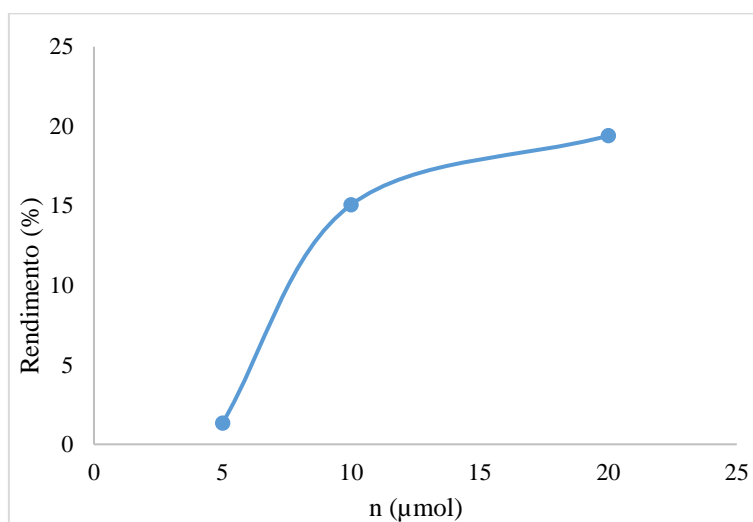


Figura 31- Efeito da quantidade de catalisador no rendimento total do ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.

O rendimento reacional aumenta consoante o número de moles de catalisador utilizado. Assim, com base nesta análise optou-se por a utilizar 20 μmol de catalisador nos estudos posteriores.

4.1.3. Influência dos tratamentos nos suportes zeolíticos

4.1.3.1. Efeito dos diferentes métodos de imobilização

De modo a se perceber qual o melhor método de imobilização do complexo nos suportes zeolíticos, comparou-se a atividade do complexo de ferro(II) suportado no zeólito Y sujeito a imobilização por excesso de solução (Fe_S@Y) e por impregnação (Fe_P@Y). Esta reação foi realizada utilizando 20 μmol de catalisador e em meio ligeiramente ácido (utilizando o ácido pirazino-2- carboxílico).

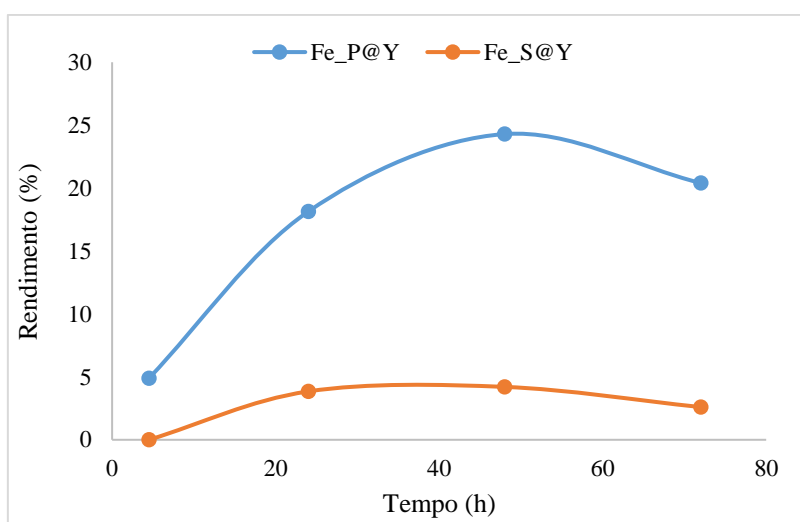


Figura 32- Efeito dos métodos de imobilização no rendimento total do ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.

O complexo de ferro(II) imobilizado por impregnação permite obter maior atividade catalítica do que o seu homólogo tratado com excesso de solução. Em ambos os casos rendimentos máximos são após 48 h de reação, nomeadamente 24,3% e 4,2% para Fe_P@Y e Fe_S@Y respetivamente.

Tendo em conta este estudo passou-se a imobilizar o complexo de ferro(II) por impregnação.

4.1.3.2. Efeito das diferentes bases utilizadas no tratamento dos suportes

Avaliou-se o efeito das diferentes bases utilizadas durante a modificação dos suportes. As amostras testadas foram o Fe_P@Y_NaOH#1, Fe_P@Y_TPAOH e Fe_P@Y_NH₄OH.

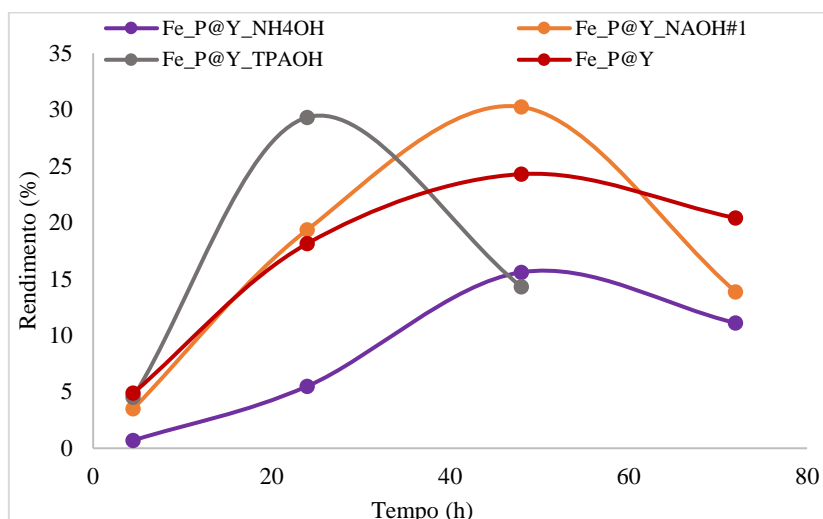


Figura 33- Efeito das diferentes bases no rendimento total de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona.

Os catalisadores conduzem a rendimentos máximos em tempos diferentes, isto é, no caso do catalisador Fe_P@Y_TPAOH após 24 h o rendimento máximo obtido é de 29,3%, ao passo que com os catalisadores Fe_P@Y, Fe_P@Y_NH₄OH e Fe_P@Y_NaOH#1 os rendimentos máximos são obtidos após 48 h, sendo estes de 24,3%, 15,6% e 30,2%, respetivamente.

Este comportamento poderá estar relacionado com as diferentes propriedades texturais dos suportes. Assim, no caso de Fe_P@Y_NaOH#1 a fragmentação e perfuração dos cristais leva a que o complexo consiga ficar alojado provavelmente no interior das cavidades do zeólito pelo que o rendimento máximo se atinge após um período de tempo mais longo. No caso do catalisador Fe_P@Y_TPAOH o complexo estará imobilizado na mesoporosidade gerada durante os tratamentos pelo que o acesso dos reagentes ao catalisador é mais facilitado resultando assim em tempos mais curtos para atingir o rendimento máximo.

O rendimento máximo obtido utilizando o catalisador Fe_P@Y só é atingido após 48 h, tornando-se desvantajoso uma vez que utilizando o catalisador Fe_P@Y_TPAOH em

24 h atinge-se um rendimento superior ao do catalisador comercial. Contudo é importante salientar que o catalisador Fe_P@Y conduz a rendimentos superiores ao catalisador Fe_P@Y_NH₄OH.

4.1.3.3. Efeito da temperatura de calcinação do suporte

Os catalisadores Fe_P@Y_NaOH#1 e Fe_P@Y_NaOH#2 possuem diferenças ao nível da temperatura de calcinação a que os suportes correspondentes foram sujeitos. Através da Figura 34 é possível verificar que estas diferenças causam impactos significativos no rendimento reacional.

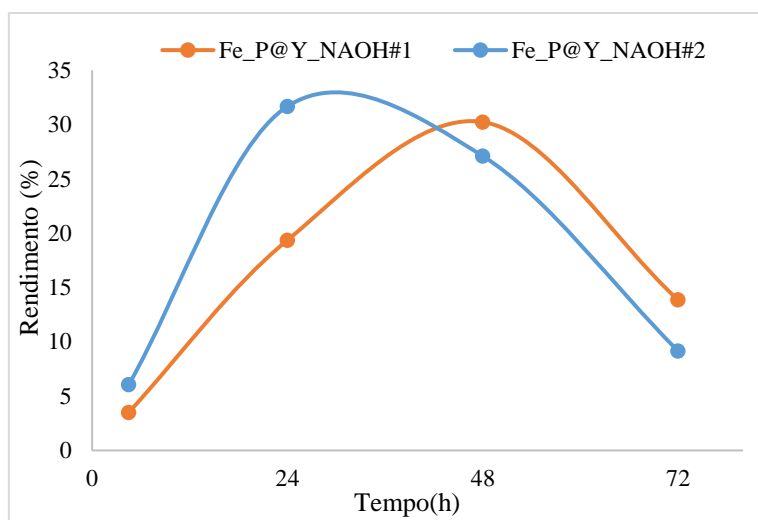


Figura 34- Influência da temperatura de calcinação na performance dos catalisadores.

A temperatura de calcinação a que os suportes foram sujeitos tem bastante influência na performance dos catalisadores pois quanto maior a temperatura, maior será o rendimento reacional obtido. O catalisador Fe_P@Y_NaOH#2 conduz a obtenção de rendimentos mais elevados num curto período de tempo, ou seja, em 24 horas o rendimento obtido é de 31,7% ao passo que o Fe_P@Y_NaOH#1 conduz a um rendimento de 30,2% ao fim de 48 horas.

Esta diferença ao nível dos catalisadores pode se dever ao fato de que a calcinação a uma temperatura mais elevada promove a remoção mais eficaz dos resíduos de surfactante na estrutura porosa do suporte, com maior desenvolvimento de mesoporosidade, o que

possibilita uma maior ancoragem do complexo, tal como já foi discutido no capítulo anterior.

4.1.3.4. Efeito do pH nas amostras modificadas

Os catalisadores Fe_P@Y_NH₄OH, Fe_P@Y_TPAOH e Fe_P@Y_TPAOH*10 bem como o Fe_P@Y_NaOH#2 e Fe_P@Y_NaOH*10 possuem diferenças ao nível do pH ao qual os suportes correspondentes foram sujeitos durante os tratamentos. Na Figura 35 mostra-se o efeito do controlo de pH na modificação dos suportes no desempenho dos catalisadores.

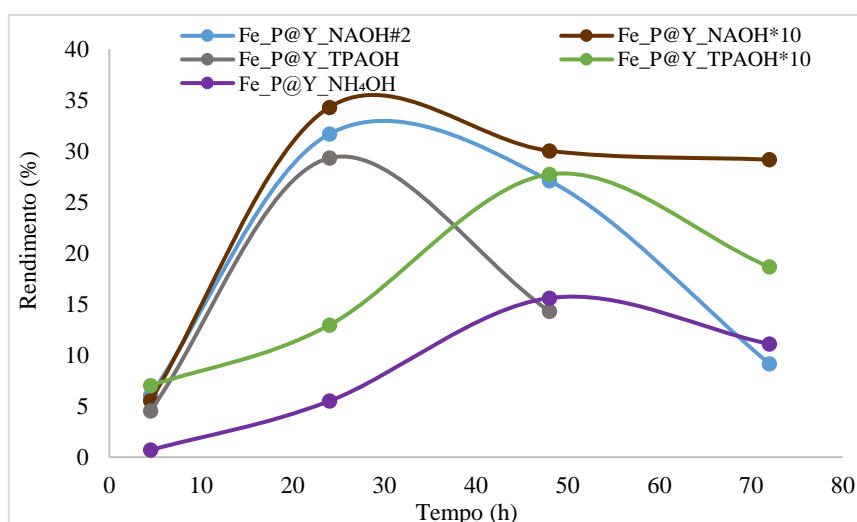


Figura 35- Influência do pH na performance dos catalisadores.

O efeito do controlo de pH na performance dos catalisadores leva a alterações no tempo reacional ao qual se obtém o máximo rendimento, sendo este efeito diferente consoante o tipo de base usada durante os tratamentos.

Os catalisadores Fe_P@Y_NH₄OH e Fe_P@Y_TPAOH*10 conduzem a rendimentos máximos após 48 h, com 15,6% e 27,7% respectivamente. No entanto verifica-se um maior rendimento associado ao segundo catalisador visto que não só a base utilizada é maior, mas como o pH favoreceu a formação de micelas aquando do ataque por parte do TPAOH.

No caso dos complexos de ferro(II) imobilizados no zeólito tratado com TPAOH, o rendimento é superior quando os tratamentos foram realizados sem controlo de pH, isto é, com um valor de pH de cerca de 14, ao passo que os complexos de ferro(II) que foram suportados no zeólito tratado com NaOH apresentam melhores rendimentos com um pH mais baixo, neste caso 10.

Através da análise da Figura 35 é possível verificar que o catalisador Fe_P@Y_TPAOH em 24 horas conduz a um rendimento reacional máximo (29,3%), ao passo que com o catalisador Fe_P@Y_TPAOH*10 o rendimento reacional máximo é atingido apenas após 48 horas. No caso de Fe_P@Y_TPAOH a microporosidade é preservada formando-se essencialmente os mesoporos, onde o complexo vai ficar ancorado. Assim, o acesso dos reagentes é mais facilitado pelo que o rendimento máximo é obtido mais rapidamente. No caso da amostra Fe_P@Y_TPAOH*10, o controlo de pH efetuado no tratamento do zeólito alterou as propriedades texturais no sentido de formação de mesoporos estreitos, tal como se encontra discutido no capítulo anterior. Desta forma a acessibilidade torna-se mais difícil pelo que o rendimento máximo é atingido para tempos reacionais mais longos.

Por conseguinte, os catalisadores Fe_P@Y_NaOH#2 e o Fe_P@Y_NaOH*10, apresentam um comportamento semelhante, ou seja, conduzem a um rendimento máximo as 24 h, sendo 31,7% e 34,3% respetivamente. No caso dos zeólitos tratados com NaOH verifica-se que o controlo de pH permitiu obter um catalisador (complexo de ferro(II) suportado no zeólito Y modificado) que apresenta elevada atividade catalítica, nomeadamente o catalisador Fe_P@Y_NaOH*10.

4.1.3.5. Efeito da temperatura de reação através do aquecimento convencional

Uma vez que a temperatura é um fator importante nas reações químicas, estudou-se a sua influência no rendimento reacional. Estas reações foram realizadas utilizando 20 μ mol do catalisador, ácido pirazino-2-carboxílico como aditivo e durante 24 horas.

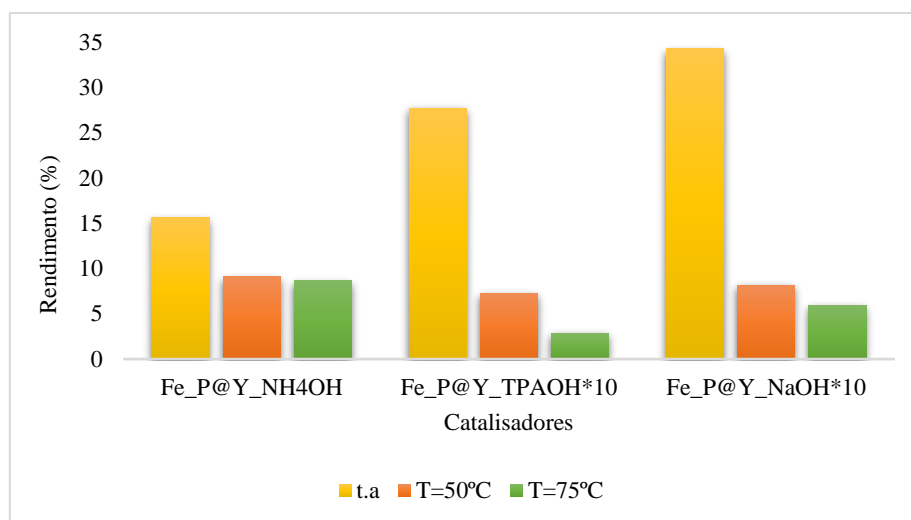


Figura 36- Influência da temperatura no rendimento reacional dos catalisadores.

A temperatura é um fator crítico neste sistema, uma vez que o uso de temperaturas mais elevadas promove reações secundárias, ou seja, os produtos (álcool e cetona) que são mais reativos que o alceno, começam a sofrer oxidação e originam outros produtos que não são detetados na gama de tempos de retenção que se usa no GC. Logo, ao reagirem, o rendimento nos produtos desejados diminui. Através deste estudo conclui-se que a temperatura ótima é a temperatura ambiente.

4.1.4. Estudos de reutilização

Neste estudo avaliou-se a capacidade de utilização dos catalisadores ao longo de vários ciclos consecutivos. A Figura 37 apresenta os rendimentos reacionais obtidos com os diferentes catalisadores ao longo dos ciclos catalíticos.

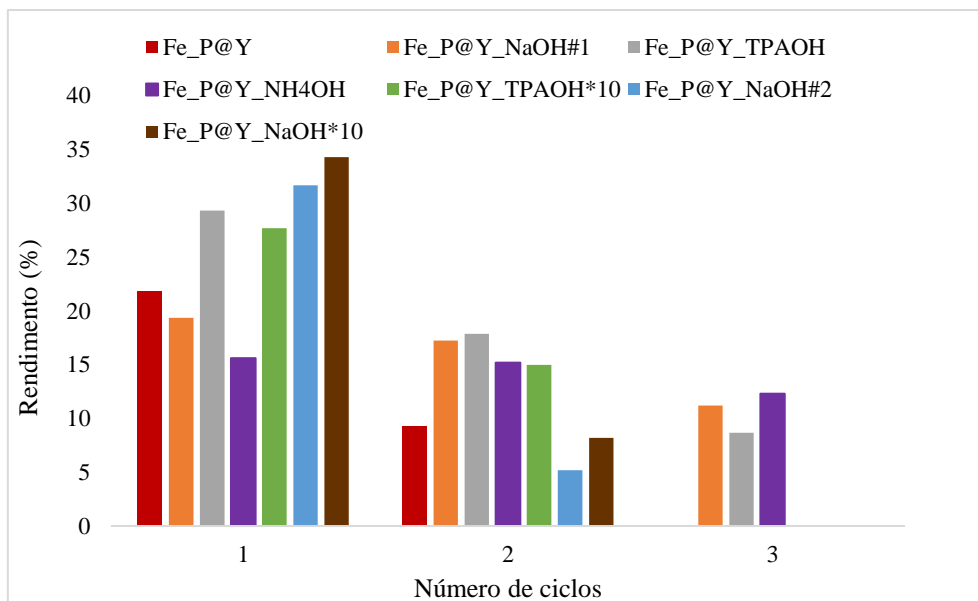


Figura 37- Rendimento reacional dos catalisadores ao longo dos ciclos. **

**O tempo associado ao estudo da reciclagem é 24h, exceto para o caso dos catalisadores Fe_P@Y_NH₄OH e Fe_P@Y_TPAOH*10 cujo rendimento foi determinado após 48 h.

Os catalisadores modificados oferecem vantagens relativamente ao catalisador comercial, visto que estes mantêm a atividade catalítica durante 3 ciclos consecutivos, tome-se como exemplo o catalisador Fe_P@Y_NH₄OH, e o catalisador comercial (Fe_P@Y). Apesar do catalisador comercial permitir obter um rendimento de 21,8 % no primeiro ciclo catalítico, no segundo ciclo este rendimento decresce para 9,3% revelando-se menos estável que o catalisador Fe_P@Y_NH₄OH.

Entre os diferentes catalisadores, os que possuem atividade até ao terceiro ciclo são Fe_P@Y_NaOH#1, Fe_P@Y_TPAOH e Fe_P@Y_NH₄OH. Apesar destes catalisadores possuírem maior estabilidade ao longo dos ciclos não conduzem a rendimentos superiores a 30%. O mesmo não acontece com o catalisador Fe_P@Y_NaOH*10, que apesar de no primeiro ciclo conduzir a um rendimento de 34,3% este diminui para 8,2% no segundo catalítico não se revelando tão estável.

Com o catalisador Fe_P@Y_NH₄OH ocorre perda de rendimento pouco significativa ao longo do primeiro, segundo e terceiro ciclo, 15,6%, 15,2% e 12,3% respetivamente. Ao passo que o catalisador Fe_P@Y_NaOH#1 conduz a um rendimento de 19,4% no primeiro ciclo, 17,2% no segundo ciclo e 11,2% no terceiro. Por fim o catalisador

Fe_P@Y_TPAOH conduz a rendimentos de 29,3%, 17,9% e 8,7% no primeiro, segundo e terceiro ciclo, respetivamente.

A introdução de mesoporosidade através do método de rearranjo de cristais com *templates* de surfactantes é feita através da quebra de algumas das ligações Si-O-Si em meio básico de modo a formar espécies com cargas negativas Si-O⁻. Este processo permite as interações necessárias entre o surfactante e o zeólito. Martinez's *et.al*, ^[31] reportaram que utilizando a base NH₄OH, as micelas são formadas de modo mais regular pois o pH da solução é aproximadamente 10,5. A reação catalisada por Fe_P@Y_NH₄OH conduz a rendimentos reacionais semelhantes ao longo do ciclo devido ao fato das micelas serem formadas de modo mais regular. Esta afirmação pode ser confirmada com a Figura 29, cuja imagem foi obtida com recurso a SEM.

Na reação catalisada por Fe_P@Y_NaOH#1 e Fe_P@Y_TPAOH obtém-se maior rendimento reacional com o segundo catalisador dado que o TPAOH é uma base com maior efeito estérico que o NaOH (Figura 7), logo forma poros maiores, no entanto a segunda base é mais corrosiva, formando mesoporos mais profundos evitando assim uma maior lixiviação.

Tal como dito anteriormente, a quantidade de ferro imobilizada nos suportes foi de 1% para os suportes imobilizados através do método de impregnação (ver secção 2.4). Com vista a se determinar a quantidade de ferro existente nos catalisadores Fe_P@Y_NaOH#1 e Fe_P@Y_TPAOH após o primeiro ciclo catalítico recorreu-se ao método do ICP (espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente), e foi determinado que após o primeiro ciclo catalítico, estes catalisadores possuem 0,61% e 0,59% de ferro imobilizado respetivamente. Esta diminuição da quantidade de ferro imobilizada atesta a ocorrência de lixiviação. Apesar da quantidade de ferro existente em ambos catalisadores não ser muito diferente, verifica-se uma maior quantidade de ferro no Fe_P@Y_NaOH#1, o que comprova ainda mais a premissa acerca da menor lixiviação associada a estes catalisadores.

Apesar do catalisador Fe_P@Y_NaOH#1 não permitir rendimentos superiores a 30% a atividade catalítica nos 3 ciclos é compensatória pois ao fim destes ciclos catalíticos o rendimento obtido com este catalisador é superior ao obtido com o catalisador

Fe_P@Y_NaOH*10 o que o torna mais vantajoso e menos dispendioso. A mesma vantagem aplica-se aos catalisadores Fe_P@Y_TPAOH e o Fe_P@Y_NH₄OH.

4.1.5. Resultados catalíticos

4.1.5.1. Comparação da performance dos diferentes sistemas

Tal como foi mencionado no capítulo 2 realizaram-se diversos estudos envolvendo o complexo c-escorpionato de ferro(II) heterogeneizado em diversos materiais. Assim na Figura 38 apresentam-se os rendimentos associados aos diversos sistemas heterogeneizados, bem como o rendimento associado ao sistema em fase homogénea.

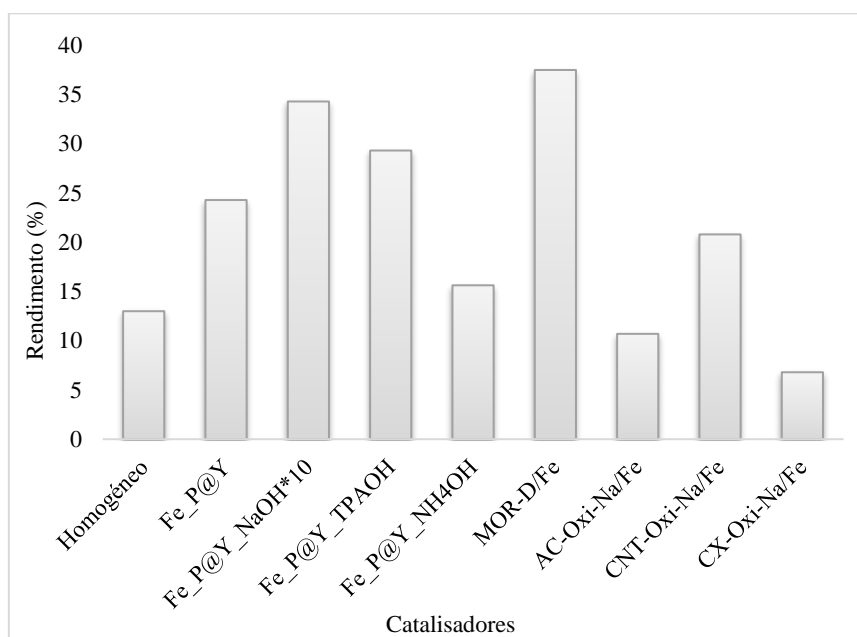


Figura 38- Comparação da performance dos diferentes sistemas catalíticos.

Na Figura 38 constam os resultados dos diferentes sistemas catalíticos, nomeadamente, o sistema em fase homogénea, no qual se utiliza como catalisador o complexo c-escorpionato de ferro(II) ^[55]; os sistemas em fase heterogénea, nomeadamente, o sistema heterogeneizado em mordenite (MOR-D/Fe)^[72]; sistema heterogeneizado em materiais de carbono (AC-Oxi-Na/Fe; CNT-Oxi-Na/Fe; CX-Oxi-Na/Fe)^[61] e o sistema heterogeneizado em faujasite (Fe_P@Y; Fe_P@Y_NaOH*10; Fe_P@Y_TPAOH; Fe_P@Y_NH₄OH). No sistema heterogeneizado em materiais de carbono o complexo

C-escorpionato de ferro(II) foi imobilizado em carvão ativado (AC), em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNT) e em xerogel de carbono (CX). Após a imobilização do complexo C-escorpionato de ferro(II) modificou-se os materiais com ácido nítrico seguidamente com hidróxido de sódio. O complexo C-escorpionato de ferro(II) foi imobilizado no zeólito mordenite sujeito a tratamento de dessilicação, resultando no catalisador MOR-D/Fe.

Os complexos de ferro(II) suportados em faujasite permitem a obtenção de rendimentos superiores face aos obtidos com os restantes sistemas verificados, exceto no caso do MOR-D/Fe, cujo rendimento é 37,5%. O sistema em fase homogénea apresenta um rendimento inferior face ao rendimento obtido nos sistemas heterogeneizados com exceção nos sistemas catalisados por AC-Oxi-Na e CX-Oxi-Na.

Na Tabela 6 (ver adiante) apresenta-se o resumo dos resultados obtidos com a oxidação do ciclo-hexano. ^[a]

O complexo de ferro(II) suportado nos zeólitos Y modificados com NaOH e TPAOH (entradas 3-7) permitiram obter rendimentos maiores do que aquele obtido com o complexo de ferro(II) suportado no zeólito Y (entrada 1). O zeólito Y apresenta natureza essencialmente microporosa e devido a isso, o complexo deve ficar apenas imobilizado na superfície externa, não permitindo obter um rendimento maior do que aquele obtido com o complexo de ferro(II) suportado nos zeólitos Y modificados. Assim a mesoporosidade gerada como consequência dos tratamentos é benéfica para a imobilização do complexo uma vez que proporcionou catalisadores que oferecem vantagens não só em termos de rendimento e de TON bem como em termos de reutilização.

O rendimento obtido com o complexo C-escorpionato de ferro(II) suportado em faujasite (24,3%, entrada 1) revelou-se superior face ao rendimento associado ao complexo C-escorpionato em meio homogéneo (13%, entrada 9). Este sistema heterogéneo apresenta-se como sendo mais vantajoso do que o homogéneo, visto que para além de permitir a reciclagem (ver secção 4.1.4), obtém-se rendimentos superiores utilizando menor quantidade de ácido (12,5 vezes relativamente ao substrato, face aos 1000 no sistema homogéneo).

Tabela 6-Tabela resumo dos resultados obtidos com a oxidação do ciclo-hexano.

Entrada	Tempo reacional /h	Catalisador	n(Hpca)/n(cat)	Quantidade de catalisador / μ mol	Rendimento /% ^[b]	TON ^[c]
1	48	<u>Fe_P@Y</u>	12,5	20	24,3	60,7
2	48	<u>Fe_S@Y</u>	12,5	20	4,2	10,5
3	48	Fe_P@Y_NAOH#1	12,5	20	30,2	75,6
4	24	Fe_P@Y_NAOH#2	12,5	20	31,7	79,2
5	24	Fe_P@Y_NAOH*10	12,5	20	34,3	85,7
6	24	Fe_P@Y_TPAOH	12,5	20	29,3	73,3
7	48	Fe_P@Y_TPAOH*10	12,5	20	27,7	69,3
8	48	Fe_P@Y_NH ₄ OH	12,5	20	15,6	39,1
9 [d,e]	6	[FeCl ₂ { κ^3 -HC(pz) ₃ }] [55]	1000	10	13	65,1
10	10	MOR-D/Fe [72]	1000	0,5	37,5	2900
11	6	AC-Oxi-Na/Fe [61]	40	2	10,7	270
12	6	CX-Oxi-Na/Fe [61]	40	0,2	6,8	1700
13	6	CNT-Oxi-Na/Fe [61]	40	2	20,8	524

[a] Condições reacionais (a menos que seja indicado o contrário): NCMe: 3 mL, ciclo-hexano: 5 mmol, temperatura ambiente;

[b] Rendimento global (quociente entre a quantidade de produto e quantidade de reagente); [c] *Turnover number* (quociente entre o número de moles do produto e o número de moles do catalisador); [d] Reação realizada na presença de HNO₃; [e] Reação em fase homogénea.

O sistema heterogeneizado em mordenite (entrada 10) conduz a um rendimento maior em relação aos sistemas no qual se utiliza a faujasite, o que estará certamente relacionado com as propriedades dos dois zeólitos de partida, como por exemplo, tamanho de partícula a razão Si/Al, etc. que podem afetar a interação do catalisador com o suporte. Apesar do sistema associado ao suporte mordenite apresentar um rendimento maior num menor tempo reacional e com uma menor quantidade de catalisador, exige um gasto maior em termos de ácido o que o torna bastante desvantajoso em relação ao sistema proposto neste estudo. É importante salientar que o rendimento associado ao catalisador Fe_P@Y_NAOH*10 é próximo ao obtido no sistema heterogeneizado com mordenite, e foi obtido utilizando uma menor quantidade de ácido.

O sistema heterogeneizado em faujasite é mais vantajoso do que o heterogeneizado em materiais de carbono (entradas 11-13), uma vez que permite obter não só maiores rendimentos bem como se utiliza uma menor quantidade de ácido.

Na Tabela 7 apresenta-se os resultados da conversão e da seletividade obtidos com a reação de oxidação do ciclo-hexano^[a]

Tabela 7- Tabela resumo com o rendimento, conversão e seletividade obtidos através da reação de oxidação do ciclo-hexano.

Entrada	Catalisador	Rendimento /% ^[b]	Conversão/% ^[b]	Seletividade/% ^[c]
1	<u>Fe_P@Y</u>	24,3	97,2	25
2	<u>Fe_S@Y</u>	4,2	99,9	4,2
3	Fe_P@Y_NAOH#1	30,2	90	33,6
4	Fe_P@Y_NAOH#2	31,7	98,5	32,2
5	Fe_P@Y_NAOH*10	34,3	99,9	34,3
6	Fe_P@Y_TPAOH	29,3	72	40,8
7	Fe_P@Y_TPAOH*10	27,7	95,1	29,2
8	Fe_P@Y_NH ₄ OH	15,6	95,3	16,4
9 ^[d]	Co(II) ^[72-74]	4	---	85

[a] Condições reacionais (a menos que seja indicado o contrário): NCMe: 3 mL, ciclo-hexano: 5 mmol, temperatura ambiente; nH₂O/nCat=12,5; [b] Conversão (quociente entre a quantidade de substrato que reagiu e a quantidade de substrato inicial); [c] Seletividade (quociente entre o rendimento dos produtos e a conversão), [d] Reação realizada a 150 °C, catalisada por sais de cobalto e usando dióxigênio como oxidante.

Os complexos de ferro(II) suportados nos zeólitos Y modificados bem como o complexo de ferro(II) suportado no zeólito Y (entradas 1, 3-8) permitiram obter rendimentos superiores ao obtido com catalisador homogéneo de sal de cobalto(II) (entrada 1). Contudo o catalisador Fe_S@Y permitiu obter o mesmo rendimento que o catalisador homogéneo de sal de Cobalto(II). Apesar do sistema heterogeneizado em faujasite permitir obter rendimentos maiores em condições mais suaves (reação a temperatura ambiente face a reação a 150 °C utilizando catalisador homogéneo) não permite obter uma taxa de seletividade superior à obtida com o catalisador homogéneo de sal de

cobalto(II). Assim o sistema homogéneo é mais seletivo que o heterogéneo, no entanto apresenta um rendimento menor.

4.1.5.2. Comparação da reciclabilidade

Com vista a comparar as performances em termos de reciclagem de alguns catalisadores, na Figura 39 apresentam-se os rendimentos reacionais obtidos com os diferentes catalisadores ao longo dos ciclos catalíticos.

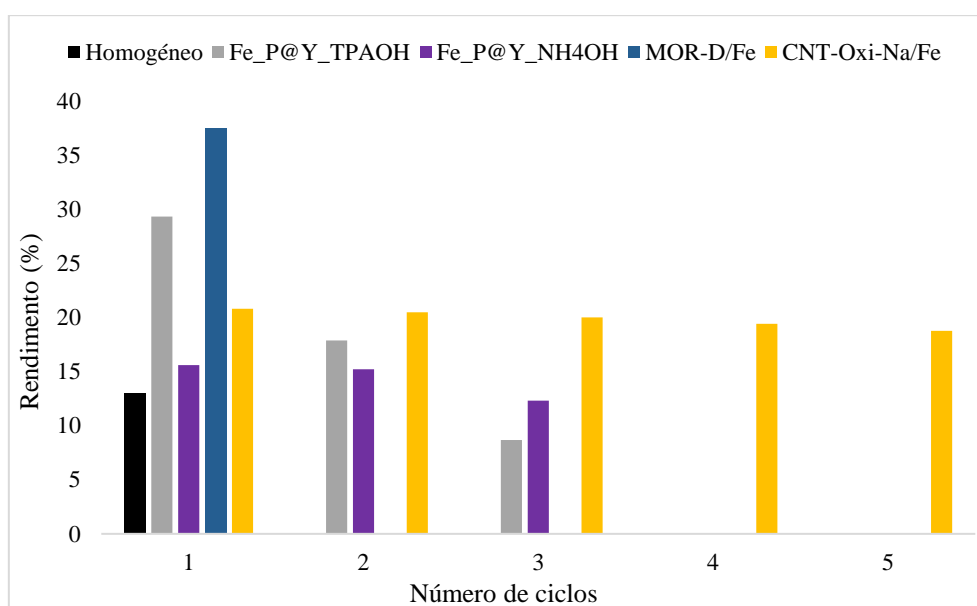


Figura 39- Comparação das reciclabilidades dos diferentes catalisadores.

Os sistemas em fase heterogénea apresentam uma grande vantagem em termos de reciclabilidade uma vez que os catalisadores associados podem ser reutilizados até 5 ciclos ao passo que no sistema em fase homogénea o catalisador é utilizado durante 1 ciclo catalítico.

Entre os sistemas em fase heterogénea o que permite uma melhor reciclagem é o sistema heterogeneizado em materiais de carbono. Atente-se que este permite uma reciclabilidade até 5 ciclos sem grande perda de atividade por parte do catalisador e uma boa seletividade.

O sistema heterogeneizado em zeólitos oferece bons rendimentos, contudo a reciclabilidade associada aos complexos imobilizados no zeólito mordenite é semelhante ao sistema em fase homogénea, ou seja, quando o complexo é imobilizado em mordenite

este apenas permite a sua utilização durante 1 ciclo catalítico. Contudo quando o complexo é imobilizado no zeólito faujasite os catalisadores resultantes são reutilizados até 3 ciclos.

Capítulo 5 – Conclusões Finais e Perspetivas Futuras

A presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de novos materiais, baseados no complexo C-escorpionato de ferro(II), $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$, suportado em zeólitos hierárquicos, para catálise da reação de oxidação do ciclo-hexano.

Primeiramente, começou-se com a preparação dos materiais hierárquicos, através da lavagem do zeólito (faujasite; Si/Al=2,6) com ácido cítrico, seguido de um tratamento com o surfactante CTAB juntamente com uma das três bases usadas, nomeadamente, o NaOH, TPAOH ou o NH_4OH sob pressão auto gerada. Em algumas amostras foi feito o controlo de pH do meio reacional pela adição de uma solução de HCl, quando necessário.

Como consequência dos tratamentos a amostra tratada com a base NH_4OH apresenta menor perda de massa comparativamente aos tratamentos efetuados com as restantes bases usadas neste trabalho (TPAOH e NaOH). As amostras Y_NaOH#1 e Y_NaOH#2, foram preparadas de acordo com o mesmo procedimento experimental e apresentaram perdas de massa semelhantes, demonstrando a reprodutibilidade do método usado na modificação do zeólito. A caracterização estrutural feita por difração de raios-X mostra que as amostras modificadas apresentam cristalinidades superiores a 90%.

A isotérmica da amostra de partida apresenta-se como sendo do tipo I e após os tratamentos as isotérmicas das amostras modificadas evoluem para o tipo I+IV o que mostra o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa. O pH do meio reacional tem influência na configuração da isotérmica visto que as isotérmicas das amostras Y_ NH_4OH e Y_TPAOH*10 apresentam um degrau relativamente ao zeólito de partida. Em termos de parâmetros texturais a microporosidade inerente às amostras sujeitas a controlo de pH sofrem um decréscimo comparativamente a amostra de partida. Estas amostras (Y_ NH_4OH e Y_TPAOH*10) apresentam $V_{\text{micro}}+V_{\text{meso}}$ resultante do degrau. A imobilização do complexo de Fe no suporte tratado com TPAOH, NH_4OH e no zeólito Y origina um decréscimo no V_{meso} o que pode ser explicado pelo fato de que o complexo se encontra provavelmente imobilizado nos mesoporos, bloqueando o acesso aos microporos. No caso da imobilização do Fe no suporte tratado com TPAOH*10 ocorre um aumento do volume microporoso e do volume mesoporoso. A imobilização do complexo no suporte tratado com NaOH origina um decréscimo no V_{micro} , o que pode ser justificado pelo fato de que o complexo é imobilizado nos microporos. Após o terceiro ciclo de utilização observa-se que a amostra Fe_P@Y_NaOH#1_3ciclo perde qualquer

capacidade de adsorção, o que pode dever-se à obstrução da porosidade ou mesmo a destruição do suporte.

Em termos de caracterização morfológica verificou-se que o tratamento com NaOH (amostraY_NaOH#2) conduziu a uma maior corrosão da amostra, o que poderá estar relacionado com o fato de no tratamento desta amostra não ter sido realizado controle de pH. Nas imagens das amostras sujeitas ao controle de pH é observável uma maior preservação da estrutura do zeólito.

A reação catalisada pelos complexos de ferro(II) suportados no zeólito Y modificados com NaOH e TPAOH, conduzem a rendimentos superiores ao obtido com o complexo de ferro(II) imobilizado no zeólito Y. O complexo de ferro(II) encontra-se imobilizado na superfície externa do zeólito Y não permitindo obter rendimentos superiores aos obtidos com os complexos imobilizados nos zeólitos Y modificados. Assim a microporosidade gerada como consequência dos tratamentos é benéfica para a imobilização do complexo, uma vez que proporciona catalisadores que oferecem vantagens, não só em termos de rendimento e de TON, bem como em termos de reutilização.

O sistema heterogeneizado no zeólito Y é mais vantajoso face ao sistema homogêneo, uma vez que permite obter rendimentos superiores utilizando menor quantidade de ácido, (12,5 vezes relativamente ao substrato, face aos 1000 no sistema homogêneo), reciclabilidade e facilidade de recuperação do catalisador.

O sistema heterogeneizado em mordenite conduz a um rendimento maior em relação aos sistemas no qual se utiliza a faujasite, visto estar relacionado com as propriedades dos dois zeólitos de partida. No entanto o sistema associado ao suporte mordenite apesar de apresentar um rendimento maior num menor tempo reacional e com uma menor quantidade de catalisador, exige uma maior quantidade de ácido (12,5 vezes relativamente ao substrato para o Y/Fe, face aos 1000 para o MOR/Fe) o que se torna uma desvantagem comparativamente ao sistema heterogeneizado com a faujasite. O rendimento associado ao catalisador Fe_P@Y_NAOH*10 não só é próximo ao obtido pelo sistema heterogeneizado com a mordenite como também foi obtido utilizando uma menor quantidade de ácido. O sistema heterogeneizado em faujasite permite obter catalisadores que podem ser reutilizados até 3 ciclos consecutivos, ao passo que os

catalisadores associados ao sistema heterogeneizado em mordenite apenas são utilizados durante 1 ciclo catalítico, apresentando-se mais desvantajoso face ao sistema heterogeneizado no zeólito Y.

O sistema heterogeneizado em faujasite é mais vantajoso do que o heterogeneizado em materiais de carbono, pois permite obter não só rendimentos superiores bem como se utiliza uma menor quantidade de ácido. Contudo é importante salientar que a heterogeneização em materiais de carbono permite uma maior reciclabilidade (até 5 ciclos) sem grande perda de atividade por parte do catalisador e com uma boa seletividade, ao passo que a heterogeneização em faujasite permite uma reciclabilidade dos catalisadores até 3 ciclos e em alguns destes materiais ocorre perda significativa de atividade.

O sistema heterogeneizado em faujasite permite obter rendimentos superiores em condições mais suaves, no entanto o sistema catalisado por sal de cobalto(II) permite obter uma maior taxa de seletividade.

Os catalisadores usados na reação de oxidação do ciclo-hexano apresentam diferentes comportamentos não havendo um que seja o ideal, ou seja apresenta alta atividade e permite ser reutilizado durante os 3 ciclos catalíticos. No entanto de todos os catalisadores os mais estáveis são o Fe_P@Y_TPAOH, Fe_P@Y_NH₄OH e o Fe_P@Y_NaOH#1 pois mantêm a atividade catalítica durante os 3 ciclos catalíticos e o seu rendimento ao fim destes ciclos compensa o rendimento obtido após dois ciclos com o catalisador Fe_P@Y_NaOH*10 cujo rendimento é o maior de todos. É importante ressaltar que estes catalisadores aguentam o máximo de 3 ciclos catalíticos não sendo viável a reação após este ciclo.

Perspetivas futuras:

Apesar dos bons resultados obtidos com este trabalho, ainda é necessário a otimização, pois existem parâmetros que carecem de mais estudo, como por exemplo:

- Variar a quantidade de ácido usada como aditivo na reação;
- Verificar a influência do pH dos catalisadores cujos suportes foram tratados com pH de 9 e 11;
- Estudar a performance dos catalisadores quando sujeito a reação com radiação de micro-ondas uma vez que, em geral, acelera a reação;
- Utilizar estruturas zeolíticas sujeitas a tratamentos de dessilicação com controlo de pH otimizados;
- Utilizar bases dessilicantes como é o caso do Na_2CO_3 no tratamento dos suportes.

Bibliografia

- [1] N. Santos, J. Santos, J. Villar, *Oxidação do ciclohexano usando H₂O₂ como oxidante*, XI Encontro da SBQ, Rio de Janeiro, Outubro de 2007;
- [2] R. A. Sheldon, I. W. C. E Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007;
- [3] A. Lombardia, *Heterogenized n-heterocyclic carbene metal complexes for selective catalysis*, Tese de Doutorado, URV, Tarragona, 2016;
- [4] A.P. Carvalho, N. Nunes, A. Martins, *Chapter 7 –Hierarchical Zeolites: Preparation, Properties and Catalytic Applications* in *Comprehensive Guide for Mesoporous Materials, Vol.3: Properties and Development*, edited by M. Aliofkhazraei, Nova Science Publishers, 2015;
- [5] M. Casarin, D. Forrer, F. Garau, L. Pandolfo, C. Pettinari, A. Vittadini, *J. Phys. Chem. A.*, 112 (2008) 6723–6731;
- [6] L. M. D. R. S. Martins, E. C. B. A. Alegria, A. J. L. Pombeiro, *Chapter 4–Synthesis and Biological Applications of Tris(Pyrazol-1-Yl)-Methane and Borate Metal Complexes* in *Ligands: Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology*, edited by P.Gawryszewska and P. Smoleński, Nova Science Publishers, 2014;
- [7] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, 1ªEd., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004;
- [8] J. Weitkamp, *Solid State Ion.*, 131 (2000) 175-188;
- [9] T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng, J. V. Martinez, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 8900-8911;
- [10] K. Zhang, M.L. Ostraat, *Catal. Today*, 264 (2015) 3-15;

- [11] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2^a Ed., Mc-Graw-Hill, Inc., EUA, 1991;
- [12] Site: IZA (International Zeolite Association): <http://www.iza-online.org/>, consultado em Março de 2016;
- [13] V. V. Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 7044-7111;
- [14] M. F. Ribeiro, A. Fernandes, *Zeólitos: O fascínio da natureza e da ciência*, Revista da Sociedade Portuguesa de Química 134, (2014) 35-42;
- [15] A. Corma, *J. Catal.*, 216 (2003) 298-312;
- [16] R. Dragomirova, S. Wohlrab, *Catal.*, 5 (2015) 2161-2222;
- [17] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem.*, 6 (2014) 46-66;
- [18] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, *Química Nova*, 30 (2007) 178-188;
- [19] D. W. Breck, U.S. Patent 3130007, 1964;
- [20] A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Microp. And Mesop. Mat.*, 142 (2011) 423-438;
- [21] Ch. Baerlocher, W.M.Meier, D.H.Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 5^a Ed, Elsevier, Tóquio, 2001;
- [22] J. G. Martínez, K. Li, G. Krishnaiah, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 11841-11843;
- [23] J. Moutinho, *Materiais zeolíticos com porosidade hierárquica*, Projeto Tecnológico, FCUL, Lisboa, 2016;

- [24] A. Martins, N. Nunes, A. P. Carvalho *Zeólitos Hierárquicos: De curiosidade laboratorial à próxima geração de catalisadores industriais*, Revista Ingenium 147 (2015) 90-93;
- [25] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 13062 –13065;
- [26] M. Ogura, S.Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, Chem. Lett. 29 (2000) 882– 883;
- [27] V. Paixão, A. P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, Microp. And Mesop. Mat., 131 (2010) 350-357;
- [28] D. Verboekend, G. Vilé, J. P. Ramírez, Adv. Funct. Mater., 22 (2012) 916-928;
- [29] Z. Qin, B. Shen, X. Gao, F. Lin, B. Wang, C. Xu, J. Catal. 278 (2011) 266-275;
- [30] K. P. de Jong, J. Zecevic, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, Angew. Chem. Int. Ed., 49 (2010) 10074-10078;
- [31] J. G. Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J. Y. Ying, Catal. Sci. Technol., 2 (2012) 987–994;
- [32] J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007;
- [33] R. Nascimento, F. W. Sousa, V. O. S. Neto, P. B. A. Fchine, R.N.P.T., P.T.C.Freire, M.A.Silva, *Chapter 5- Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions from Electroplating Industry Wastewater*, in *Electroplating*, edited by D.S.S.B.H.Hasan, In Tech, 2012;

- [34] Site: Integrating Research and Education
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
consultado em Abril de 2016;
- [35] T. C. Hansen, *EDP Sci.*, 104 (2015) 1002-1055;
- [36] V. Carvalho, *Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação. Caracterização da porosidade e acidez por técnicas de adsorção e catálise*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2008;
- [37] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Roquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051-1069;
- [38] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W.Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Metodology and Applications*, 2^a Ed., Academic Press, Londres, 1999;
- [39] D. Ottaviani, *New environmentally sustainable catalytic processes. Immobilization of catalysts in efficient zeolitic supports for alkane oxidation reaction*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2016;
- [40] A. Monteiro, *Aplicação de zeólitos modificados por dessilicação à catálise bifuncional*, Tese de Mestrado, ISEL, Lisboa, 2010;
- [41] O. Deutschmann, H. Knozinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, in *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, edited by: B. Elvers, Wiley-VCH, 2009;
- [42] N. M. Julkapli, S. Bagheri, *Inorg Chem.*, 36 (2016) 1-41;
- [43] D. D. Ebbing, *General Chemistry*, 3^a Ed., Houghton Mifflin Company, Melbourne, 1990;
- [44] R. Chang, *Química*, 8^a Ed., McGraw-Hill, Lisboa, 2005;

- [45] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Química Inorgânica*, 3ª Ed., Bookman, Porto Alegre, 2003;
- [46] I. Turel, *Mol.*, 20 (2015) 7951-7956;
- [47] S. Orbisaglia, *From pyrazole- to imidazole-based N-donor Ligands: Coordination Chemistry and Applications of New Late Transition Metals Complexes with Scorpionates, Poly(pyrazolyl)alkanes and NHCs*, Tese de Doutorado, Unicam, Macerata, 2014;
- [48] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 525-543;
- [49] S. Trofimenko, *Scorpionates: The coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, 1ª Ed., Imperial College Press, Londres, 1999;
- [50] H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans*, 4 (2005), 635-651;
- [51] D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Org. Chem.*, 607 (2000) 120-128;
- [52] L. M. D.R.S Martins, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Ver.*, 265 (2014) 74–88;
- [53] E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S. Martins, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 317 (2006) 4954-4961;
- [54] G. S. Mishra, E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S. Martins, J. J. R. F. Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Mol. Catal. A.*, 285 (2008) 92-100;
- [55] T. F. S. Silva, E. C. B. A. Alegria, L. M. D. R. S Martins, A. J. L. Pombeiro, *Adv. Synth. Catal.*, 350 (2008) 706-716;
- [56] G.S. Mishra, T.F.S. Silva, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, *Appl. Chem.*, 81 (2009) 1217-1227;

- [57] T.F.S. Silva, G. S. Mishra, M.F.G. Silva, R. Wanke, L. M. D. R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 42 (2009) 9207-9215;
- [58] T. F. S. Silva, K. V. Luzyanin, M. V. Kirilova, M. F. C. G. Silva, L. M. D. R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro, *Adv.Synth., Catal.*, 352 (2010) 171–187;
- [59] T. F. S. Silva, M. F. C. G. Silva, G. S. Mishra, L. M. D. R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.*, 696 (2011) 1310-1318;
- [60] T. F. S. Silva, T.C.O Mac. Leod, L. M. D. R. S. Martins, M. F. G. Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Mol. Catal. A*, 367 (2013) 52-60;
- [61] L. M. D. R. S. Martins, M. P. Almeida, S. A. C. Carabineiro, J. L. Figueiredo, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Cat. Chem.*, 5 (2013) 3847-3856;
- [62] M. P. Almeida, L. M. D. R. S. Martins, S. A. C. Carabineiro, T. Lauterbach, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, A. J. L. Pombeiro e J. L. Figueiredo, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 3056–3069;
- [63] B. G. M. Rocha, T.C.O. Mac. Leod, M. F. C. G. Silva, K. V. Luzyanin, L. M. D. R. S. Martins, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans*, 43 (2014) 15192-15200;
- [64] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle., *Química Orgânica*, 10^a Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012;
- [65] A. Deneyer, T. Renders, J. V. Aelst, S. Van den Bosch, D. Gabriels, B. F. Sels, *Curr. Op. Chem. Biol.*, 29 (2015) 40-48;
- [66] R. Morrison, R.Boyd, *Química Orgânica*, 13^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996;
- [67] S. Ege, *Organic Chemistry. Structure and Reactivity*, 4^a Ed., Houghton Mifflin Company, Nova York, 1999;

- [68] M. H. Stagers, S. E. Ruff, R. Amann, K. Knittel, *Front. Microbiol*, 6 (2016) 1511-1528;
- [69] S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 212 (2002) 39-45;
- [70] T. Wang, Y. She, H. Fu, H. Li, *Cat.Today*, 264 (2016) 185-190;
- [71] W. Kanjina, W. Trakarnpruk, *J. Met. Mat. Min.*, 20 (2010) 29-34;
- [72] L. M. D. R. S. Martins, A. Martins, E. C. B. A. Alegria, A. P. Carvalho, A. J. L. Pombeiro, *Ap. Catal. A.*, 464-465 (2013) 43-50;
- [73] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4^a Ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2003;
- [74] J. Hao, H. Cheng, H. Wang, S. Cai, F. Zhao, *J. Mol. Catal. A.*, 271 (2007) 42-45;
- [75] D. R. Godhani, H. D. Nakum, D. K. Parmar, J. P. Mehta, N. C. Desai, *Inorg. Chem. Comm.*, 72 (2016) 105-116;
- [76] K. Machado, S. Mukhopadhyay, G. S. Mishra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 400 (2015) 139-146;
- [77] S. Costa, *Preparação e caracterização de Zeólitos Hierárquicos por dessilicação usando agentes alcalinos orgânicos e inorgânicos*, Tese de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa, 2015;
- [78] Site: Zeolyst International Website: <http://www.zeolyst.com/home.aspx>, consultado em Setembro de 2016;
- [79] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD powder Patterns for zeolites*, 4^a Ed., Elsevier, Tóquio, 2001;

[80] S. J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and porosity*, 2^a Ed., Academic Press, Londres, 1982;

[81] D. A Payne, K. S. W. Sing, D. H. Turk J. Colloid, Interf. Sc., 43 (1973) 287-293.

Anexos

Anexo I – Calcinação

A calcinação do zeólito é feita com recurso a ar comprimido ou restituído, possuindo diferentes objetivos. Quando esta na forma comercial/de partida através da calcinação com ar reconstituído este passa da forma NH_4Y para a forma protónica, HY; após os tratamentos ao qual o zeólito é sujeito, este é calcinado primeiro com azoto para remover os resíduos de surfactantes (*templates*) que possam estar nos mesoporos da estrutura. Em seguida calcina-se com ar de modo a remover espécies residuais carbonáceas.

O procedimento usado na calcinação com ar começa pela inserção de uma determinada quantidade de zeólito dentro do reator, em seguida fixa-se o termopar dentro da cânula do reator, coloca-se o reator dentro do forno e por fim isola-se o topo e a base do reator com la de vidro envolvida com papel de alumínio (minimiza-se as perdas de calor). Liga-se o compressor, ajusta-se o caudal para o pretendido, sendo que neste trabalho se utilizou 200 ml/min e se ligou a resistência do forno.

Na calcinação com azoto e ar o procedimento é o mesmo que usado na calcinação com ar. No entanto nesse caso, o pó deve permanecer sob atmosfera de azoto durante 2 horas a uma temperatura de 500 °C. Inicialmente os suportes apenas eram calcinados até uma temperatura de 500 °C pois era a máxima que se conseguia, o que originava suportes com uma cor mais escura. Após aumentar a temperatura para 550 °C no final da calcinação os pós (zeólitos) adquiriram uma cor branca o que indica que os resíduos de surfactantes existentes no zeólito foram eliminados.

Na Figura 40 consta a rampa de aquecimento para a realização das calcinações.

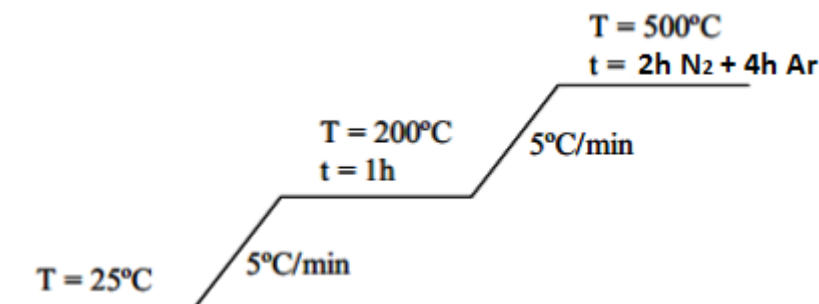


Figura 40- Perfil Térmico da calcinação do zeólito Faujasite (zeólito Y).

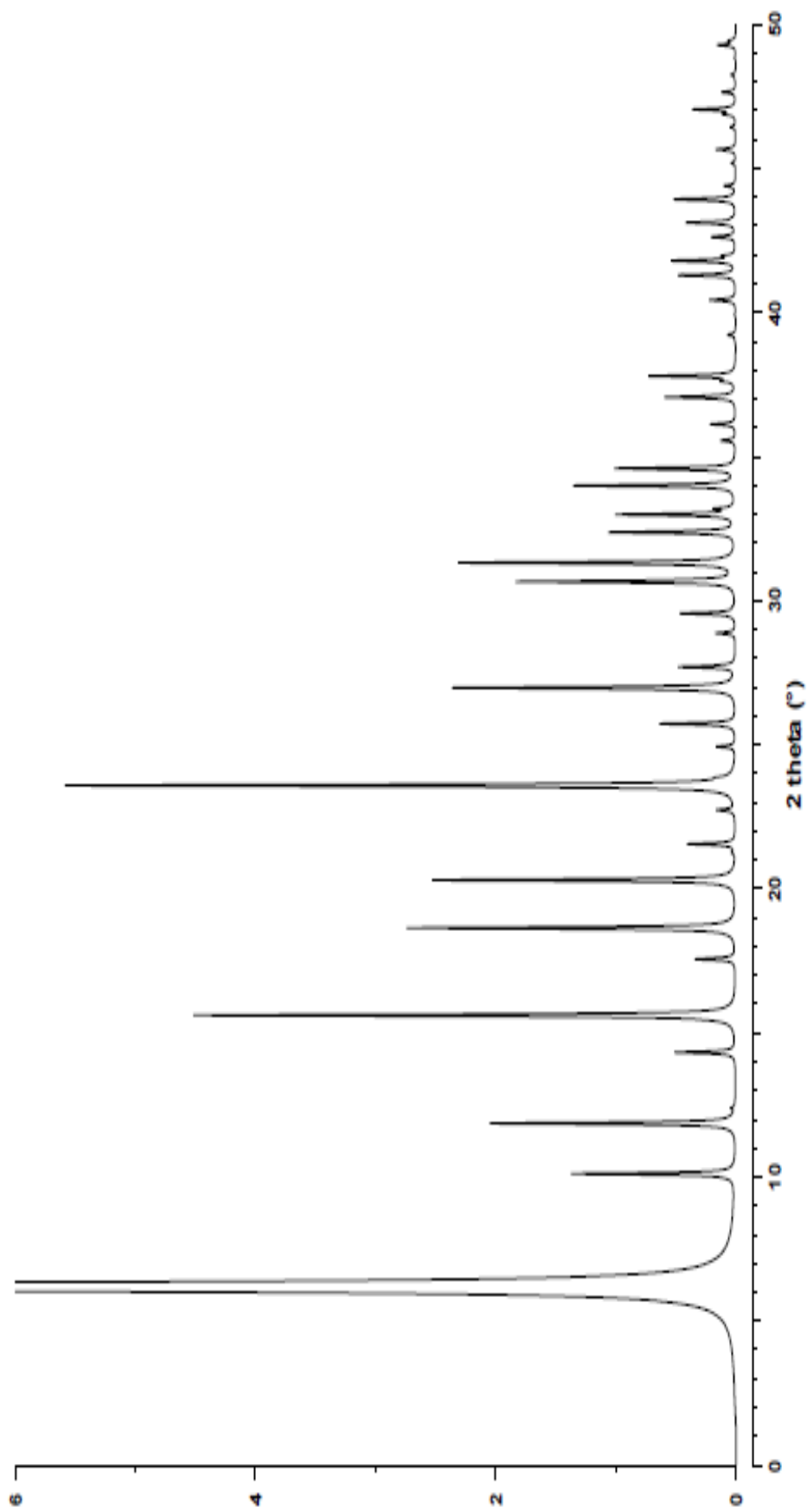


Figura 43- Difractograma da faujasite.

Anexo III – Caracterização do Material

III.1. Caracterização estrutural através do método de difração de raios-X

Preparou-se a amostra numa célula de alumínio e compactou-se até a sua superfície estar uniforme. A difração de raios-X foi realizada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), utilizando um difractómetro Analytical X'Pert PRO com detector X'Celerator, sendo o varrimento angular do difractograma na gama dos $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$, com um passo de 0.017° um tempo por passo de 20 s.



Figura 44- Difractómetro de raios-X.

III.2. Caracterização textural por isotérmicas de adsorção de azoto

As isotérmicas foram realizadas numa instalação automática Micromeritics ASAP 2010, por adsorção de azoto à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Previamente desgaseifica-se 50 mg da amostra, durante 2h á $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob vácuo melhor que 10^{-2} Pa .



Figura 45- Instalação Automática onde se realiza as Isotérmicas de Adsorção de Azoto.

III.3. Caracterização morfológica por SEM e TEM

As análises por SEM e TEM foram realizadas no Microlab- Electron Microscopy Laboratory do Instituto Superior Técnico (IST).

III.3.1. Caracterização por SEM

As amostras analisadas pelo método do SEM foram inseridas no Analytical SEM: Hitachi S2400 com Bruker light elements EDS detector.



Figura 46- Analytical SEM.

III.3.2. Caracterização por TEM

As amostras analisadas pelo método do TEM foram inseridas no Analytical TEM: Hitachi 8100 com ThermoNoran light elements EDS detector and digital image acquisition.



Figura 47- Analytical TEM.

Anexo IV – Preparação das Soluções de NaOH, TPAOH e NH₄OH

Preparou-se uma solução de NH₄OH 0,37 M, a partir de uma solução mãe a 32%. A solução de NaOH 0,2 M foi preparada a partir de uma solução de 1 M. Preparou-se uma solução de TPAOH 0,2 M, a partir de uma solução de 1 M.

Anexo V – Imobilização com Excesso de Solução

Construiu-se uma reta de calibração com as seguintes concentrações: 0,25 g/L, 0,2 g/L, 0,15 g/L, 0,1 g/L e 0,05 g/L. Mediu-se a absorvância destas soluções no espectrofotômetro de UV.

Primeiramente fez-se o branco de modo a se definir a linha de base e em seguida mediram-se as absorvâncias destas soluções usadas para a reta de calibração. A reta foi obtida com um coeficiente de correlação de 0,9993, e a equação é definida por:

$$y = 10,028x - 0,6419$$

Mediu-se a absorvância da solução com o complexo antes e depois da imobilização com excesso de solução. Constatou-se que a absorvância da solução após a imobilização com excesso de solução apresentou um valor muito baixo e deste modo considerou-se que o complexo ficou totalmente imobilizado.

Anexo VI – Oxidação do Ciclo-hexano- Método do Padrão Interno

As análises dos produtos eram efetuadas em fase gasosa (GC), tendo sido realizadas num cromatógrafo gasoso FISIONS Instruments GC 8000 series com detector FID e coluna capilar (DB-WAX, comprimento da coluna: 30 m, diâmetro interno: 0,32 mm). A temperatura de injeção foi de 240 °C. A amostra foi injetada a temperatura de 100 °C aumentando 10 °C min⁻¹ até chegar aos 180 °C, temperatura esta que foi mantida durante 1 min. O tempo total de análise é de 10 minutos. Foi usado hélio como gás de arrastamento.



Figura 48- Cromatógrafo gasoso.

Para se proceder a análise utilizou-se o método do padrão interno no qual se utilizou a ciclopentanona e o nitrometano como padrões. Primeiramente preparou-se soluções para se traçar a curva de calibração para a ciclo-hexanona, ciclo-hexanol e ciclo-hexano. As soluções foram analisadas por GC. Na Figura 49 esta representado um exemplo dos cromatogramas obtidos.

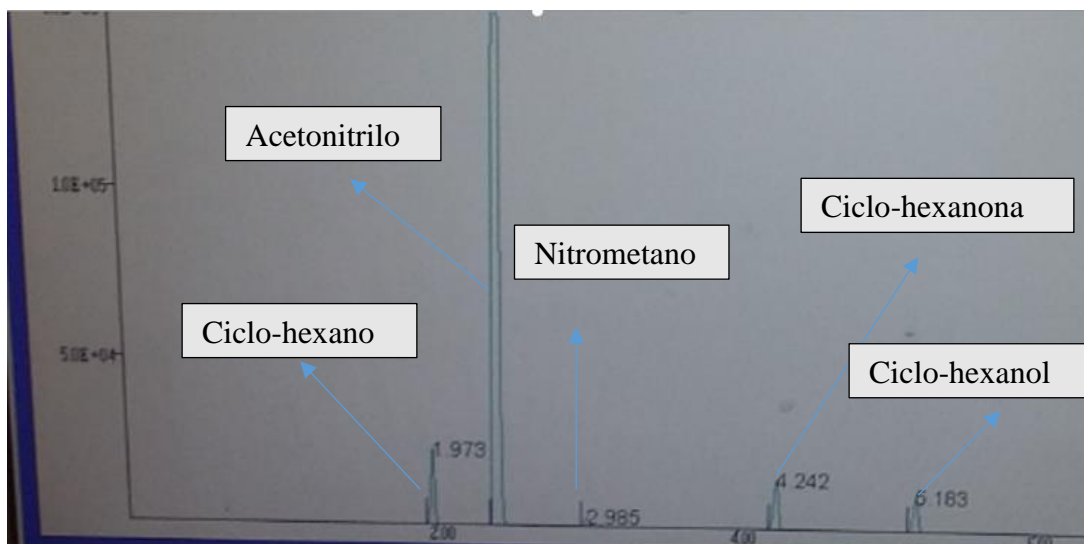


Figura 49- Cromatograma da reação de oxidação peroxidativa do ciclo-hexano.

Após traçadas a curva de calibração, os declives dos gráficos dos dois produtos foram determinados e colocados na folha de cálculo e através destes foi calculado o rendimento. Nas análises os picos dos compostos apareciam nos seguintes tempos:

- Ciclo-hexano: 1,9 minutos;
- Acetonitrilo: 2,3 minutos;
- Nitrometano: 2,9 minutos;
- Ciclo-hexanona: 4,2 minutos;
- Ciclo-hexanol: 5,2 minutos;

Abaixo encontram-se os gráficos com as retas de calibração.

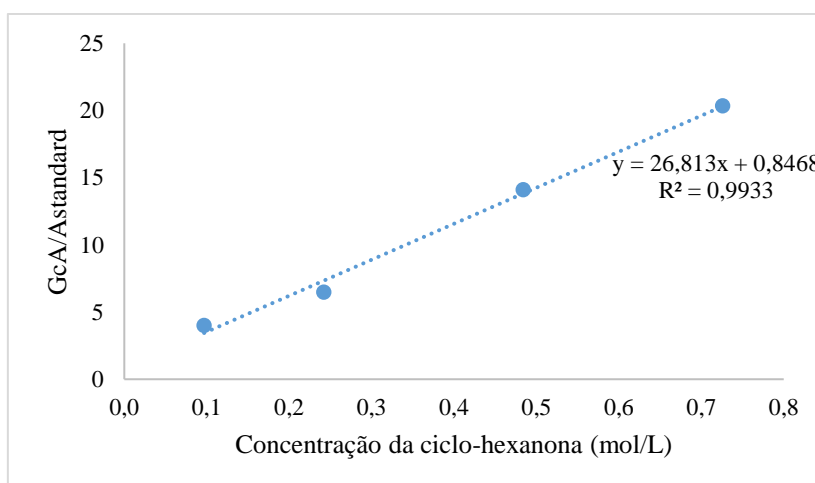


Figura 50- Curva de calibração da ciclo-hexanona.

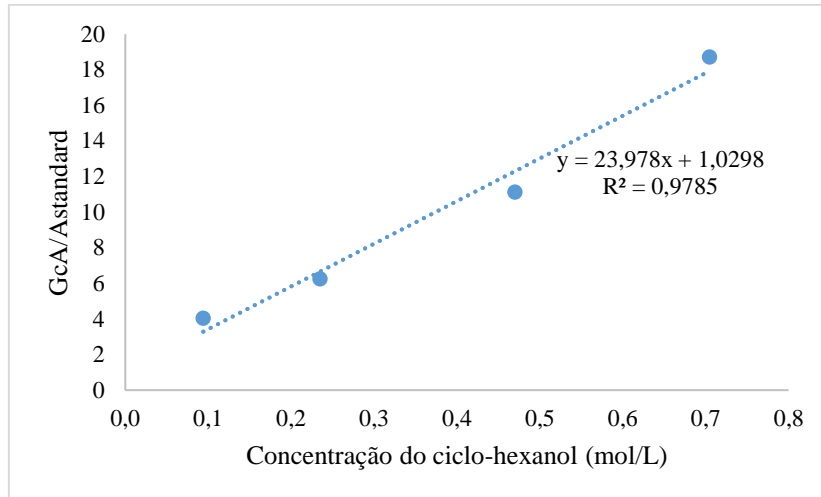


Figura 51- Curva de calibração da ciclo-hexanol.

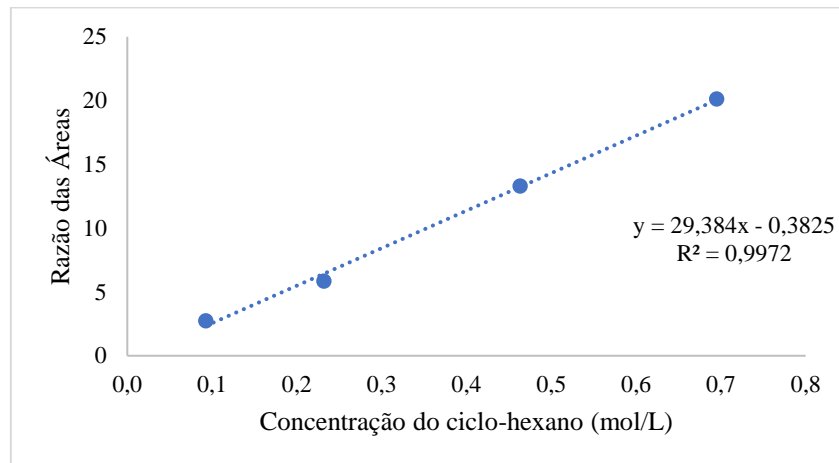


Figura 52- Curva de calibração da ciclo-hexano.

Anexo VII – Reagentes e Equipamentos Usados

• Reagentes

Hidróxido de sódio (Carlo Erba, 1 M), Hidróxido de tetrapropilamônio (Sigma-Aldrich 1 M e Alfa-Aesar, 40%) Hidróxido de Amônio (Merck, 32%), Hexadecil trimetil amônio (Sigma-Aldrich), Pirazole (Alfa Aesar, 99%), Tetra-n-butilamônio (Acrös Organics, 99%), Carbonato de sódio (Alfa Aesar), Clorofórmio (Fischer Chemical, 99,99%), Celite (Fluka), Éter etílico (Fischer Chemical, 99,82%), Cloreto de sódio (Panreac), Carvão ativado (Merck), Sulfato de sódio (Alfa Aesar, 99%), Ciclo-hexano (Lab-Scan, 99%), Peróxido de hidrogénio (Acrös Organics, 50%), Nitrato de amônio (Merck), Ciclo-hexanol (Laboratory Chemical, 95%), Sulfato de sódio anidro (Alfa Aesar, 99%), Ácido pirazino-2-carboxílico (Acrös Organics, 99%), Acetonitrilo (Panreac, 99,5%), Ácido cítrico (Sigma-Aldrich), Peróxido de hidrogénio (solução aquosa a 30%).

• Equipamentos

Balanças analíticas (Kern, 770), Placa de agitação e aquecimento (Heidolph Mr 301; IKAX-MAG HS7), Resistência para o forno (Termolab), Centrífuga (Mermile 206A), Reator (Electrothermal, M261660), estufa (GallenKamo, Heatbox Oven), Espectrofotómetro UV Visível (Unicam, UV2 012803).

Anexo VIII – Comunicações

Este póster foi apresentado, no X Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos no Instituto Superior Técnico. Esteve também exposto na 2ª Edição do Fórum de Engenharia Química e Biológica no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e no CQB-Day 2016 da Faculdade de Ciência da Universidade de Lisboa.

[FeCl₂(HCpz₃)] Heterogenized at Hierarchical FAU for Eco-friendly Alkane Oxidations


Vanmira Van-Dunem^{1,*}, Ana R. Carvalho², Angela Martins^{3,4}, Armando J.L. Pomboiro², Luísa M.D.R.S. Martins^{2,4}

¹ACTI, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, IP, Rua Conselheiro Ferreira Alvares, 1699-007, Lisboa Portugal

²CEB, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1700-016 Lisboa, Portugal

³CEI, Complexo I, IISG, Universidade de Lisboa, Av. Brasília Park, 1699-007 Lisboa, Portugal

*gvaney@ipseil.com



Introduction

The oxidation of cyclohexane is an important industrial process as the obtained products, namely cyclohexanone and cyclohexanol, are intermediates in nylon 6 and nylon-6,6 polymers manufacture.¹

The purpose of this work is the preparation of hierarchical materials, based on FAU zeolite for the immobilization of the O-oxoiron(III) complex [FeCl₂(HCpz₃)], (oxoiron(III)-O) and their use as reusable heterogeneous catalysts for the oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone under environmentally friendly conditions.

Immobilization Procedure^[1]

Supports are loaded with an aqueous solution containing the complex 2 using the minimum volume of solution (about 0.5 cm³) - impregnation without evaporation method (2)




Figure 1. Immobilization of the [FeCl₂(HCpz₃)] complex on hierarchical zeolite supports.

Preparation of hierarchical materials^[1]

- Pre-treatment: Citric Acid (3 mmol/L solution)
- Equivalent to 10% Fe/20% Cu/Ag/AgNO₃ precursor: (NaOH) (100g), (HNO₃) (0.2 M)
- CEB + NaOH + HNO₃/AgNO₃ - CEB + NaOH + HNO₃ + AgNO₃ (0.2 M)
- Ion Ex. (NaOH) (0.2 M) - 10 h, 100 °C (see FAU/NaOH)
- Cyclodextrin, washing, drying and calcination - To 550 °C (5 °C/min) under air until 500 °C for 2 h, then calcined by air for 8 h.




Figure 2. Hierarchical materials prepared by the sequential functionalization of zeolite supports through ionic exchange.

a) Hierarchical materials prepared by sequential functionalization: hierarchical materials, ionic exchange is considered as a surface reaction. All interactions in the supports depend on this reaction.

Catalytic Oxidation of Cyclohexane






Figure 3. Oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone with hydrogen peroxide catalyzed by [FeCl₂(HCpz₃)] immobilized on hierarchical supports.

For the optimization of reaction conditions, several parameters were changed namely reaction temperature, amount of catalyst, type of oxidant agent, etc.

- The catalyst was easily separated by centrifugation.
- The products analysis was performed via Gas Chromatography, FTIR instruments. Microanalyses occurred as instrumentalized.

Characterization of hierarchical materials

Using powder XRD, a comparison of the hierarchical materials with an equal size of 10 nm zeolite crystals was made with an equal size of 10 nm zeolite crystals (10).

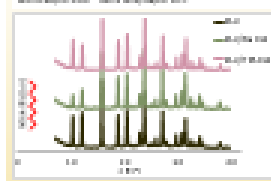


Figure 4. XRD patterns of parent zeolite and hierarchical materials.

Analysis of the hierarchical materials was made by XPS. The XPS spectra were recorded with an XPS spectrometer (10).

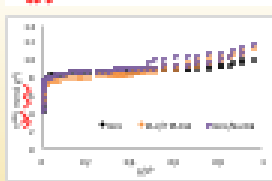


Figure 5. XPS spectra of hierarchical materials.

Microanalyses (EDS) were performed to determine the elemental composition of the hierarchical materials. The results are shown in Table 1.

Sample	Comp.	Fe (wt %)	Cu (wt %)	Ag (wt %)
FAU	100	0.1	0.05	0.05
FAU/NaOH	92	1.09	0.20	0.25
FAU/FAU/Ag	92	1.09	0.25	0.25

- Hierarchical materials are porous materials.
- Hierarchical materials are porous materials.
- Hierarchical materials are porous materials.

Results

Supports	Catalytic activity conversion (%) after 24 hours (hydrogen peroxide 10 mmol/L, cyclohexane 10 mmol/L, H ₂ O 10 mmol/L)
FAU	~10
FAU/NaOH	~80
FAU/FAU/Ag	~60

Figure 6. Catalytic activity conversion (%) after 24 hours (hydrogen peroxide 10 mmol/L, cyclohexane 10 mmol/L, H₂O 10 mmol/L).

Figure 7. Catalytic activity conversion (%) after 24 hours (hydrogen peroxide 10 mmol/L, cyclohexane 10 mmol/L, H₂O 10 mmol/L).

Figure 8. Catalytic activity conversion (%) after 24 hours (hydrogen peroxide 10 mmol/L, cyclohexane 10 mmol/L, H₂O 10 mmol/L).

Figure 9. Catalytic activity conversion (%) after 24 hours (hydrogen peroxide 10 mmol/L, cyclohexane 10 mmol/L, H₂O 10 mmol/L).

Preparation of the iron(II) complex^[1]

Hierarchical FAU supports were successfully prepared with more than 90% crystallinity and modified with edge-functionalization - bromine/fluorine/Ag, keeping a large amount of free FAU (1).

Figure 1. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 2. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 3. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 4. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 5. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

The natural properties of hierarchical supports - Ag and NaOH - influence the catalytic behavior - reaction time and recyclability.

Conclusions

Hierarchical FAU supports were successfully prepared with more than 90% crystallinity and modified with edge-functionalization - bromine/fluorine/Ag, keeping a large amount of free FAU (1).

Figure 1. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 2. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 3. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.


Figure 4. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

Figure 5. For the iron(II) complex immobilization on the FAU/NaOH support (10) (100% FAU) the best reaction time is 10 hours.

The natural properties of hierarchical supports - Ag and NaOH - influence the catalytic behavior - reaction time and recyclability.

Acknowledgments

FCT (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) (2014/01010-0) and FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) (2014/01010-0) are gratefully acknowledged for their financial support.



References


1. J. M. Thomas, Jr., *Zeolites: Synthesis and Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1992.

2. J. M. Thomas, Jr., *Zeolites: Synthesis and Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1992.

3. J. M. Thomas, Jr., *Zeolites: Synthesis and Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1992.

4. J. M. Thomas, Jr., *Zeolites: Synthesis and Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1992.

5. J. M. Thomas, Jr., *Zeolites: Synthesis and Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1992.



Este póster foi apresentado, no XXII Encontro Luso-Galego de Química no Instituto Politécnico de Bragança, realizado de 9-11 de Novembro de 2016.

Cyclohexane oxidation using an iron catalyst heterogeneized on hierarchical Y prepared by crystal rearrangement method

Vanmira Van-Dünen¹, Ana P. Carvalho², Luísa M.D.R.S. Martins^{1,2}, Armando J.L. Pombeiro³, Angela Martins^{1,2}

¹ ADGQ, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, PL, R. Cons. Góndalo Navarro, 1959-007 Lisbon, Portugal,

² CQB, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisbon, Portugal

³ CQE, Complexo IST, UL Av. Rovisco Pais, 1094-001 Lisbon, Portugal

amartins@deq.isel.ipl.pt

Introduction

The oxidation of cyclohexane is an important industrial process as the obtained products, namely cyclohexanone and cyclohexanol, are intermediates in nylon 6 and nylon-6,6 polymers manufacture. [1]. The purpose of this work is the preparation of hierarchical materials, based on FAU zeolite supports for the immobilization of the Co-sarcosinate iron(III) complex $[FeCl_2]^{+} [H_2O]_2^{+} [sarcosinate]^{-} [sarcosinate]^{-}$ and their use as reusable heterogeneous catalysts for the oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone under environmentally friendly conditions.

The hierarchical supports were created through the crystal rearrangement method proposed by Gards-Martinez [2].



Figure 1. Schematic representation of the surface templated method [2]. a) Commercial FAU zeolite; b) S.O.S. liquid templating/immobilization in zeolite; c) crystal rearrangement to accommodate the zeolite micelle and d) removal of the template to expose the micellar morphology.

Experimental Procedure

Preparation of hierarchical Y zeolite:



Ion Exchange $[NH_4]^{+} = 2 M, t = 6 h, T = 60^{\circ}C$ for treatment with NaOH
 Sample designation: CTAB + NaOH = Y_NaOH; CTAB + THOH = Y_THOH; CTAB + NH_4OH = Y_ NH_4OH

Preparation of iron(III) complex:



Immobilization of iron(III) complex in zeolitic supports:

Supports are wetted with an aqueous solution containing the iron(III) complex catalyst using the continuous volume of solution (about 0.5 mL) – incipient wetness impregnation method [3].

Sample designation: Fe_P@Y, Fe_P@Y_NaOH, Fe_P@Y_THOH, Fe_P@Y_ NH_4OH

Characterization methods:

X-Ray Diffraction – Analytical X'Pert PRO with X'Celerator detector with an angular scan (2θ) ranging between 5 and 40, with a step of 0.017° and a time-step of 20s.

Adsorption of N_2 at 77K – Mesomorfos AGAP 3010; $P_{rel} = 50 mg$; degasification at $T = 150^{\circ}C$, for 2 h under vacuum better than $10^{-5} Pa$.

Electronic Microscopy (SEM and TEM) – Hitachi – BT.

The authors acknowledge the financial support of FCT through grant UIDB/04034/2013-00003 and UIDP/04034/2013-00003.



Results

Characterization:

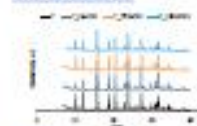


Figure 4. Diffraction patterns of parent and modified supports.

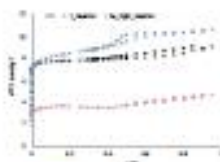


Figure 5. N_2 adsorption-desorption isotherms at 77K of parent Y and $Fe_P@Y$ zeolites.

Table 1. Crystallinity ($C_{(111)}$) from X-ray patterns and structural parameters calculated from N_2 adsorption isotherms: microporosity (V_{mic}), mesoporosity (V_{mes}) and total (V_{tot}) volumes.

Sample	$C_{(111)}$	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	V_{tot} (cm ³ /g)
Y	0.88	0.27	0.38	0.65
Y_NaOH	0.8	0.21	0.13	0.34
Y_THOH	0.8	0.25	0.17	0.42
Y_CTAB	0.8	0.21	0.17	0.38
$Fe_P@Y$	-	0.21	0.38	0.59
$Fe_P@Y_{NaOH}$	-	0.16	0.16	0.32
$Fe_P@Y_{THOH}$	-	0.22	0.16	0.38
$Fe_P@Y_{CTAB}$	-	0.16	0.16	0.32

The mesopores developed during the treatment are marked in the range 1 - 10 nm.



Figure 6. SEM images of Y and Y_{THOH} supports.

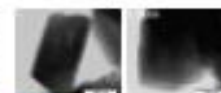
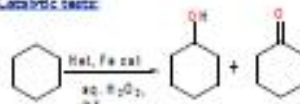


Figure 7. TEM images of Y and Y_{THOH} supports.

Catalytic tests:



Optimization of reaction parameters: reaction temperature, amount of catalyst, type of oxidant agent, etc. The catalyst was easily separated by vacuum filtration.

Product analysis: Gas Chromatograph, GCMS Instruments. Nitroethane was used as internal standard.

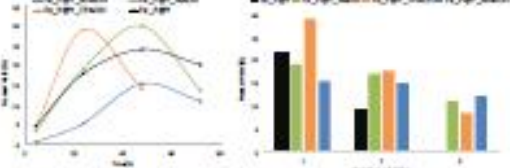


Figure 8. Product yield as a function of time using different zeolite supports.

Figure 9. Product yields of different catalysts in the 2 cycles.

Discussion and Conclusions

- Hierarchical zeolite supports were successfully created exhibiting micro + mesoporosity with high crystallinity.
- Upon iron(III) complex immobilization a decrease on the textural parameters is generally observed, indicating that the catalyst can be immobilized on the internal pores as well as at the external surface.
- Hierarchical zeolites behave as more efficient supports, when compared with parent Y, with a higher capability of reusing.
- $Fe_P@Y_{NH_4OH}$ sample maintains product yield practically constant during 2 consecutive catalytic cycles. External corrosion effects are minimal in Y_{NH_4OH} support, as visualized in SEM + TEM images, thus the iron complex is immobilized mainly inside micro/mesopores, minimizing leaching effects.

References

- TRF, Siva, C.C.A. Nogueira, M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro, Adv. Synth. Catal. 350 (2008) 1647-1654.
- Angela Martins, P. J. Amorim, M. J. J. F. C. Gomes, G. S. Torres, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 52 (2014) 407-416.
- M.D.R.S. Martins, P. J. Amorim, L.C.C. Góes, A.J.L. Pombeiro, Adv. Synth. Catal. 356 (2014) 1647-1654.