

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
PARA A EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS**

Dissertação de Mestrado

Tatiana Calvete

Porto Alegre, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TATIANA CALVETE

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
PARA A EPOXIDAÇÃO DE OLEFINAS

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de *Mestre em Química*.

Prof^a. Dr^a. Annelise Engel Gerbase
Orientadora

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório
Co-orientador

Porto Alegre, setembro de 2007.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2005 e setembro de 2007, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof^a. Dr^a. Annelise Engel Gerbase e co-orientação do Prof. Dr. José Ribeiro Gregório. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Regina Buffon

Prof^a. Dr^a. Tânia Maria Haas Costa

Prof^a. Dr^a. Kátia Bernardo Gusmão

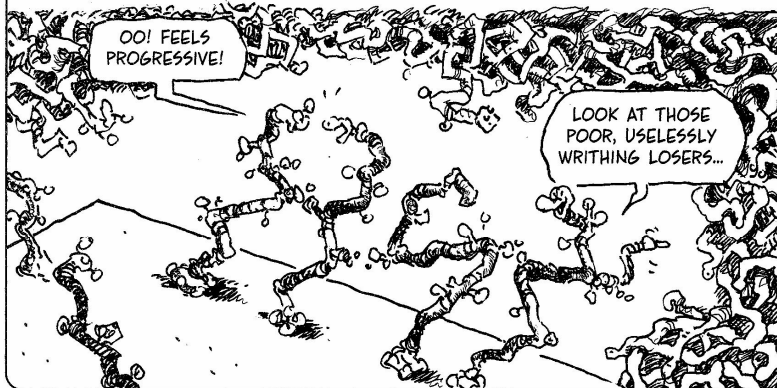
Prof^a. Dr^a. Annelise Engel Gerbase
Orientadora

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório
Co-orientador

Mestranda Tatiana Calvete

*A meus pais, Renê e Jara, que não
mediram esforços pra que eu
alcançasse meus sonhos.
Ao meu amor, Marcos, que faz
parte desse sonho.*

CATALYSTS ALSO PROBABLY ENABLED THE **ORIGIN OF LIFE**. THE CHEMICALS OF LIFE (OR PRE-LIFE) WERE TOO BIG AND UNGAINLY TO MAKE PROGRESS BY RANDOM COMBINATION... BUT IF (AS SEVERAL THEORIES SUGGEST) THEY WERE ANCHORED AT ONE END TO A CHARGED SURFACE, SUCH AS CLAY ON THE OCEAN FLOOR, THEY WOULD BE MUCH MORE LIKELY TO ENGAGE IN "GOOD" REACTIONS!



Larry Gonic & Craig Criddle

AGRADECIMENTOS

À prof^a. Annelise Engel Gerbase, pela orientação, competência, dedicação e seriedade. Agradeço por ter acreditado na minha capacidade e me instigado a aprofundar os conhecimentos.

Ao prof. José Ribeiro Gregório, pela orientação, apoio e disponibilidade.

Ao prof. Edílson Valmir Benvenuto pela valiosa contribuição na parte experimental deste trabalho e por me inserir no surpreendente mundo da sílica. Obrigada por disponibilizar seu laboratório para as sínteses e caracterizações.

Ao meu amor Marcos, pela cumplicidade, paciência, compreensão e palavras de incentivo. É fundamental ter a certeza de que, apesar de minha ausência nestes últimos meses, alguém me valoriza pelo que sou.

Aos meus pais, Renê e Tára, que lutaram para que seus filhos pudessem crescer com respeito e dignidade. Obrigada pelo carinho, confiança e incentivo nas horas em que tudo parecia impossível. A minha mãe, exemplo de dedicação e força de vontade, que sempre me inspiraram. Ao meu pai, modelo de alegria e otimismo constantes, por me ensinar que a beleza da vida está em fazer o que se gosta, e fazer sempre melhor.

À Sidonia que me acolheu de braços abertos em sua família e que sempre demonstrou uma enorme afeição e respeito por mim. Obrigada, também, pela revisão deste documento. À Janice, pela amabilidade, apoio e palavras de alento.

Aos meus irmãos, Michele e Edward, que mostraram que é preciso lutar sempre por nossos sonhos, estejam esses sonhos onde estiverem.

Às colegas do laboratório K-108, Márcia, Júlia, Ana Paula e Ana Nery, pela colaboração nos trabalhos, amizade, companheirismo e atenção. À Danieli Robinson, um doce de pessoa que compartilhou comigo as alegrias e decepções da parte experimental do trabalho, sempre contribuindo de maneira responsável e dedicada. Queridas amigas, com certeza, eu sentirei saudades...

Aos queridos amigos Antonio, Jorge, Júlio e Ronaldo, que, assim como eu, acreditam que é possível ter uma vida melhor para todos através da educação. Obrigada pelo apoio, pelas risadas, pelos

momentos de desabafo e descontração compartilhados. A dupla jornada é extenuante, mas somos plenamente capazes.

À colega Joyce Martins, pela amizade, além da competência profissional.

Às colegas Neusa M. V. da Silveira e Maria Demétrio, pelo exemplo de garra, disposição e dedicação.

Às meninas do laboratório D-207, especialmente à Marina, Léliz, e Débora, que me acolheram e sempre me auxiliaram no que fosse preciso.

Ao secretário da CPQZ, Luis Dionísio Righi, pela sua atenção e auxílio.

Ao corpo de funcionários do Instituto de Química, do qual me orgulho de fazer parte. Agradecimento especial aos colegas Édison, Marcos Macedo, Ricardo, Marcos Oliveira, Carlos Lima, Jaqueline, Maria Antonieta, Luís Fernando, Raul, Alexandre, Carlos Leiria, Régis, Gládis, José, Nara, Kátia, Carla e Alex, pela amizade, apoio e incentivo.

À Direção do Instituto de Química e à Chefia do Departamento de Química Inorgânica que possibilitou a realização deste Mestrado e que sempre estimulou a capacitação de seus funcionários.

Ao competente e dedicado estagiário Leandro Duarte, pela assistência no laboratório de preparação de química geral e inorgânica.

Ao prof. Fábio M. G. Bohrer, por ter compartilhado comigo um pouquinho do seu vasto conhecimento multidisciplinar. É bom lembrar que existe vida além da química. Obrigada por ter, gentilmente, revisado os textos na língua inglesa.

Ao prof. Valter Stefani, pela disponibilidade, interesse e auxílio num momento em que tudo parecia desmoronar.

Às professoras Emilse e Suzana, pela amizade e afeição e aos professores Sílvio L. P. Dias e Éder C. Lima, pelo incentivo e reconhecimento.

À prof.^a Adriana R. Pohlmann e ao prof. César L. Petzhold, pela discussão dos mecanismos de reação, que facilitaram a compreensão dos resultados obtidos.

Às professoras Maria do Carmo R. Peralba e Tânia M. Pizzolato e ao prof. Celso Moro, por permitirem o uso do cromatógrafo e pela orientação nas análises.

À Simone, pelo treinamento no cromatógrafo e contagiante bom humor.

Às professoras da banca examinadora da dissertação: Kátia B. Gusmão, Regina Buffon e Tânia M. H. Costa pelas sugestões e valiosa discussão a respeito dos resultados obtidos.

Às bibliotecárias, Luiza, Gilca, Genoveva, Regina, Mara e Adriana, pelo auxílio durante a pesquisa bibliográfica.

Às amigas de sempre, Cíntia, Fabo, Lisa, Janete e Lianas, que souberam compreender a minha ausência nesse período conturbado. Amigas para sempre...

À sociedade brasileira. Tenham a certeza de que seu dinheiro foi bem empregado.

Ao bom Deus, por tudo isso e muito mais...

ÍNDICE

| | |
|---|-------------|
| <i>Lista de Figuras</i> | <i>xi</i> |
| <i>Lista de Tabelas</i> | <i>xiii</i> |
| <i>Resumo</i> | <i>xiv</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>xv</i> |
| <i>Lista de Abreviaturas</i> | <i>xvi</i> |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Sílica | 3 |
| 2.2 Materiais Híbridos | 4 |
| 2.3 Método Sol-Gel | 7 |
| 2.4 Método de Enxerto | 15 |
| 2.5 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio | 16 |
| 2.6 Epóxido | 19 |
| 2.7 Acetilacetato | 25 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL | 28 |
| 3.1 Reagentes e Solventes | 28 |
| 3.2 Síntese das Sílicas Organofuncionalizadas | 29 |
| 3.3 Testes Catalíticos | 33 |
| 3.4 Caracterização dos Materiais | 34 |
| 3.5 Análise Elementar (CHN) | 36 |
| 3.6 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio | 37 |
| 3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia | 38 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.8 | Espectroscopia de Absorção Atômica | 38 |
| 3.9 | Cromatografia Gasosa | 38 |
| 4 | <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> | 40 |
| 4.1 | Síntese da Sílica Organofuncionalizada pelo Método Sol-Gel | 40 |
| 4.2 | Síntese da Sílica Organofuncionalizada pelo Método de Enxerto | 60 |
| 4.3 | Atividade Catalítica | 67 |
| 5 | <i>CONCLUSÃO</i> | 72 |
| 6 | <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 1. Grupos silanóis distribuídos na sílica gel: isolado, vicinais e geminais, respectivamente.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 2. Tipos de isotermas de adsorção.....</i> | <i>17</i> |
| <i>Figura 3. Histereses características de materiais mesoporosos.....</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 4. Anel oxirânico.....</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 5. Adição de oxigênio à olefina.....</i> | <i>20</i> |
| <i>Figura 6. Propostas mecanísticas para epoxidação aeróbica de olefinas.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Figura 7. Tautomerismo ceto-enólico da acetilacetona.....</i> | <i>25</i> |
| <i>Figura 8. Estabilização do acetilacetato por deslocalização da carga negativa</i> | <i>25</i> |
| <i>Figura 9. Estrutura de acetilacetatos metálicos</i> | <i>26</i> |
| <i>Figura 10. Sistema reacional para síntese do precursor orgânico.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Figura 11. Reator de vidro no qual foram realizados os testes catalíticos.....</i> | <i>33</i> |
| <i>Figura 12. Cella de quartzo utilizada para termoanálise espectroscópica na região do infravermelho.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Figura 13. Aparato volumétrico utilizado para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Figura 14. Síntese do acetilacetato de sódio</i> | <i>40</i> |
| <i>Figura 15. Síntese do Iodopropiltrimetoxissilano.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Figura 16. Representação esquemática da síntese do acacsil.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Figura 17. Representação esquemática da etapa de condensação do acacsil com TEOS para formar o híbrido acac/sílica</i> | <i>44</i> |
| <i>Figura 18. Espectro no infravermelho da acetilacetona (líquido puro).....</i> | <i>50</i> |
| <i>Figura 19. Espectro na região do infravermelho dos xerogéis a) X8 e b) X8-Fe.....</i> | <i>51</i> |
| <i>Figura 20. Espectro na região do infravermelho do xerogel X8 em diferentes temperaturas, a) 100°C, b) 200°C, c) 300°C e d) 350°C.....</i> | <i>52</i> |
| <i>Figura 21. Espectro na região do infravermelho do xerogel X8- Fe em diferentes temperaturas, a) 100°C e b) 200°C.....</i> | <i>53</i> |
| <i>Figura 22. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K característica dos xerogéis Xn e Xn-Fe.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Figura 23. Curvas de distribuição de poros típicas dos xerogéis Xn e Xn-Fe.....</i> | <i>60</i> |
| <i>Figura 24. Esquema de síntese da sílica organofuncionalizada Gn pelo método de enxerto.....</i> | <i>61</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 25. Espectro no Infravermelho característico das amostras Gn em diferentes temperaturas, a) 100°C, b) 200°C e c) 300°C.</i> | <i>62</i> |
| <i>Figura 26. Espectro no Infravermelho característico das amostras Gn-Fe obtidas pelo método de enxerto a) 100°C e b) 200°C.....</i> | <i>63</i> |
| <i>Figura 27. Curvas de distribuição de poros típicas da sílica pura e das amostras Gn e Gn-Fe.....</i> | <i>65</i> |
| <i>Figura 28. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio típicas das sílicas modificadas pelo método de enxerto.....</i> | <i>67</i> |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabela I. Condições empregadas no método sol-gel para formação do híbrido acac/sílica (razão molar acacsil/TEOS = 3/22)</i> | <i>45</i> |
| <i>Tabela II. Área da banda de C=O em 1700cm⁻¹ normalizada e a quantidade de conteúdo orgânico presente nos xerogéis após tratamento térmico.....</i> | <i>55</i> |
| <i>Tabela III. Resultados da análise elementar, EDS e AAS dos xerogéis obtidos pelo método sol-gel.....</i> | <i>56</i> |
| <i>Tabela IV. Resultados da área superficial e volume de poro dos xerogéis sintetizados pelo método sol-gel.....</i> | <i>58</i> |
| <i>Tabela V. Resultados da análise elementar por CHN e EDS das sílicas obtidas pelo método de enxerto (Gn e Gn-Fe) e dos xerogéis (X8 e X8-Fe).....</i> | <i>64</i> |
| <i>Tabela VI. Resultados da área superficial e volume de poro da sílica pura, das sílicas modificadas Gn e Gn-Fe e de uma amostra de xerogel.....</i> | <i>66</i> |
| <i>Tabela VII. Conversão e seletividade das reações de epoxidação aeróbica de cis-cicloocteno utilizando a amostra X8-Fe como precursor catalítico.....</i> | <i>69</i> |
| <i>Tabela VIII. Conversão e seletividade das reações de epoxidação aeróbica de cis-cicloocteno utilizando a amostra G1-Fe como precursor catalítico.....</i> | <i>71</i> |

RESUMO

Neste trabalho, são descritas a síntese e a caracterização de catalisadores heterogêneos, obtidos pelos métodos sol-gel e de enxerto, e a sua utilização em reações de epoxidação aeróbica de *cis*-cicloocteno. O xerogel (Xn) foi sintetizado através da reação entre o precursor inorgânico, tetraetilortossilicato, e o precursor orgânico, acetilacetona propiltrimetoxissilano (acacsil). As condições de síntese pelo método sol-gel foram otimizadas a fim de se obter um monolito homogêneo em um menor tempo de gelificação. A temperatura de gelificação associada à catálise nucleofílica influenciou diretamente nas características do produto final e reduziu significativamente o tempo de gelificação de 61 dias para 8 dias. A sílica organofuncionalizada (Gn) foi obtida pelo método de enxerto através da reação entre uma sílica comercialmente disponível (sílica-gel 100 Merck) e o precursor orgânico acacsil. A termoanálise na região do infravermelho mostrou que os materiais obtidos são termicamente estáveis. O conteúdo orgânico final das amostras Xn e Gn foi igual a $1\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,4\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Os xerogéis Xn apresentaram uma isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do tipo I, característica de material microporoso, com elevada área superficial ($>500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), enquanto que as sílicas Gn apresentaram uma isoterma do tipo IV, de material mesoporoso, com área superficial de $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. O volume médio de poros, calculados pelo método BJH, foi $0,09$ e $0,7\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Após a síntese dos materiais funcionalizados com acetilacetona, foi efetuada a coordenação de Fe^{3+} obtendo-se os materiais Xn-Fe e Gn-Fe. A proporção atômica média Fe/Si dos xerogéis Xn-Fe foi igual a 0,04 por MEV(EDS) e 0,02 por AAS, enquanto que o das amostras Gn-Fe foi de 0,06 e 0,005, respectivamente. Os materiais contendo Fe^{3+} foram testados como precursores catalíticos na epoxidação aeróbica do *cis*-cicloocteno, obtendo-se uma taxa de conversão de 100% e seletividade de 94%, em relação ao epóxido, para o material preparado pelo método sol-gel. O material obtido pelo método de enxerto levou a uma conversão máxima de 50% e seletividade de 100%.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of heterogeneous catalysts prepared by sol-gel and grafting methods are described in this work as well as their utilization in aerobic epoxidation of *cis*-cyclooctene. The xerogel (Xn) was synthesized by the reaction between the tetraethylortosilicate inorganic precursor and the acetylacetonatepropyltrimethoxysilane (acacsil) organic precursor. The sol-gel methodology was optimized in order to obtain a homogeneous monolith faster. It was verified that the gelation temperature associated to nucleophilic catalysis had direct influence in both the final product characteristics and the gelation time, the latter being decreased from 61 days to 8 days. The organofunctionalized silica (Gn) was prepared by grafting method through the reaction between the comercial silica (silica-gel 100 Merck) and the organic precursor. Infrared thermal analysis showed that these materials were thermally stable. The final organic content of the samples (Xn and Gn) was $1\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0,4\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The analysis of the Xn xerogel through nitrogen adsorption and desorption isotherm showed a type I result, which is characteristic of a microporous material. In the same way, for the Gn silica, a type IV isotherm was obtained, which is characteristic of a mesoporous material. The Xn xerogels and the Gn silica displayed superficial areas of $500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The average porous volume, calculated by the BJH method, was determined as being $0.09\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ for the Xn and $0.7\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ for the Gn. Afterwards, iron(III) was coordinated to the further organofunctionalized materials in order to obtain the novel silicas known as Xn-Fe and Gn-Fe. The amount of iron incorporated was determined by scanning electron microscopy MEV(EDS) and atomic absorption spectroscopy (AAS) methods. The materials containing Fe^{3+} were tested as catalytical precursors for the aerobic epoxidation of *cis*-cyclooctene, so that Xn-Fe yielded 100% conversion and 94% selectivity with regard to the epoxide formation whereas the Gn-Fe silica led to a maximum 50% conversion and 100% selectivity.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: espectroscopia de absorção atômica;

acac/sílica: sílica organofuncionalizada com acetilacetona propiltrimetoxissilano sintetizada pelo método sol-gel;

acac: acetilacetona;

acacsil: acetilacetona propiltrimetoxissilano;

BET: Brunauer, Emmett e Teller;

BJH: Barret, Joyner e Halenda;

C: conversão;

CPTMS: cloropropiltrimetoxissilano;

DMSO: dimetilsulfóxido;

EDS: espectroscopia por dispersão de energia;

Gn: sílica organofuncionalizada com acetilacetona pelo método de enxerto;

Gn-Fe: sílica organofuncionalizada com acetilacetona pelo método de enxerto e contendo o íon férrico coordenado;

Hacac: acetilacetona (2,4-pentanediona);

Hmac: metilacetilacetona;

HMS: sílica hexagonal mesoporosa;

IPTMS: iodopropiltrimetoxissilano;

m-CPBA: ácido m-cloroperbenzóico;

M(acac)_n: acetilacetona de metais de transição;

MEV: microscopia eletrônica de varredura;

MTO: metiltrioxorênio;

Na(acac): acetilacetona de sódio;

S: seletividade;

TEOS: tetraetilortossilato;

TMOS: tetrametilortossilato;

TON ou NR: turnover number (número de rotação);

TS-1: titanossilicalita;

Xn: sílica organofuncionalizada com acetilacetato preparada pelo método sol-gel;

Xn-Fe (Fe-acac/sílica): sílica organofuncionalizada com acetilacetato preparada pelo método sol-gel e contendo o íon férrico coordenado.

1 INTRODUÇÃO

A dificuldade de separação e de reciclo de catalisadores de metais de transição é a maior desvantagem para o seu emprego em reações de larga escala. Uma alternativa para contornar essa dificuldade é imobilizar o catalisador homogêneo em diferentes suportes, tanto orgânicos quanto inorgânicos^{1,2,3}. Dentre os principais suportes utilizados, destacam-se a alumina e a sílica, devido as suas excelentes estabilidades térmicas e mecânicas⁴.

Uma das maneiras de se fazer essa imobilização é a heterogeneização do catalisador nos poros de uma matriz amorfa preparada pelo método sol-gel¹. O método sol-gel, por sua vez, é interessante por utilizar condições brandas e por empregar precursores hidrolisáveis de fácil purificação. Na maioria das vezes, esses precursores são alcóxidos ou cloretos de metais.

O método sol-gel pode ser simplificado descrito através de duas reações: hidrólise e condensação¹. A etapa de condensação, que pode ocorrer após ou simultaneamente a etapa de hidrólise, leva à formação de uma rede inorgânica tridimensional⁵.

Sendo sílica a matriz empregada, pode-se utilizar organossilanos comercialmente disponíveis, como o tetrametilortossilicato (TMOS) ou o tetraetilortossilicato (TEOS). Esses organossilanos apresentam cinéticas lentas de hidrólise e condensação, permitindo interferências no sistema, de modo a projetar as características finais das sílicas a partir da escolha adequada das condições experimentais de síntese⁶. Adicionalmente, podem ser usados, concomitantemente, precursores organossilanos que permitam a obtenção de materiais híbridos com grupos orgânicos específicos dispersos na matriz inorgânica⁷.

Outro método amplamente utilizado para imobilização de catalisadores na superfície de suportes é o de enxerto⁸. Através dessa metodologia de síntese, é possível combinar as características desejáveis das sílicas comercialmente

disponíveis, como área superficial, porosidade e granulometria, com a funcionalidade química do grupamento orgânico de interesse^{9,10,11}.

A organofuncionalização da superfície da sílica pelo método de enxerto pode ser descrita, de maneira simplificada, através de duas reações consecutivas: a) reação dos grupos silanóis da superfície com o precursor orgânico a ser enxertado, que pode ser um alcóxido ou um haleto; e, b) reação de hidrólise do alcóxido imobilizado.

Dentre os grupos orgânicos de interesse para serem dispersos em sílica, destaca-se o acetilacetonato (acac), conhecido na química de coordenação pela sua alta capacidade de coordenar diferentes metais de transição¹². Considerando-se a aplicação de complexos do tipo $M(\text{acac})_n$ como precursores catalíticos para a epoxidação de olefinas em condições brandas¹³, torna-se bastante interessante obter materiais com esse grupamento orgânico sobre uma matriz de sílica. Através de modificações no procedimento descrito por Benvenuti e colaboradores¹⁴, sintetizou-se o xerogel híbrido acac/sílica através do método sol-gel. A título de comparação, foi preparada uma sílica organofuncionalizada com acetilacetonato pelo método de enxerto. Os materiais utilizados como matriz para incorporação do íon Fe^{3+} foram caracterizados por termoanálise espectroscópica na região do infravermelho, análise elementar, determinação de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção atômica. Após a obtenção dos materiais organofuncionalizados com acetilacetonato, foi efetuada a coordenação de Fe^{3+} , e os materiais resultantes foram caracterizados através das técnicas analíticas supra referidas, verificando-se a quantidade de ferro incorporada por espectroscopia de absorção atômica. Os materiais contendo Fe^{3+} foram testados como precursores catalíticos na epoxidação aeróbica de uma olefina modelo, o *cis*-cicloocteno, e a reação foi analisada por cromatografia gasosa, utilizando-se estearato de metila como padrão interno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍLICA

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício com fórmula geral SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nas suas várias formas, incluindo as sílicas naturais e as sintéticas. A sílica é encontrada, naturalmente, em minerais como o quartzo e em plantas como o bambu, o arroz e a cevada. Entretanto, a maior parte da sílica utilizada em aplicações químicas e físicas tem origem sintética. Na sua forma natural, a sílica geralmente ocorre como uma fase cristalina, mas dependendo da temperatura, da pressão e do grau de hidratação, várias fases podem ser formadas. À pressão atmosférica, a sílica cristalina anidra pode se apresentar nas seguintes fases, de acordo com a temperatura¹⁵:



Do ponto de vista comercial e tecnológico, a sílica sintética é mais interessante do que a natural, uma vez que, através de modificações nos métodos de síntese, é possível obter materiais com área superficial, volume de poro, diâmetro de poro e diâmetro de partícula variáveis. As sílicas sintéticas compreendem as sílicas coloidais, géis (hidrogel, xerogel e aerogel), pirogênicas (Aerosil, arco e plasma) e precipitadas¹⁵. A sílica gel, porosa e granular, é uma das principais formas da sílica sintética, produzida a partir de silicato de sódio, tetracloreto de silício ou soluções de clorossilanos e ortossilicatos substituídos¹⁶.

A sílica é um típico polímero inorgânico que apresenta grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e uma vasta população de grupos silanóis, Si-OH, cobrindo toda a sua superfície. Os silanóis apresentam um comportamento do tipo ácido de Brønsted e, como são os responsáveis pela reatividade da superfície da sílica^{16,17}, é desejável

que os grupos silanóis estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar quaisquer reações. Nesse sentido, uma etapa importante consiste na ativação da superfície da sílica mediante aquecimento, a fim de retirar as moléculas de água fisissorvidas¹⁸.

A sílica-gel tem sido o material preferido para a funcionalização com grupos orgânicos, tendo em vista sua elevada área superficial, elevada estabilidade térmica e a presença de sítios de fixação (grupos silanóis) bem definidos em sua superfície. É amplamente utilizada na química de superfícies como suporte reacional e apresenta adequada estabilidade química e mecânica^{19,20}.

2.2 MATERIAIS HÍBRIDOS

Um dos primeiros materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos que se conhece é aquele utilizado na indústria de tintas, onde se adicionam pigmentos inorgânicos a misturas orgânicas, embora o termo híbrido não seja mencionado²¹. Essa denominação começou a ser usada há alguns anos, com o desenvolvimento de ORMOSILS, silicatos organicamente modificados²².

Materiais híbridos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com características diferenciadas daquelas que lhe deram origem, mas que refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados²³. A fração majoritária é, comumente, denominada matriz ou suporte, e esses materiais são macroscopicamente homogêneos, pois a dispersão dos componentes ocorre em nível molecular, nanométrico e/ou submicrométrico²⁴.

As propriedades mecânicas, ópticas e térmicas desses materiais, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos, aceleraram o desenvolvimento dessa área desde a década de 1980, destacando-se a preparação de géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos²⁵.

Os híbridos podem ser classificados de diferentes formas, dependendo da composição relativa dos componentes constituintes e da natureza das interações ou ligações químicas envolvidas entre eles. A composição química é um importante parâmetro, uma vez que sua variação leva à formação de materiais com propriedades completamente diferentes. Conforme a natureza química da interface orgânico-inorgânica, os híbridos podem ser divididos em duas classes principais: I e II.

Nos híbridos da classe I, os componentes interagem entre si através de ligação de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Esses materiais podem ser preparados através da mistura homogênea dos precursores orgânico e inorgânico em um mesmo solvente. Durante o processo de policondensação da fase inorgânica, as moléculas orgânicas dispersam-se aleatoriamente, ficando aprisionadas nos interstícios da matriz quando o gel é formado²⁶.

Nos híbridos de classe II, a interface é predominantemente covalente. Esses materiais podem ser preparados de duas maneiras: a) reação entre um precursor inorgânico, do tipo $\text{Si}(\text{OR})_4$, e um precursor orgânico hidrolisável, do tipo $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$; b) reação dos grupos silanóis na superfície da sílica-gel com silanos bifuncionais, X_3SiR ²⁷. Nesses sólidos, o componente orgânico mostra-se mais resistente à lixiviação por solventes, além de ser mais estável termicamente²⁸.

Os híbridos podem ser facilmente preparados com uma grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico-hidrofóbico²⁸. Grande enfoque tem sido dado aos híbridos que apresentam ligações covalentes entre o componente orgânico e o inorgânico, e uma das principais formas de obtenção desses materiais é o método sol-gel. Essa versatilidade, associada às propriedades ópticas e à estabilidade química e termomecânica, propicia que esses materiais possam ser empregados em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos^{29,30,31}, biomateriais³² e revestimentos³³, em

aplicações ópticas³⁴ e cromatográficas^{35,36,37}, em catálise^{38,39,40}, bem como na preparação de membranas e materiais compósitos^{41,42}.

Considerando o grande potencial desse método, pesquisas voltadas a essa área vêm aumentando nos últimos anos e têm atraído a atenção de vários pesquisadores. Ballard e colaboradores⁴³ desenvolveram materiais híbridos orgânico-inorgânicos, com fases covalentemente ligadas, para serem utilizados no recobrimento de superfícies. Os precursores utilizados no desenvolvimento desses polímeros foram óleos de soja e diferentes misturas de óxidos de titânio e zircônio.

Park e colaboradores⁴⁴ investigaram uma série de géis de silicatos organicamente modificados com diferentes grupos alquilas a fim de determinar o efeito desses grupos nas propriedades texturais do híbrido formado. Os autores observaram que a presença dos grupos orgânicos promoveu uma redução na conectividade da rede de siloxano e na tensão superficial, causando um aumento da microporosidade.

O avanço dos aspectos sintéticos possibilitou a incorporação de uma grande variedade de moléculas na estrutura inorgânica polimérica da sílica, alumina, cloreto de magnésio e zeólita através do método de enxerto⁴¹. Nessas matrizes, as espécies químicas responsáveis pela ligação com os metais de transição apresentam nitrogênio, oxigênio, ou enxofre como átomo doador de elétrons²⁷. A imobilização de metais de transição em diferentes suportes tem sido uma das estratégias utilizadas na busca de catalisadores heterogêneos com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações^{40,45,46}.

Na literatura^{7,47} são apresentados procedimentos relativamente simples para obtenção de híbridos através dos métodos sol-gel e de enxerto e se discute a importância da imobilização dessas espécies orgânicas na matriz de sílica, considerando suas propriedades adsorventes e ópticas. Alguns materiais obtidos pelo método sol-gel, como a anilina/sílica e a bifenilaminapropil/sílica, são

termicamente estáveis e apresentam uma interface orgânico-inorgânica do tipo covalente.

Através do controle das variáveis envolvidas na síntese de suportes, a metodologia sol-gel tem adquirido muita importância em catálise. Esse método pode ser usado no preparo de catalisadores (óxidos, complexos e enzimas) suportados em uma matriz^{38,39}, na produção de suportes para partículas metálicas dispersas⁴⁸, bem como na copolimerização com ligantes adequados que contenham silício⁴⁹. Através dessa metodologia, Benvenuti e colaboradores¹⁴ desenvolveram um novo polímero híbrido, contendo tris(1,3-acetilacetato)ferro(III) ancorado em uma matriz de sílica e utilizaram-no em reações de epoxidação de *cis*-cicloocteno. Outra maneira de sintetizar o precursor orgânico acacsil foi descrita por Urbaniak e colaboradores⁵⁰.

2.3 MÉTODO SOL-GEL

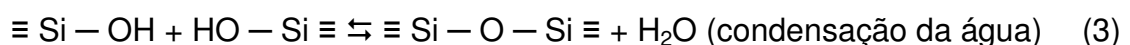
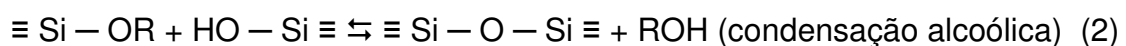
O termo **sol** é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 a 1000nm, estável em um fluido, enquanto o **gel** pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios¹⁶. Dessa forma, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, o que só ocorre pela alteração das condições físico-químicas da suspensão. Os géis poliméricos, entretanto, são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. A gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares⁵¹.

Os precursores mais utilizados são óxidos e alcóxidos metálicos. Esses precursores sofrem hidrólise e condensação com liberação do solvente. Num período de horas ou dias, o líquido vai se tornando mais viscoso até que gelifica. Durante alguns dias ou semanas, o material vai diminuindo de tamanho, devido à

volatilização do solvente, produzindo o xerogel. No caso de precursores de silício, os processos lentos de condensação permitem a formação de estruturas porosas e de aglomerados de sílica¹.

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução se transforma em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. Como conseqüência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico durante uma transição bem diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida¹.

O método sol-gel pode ser descrito através de reações de hidrólise e condensação^{52,53}, ilustradas pelas equações (1) a (3):



onde R é um grupo alquila.

O mecanismo do método sol-gel é bem complexo, uma vez que envolve muitas reações simultâneas. Apenas a etapa de hidrólise é bem conhecida, e, como a condensação se inicia antes da hidrólise terminar, é difícil elucidar o mecanismo de reação¹.

Tanto a hidrólise quanto a condensação podem ser processadas na presença de catalisadores. Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (em comparação com os alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) ou nucleofílicos (F^- , N-metilimidazol, hexametilfosforamida) podem ser adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade de ambas as reações⁵⁴.

A síntese de materiais pelo método sol-gel é atrativa, pois pode ser realizada em condições brandas de temperatura e pressão e a baixo custo. Através desse método, é possível preparar xerogéis híbridos à base de sílica com a fase orgânica covalentemente ligada, com grande área superficial e porosidade, alta pureza e homogeneidade. Em uma reação sol-gel típica, as variáveis que conduzem a morfologias diferentes são: i) o tipo de precursor alcóxido utilizado; ii) a quantidade de água (razão molar água:silano); iii) o tipo e a quantidade de catalisador empregado; iv) o solvente; v) a temperatura; e vi) as condições de gelificação. Essas variáveis determinam as características finais dos materiais, pois afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação^{55,56}.

A velocidade das reações de hidrólise e condensação é muito influenciada também pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos. O aumento do tamanho do grupo alcóxido e um maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise¹.

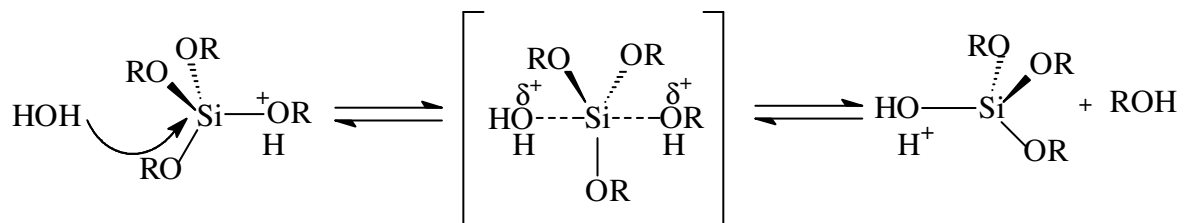
A complexidade do processo de polimerização torna-se ainda mais evidente quando se preparam materiais a partir de precursores organoalcoxissilanos. Como os mecanismos de reação sob condições ácidas e básicas envolvem a formação de estados de transição carregados positiva ou negativamente, o efeito do substituinte alquila sobre as velocidades de hidrólise deve ser visivelmente afetado pela natureza do catalisador¹. Por exemplo, a substituição de grupos alcóxido por grupos alquila (doadores de elétrons) aumenta a densidade eletrônica sobre o silício. Sob condições ácidas, esse fato proporciona o aumento da velocidade de hidrólise devido à estabilização do estado de transição carregado positivamente. Sob condições básicas, Iler¹⁶ propôs um mecanismo do tipo S_N2-Si , que envolve o ataque de um ânion hidroxílico ao átomo de silício, substituindo o grupo alcóxido e invertendo a configuração do tetraedro de silício. Tanto o mecanismo catalisado por ácido quanto o catalisado por base são afetados por fatores estéricos e indutivos e isso leva à conclusão de que a reatividade química individual do precursor

organoalcoxissilano é de suma importância para a formação do material híbrido orgânico/inorgânico. Se o grupo funcional orgânico possuir propriedades ácidas ou básicas, ele influenciará no processo de hidrólise e condensação, tornando a polimerização ainda mais complexa²³.

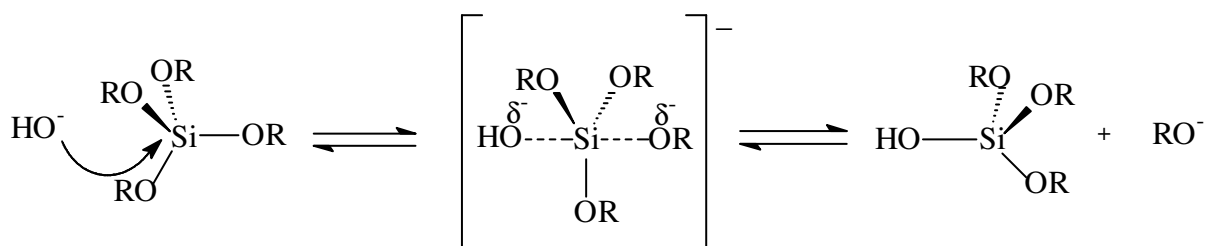
Precusores de fórmula geral $R_{4-x}Si(OR)_x$ onde $1 < x < 4$, são obtidos comercialmente ou podem ser preparados através de diferentes rotas sintéticas^{57,58}. O grupo funcional R está ligado ao átomo de Si por uma ligação Si-C, que é bastante resistente à hidrólise, devido à baixa acidez de Lewis do silício. Os trialcoxissilanos ($x = 3$) são utilizados como modificadores de rede para melhorar propriedades específicas, tais como a hidrofobicidade, a reatividade e a flexibilidade na rede inorgânica. Esses precursores podem ser polimerizados sozinhos ou preferencialmente com tetraalcoxissilanos ($x = 4$), os quais melhoram a conectividade da rede e a estabilidade do sólido final. Dialcoxissilanos ($x = 2$) formam espécies cíclicas ou cadeias, não possibilitando a formação de ligações cruzadas na rede. No entanto, quando esses precursores são polimerizados na presença de tetra ou trialcoxissilanos, eles atuam como modificadores de rede e promovem a flexibilidade na matriz^{23,52}. Embora seja possível exercer o controle das reações de hidrólise e condensação de forma a promover uma distribuição homogênea do modificador de rede no substrato, não é sempre que isso ocorre. Por exemplo, quando trialcoxissilanos são polimerizados sem a adição de qualquer outro formador de rede, acredita-se que o grupo orgânico se localize na superfície e não se distribua pela matriz⁴³. Sob condições básicas, a velocidade de hidrólise para os organoalcoxissilanos pode ser menor do que para os tetraalcoxissilanos. Assim, é possível promover a formação de materiais com grupos orgânicos localizados na superfície da matriz. A formação de materiais heterogêneos, particularmente na escala nanométrica, não é necessariamente um fato desfavorável, desde que o fenômeno possa ser controlado. Entretanto, isso exigirá um maior conhecimento das velocidades de reação dos precursores nas condições utilizadas na rota sol-gel.

2.3.1 Hidrólise

O mecanismo mais aceito para as reações de hidrólise é o da substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ($S_N2\text{-Si}$). Em condições ácidas, a reação de hidrólise envolve a protonação do grupo alcóxido seguida do ataque nucleofílico da água, formando um intermediário pentacoordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido protonado torna-o um melhor grupo de saída. O alcóxido protonado é substituído pela água, com inversão do tetraedro de silício^{1,54}:

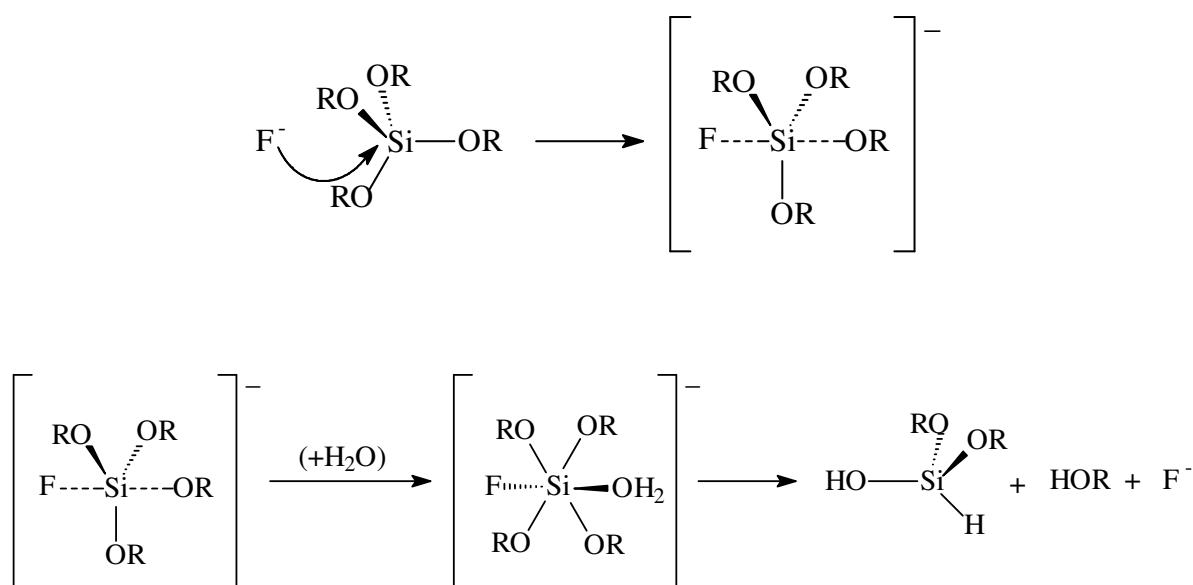


Em meio básico, acredita-se que o mecanismo de hidrólise envolva o ataque nucleofílico do átomo de silício pela hidroxila, formando um intermediário pentacoordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido, com inversão do tetraedro de silício^{1,54}:



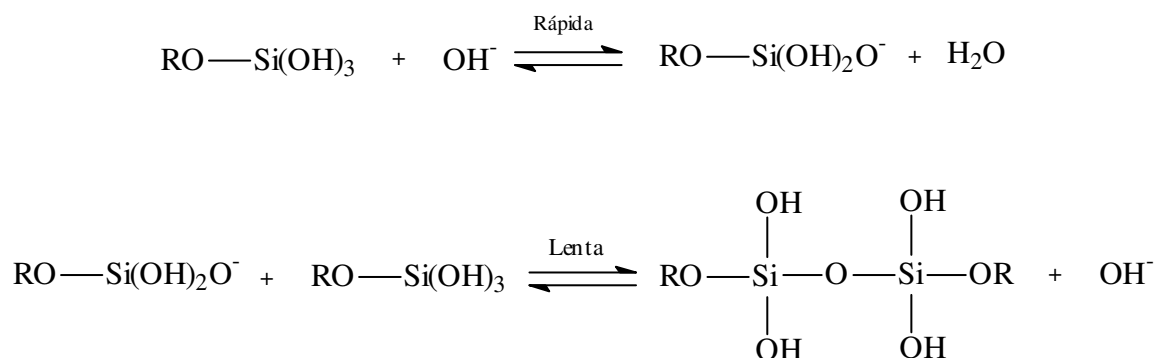
Mecanismo semelhante ao da catálise básica ocorre no caso da catálise nucleofílica, que utiliza preferencialmente o íon fluoreto como catalisador. Esse íon possui praticamente o mesmo tamanho do íon OH^- e também possui a habilidade de

aumentar o número de coordenação do silício para valores superiores a quatro. O mecanismo consiste em um ataque nucleofílico do fluoreto ao alcoxissilano, com formação de um intermediário de silício pentacoordenado. A etapa subsequente é o ataque nucleofílico da água ao átomo de silício, gerando um intermediário hexacoordenado com subsequente formação de álcool e silanol.



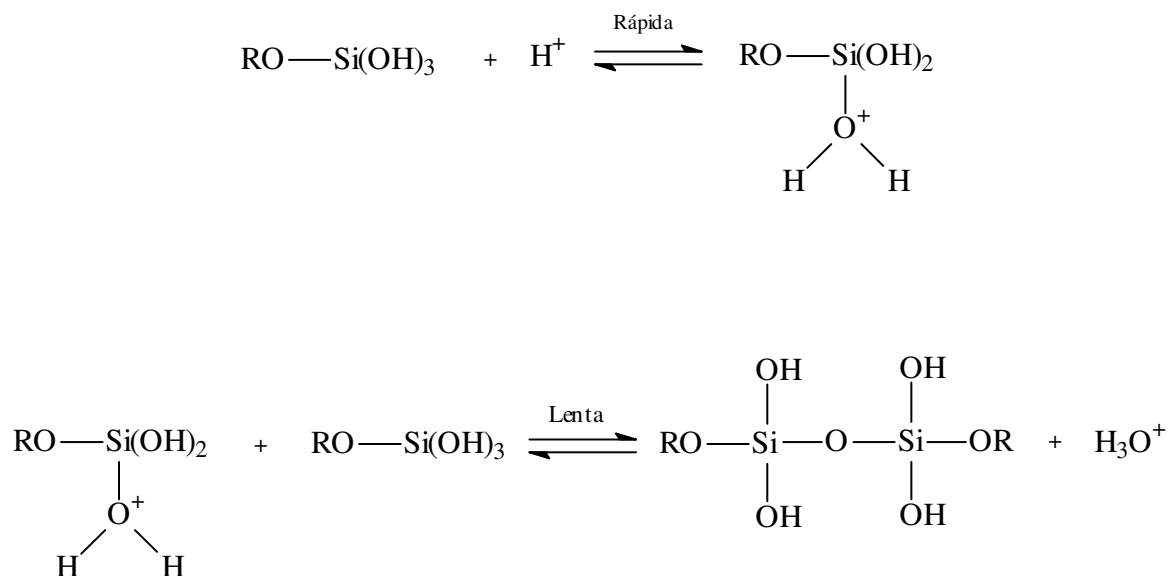
2.3.2 Condensação

Acredita-se que a condensação catalisada por base envolva a formação de um intermediário penta ou hexacoordenado através de um mecanismo S_N2^1 :



A condensação por catálise básica ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros, que são mais ácidos, uma vez que a acidez no átomo de silício segue a ordem $\text{Si-OR} < \text{Si-OH} < \text{Si-O-Si}$ e que a concentração de grupos alcóxidos não hidrolisados é sempre maior nas extremidades. Sendo assim, o material formado tende a ser mais ou menos denso, com estrutura ramificada e com partículas esféricas^{1,59}.

O mecanismo de condensação por catálise ácida mais aceito envolve espécies silanóis protonadas. A protonação do silanol torna o silício mais eletrofílico e, portanto, mais suscetível ao ataque nucleofílico¹.



Como a concentração de grupos Si-OR é maior nas extremidades dos oligômeros, a condensação catalisada por ácido ocorre preferencialmente nessa região. Isso leva à formação de géis compostos de cadeias lineares entrelaçadas, as quais, após secagem, resultam em polímeros mais lineares, compactos, geralmente com predomínio de microporos e estreita distribuição de diâmetro de poro^{1,60}.

Em geral, reações realizadas em meio ácido e com baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto as

reações em meio básico e com altos teores de água produzem materiais mais porosos^{1,6161}. A catálise nucleofílica também influencia diretamente na condensação, entretanto, não há consenso na literatura quanto ao mecanismo envolvido no processo¹.

2.3.3 Secagem e Envelhecimento

À medida que as reações de hidrólise e condensação evoluem, e o solvente evapora, o sistema fluido (sol) tem sua viscosidade aumentada, formando um gel, constituído pela rede de polímero inorgânico reticulado. Durante a secagem do gel, ocorrem diversas modificações químicas e físicas em sua rede. Elas podem ser classificadas como policondensação (aumento da conectividade da rede), sinerese (encolhimento do gel com a expulsão do solvente), coalescência (aumento do tamanho de poros e redução da área superficial, através da dissolução e reprecipitação) e segregação (separação de fases)⁶².

Para melhor compreender as alterações envolvidas durante a secagem, considera-se o gel uma estrutura porosa. A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade que causam o seu envelhecimento, expulsando o líquido dos poros. Devido à maior densidade de empacotamento da fase sólida, a resistência da rede aumenta o suficiente para resistir ao encolhimento. Nessas condições, as forças de capilaridade não são capazes de comprimir ainda mais o gel, e, portanto, os poros começam a se esvaziar.

Uma maneira de minimizar as forças de capilaridade é a utilização de agentes químicos controladores de secagem, como, por exemplo, a formamida, o glicerol e o ácido oxálico. Esses aditivos bifuncionais atuam como surfactantes entre a parede do poro e o líquido, propiciando o crescimento da rede durante o envelhecimento do gel e uma maior resistência mecânica do material formado⁶³. A adição de agentes controladores básicos, como a formamida, produz uma rede sol-gel menos densa,

com poros uniformemente maiores, enquanto a adição de agentes ácidos resulta numa rede mais densa, com estreita distribuição de poros⁵².

2.4 MÉTODO DE ENXERTO

Como mencionado anteriormente, a sílica-gel apresenta grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e vasta população de grupos silanóis, Si-OH, cobrindo toda a sua superfície, e são eles os principais responsáveis pela reatividade da superfície da sílica¹⁶.

Os silanóis distribuem-se aleatoriamente na superfície e, dependendo da forma como se encontram dispostos, são classificados, basicamente, em vicinais, isolados ou geminais. Uma representação simplificada dos três tipos de silanóis, comumente encontrados, é apresentada na Figura 1.

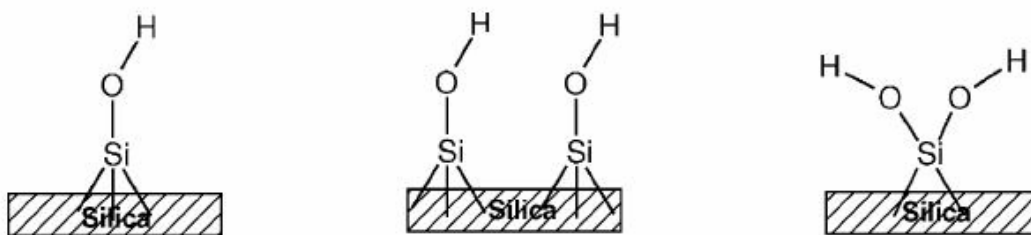


Figura 1. Grupos silanóis distribuídos na sílica gel: isolado, vicinais e geminais, respectivamente

Uma maneira de se explorar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica é através do método de enxerto. Essa metodologia consiste na imobilização de grupos orgânicos ou de compostos organometálicos através da reação entre o hidrogênio dos grupos silanóis dispersos na superfície da sílica com grupamentos lábeis do reagente de interesse, tais como alcóxidos, haletos ou hidretos. Essa imobilização, geralmente, envolve a reação de sililação, que ocorre através da substituição de um hidrogênio ativo (do silanol) por um grupo organossilil^{27,64}.



Onde $\equiv\text{SiOH}$ representa o grupo silanol da superfície da sílica e X_3SiR , o agente sililante, sendo que X pode ser, por exemplo, um grupo métoxido, e R, uma função orgânica do tipo metila, vinila, cloropropila, epóxido, metacrilato, amina primária, diamina, fenila, etc.

O número de moléculas imobilizadas depende do número de grupos silanóis disponíveis sobre a superfície, bem como de sua acessibilidade. Esta pode depender, por sua vez, do impedimento estérico causado pelas moléculas já imobilizadas na superfície.

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A caracterização físico-química microestrutural é fundamental para compreender o comportamento adsorvente de um sólido ou de um material híbrido sintetizado pelos métodos sol-gel ou de enxerto e exige a determinação de parâmetros como área específica, volume de poro e diâmetro médio de poros. De acordo com o diâmetro médio de poros, os sólidos são classificados em⁶⁵:

- a) macroporosos: poros com diâmetro excedente a 50nm;
- b) mesoporosos: poros com diâmetro entre 2 e 50nm;
- c) microporosos: poros com diâmetro inferior a 2nm.

Esses parâmetros podem ser determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, em temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa.

A determinação experimental de isotermas de adsorção pode ser efetuada por métodos estáticos ou dinâmicos. Em ambos os casos, é necessário desgaseificar previamente o sólido, por aquecimento sob vácuo. Nos métodos estáticos, após a

desgaseificação da amostra, admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente calibrado e determina-se a quantidade adsorvida pela aplicação da equação dos gases ideais.

As isotermas são apresentadas sob forma gráfica, representando o volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0), onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio.

Quando atinge o valor de $(P/P_0) = 1$, procede-se a obtenção da isoterma de dessorção, que consiste em eliminar, através do vácuo, certa quantidade do gás do sistema e aguardar que ocorra um novo equilíbrio.

2.5.1 Classificação das Isotermas

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos^{66,67}, representados na Figura 2.

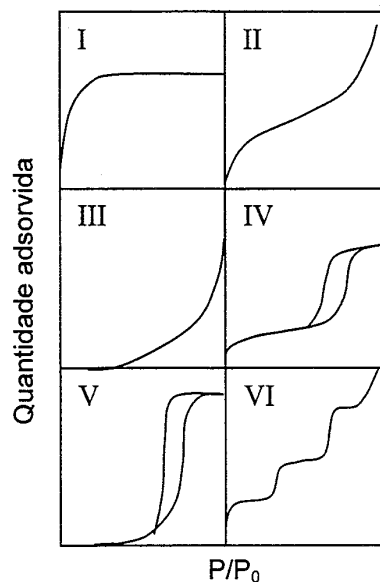


Figura 2. Tipos de isotermas de adsorção

A isoterma do tipo I é obtida em sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e quando ocorre adsorção química ou

quimissorção. Materiais com pequenas frações de microporos podem apresentar isotermas do tipo II e IV. As isotermas do tipo II e III, onde a quantidade adsorvida tende para o infinito quando P/P_0 tende a 1, correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e são obtidas com materiais não porosos e macroporosos.

As isotermas dos tipos IV e V são obtidas a partir de materiais mesoporosos. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondendo ao enchimento completo dos capilares. Elas apresentam histerese, pois a curva de dessorção corre paralela à curva de adsorção, indicando que, na mesma pressão relativa, o sólido dessorve uma quantidade menor de gás que ele adsorveu. Esse fenômeno pode ser explicado pela existência de poros em forma de garrafa, onde a abertura do poro é mais estreita que o seu corpo. Essa forma de poro possibilita a condensação capilar do gás sonda que, liquefeito, se adere às paredes dos poros e dessorve menos.

E, por fim, a isoterma do tipo VI, que ocorre em superfícies uniformes não porosas e apresenta degraus que representam adsorções do gás por múltiplas camadas, onde a altura de cada degrau corresponde à capacidade da monocamada adsorvida.

2.5.2 Classificação das Histereses

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas⁶⁷.

Os materiais mesoporosos possuem poros e partículas com variadas dimensões e, por essa razão, apresentam histereses de diferentes formas, que podem ser classificadas em quatro tipos característicos⁶⁷, representadas na Figura 3.

As histereses do tipo H_1 e H_2 apresentam um ramo vertical e paralelo ao longo de uma extensa faixa de valores da ordenada. A histerese do tipo H_3 é caracterizada pelo fato de a isoterma apresentar uma curva assintótica e perpendicular à abscissa

P/P_0 , quando esta tende a 1, enquanto a H_4 possui um ramo da isoterma praticamente horizontal e paralelo durante uma extensa faixa da abscissa. Muitos adsorventes porosos indicam histerese do tipo H_2 .

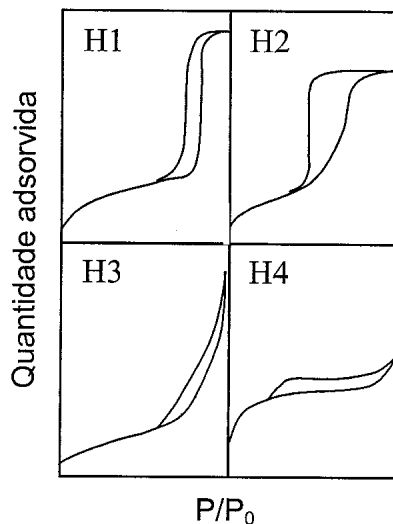


Figura 3. Histereses características de materiais mesoporosos

2.6 EPÓXIDO

Epóxidos ou oxiranos são intermediários versáteis em síntese orgânica. Sua elevada reatividade é devido à polaridade e à tensão do anel oxirânico, o que permite a sua utilização em um grande número de reações^{68,69}. Os epóxidos são caracterizados pelo seguinte grupo funcional:

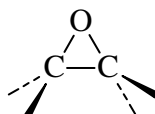


Figura 4. Anel oxirânico

Em geral, os epóxidos são usados na produção de fármacos, surfactantes, agentes antiestáticos, anticorrosivos e aditivos para sabões em pó, óleos lubrificantes, têxteis e cosméticos⁶⁹.

A produção de epóxidos envolve a adição de oxigênio à olefina, como segue.

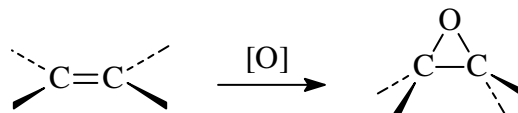


Figura 5. Adição de oxigênio à olefina

Na reação de adição, o agente eletrofílico pode ser tanto o oxigênio presente em perácidos orgânicos (ácidos percarboxílicos)^{69,70,71}, peróxido de hidrogênio ou alquilidroperóxidos^{70,72,73,74}, quanto o oxigênio molecular utilizado na presença de um aldeído e de um catalisador de metal de transição^{13,75,76}.

2.6.1 Epoxidação de Olefinas

O método mais utilizado industrialmente para epoxidar olefinas, óleos vegetais, ésteres e ácidos insaturados é a reação estequiométrica do substrato com perácidos orgânicos, gerados *in situ* pela reação com peróxido de hidrogênio. O principal inconveniente desse método é o manuseio de elevadas quantidades de oxidantes e a produção de ácido carboxílico em quantidade estequiométrica como subproduto^{69,77}.

Mukaiyama^{13,78,79} desenvolveu uma metodologia que consiste na transferência do átomo de oxigênio através da combinação do oxigênio molecular com um aldeído, na presença de um catalisador. Essas reações geralmente são conduzidas à temperatura ambiente e resultam em alta conversão do alqueno, com elevada seletividade⁸⁰. A utilização de oxigênio molecular é de extrema importância, tanto pela sua abundância e baixo custo quanto pelo fato deste ser um agente oxidante que não causa danos ao meio ambiente, constituindo-se numa tecnologia limpa⁸¹.

Da mesma forma que os outros métodos ocorre a formação de ácido carboxílico, porém este pode ser reciclado para formar aldeído. O autor investigou essas etapas detalhadamente; em razão disso, essa técnica é comumente denominada epoxidação Mukaiyama-Yamada ou, simplesmente, epoxidação Mukaiyama^{82,83,84}. As propostas mecanísticas são apresentada na Figura 6.

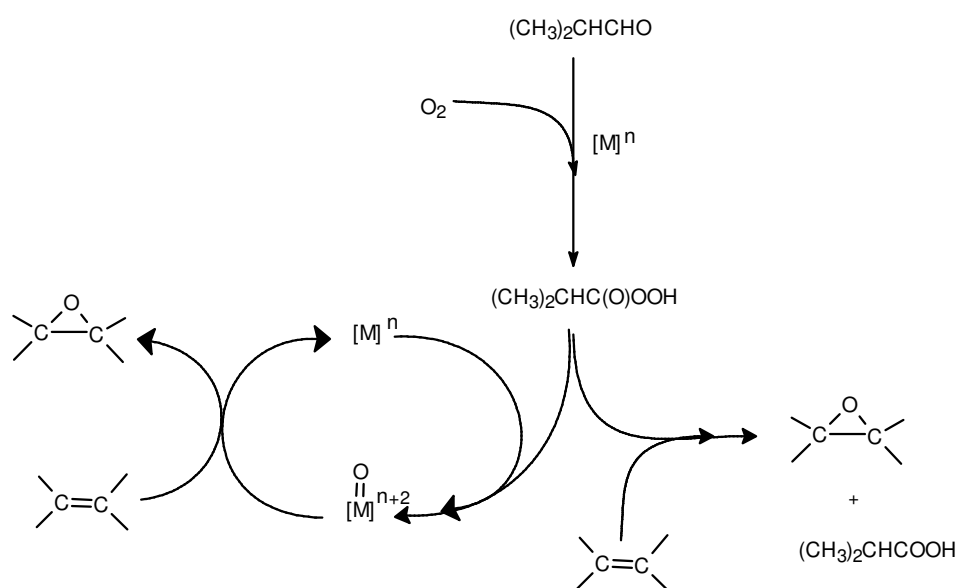


Figura 6. Propostas mecanísticas para epoxidação aeróbica de olefinas

2.6.2 Síntese de Catalisadores para a Epoxidação de Olefinas

Grandes esforços têm sido despendidos no sentido de produzir novos catalisadores para a epoxidação de olefinas seguindo os princípios da Química Limpa⁷⁷.

Ultimamente, têm sido desenvolvidos vários trabalhos visando suportar complexos com reconhecida atividade em fase homogênea. Através dessa estratégia, pretende-se obter elevadas atividade e seletividade, combinadas com a facilidade de separação do catalisador dos produtos da reação⁸⁵. Dentre alguns exemplos dessa metodologia, pode-se citar a imobilização do complexo de

cobalto(II) do tipo base de Schiff em polianilina⁸⁶ e de manganês(III) em zeólita NaY (DMY)⁸⁷ e a incorporação de acetilacetato de níquel(II) em polibenzimidazola⁸⁸.

O grande progresso alcançado na década passada com o uso de complexos de rênio como precursores catalíticos de oxidação^{74,89} faz com que sua heterogeneização em diferentes suportes esteja recebendo um especial interesse atualmente. Na literatura há relatos da heterogeneização de metiltrioxorênio (MTO) em polivinilpiridina^{90,91}, em óxidos inorgânicos⁹² e em matriz de sílica modificada com poliésteres⁹³ ou com 2,2'-dipiridilamino⁹⁴. O catalisador [ReCH₃O₃]/poli(4-vinilpiridina) pode ser utilizado em apenas três ciclos, devido à oxidação do polímero nas condições reacionais. Para os demais catalisadores, a atividade reportada foi relativamente baixa, com números de rotação variando de 25 a 50⁹²⁻⁹⁴. Estudos mais recentes reportaram a heterogeneização de MTO em matriz de sílica através do método sol-gel, utilizando-se 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno como agente espaçador e cloridrato de 4-((3-trietoxissilil)propilamino)piridina como ligante hidrolisável⁹⁵. Os catalisadores foram empregados na epoxidação de *cis*-cicloocteno com peróxido de hidrogênio na presença de acetato de etila e apresentaram 100% de seletividade para epóxido, com números de rotação variando de 28 a 120, dependendo das condições reacionais empregadas. O material também foi testado na epoxidação de outras olefinas e os números de rotação variaram até 103 com quatro ciclos.

Alguns trabalhos relatam a utilização de zeólitas como catalisadores heterogêneos em oxidações⁹⁶. As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas, de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição, num processo de dopagem, dá origem às chamadas peneiras redox. Através dessa metodologia, pesquisadores da Enichem⁹⁷, empresa italiana, desenvolveram uma titanossilicalita (TS-1) que se mostrou eficiente para um grande número de oxidações, incluindo a epoxidação de olefinas com peróxido de hidrogênio a 30%. A

atividade da TS-1, que contém átomos de titânio substituídos na rede cristalina, deve-se à hidrofobicidade de sua superfície, que permite a aproximação do alqueno ao sítio ativo, Ti(IV), mesmo na presença de água. Entretanto, sua aplicação é restrita à epoxidação de olefinas pequenas, capazes de acessar seus microporos de cerca de 5,5Å⁹⁸.

A aplicação de aluminas em oxidações catalíticas tem despertado especial interesse na literatura. Em 1979, Rebek e McCready⁹⁹ descobriram que a alumina tratada com diferentes peróxidos orgânicos ou inorgânicos era capaz de oxidar diferentes olefinas. Trabalhos desenvolvidos na área mostraram que a alumina é um eficiente catalisador para epoxidação de uma série de terpenos e outras olefinas lineares, cíclicas e substituídas utilizando H₂O₂^{100,101}. Schuchardt e colaboradores¹⁰² ampliaram esse estudo, sintetizando aluminas ultra-puras através do processo sol-gel. Essas aluminas foram calcinadas a 400 °C e empregadas na epoxidação de cicloexeno e cicloocteno com H₂O₂ a 70%. A seletividade para epóxidos foi de 99%, com reduzida formação de oxigênio molecular, e os catalisadores puderam ser utilizados em vários ciclos sem perda significativa de sua atividade.

A aplicação de sílicas funcionalizadas em oxidações também é assunto de elevado interesse na literatura. Liu e colaboradores⁷³ sintetizaram um novo tipo de material contendo um complexo de manganês(III) quiral do tipo salen covalentemente ancorado em materiais mesoporosos, como SBA-15, MCM-48, MCM-41 e SiO₂ amorfa. O catalisador foi utilizado em epoxidações assimétricas de estireno, α -metilestireno e indeno utilizando o ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) como oxidante. Os materiais apresentaram enantiosseletividade e atividade catalítica similar à do equivalente homogêneo, podendo ser reciclados por até cinco vezes sem perda da atividade. O suporte que apresentou o melhor desempenho na reação, com alta frequência de rotação, foi o SBA-15.

Shiraishi e colaboradores^{103,104} expandiram o estudo, utilizando fotocatalisadores na epoxidação de alquenos. Os autores sintetizaram uma

organossilica mesoporosa contendo titânio e a empregaram na epoxidação fotocatalítica de uma série de olefinas com oxigênio molecular, avaliando seu efeito na conversão e na seletividade.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos à base de molibdênio ativos em epoxidação também é um tópico atrativo em pesquisas na área química. Entre os suportes estudados para a heterogeneização de molibdênio encontram-se polímeros orgânicos¹⁰⁵, resinas de troca iônica¹⁰⁶, zeólita Y¹⁰⁷ e carvão ativo¹⁰⁸. Todavia, o alto custo dos precursores, a lixiviação do catalisador e a instabilidade termo-oxidativa do suporte nas condições reacionais têm limitado a utilização desses materiais. A fim de contornar esses problemas, Buffon et al.¹⁰⁹ sintetizaram catalisadores heterogêneos de molibdênio através do método sol-gel. Esses materiais apresentaram boa atividade na epoxidação de olefinas cíclicas com *t*-butilidroperóxido e a seletividade foi superior a 97% para todos os sistemas, reproduzindo os resultados observados em sistemas homogêneos.

O método sol-gel tem sido uma ferramenta importante na preparo de novos precursores catalíticos para a oxidação de uma variedade de substratos utilizando oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio^{95,102,110}. Nesse sentido, Tang et al.¹¹¹ reportaram que o Co(II) presente em zeólitas faujasitas ou em MCM-41 é um sítio ativo na epoxidação aeróbica de estireno sem aldeído de sacrifício, enquanto Pruss e colaboradores¹¹² conceberam um precursor catalítico contendo complexos de cobalto imobilizados em HMS para a epoxidação com O₂. Através desse versátil processo, Gusevskaya et al.¹¹³ sintetizaram um ativo e reciclável catalisador contendo cobalto imobilizado em SiO₂ para a epoxidação aeróbica de limoneno, 3-careno, α e β pinenos. E, finalmente, Kantam e colaboradores¹¹⁴ reportaram o preparo de um novo precursor catalítico de Co/SiO₂ utilizado na epoxidação aeróbica seletiva de olefinas na ausência de aldeído de sacrifício.

2.7 ACETILACETONATO

Dentre as β -dicetonas, a 2,4-pentanodiona (acetilacetona) é a molécula mais simples e também a mais investigada¹¹⁵. Na Figura 7, é possível observar que a molécula apresenta tautomerismo ceto-enólico, com equilíbrio deslocado para a forma enólica. Esse deslocamento é devido a dois fatores: i) a conjugação da ligação dupla carbono-carbono com o grupo carbonílico e ii) a possibilidade de formação de uma ligação hidrogênio intramolecular entre a hidroxila enólica e o grupo carbonílico¹¹⁶.

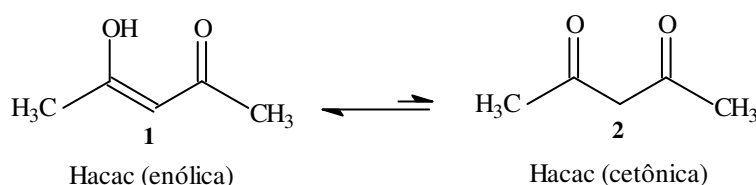


Figura 7. Tautomerismo ceto-enólico da acetilacetona

Em meio básico, a acetilacetona perde um próton formando o íon acetilacetonato (acac) que é estabilizado pela deslocalização da carga negativa. As estruturas são apresentadas na Figura 8.

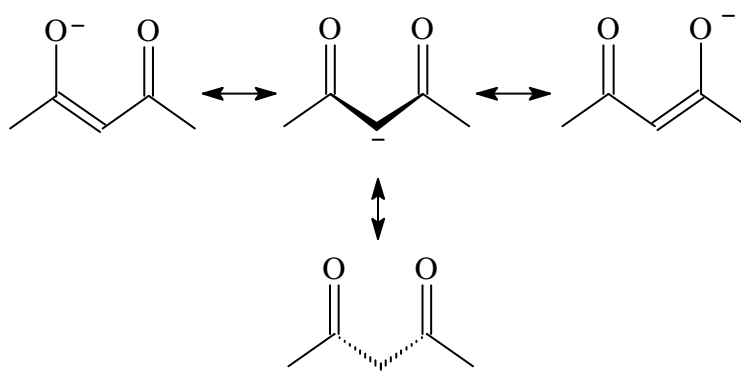


Figura 8. Estabilização do acetilacetato por deslocalização da carga negativa

O acetilacetonato é conhecido na química de coordenação pela sua alta capacidade de coordenar diferentes metais de transição. Geralmente, coordena-se de modo bidentado ao metal, conforme representado na Figura 9, formando um anel de seis membros, estabilizado pela deslocalização das ligações duplas¹¹⁷.

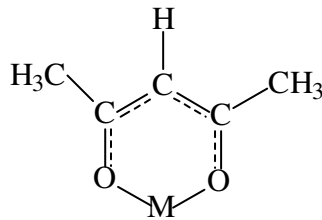


Figura 9. Estrutura de acetilacetonatos metálicos

A imobilização de grupos acetilacetonato em diferentes suportes tem sido estudada por vários pesquisadores. Allum e colaboradores¹¹⁸ descreveram métodos de imobilização de diversos ligantes, incluindo o acetilacetonato, na superfície de sílica, a fim de utilizá-los em sistemas catalíticos. Seshadri e Kettrup¹¹⁹ desenvolveram um método de imobilização do ligante bidentado em sílica-gel, com afinidade complexante para Cu(II), UO₂(II) e Fe(III). O material não apresentou afinidade significativa para Ni(II), Zn(II), Mg(II), Ca(II), La(III) e Th(IV), mas os resultados indicam sua potencial aplicação como suporte de pré-concentração para o íon UO₂(II) em fontes de águas naturais e em água do mar. Espínola e colaboradores¹²⁰ imobilizaram o acetilacetonato em 3-propiletilenodiamina ligada à superfície da sílica-gel e realizaram um estudo da adsorção de cátions divalentes a partir de soluções etanólicas.

Existem muitas aplicações interessantes para o acetilacetonato, tais como a preparação de precursores catalíticos heterogêneos, a adsorção de íons metálicos e a utilização como catalisador de cura na síntese de organopolissiloxanos⁵⁰. Benvenuti e colaboradores¹⁴ desenvolveram um precursor orgânico contendo esse

grupo, o acetilacetona¹⁴propiltrimetoxissilano (acacsil). Nesse trabalho, o acetilacetona foi policondensado com tetraetilortossilicato para a obtenção de um híbrido contendo o ligante ancorado.

A grande importância dos materiais híbridos, a versatilidade do ligante acetilacetona e os resultados apresentados nesses artigos nortearam este trabalho, levando-nos a estudar a possibilidade de incorporação de acetilacetona de metais de transição em sílica através dos métodos sol-gel e de enxerto, com o intuito de utilizá-los em reações de epoxidação aeróbica de olefinas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho são listados abaixo, exceto quando explicitados no texto.

1,2-dicloroetano: Vetec, p.a.

Acetato de sódio trihidratado: Reagen, p.a.

Acetato férrico: Riedel de Haënag, p.a.

Acetilacetona: Merck, 99% CG

Acetona: Synth, p.a.

Ácido Clorídrico concentrado: Synth, p.a.

Ácido Fluorídrico: Merck, p.a.

Argônio: White Martins, 99,99%

Catalisador Basf R3-11

cis-cicloocteno: Merck

Cloreto de cobalto hexahidratado: Merck, p.a.

Cloreto férrico hexahidratado: Synth, p.a.

Cloropropiltrimetoxissilano: Merck, p.a.

Dimetilsulfóxido: Grupo Química; p.a.

Estearato de metila: Sigma, 99% CG

Etanol absoluto: Synth, p.a.

Etanol: Synth, p.a.

Éter de petróleo: Nuclear, p.a.

Éter etílico: Quimex, p.a.

Hidróxido de Sódio: Nuclear, p.a.

Iodeto de Sódio: Riedel de Haënag, p.a.

iso-butiraldeído: Acros Organic, 99%

Metanol: Nuclear, p.a.

Nitrato Férrico nonahidratado: Merck, p.a.

Óxido de cicloocteno: Aldrich Chem. Co, 99%

Oxigênio: Air Products

Sílica-gel: 100 Merck, área superficial de 270 a 370m².g⁻¹; volume de poro de 0,9 a 1,2cm³.g⁻¹; diâmetro de partícula de 0,2 a 0,5mm.

Sulfato de sódio anidro: Nuclear, p.a.

Tetraetilortossilicato: Merck, p.a.

Tiocianato de amônio: Nuclear, p.a.

Tolueno: Vetec, p.a.

3.2 SÍNTESE DAS SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS

3.2.1 Método Sol-gel

A síntese da sílica organofuncionalizada Fe-acac/sílica pelo método sol-gel foi realizada em três etapas sucessivas adaptadas da literatura^{14,50}: a) síntese do precursor orgânico acetilacetonaopropiltrimetoxissilano (acacsil) através da reação entre acetilacetato de sódio (Naacac) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) em dimetilsulfóxido (DMSO); b) condensação do acacsil com tetraetilortossilicato (TEOS) para obtenção do híbrido acac/sílica e c) incorporação do metal de transição, resultando no Fe-acac/sílica.

O solvente utilizado foi previamente tratado e desidratado conforme os métodos padrão¹⁸ e utilizado imediatamente após o tratamento. O sal acetilacetato de sódio preparado conforme descrito no item a1, a seguir, e o iodeto de sódio foram previamente secos por 2h a 100°C e 15Torr.

a1) Síntese do acetilacetonato de sódio, Na(acac)¹²¹

Foram dissolvidos 10g (0,25mol) de hidróxido de sódio em 12,5mL de água destilada, e a essa solução foram adicionados 50mL de metanol. Essa solução foi adicionada lentamente sobre 25,8mL (0,26mol) de acetilacetona, sob agitação constante, e observou-se a formação de um sal branco que se separou da solução.

Após manter a mistura a aproximadamente 5°C por uma noite, a mesma foi filtrada a vácuo e lavada com pequenas porções de metanol gelado. Após secagem ao ar, o sal de sódio formado foi seco por 3h a 100°C e 15Torr, com rendimento de 63%.

a2) Síntese do iodopropiltrimetoxissilano, IPTMS

Num balão conforme o descrito na Figura 10, foram adicionados cerca de 5g (33mmol) de iodeto de sódio em 20mL de dimetilsulfóxido desidratado. O balão foi aquecido em banho de óleo a 100°C e deixado sob agitação até completa dissolução do sal de sódio. À solução resultante, foram adicionados 7mL (33mmol) do reagente 3-cloropropiltrimetoxissilano, agitando-se por 30 minutos. Nesse momento, foi observada a formação de uma solução de coloração marrom, formando o iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS) e precipitando NaCl.

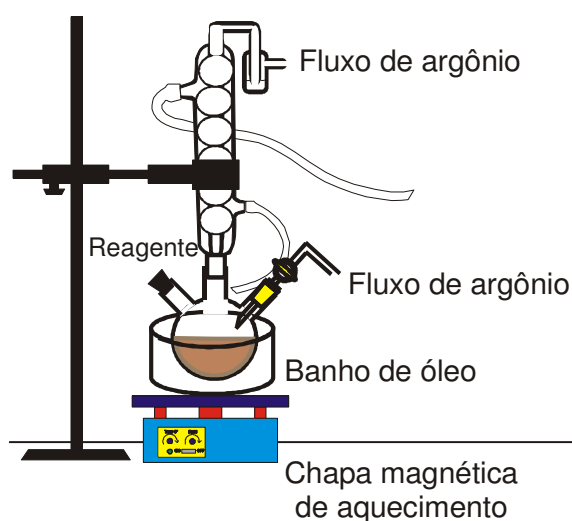


Figura 10. Sistema reacional para síntese do precursor orgânico

a) Síntese do precursor orgânico acetilacetonaatopropiltrimetoxissilano (acacsil)

A síntese do precursor orgânico acetilacetonaatopropiltrimetoxissilano (acacsil) foi realizada sob atmosfera de argônio, utilizando-se linha de vácuo/argônio e a técnica de trabalho com frascos do tipo Schlenk¹²². O argônio foi purificado pela passagem através de três colunas com o seguinte conteúdo: 1º) peneira molecular 3Å previamente ativada, 2º) catalisador Basf R3-11 em sua forma reduzida e 3º) peneira molecular ativada.

Após a obtenção do IPTMS, foram adicionados cerca de 4g (33mmol) de acetilacetonaato de sódio solubilizados em 20mL de DMSO a quente (100°C), mantendo-se a agitação constante por 2h. Após resfriamento à temperatura ambiente, foram adicionados 20mL de éter de petróleo, e a mistura foi filtrada a vácuo. O precipitado foi lavado com 20mL de tolueno e mais 20mL de éter de petróleo. Os filtrados foram transferidos para um balão de fundo redondo, e os solventes foram parcialmente evaporados em evaporador rotatório. A solução resultante (cerca de 51mL) continha o precursor orgânico acacsil e NaI em DMSO.

b) Formação do híbrido acac/sílica (amostra Xn)

Uma alíquota de 4,7mL (3mmol) do precursor orgânico acacsil foi misturada com uma solução contendo 5mL (22mmol) de TEOS, em 5mL de etanol absoluto, sob agitação. A essa solução foi adicionado 0,1mL de ácido fluorídrico diluído em 1,6mL (88mmol) de água destilada, agitando-se por 10min. O pH da solução (4,0) foi verificado usando-se papel indicador universal (Merck).

A mistura resultante foi deixada em repouso em um béquer tampado com um vidro de relógio pelo tempo necessário para condensação do acacsil com TEOS, evaporação do solvente e gelificação. O xerogel obtido foi lavado com tolueno, álcool etílico, água destilada, acetona e éter etílico. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a vácuo a 80°C, até peso constante, obtendo-se cerca de 1,2g do

híbrido orgânico-inorgânico Xn. O xerogel foi macerado em um almofariz de ágata, para as subseqüentes análises e incorporação do metal de transição.

c) Coordenação do íon férrico (amostra Xn-Fe)

Uma solução contendo 0,5g (1,85mmol) de cloreto férrico hexahidratado em 1,23mL de água destilada (pH=2-3) foi adicionada a 0,2g de acac/sílica suspensa em 1mL de metanol, sob agitação constante. À mistura obtida foi adicionada uma solução contendo 0,27g de acetato de sódio trihidratado em 0,8mL de água destilada, mantendo-se a agitação por 2h.

Estudou-se a incorporação de outros sais, como o acetato e o nitrato férrico, no xerogel acac/sílica. Para essa investigação, foram preparadas soluções aquosas de nitrato férrico e acetato férrico (1,5mol/L) e o mesmo procedimento descrito para a solução de cloreto férrico foi seguido.

Os sólidos foram filtrados e lavados com água (até que não se observasse mais a lixiviação do cátion férrico no teste com tiocianato de amônio)¹²³, álcool etílico, acetona e, então, secos em estufa a 105 °C por 1h. Os materiais resultantes foram reservados para análises posteriores.

3.2.2 Método de Enxerto

a) Síntese da sílica funcionalizada (amostra Gn)

Cerca de 6g de sílica-gel 100 Merck foram previamente ativados sob vácuo durante 8h a 150 °C¹⁸. A sílica ativada suspensa em tolueno (Merck) seco foi adicionada ao acacsil (3mmol), sintetizado conforme o procedimento descrito no subitem 3.2.1. A reação foi mantida sob agitação mecânica por 48h a 75 °C sob atmosfera de argônio purificado.

A sílica modificada obtida foi filtrada a vácuo, lavada com tolueno, álcool etílico, acetona, éter etílico e seca em estufa por 30min a aproximadamente 55 °C. A

etapa de incorporação de Fe^{3+} foi realizada seguindo-se o procedimento descrito no subitem 3.2.1.

3.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram conduzidos sob fluxo contínuo de oxigênio, à temperatura ambiente, em um reator de vidro, conforme apresentado na Figura 11. O *cis*-cicloocteno foi destilado em atmosfera de argônio e recolhido sobre peneira molecular. O 1,2-dicloroetano e o *iso*-butiraldeído foram destilados sobre sulfato de sódio anidro, em atmosfera de argônio purificado, e utilizados imediatamente após a destilação¹⁸.

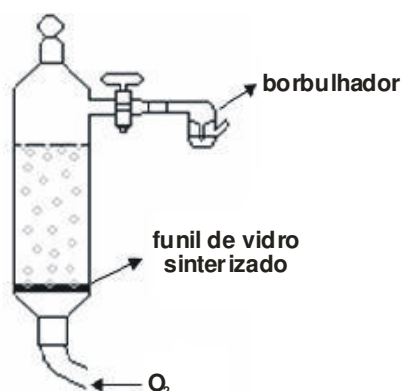


Figura 11. Reator de vidro no qual foram realizados os testes catalíticos

3.3.1 Na Presença do Catalisador Xn-Fe

No reator, foram adicionados 74,8mg do xerogel X8-Fe (0,0125mmol de Fe), 0,83mL de *cis*-cicloocteno (6,3mmol), 1,12mL de *iso*-butiraldeído (12,5mmol) e 15mL de 1,2-dicloroetano, numa razão molar precursor catalítico:olefina:aldeído igual a 1:512:1000.

3.3.2 Na Presença do Precursor catalítico Gn-Fe

No reator, foram adicionados 143,6mg do xerogel G1-Fe (0,0125mmol de Fe), 0,83mL de *cis*-cicloocteno (6,3mmol), 1,12mL de *iso*-butiraldeído (12,5mmol) e 15mL de 1,2-dicloroetano para todas as reações.

3.3.3 Teste em Branco

A reação branco foi realizada na ausência do precursor catalítico em estudo, mas mantendo as mesmas proporções dos outros reagentes e as mesmas condições reacionais.

3.3.4 Procedimento Após as Reações

As reações foram conduzidas por 24h, exceto quando explicitado no texto. Após esse período, as amostras foram derivatizadas com diazometano para decomposição do ácido carboxílico formado e analisadas por cromatografia gasosa. A quantificação da conversão de substrato em epóxido formado foi efetuada através do método do padrão interno. Para adotar esse método, foram construídas curvas de calibração das soluções padrão do *cis*-cicloocteno e do óxido de cicloocteno, utilizando-se estearato de metila como padrão interno.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Nesta parte são abordadas as técnicas utilizadas para caracterizar as sílicas organofuncionalizadas sintetizadas (Xn, Xn-Fe, Gn e Gn-Fe).

3.4.1 Termoanálise por Espectroscopia na Região do Infravermelho

O estudo da estabilidade térmica do componente orgânico presente nos xerogéis foi feito através da termoanálise espectroscópica na região do

infravermelho, utilizando-se uma cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo, conforme representado na Figura 12. Essa cela é acoplada a um forno elétrico que permite submeter a amostra sólida ao tratamento térmico. Os espectros, na região do infravermelho, são obtidos sem que a amostra seja exposta à atmosfera externa¹²⁴.

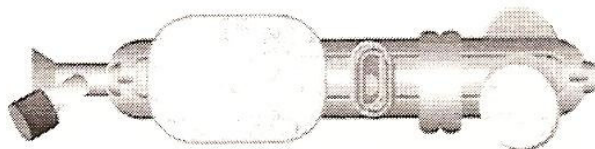


Figura 12. Cela de quartzo utilizada para termoanálise espectroscópica na região do infravermelho.

Para se realizar as análises, as amostras maceradas foram prensadas a 4ton.cm^{-2} , e as pastilhas, de cerca de 100mg e 5cm^2 de área, foram introduzidas na cela, sobre um suporte. As pastilhas foram submetidas a aquecimento progressivo nas temperaturas de 100°C , 200°C , 300°C e 350°C , sob vácuo (10^{-2} Torr), durante 1h em cada temperatura e então analisadas à temperatura ambiente na região do infravermelho em um Espectrofotômetro Shimadzu FTIR, modelo 8300, com resolução de 4cm^{-1} , realizando-se 100 varreduras.

Para minimizar as diferenças entre as espessuras das pastilhas e as possíveis variações de posição do feixe de irradiação infravermelho em cada temperatura de análise, foi realizada uma normalização dos dados dividindo-se a área da banda característica de estiramento C=O assimétrico da forma cetônica do acetilacetato em 1700cm^{-1} pela área da banda do sobreton da sílica em 1860cm^{-1} , ou seja:

$$A = \frac{(\text{área da banda em } 1700\text{cm}^{-1})}{(\text{área da banda em } 1860\text{cm}^{-1})} \quad (5)$$

Para uma estimativa da fração de cobertura orgânica, ou seja, a fração de componentes orgânicos que se encontram na superfície do híbrido, subtrai-se da área da banda de orgânicos totais a fração referente aos orgânicos que se mantêm estáveis mesmo após o tratamento térmico a 350 °C, sob vácuo¹²⁵.

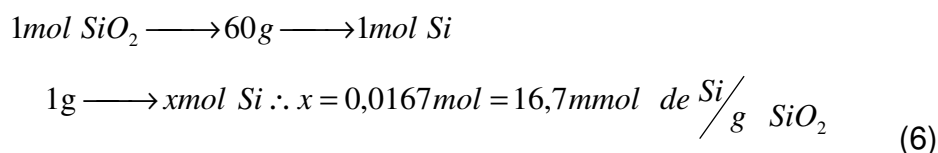
3.5 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

As análises de CHN foram realizadas num analisador CHN Perkin Elmer M CHNS/O modelo 2400. A partir das leituras obtidas e da massa da amostra, foi possível calcular as porcentagens de C, H e N. De posse desses valores e conhecendo a estrutura molecular da fase orgânica, é possível calcular a concentração dessa fase no híbrido¹²⁶.

a) Cálculo do conteúdo de grupo orgânico incorporado na sílica organofuncionalizada

O exemplo abaixo mostra como foi calculada a quantidade de grupo orgânico referente ao acacpropil presente em cada xerogel por grama de amostra.

Considerando-se que o TEOS tenha reagido completamente formando SiO₂, as amostras possuem 16,7mmol de Si/g, pois:



Tomando-se uma amostra em que a análise elementar indique conter 9,93% em massa de carbono, obtém-se 1,034mmol de grupo orgânico/g, uma vez que:

1mol de grupo orgânico (acacpropil) contém 8mols de átomos de C = 96g

100g de amostra \longrightarrow 9,93g de C $\xrightarrow{\div 96}$ 0,1034mol de grupo orgânico

1g de amostra \longrightarrow 99,3mg de C \longrightarrow 1,034mmol de grupo orgânico

Assim a razão molar:

$$\text{razão } \frac{\text{grupo orgânico}}{\text{Si}} = \frac{1,034}{16,7} = 0,06 \text{ grupo org/Si} \quad (7)$$

3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A determinação experimental das isotermas de adsorção e de desorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, após prévia desgaseificação das amostras com cerca de 100mg dos xerogéis acac/sílica e Fe-acac/sílica por 2h a 150°C e 10⁻²Torr, utilizando-se um aparato volumétrico desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS, ilustrado na Figura 13. Esse sistema é constituído por uma bomba de alto vácuo do tipo turbomolecular, um manômetro capilar de mercúrio, um porta amostras de quartzo e um calibrador de pressão Pirani Gauge.

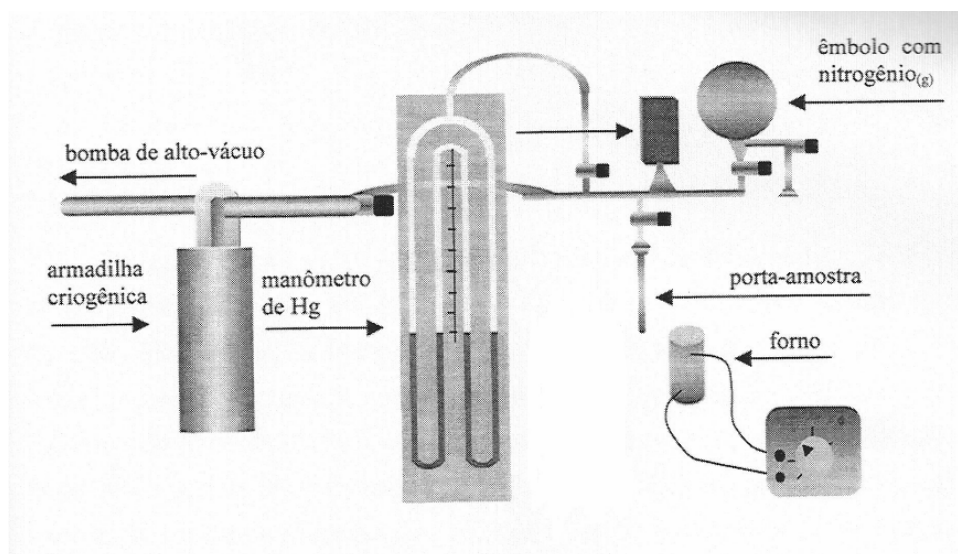


Figura 13. Aparato volumétrico utilizado para obtenção das isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio

A área superficial, o volume e a distribuição do tamanho de poros do xerogel foram determinados pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller)¹²⁷ e BJH (Barret, Joyner e Halenda)¹²⁸, respectivamente.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

A determinação da quantidade de ferro na amostra foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, acoplado a um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), usando-se 20kV e ampliação de 250 a 500 vezes.

3.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A determinação quantitativa de ferro total nas amostras foi realizada por espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama conforme a norma ASTM D3682-01. As análises foram feitas no laboratório de Análises Inorgânicas da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC).

3.9 CROMATOGRAFIA GASOSA

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo HP-5890 série II, com detector por ionização em chama (GC-FID), utilizando-se uma coluna capilar HP-1 (dimetilpolissiloxano) de 0,25mm de diâmetro interno e 30m de comprimento, utilizando-se H₂ como gás de arraste. As condições de análise foram:

temperatura do injetor: 200 °C;

temperatura do detector: 290 °C;

temperatura da coluna: inicial: 35 °C, final: 250 °C;

velocidade de aquecimento: 5°C/min;

velocidade linear do gás de arraste: 49cm/s;

razão de split: 1/168;

quantidade injetada: 0,2µL;

padrão interno: estearato de metila: Sigma, 99% CG.

A quantificação da conversão de substrato em epóxido formado nas reações foi efetuada utilizando-se o método do padrão interno em cromatografia gasosa.

3.9.1 Cálculos

A conversão (C) é quantidade de matéria-prima (em mols) transformada na reação em relação a sua quantidade inicial, expressa em porcentagem.

$$C = \frac{n_o - n_f}{n_o} \times 100 \quad (8)$$

Onde n_o é igual ao número de mols inicial do substrato e n_f é o número de mols final do substrato.

A seletividade (S) em um produto é o número de mols formado desse produto em relação à quantidade total de produtos formados, expressa em porcentagem.

$$S = \frac{n_i}{n_t} \times 100 \quad (9)$$

$$n_t = \sum n_i \quad (10)$$

Onde $\sum n_i$ equivale ao número de mols de todos os produtos e n_i é o número de mols do produto em questão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL

A sílica organofuncionalizada (Xn e Xn-Fe) foi obtida em três etapas adaptadas da literatura^{14,50}: a) síntese do precursor orgânico acetilacetona propiltrimetoxissilano (acacsil), b) síntese do xerogel híbrido acac/sílica (Xn) e c) coordenação do íon férrico para formar o material Fe-acac/sílica (Xn-Fe).

a) Síntese do precursor orgânico acetilacetona propiltrimetoxissilano (acacsil)

Inicialmente, foi preparado o sólido branco Na(acac), através da reação entre a acetilacetona e o hidróxido de sódio, conforme apresentado na Figura 14. O rendimento da reação foi de 63%. A medida do ponto de fusão do composto foi de 230°C, de acordo com o valor encontrado na literatura¹²¹. O acetilacetato formado é estabilizado pela deslocalização da carga negativa.

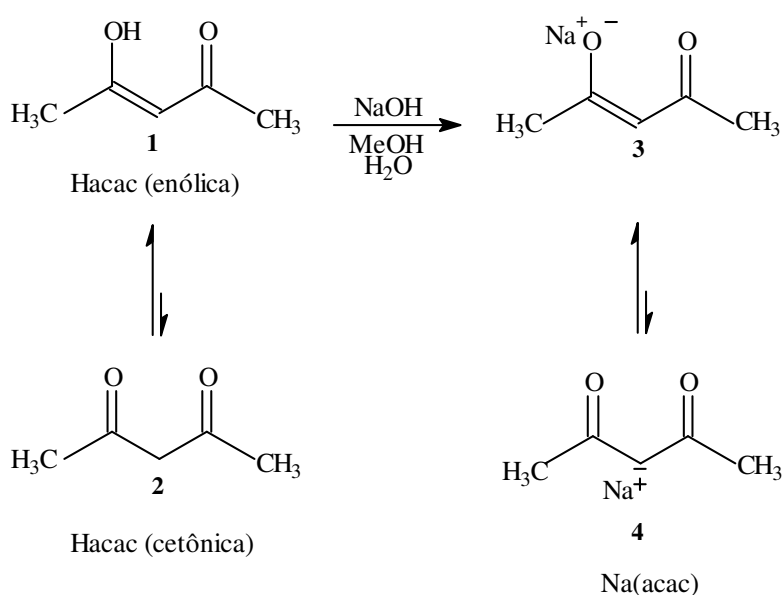


Figura 14. Síntese do acetilacetato de sódio

Como o propósito deste trabalho era sintetizar uma maior proporção do composto **6**, que é a espécie capaz de coordenar o íon férrico, a reação de alquilação do acetilacetonato de sódio foi realizada na presença do iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS) que foi gerado *in situ* segundo a reação apresentada na Figura 15.

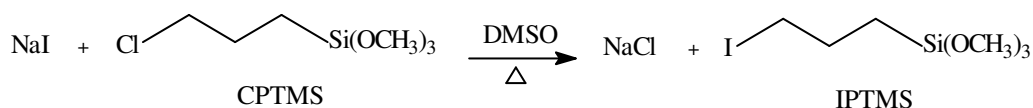


Figura 15. Síntese do Iodopropiltrimetoxissilano.

Na primeira etapa, o acacsil foi sintetizado pela reação entre o acetilacetonato de sódio e o iodopropiltrimetoxissilano, utilizando-se DMSO como solvente, conforme apresentado na Figura 16.

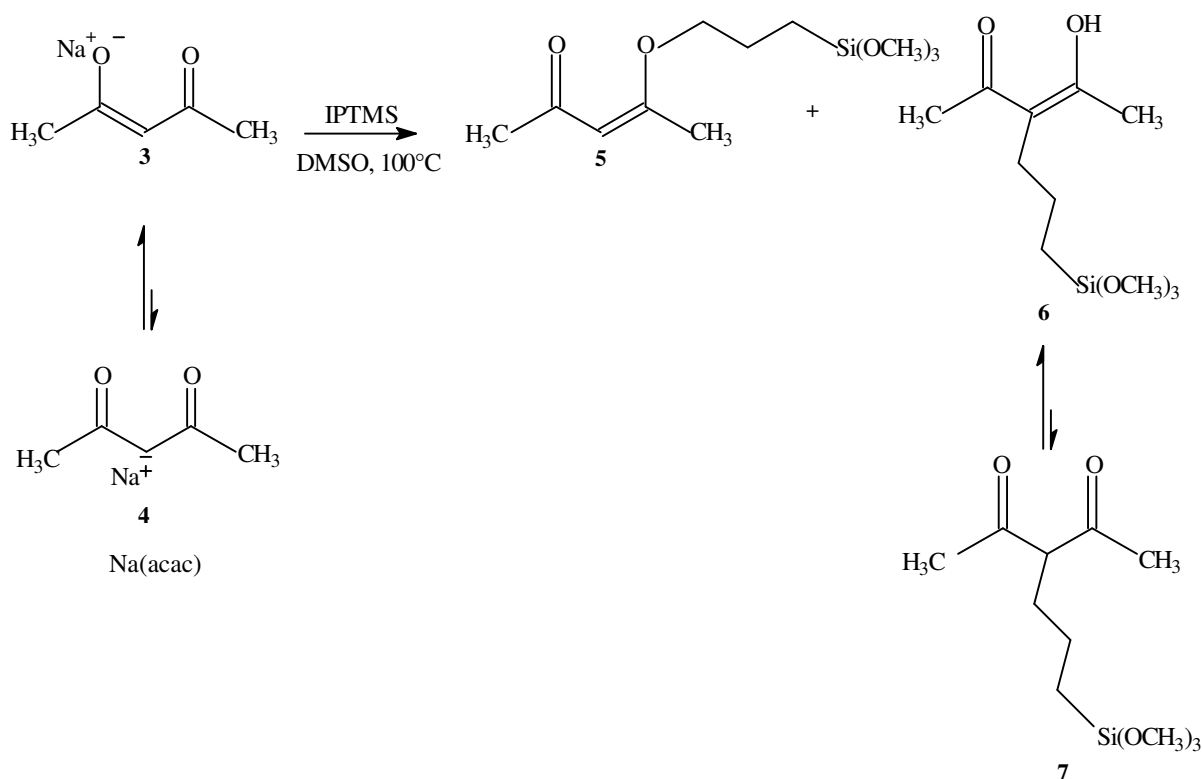


Figura 16. Representação esquemática da síntese do acacsil

Considerando que o grupo orgânico utilizado como precursor apresenta tautomerização e que o ânion acetilacetato é um nucleófilo ambidentado, a alquilação do acetilacetato pelo alcóxissilano pode ocorrer tanto no átomo de carbono central quanto no oxigênio (estruturas **5**, **6** e **7**, Figura 16). Além destes, é muito provável que se forme uma mistura dos tautômeros enólico e cetônico (estruturas **6** e **7**) e, pela mesma razão que na acetilacetona, o equilíbrio está mais deslocado para a forma enólica **6**¹³⁶.

Sabendo que a razão de alquilação carbono:oxigênio do acetilacetato e a velocidade de reação são aumentadas segundo a série $RCl < RBr < RI$ ¹²⁹, Urbaniak e colaboradores⁵⁰ investigaram o efeito desses substituintes nas reações de alquilação do acetilacetato por $(EtO)_3Si(CH_2)_3X$ (onde $X = Cl^-, Br^-, I^-$) na presença de NaI ou KI. Os autores verificaram que a substituição de cloreto por iodeto favorece a formação do produto alquilado no carbono numa proporção de 75:25, além de diminuir o tempo reacional de 750min para 60min, com rendimento de 60%.

Uma explicação para essa evidência é a relação entre o grupo de partida e o Princípio de Ácidos e Bases Duros e Moles (HSAB)¹³⁰. Dentre os dois sítios nucleofílicos disponíveis do acetilacetato, o oxigênio é o mais duro. Reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) procedem melhor quando o grupo de saída e o nucleófilo são ambos duros ou ambos moles¹³¹. Conseqüentemente, o iodopropiltrimetoxissilano, cujo grupo de saída é o íon iodeto, que é uma base muito mole, reage preferencialmente com o carbono, que é um sítio nucleofílico mais mole do que o oxigênio.

Além disso, o produto da alquilação no carbono central (composto **6**) é mais estável do que o da alquilação no oxigênio, uma vez que o somatório das energias das ligações C=O e C-C é maior do que o das C=C e C-O¹³².

A desvantagem de se utilizar o $(EtO)_3Si(CH_2)_3I$ (IPTMS) no lugar do $(EtO)_3Si(CH_2)_3Cl$ (CPTMS), entretanto, é seu alto preço. Para contornar essa desvantagem, os autores⁵⁰ geraram o composto com iodo *in situ*, alquilando o

acetilacetato de sódio com $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ na presença de 0,8 a 2,0 equivalentes de NaI, conforme a reação da Figura 15.

No método desenvolvido por Benvenuti e colaboradores¹⁴, a síntese do precursor orgânico acacsil foi realizada através da reação entre a acetilacetona e o cloropropiltrimetoxissilano em uma mistura de tolueno e tetrahidrofurano, utilizando-se hidreto de sódio como base ativadora. Assim como no método desenvolvido por Urbaniak⁵⁰, a formação de uma mistura dos tautômeros cetônico e enólico é bem provável, entretanto não há relatos dessa investigação.

b) Síntese do xerogel híbrido acac/sílica (Xn)

Na segunda etapa, o precursor acacsil foi hidrolisado na presença de TEOS para obtenção do material híbrido acac/sílica (Xn), conforme a Figura 17. A utilização de um catalisador nucleofílico (HF) acelerou o método sol-gel, e, já nas primeiras 24h, a solução tornou-se viscosa, gelificando à medida que o solvente evaporava. O gel foi diminuindo de volume até solidificar completamente. Foi realizado um estudo da influência da quantidade de precursor orgânico (acacsil) a ser adicionada, a fim de se obter xerogéis termicamente mais estáveis. Já havia sido reportado na literatura^{125,133} que, para alguns xerogéis sintetizados, quanto maior a concentração de precursor orgânico, maior a sua estabilidade térmica, devido à formação de uma estrutura orgânica mais fortemente ligada durante o processo de gelificação. Sendo assim, foram preparados quatro xerogéis (A, B, C e D) contendo 3, 4, 6 e 8mmol de acacsil, respectivamente. A cada um foram adicionados 5mL de TEOS, 5mL de álcool etílico, 1,6mL de água e 0,1mL de HF, sob agitação constante. As misturas resultantes foram deixadas em repouso em um béquer para condensação do acacsil com TEOS, evaporação do solvente e gelificação. Entretanto, houve separação de fases nas amostras B, C e D, que continham maior conteúdo orgânico, as quais foram descartadas. A amostra A que continha 3mmol

de acacsil ficou gelificando à temperatura ambiente por 50 dias e, posteriormente, a 35 °C por 6 dias em banho de óleo, sem haver separação de fases.

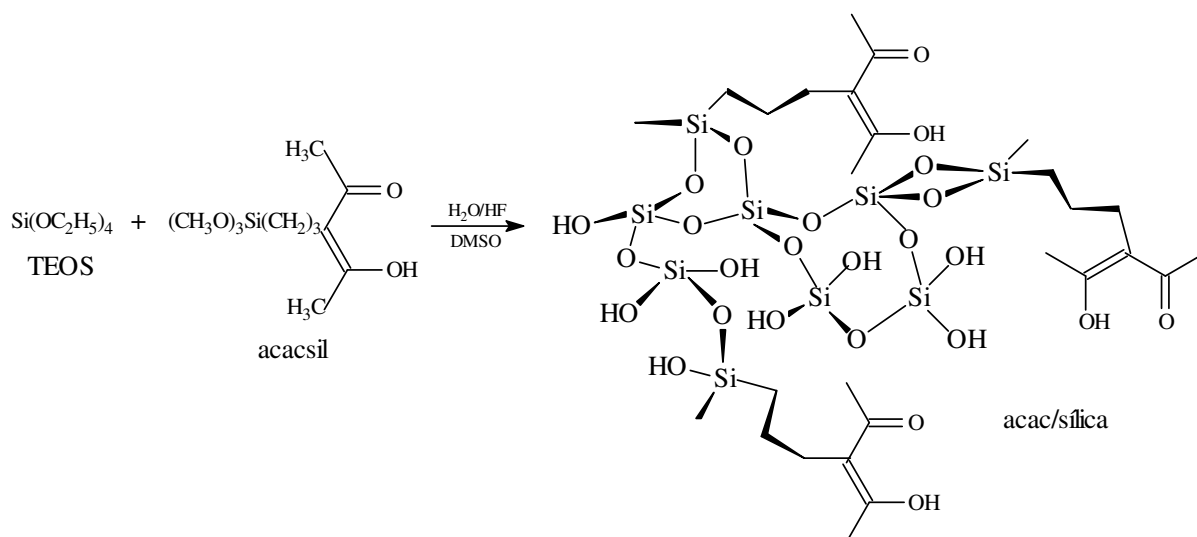


Figura 17. Representação esquemática da etapa de condensação do acacsil com TEOS para formar o híbrido acac/silica

Na tentativa de incorporar maior quantidade de acacsil foi preparada uma amostra contendo 4mmol do precursor orgânico nas mesmas condições anteriormente empregadas. No entanto observou-se que o mesmo era parcialmente solúvel na quantidade de etanol utilizado (5mL). A fim de solubilizar uma maior quantidade do precursor orgânico, o volume de solvente utilizado foi elevado. Assim foram preparadas mais quatro amostras (E, F, G e H), cada uma contendo 4mmol de acacsil dissolvidos em 7, 10, 15 e 20mL de álcool etílico, respectivamente. A cada porção foram adicionados 5mL de TEOS, 1,6mL de água e 0,1mL de HF, sob agitação constante. As misturas resultantes foram deixadas em repouso em um béquer, mas novamente observou-se a separação de fases, e, portanto, essas amostras foram desprezadas.

Considerando que o aumento da concentração de precursor orgânico adicionado levou à formação de duas fases, as quantidades de acacsil (3mmol) e de

TEOS (5mL, 22mmol) adicionadas foram mantidas constantes na preparação de todas as amostras posteriores.

Com o objetivo de se obter materiais com características distintas, outros parâmetros importantes no método sol-gel, como a proporção de água e de catalisador, o tempo e a temperatura de gelificação foram otimizados. Para isso, foi preparada uma série de xerogéis.

Na Tabela I, são apresentadas as condições empregadas para a preparação de cada amostra, e o xerogel A (designado X1) foi adotado como padrão para as demais. Inicialmente, a amostra era deixada gelificar à temperatura ambiente até a formação de um monolito homogêneo, que continha gotículas de solvente na superfície. Em seguida, o xerogel era colocado em banho de óleo e mantido a 35°C até que não se observasse mais as gotículas de solvente. Cabe salientar que todas as amostras foram preparadas simultaneamente nas mesmas condições ambientais do laboratório e que o término da reação de gelificação foi detectado visualmente.

Tabela I. Condições empregadas no método sol-gel para formação do híbrido acac/sílica (razão molar acacsil/TEOS = 3/22)

| xerogel | etanol (mL) | HF (mL) | H ₂ O (mL) | temperatura ^a (°C) | pH | tempo de gelificação (dias) |
|---------------------|-------------|---------|-----------------------|-------------------------------|----|-----------------------------|
| X1 | 5 | 0,1 | 1,6 | amb 35 | 4 | 50 6 |
| X2 | 5 | 0,1 | 1,6 | 35 | 5 | 16 |
| X3 | 7 | 0,1 | 1,6 | amb 35 | 5 | 55 6 |
| X4 | 7 | 0,05 | 0,5 | amb 35 | 5 | 55 6 |
| X5 | 5 | 0,05 | 0,5 | amb 35 | 6 | 50 22 |
| X6 | 5 | -- | -- | amb 35 | 7 | 74 25 |
| X7 ^b | 5 | 0,1 | 1,6 | 35 | 4 | 8 |
| X8 ^{b,c} | 5 | 0,1 | 1,6 | 35 | 4 | 8 |
| X9 ^{b,c,d} | 5 | 0,1 | 1,6 | 35 | 4 | 8 |

^a temperatura de gelificação dos xerogéis, ^b temperatura do laboratório mantida a 30°C, ^c amostra preparada em maior quantidade, ^d amostra preparada para verificar a reprodutibilidade do método de síntese.

Para o preparo da amostra X2, todas as concentrações dos reagentes foram mantidas iguais às da amostra X1, aumentando-se a temperatura de gelificação para 35 °C. Conforme esperado¹, o aumento da temperatura de gelificação associado à catálise nucleofílica reduziu significativamente o tempo de gelificação, de 56 para 16 dias

A amostra X3 foi preparada com maior quantidade de etanol, mantendo-se as demais condições iguais à da X1. O aumento da quantidade de solvente adicionado não mostrou diferenças visuais no material resultante, entretanto o tempo de gelificação aumentou de 56 para 61 dias.

Preparou-se, então, a amostra X4 com a mesma quantidade de solvente que a amostra X3, porém diminuindo a quantidade de catalisador e de água adicionada em relação à X1. Benvenuti e colaboradores¹³⁴ investigaram a influência da quantidade de catalisador adicionada nas propriedades do xerogel anilina-propilsilica e observaram que o tempo de gelificação aumentava de poucos minutos para 20h quando a quantidade de catalisador era diminuída de 1,5 para 0,5mmol. Os materiais obtidos apresentaram elevada área superficial e maior volume de poro. Sendo assim, esperava-se que a redução da quantidade de catalisador e de água associada à modificação da quantidade de solvente aumentasse ainda mais o tempo de gelificação, o que não ocorreu. Acredita-se que as alterações realizadas não tenham tido o efeito esperado no tempo de gelificação em virtude da pequena quantidade de catalisador utilizada. A adição de mais solvente ao sistema diminuiu ainda mais essa concentração.

A seguir, preparou-se a amostra X5 com menor quantidade de água e de catalisador, mantendo-se a mesma quantidade de solvente que a X1. O tempo de gelificação aumentou de 56 para 72 dias. A diminuição da quantidade de água e de catalisador adicionada provavelmente diminuiu a velocidade das etapas de hidrólise e de condensação e, conseqüentemente, aumentou o tempo de gelificação do material.

Procurando-se mais subsídios para concluir sobre o efeito do catalisador e da água no método sol-gel, preparou-se a amostra X6 sem a adição dos mesmos. Não foi observada gelificação, e, após 99 dias de secagem, formou-se um material finamente dividido, com as fases orgânica e inorgânica dispersas. De acordo com a literatura¹, para que as etapas de hidrólise e condensação sejam completadas e se forme uma rede polimérica de sílica, a razão molar teórica H₂O/TEOS deve ser próxima de 2.

Considerando que o aumento da temperatura de gelificação reduziu significativamente o tempo de gelificação, preparou-se a amostra X7 a 35°C e controlou-se a temperatura do laboratório. Esse procedimento reduziu o tempo de gelificação para 8 dias sem alterar as características visuais do material.

Levando-se em conta que a temperatura de gelificação associada à catálise nucleofílica, além do controle da temperatura ambiente, influenciaram diretamente no método sol-gel, reduzindo significativamente o tempo de gelificação, optou-se pelas condições utilizadas no preparo da amostra X7 para sintetizar uma maior quantidade de acac/sílica. Para isso foram preparadas 4 porções, e, após a gelificação, os sólidos foram reunidos dando origem à amostra X8.

A fim de verificar a reprodutibilidade do método sol-gel, foram preparadas mais 4 porções nas mesmas condições da amostra X7 que originaram a amostra X9.

Os xerogéis X_n, contendo o grupo acetilacetato, foram caracterizados por termoanálise na região do infravermelho, análise elementar, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

c) Coordenação do íon férrico (X_n-Fe)

Após a síntese do híbrido acac/sílica, foi realizada a incorporação de Fe³⁺ nas amostras, procurando-se obter um material com potencial para ser usado como precursor catalítico nas reações de epoxidação aeróbica de olefinas. Para a coordenação do íon férrico, os materiais foram deixados em contato com a solução

de cloreto férrico, sob agitação. Os sólidos, de coloração alaranjada, foram filtrados e lavados com água (até que não se observasse mais a lixiviação do cátion férrico no teste com tiocianato de amônio)¹²³, álcool etílico, acetona e, então, secos em estufa a 105 °C por 1h.

O tempo de reação entre a solução contendo ferro e a sílica organofuncionalizada foi otimizado. As soluções aquosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,5mol/L) preparadas foram deixadas durante 0,5h; 1h; 2h; e 4h em contato com a suspensão do xerogel acac/sílica, sob agitação, e, após esses períodos, os sólidos foram filtrados e lavados com água até que não se observasse mais a lixiviação do cátion férrico¹²³. Os materiais que ficaram durante 0,5h e 1h em contato com a solução de Fe^{3+} lixiviaram uma maior quantidade de metal, resultando, conseqüentemente, numa menor incorporação de ferro. Os materiais que ficaram durante 2h e 4h em contato com a solução de Fe^{3+} lixiviaram uma menor quantidade de íon metálico. Praticamente não houve diferença entre a quantidade de Fe^{3+} liberado nos materiais que ficaram durante 2h ou 4h, e, por essa razão, o período de 2h foi mantido para as reações seguintes entre a solução de Fe^{3+} e o xerogel.

Alguns trabalhos reportam que o uso de cloretos metálicos pode não ser muito adequado na síntese de catalisadores, uma vez que o haleto remanescente do sal metálico pode atuar como inibidor, diminuindo a atividade catalítica¹³⁵. Fez-se então um estudo da incorporação de outros sais, como o acetato e o nitrato férrico, no xerogel acac/sílica. Para essa investigação, foram preparadas soluções aquosas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (1,5mol/L), e cada uma foi adicionada a 0,2g de acac/sílica, mantendo-se a agitação constante por 2h. As modificações realizadas não mostraram bons resultados, conforme será demonstrado no subitem 4.1.1, e, portanto o cloreto férrico foi utilizado nas reações subseqüentes.

4.1.1 Caracterização das Sílicas Organofuncionalizadas Xn e Xn-Fe Obtidas pelo Método Sol-gel

4.1.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A análise na região do infravermelho é uma técnica conveniente para o estudo de materiais híbridos, pois a maioria das bandas da sílica não se sobrepõe à dos grupos orgânicos. As principais absorções da sílica são as vibrações de estiramento Si-O-Si com máximo em 1100cm^{-1} , Si-OCH₃ em 1199 e 1087cm^{-1} , bandas sobretons referente à deformação dos tetraedros Si-O-Si em torno de 1860cm^{-1} , à deformação angular Si-O-Si em 450cm^{-1} , e aos estiramento Si-OH em 950cm^{-1} e SiO-H entre 3750 e 3300cm^{-1} , de acordo com a literatura¹³⁶.

As principais bandas da forma cetônica do acetilacetato são o estiramento simétrico C=O em 1723cm^{-1} e o assimétrico em torno de 1706cm^{-1} . O grupo carbonílico do tautômero enólico apresenta uma banda em 1622cm^{-1} , substancialmente deslocada e intensificada em relação à frequência de estiramento C=O de cetonas em 1715cm^{-1} , conforme a literatura¹³⁷. Essas bandas foram utilizadas para a caracterização do material híbrido e daquele contendo o metal.

A Figura 18 apresenta o espectro no infravermelho da acetilacetona. As principais bandas da forma cetônica são o estiramento simétrico C=O em 1723cm^{-1} e o assimétrico em torno de 1706cm^{-1} . O grupo carbonílico do tautômero enólico apresenta uma banda a aproximadamente 1622cm^{-1} , substancialmente deslocada e intensificada em relação à frequência normal de estiramento C=O de cetonas em 1715cm^{-1} . O abaixamento da frequência de estiramento da carbonila na forma enólica resulta da formação de ligação de hidrogênio interna e da ressonância da ligação dupla¹³⁷.

O acetilacetato geralmente se coordena de modo bidentado ao metal, formando um anel de seis membros, estabilizado pela deslocalização das ligações

duplas e da carga¹¹⁷. Quando há coordenação de metais, é esperado que a banda referente à carbonila se desloque para frequências mais baixas^{116,137,138}.

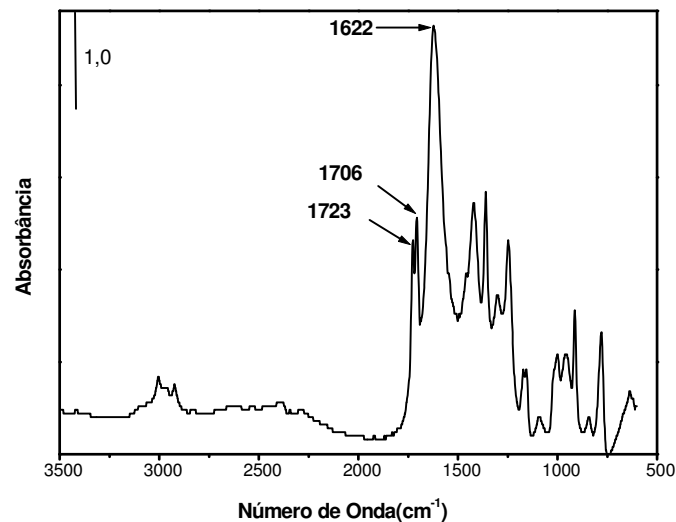


Figura 18. Espectro no infravermelho da acetilacetona (líquido puro)

Na Figura 19 são apresentados os espectros de infravermelho característicos dos xerogéis híbridos acac/sílica e Fe-acac/sílica sintetizados. O componente orgânico pode ser identificado principalmente pela banda em 1700cm⁻¹ (espectro a), referente ao estiramento carbonílico do acetilacetonato, enquanto o componente inorgânico pode ser identificado pela presença da banda de sobretom típica da sílica em 1860cm⁻¹. Quando se analisa o espectro do xerogel Fe-acac/sílica (b), é possível verificar o aparecimento de um sinal em 1560cm⁻¹, que foi atribuído à banda de carbonila quando coordenada ao íon Fe³⁺. Nakamoto e colaboradores¹³⁷ estudaram extensivamente os espectros de infravermelho de acetilacetونات de metais de transição e observaram o deslocamento da banda de 1622 para 1560cm⁻¹ devido à incorporação do ferro.

A presença da banda em 1700cm^{-1} , menos intensa do que no espectro (a) da Figura 19, mostra que ainda existem espécies acac, provavelmente ocluídas, não acessíveis aos íons metálicos¹³⁶.

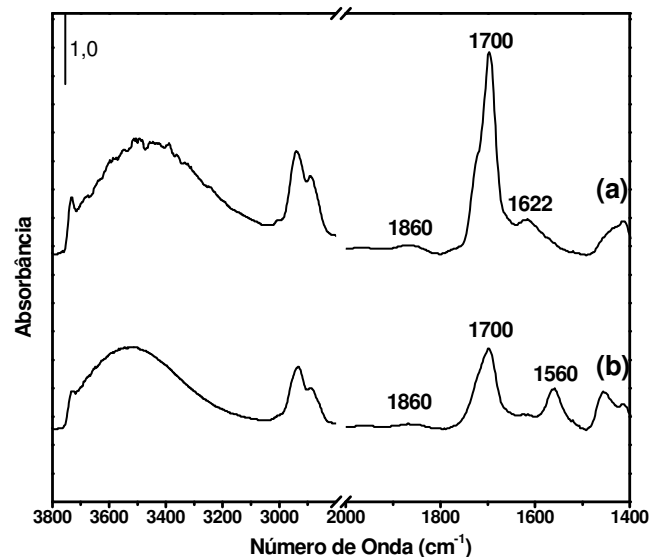


Figura 19. Espectro na região do infravermelho dos xerogéis a) X8 e b) X8-Fe.

A espectroscopia na região do infravermelho também foi utilizada para otimizar o tempo de contato entre as soluções aquosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com a suspensão do xerogel acac/sílica. Os materiais que ficaram durante 0,5h e 1h em contato com a solução de Fe^{3+} lixiviaram uma maior quantidade de metal, resultando, conseqüentemente, numa menor incorporação de ferro. Verificou-se, no espectro na região do infravermelho, que a área da banda da carbonila coordenada ao metal em 1560cm^{-1} era menor para esses materiais. Os sólidos que ficaram durante 2h e 4h em contato com a solução de Fe^{3+} haviam lixiviado uma menor quantidade de íon metálico, e se observou que a área da banda em questão foi um pouco maior.

O uso de outros sais, como o acetato e o nitrato férrico, no xerogel acac/sílica como precursores do xerogel Fe-acac/sílica não mostrou bons resultados, já que

seus espectros na região do infravermelho, não apresentaram a banda de coordenação da carbonila com o íon metálico em 1560cm^{-1} .

4.1.1.2 Termoanálise por Espectroscopia na Região do infravermelho

A variação da estabilidade térmica do componente orgânico presente no xerogel acac/sílica foi estudada acompanhando a evolução da banda característica de estiramento C=O assimétrico da forma cetônica do acetilacetato em torno de 1700cm^{-1} , com o aumento da temperatura.

Nos espectros da Figura 20, pode-se observar que o componente orgânico permanece estável na superfície do xerogel até 200°C , o que é um indicativo de que a interface orgânico-inorgânica é de natureza covalente¹²⁵. Ainda é possível observar a presença do componente orgânico acima de 200°C , mas a área da banda diminui gradativamente com o aumento da temperatura.

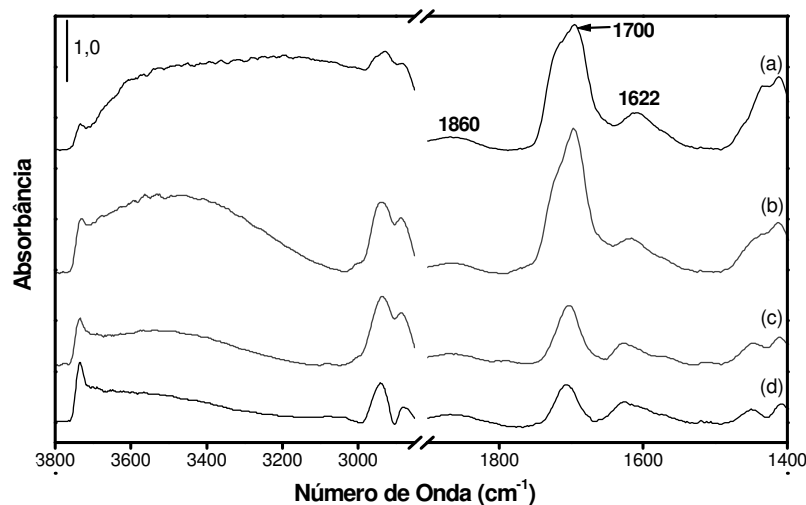


Figura 20. Espectro na região do infravermelho do xerogel X8 em diferentes temperaturas, a) 100°C , b) 200°C , c) 300°C e d) 350°C .

O mesmo estudo foi realizado com a amostra X8-Fe e os espectros resultantes são apresentados na Figura 21. Pode-se observar que, quando o xerogel Fe-acac/sílica (X8-Fe) é aquecido a 200°C , ocorre a diminuição significativa da área

da banda em 1560cm^{-1} . Esse resultado pode indicar uma certa instabilidade térmica da ligação do acetilacetato com o íon Fe^{3+} , uma vez que os demais sinais se mantêm inalterados no espectro. A presença da banda em 1700cm^{-1} mostra que existem sítios acetilacetato não acessíveis aos íons metálicos, provavelmente por estarem ocluídos em poros fechados.

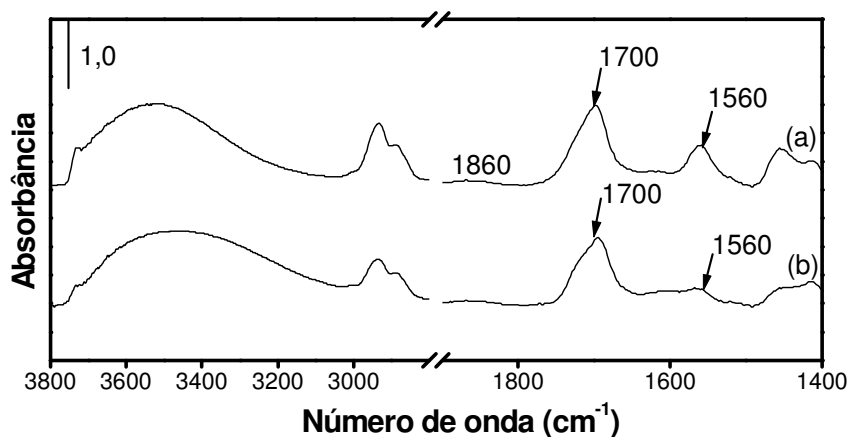


Figura 21. Espectro na região do infravermelho do xerogel X8- Fe em diferentes temperaturas, a) 100 °C e b) 200 °C

Através da espectroscopia no infravermelho também foram obtidas informações sobre a fração de poros abertos e fechados no material¹²⁵, a partir da área da banda característica de estiramento C=O assimétrico da forma cetônica do acetilacetato em 1700cm^{-1} , normalizada em relação à área da banda de sobretom da sílica em 1860cm^{-1} , ou seja:

$$A = \frac{(\text{área da banda em } 1700\text{cm}^{-1})}{(\text{área da banda em } 1860\text{cm}^{-1})} \quad (11)$$

A é proporcional à quantidade total de grupos orgânicos presentes na superfície do material organofuncionalizado. Com o aumento da temperatura de 100 °C a 350 °C, verifica-se a dessorção dos componentes orgânicos da superfície do xerogel e, conseqüentemente, a diminuição gradativa de A^{125} .

Os valores da área da banda de C=O em 1700cm^{-1} , bem como a quantidade relativa de conteúdo orgânico presente nos xerogéis após o tratamento térmico, na faixa de temperatura entre 100°C e 350°C , são apresentados na Tabela II.

Pelos valores apresentados na Tabela II, verifica-se que, de uma maneira geral, o acac/sílica é estável até 200°C , sob vácuo, o que foi atribuído à natureza covalente da interface orgânico-inorgânica. O conteúdo orgânico diminui com o aumento da temperatura até 300°C , mas, na maior parte das amostras, cerca de 20% do componente orgânico ainda permanece preso à matriz mesmo após tratamento térmico a 350°C . Essa fração de grupos acetilacetato se encontra aprisionada em poros fechados, formados durante as etapas de condensação e secagem do xerogel.

Os grupos orgânicos aprisionados em poros fechados não coordenam ferro, e isso também explica a presença da banda de C=O em 1700cm^{-1} correspondente ao acac não coordenado no espectro da amostra X8-Fe, na Figura 21.

4.1.1.3 Conteúdo de Grupo Orgânico e de Ferro Incorporado

O conteúdo de grupo orgânico incorporado à matriz de sílica foi determinado por análise elementar CHN, conforme apresentado na Seção Experimental.

A determinação de ferro presente nos xerogéis foi realizada por microscopia eletrônica de varredura MEV(EDS) e por espectroscopia de absorção atômica.

Tabela II. Área da banda de C=O em 1700cm^{-1} normalizada e a quantidade de conteúdo orgânico presente nos xerogéis após tratamento térmico

| Xerogel | Tratamento térmico (°C) | A (área da banda) (abs.cm^{-1}) | Quantidade relativa de conteúdo orgânico (%) |
|---------|----------------------------|---|---|
| X1 | 100 | 8 | 100 |
| | 200 | 8 | 100 |
| | 300 | 4 | 50 |
| | 350 | 1 | 12,5 |
| X2 | 100 | 7 | 100 |
| | 200 | 7 | 100 |
| | 300 | 3 | 43 |
| | 350 | 1 | 14 |
| X3 | 100 | 5 | 100 |
| | 200 | 5 | 100 |
| | 300 | 4 | 80 |
| | 350 | 2 | 40 |
| X4 | 100 | 5 | 100 |
| | 200 | 4 | 80 |
| | 300 | 2 | 40 |
| | 350 | 1 | 20 |
| X5 | 100 | 6 | 100 |
| | 200 | 5 | 84 |
| | 300 | 3 | 50 |
| | 350 | 1 | 17 |
| X7 | 100 | 3 | 100 |
| | 200 | 2 | 67 |
| | 300 | 2 | 67 |
| | 350 | 1 | 34 |
| X8 | 100 | 3 | 100 |
| | 200 | 2 | 67 |
| | 300 | 2 | 67 |
| | 350 | 1 | 34 |
| X9 | 100 | 3 | 100 |
| | 200 | 2 | 67 |
| | 300 | 2 | 67 |
| | 350 | 1 | 34 |

Na Tabela III são apresentados os resultados obtidos na análise elementar por CHN, EDS e AAS dos xerogéis obtidos.

Tabela III. Resultados da análise elementar, EDS e AAS dos xerogéis obtidos pelo método sol-gel

| Xerogel | Conteúdo orgânico ^a (mmol.g ⁻¹) | Razão molar acac/Si ^b | Razão Fe/Si |
|---------|---|----------------------------------|--|
| X1 | 1,03 | 0,06 | --- |
| X1-Fe | 1,01 | 0,06 | 0,03 ^c |
| X2 | 1,14 | 0,07 | --- |
| X2-Fe | 1,11 | 0,07 | 0,04 ^c |
| X3 | 1,35 | 0,08 | --- |
| X3-Fe | 0,99 | 0,06 | 0,04 ^c |
| X4 | 1,20 | 0,07 | --- |
| X4-Fe | 1,12 | 0,07 | 0,03 ^c |
| X5 | 1,05 | 0,06 | --- |
| X5-Fe | 1,10 | 0,07 | 0,03 ^c |
| X7 | 1,40 | 0,08 | --- |
| X7-Fe | 1,21 | 0,07 | 0,04 ^c |
| X8 | 1,10 | 0,06 | --- |
| X8-Fe | 1,10 | 0,06 | 0,05 ^c 0,01 ^d |
| X9 | 1,09 | 0,05 | --- |
| X9Fe | 1,10 | 0,06 | 0,03 ^c 0,02 ^d |

^a Obtidos por CHN, conforme apresentado na parte experimental; ^b obtidos por CHN e EDS; ^c obtidos por EDS; ^d obtidos por AAS.

A presença do componente orgânico no xerogel foi confirmada pela análise elementar de CHN. A quantidade de precursor orgânico adicionada a cada amostra foi de 1,5mmol.g⁻¹, e, conforme os resultados obtidos, o conteúdo orgânico final em praticamente todas elas foi de aproximadamente 1mmol.g⁻¹. Uma fração dos grupos orgânicos adicionados não é fixada ao xerogel, provavelmente devido à formação de oligômeros que são lixiviados durante a etapa de lavagem do material¹³⁹.

Pelos resultados apresentados na Tabela III, verifica-se que as amostras possuem praticamente a mesma quantidade de grupo orgânico incorporado. Esse resultado, associado ao comportamento análogo das amostras durante a termoanálise na região do IV indica que, nas condições de síntese, o método sol-gel é reprodutível.

A determinação da quantidade de ferro coordenado as amostras Xn-Fe foi realizada por MEV(EDS), obtendo-se uma proporção atômica Fe/Si entre 0,03 a 0,05. Foi também realizada a análise de ferro por espectroscopia de absorção atômica, obtendo-se uma proporção atômica Fe/Si de 0,01 a 0,02. As técnicas utilizadas confirmaram a presença do metal nas amostras analisadas. A diferença entre os valores encontrados por MEV(EDS) e AAS parece indicar que o metal se encontra preferencialmente na superfície das partículas.

Na análise por MEV(EDS), inicialmente é realizada uma varredura da amostra, procurando localizar as áreas onde o metal está incorporado. O feixe é regulado para incidir nessa área e ao término da análise os elementos químicos presentes são quantificados. A análise é feita nos pontos onde é observada a presença do metal, conseqüentemente onde havia maior quantidade de ferro. Por essa razão, a análise por MEV(EDS), que determina a composição química quase que pontual, apresentou resultados superiores ao do AAS.

4.1.1.4 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial, volume de poro e diâmetro médio de poro das amostras sintetizadas pelo método sol-gel foi realizada através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Na Tabela IV, são apresentados os valores desses parâmetros obtidos pelos métodos BET e BJH.

Tabela IV. Resultados da área superficial e volume de poro dos xerogéis sintetizados pelo método sol-gel

| Xerogel | Área superficial ^a (m ² .g ⁻¹ , ±5%) | Volume de poro ^b (cm ³ .g ⁻¹ , ±5%) |
|---------|--|---|
| X1 | 618 | 0,22 |
| X1-Fe | 581 | 0,22 |
| X2 | 529 | 0,06 |
| X2-Fe | 521 | 0,06 |
| X3 | 561 | 0,09 |
| X3-Fe | 695 | 0,19 |
| X4 | 596 | 0,21 |
| X4-Fe | 653 | 0,21 |
| X5 | 500 | 0,07 |
| X5-Fe | 521 | 0,07 |
| X7 | 536 | 0,08 |
| X7-Fe | 610 | 0,08 |
| X8 | 615 | 0,09 |
| X8-Fe | 620 | 0,08 |
| X9 | 615 | 0,09 |
| X9Fe | 534 | 0,08 |

^a calculados pelo método BET; ^b calculados pelo método BJH.

Os valores das áreas superficiais, calculados pelo método BET, foram superiores a 500m².g⁻¹ para todos os xerogéis. Após a coordenação do íon férrico, foi observado que algumas amostras apresentaram um aumento na área superficial, fato este que pode estar relacionado com a formação de aglomerados de Fe₂O₃ na superfície do material.

Uma vez que a superfície do sólido é responsável pela atividade catalítica, é conveniente que o material sintetizado apresente uma área superficial elevada e acessível aos reagentes. Entretanto os valores de volume de poro calculados pelo método BJH foram pequenos, sugerindo que o material seja microporoso, o que pode dificultar o acesso do substrato aos sítios metálicos durante a epoxidação aeróbica.

O método BJH não é o mais indicado para se determinar o volume de poros de materiais microporosos, mas era o único disponível no laboratório e forneceu um indicativo do tipo de material formado. Para uma determinação mais exata, poderia ser empregado, por exemplo, o método alfa-plot, ou então usar um gás de menor dimensão (como argônio ou neônio), que pudesse sondar microporos.

As isoterma de adsorção de nitrogênio características dos xerogéis é apresentada na Figura 22. Os materiais possuem uma isoterma do tipo I, característica de material microporoso, confirmando que a alta área superficial e o pequeno volume de poros são devidos aos poros com diâmetro muito pequeno.

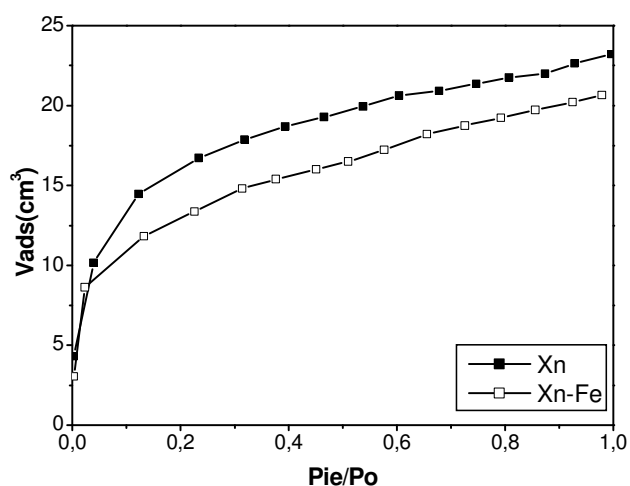


Figura 22. Isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K característica dos xerogéis Xn e Xn-Fe

Na Figura 23, pode-se verificar que os xerogéis obtidos pelo método sol-gel apresentaram, praticamente, a mesma distribuição de tamanhos dos poros e mostraram a tendência a microporos. Esse resultado é um indicativo de que o acetilacetato foi incorporado de forma homogênea à sílica, sem formação de aglomerados na superfície.

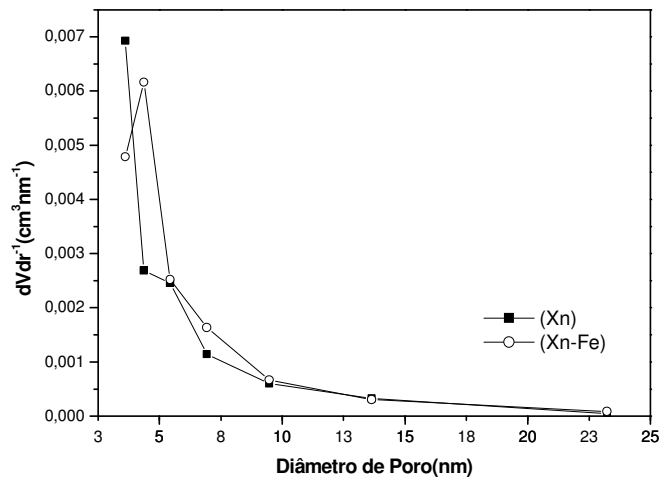


Figura 23. Curvas de distribuição de poros típicas dos xerogéis Xn e Xn-Fe

4.2 SÍNTESE DA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA PELO MÉTODO DE ENXERTO

A sílica organofuncionalizada Gn e Gn-Fe foi obtida seguindo três etapas adaptadas da literatura^{14,140}: a) ativação da superfície da sílica gel, b) síntese do precursor orgânico acetilacetonaopropiltrimetoxissilano (acacsil), c) incorporação do precursor orgânico acacsil e c) coordenação do íon férrico.

a) Ativação da sílica-gel

A fim de retirar as moléculas de água fisissorvidas, deixando os sítios de silanóis livres de possíveis interações, foi realizada a ativação da superfície da sílica mediante aquecimento até 150 °C, sob vácuo¹⁵.

b) Síntese do precursor orgânico acetilacetonaopropiltrimetoxissilano (acacsil)

O precursor orgânico acacsil foi sintetizado da mesma forma que no método sol-gel (subitem 4.1 a).

c) Organofuncionalização do precursor orgânico na superfície da sílica gel

A imobilização do acacsil na superfície da sílica pelo método de enxerto envolveu a reação de sililação^{1,27} que pode levar a formação de várias espécies na superfície da sílica, conforme apresentado na Figura 24.

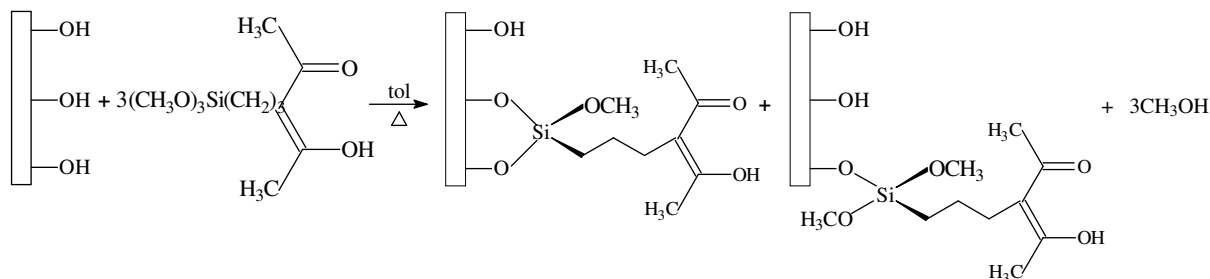


Figura 24. Esquema de síntese da sílica organofuncionalizada Gn pelo método de enxerto

A sílica previamente ativada e suspensa em tolueno seco foi adicionada ao acacsil (3mmol) e a reação foi mantida sob agitação mecânica por 48h a 75 °C sob atmosfera de argônio purificado. A sílica modificada obtida foi filtrada a vácuo em filtro Schlenk, posteriormente, lavada com tolueno, álcool etílico, éter etílico e seca em estufa por 30min a aproximadamente 55 °C. Essas etapas de lavagens foram fundamentais para garantir que os grupos acetilacetonato encontrados nas análises posteriores estavam covalentemente ligados à superfície da sílica e não apenas adsorvidos. Através dessa metodologia, foram preparadas duas amostras, designadas G1 e G2, que foram caracterizadas por termoanálise na região do infravermelho, análise elementar, isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

d) Coordenação do íon férrico

A etapa de incorporação de Fe³⁺ foi realizada da mesma forma que no método sol-gel (subitem 4.1 c). O material resultante designado Gn-Fe apresentava coloração avermelhada e foi caracterizado por termoanálise na região do

infravermelho, análise elementar, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção atômica.

4.2.1 Caracterização da Sílica Organofuncionalizada pelo Método de Enxerto

4.2.1.1 Termoanálise por Espectroscopia na Região do infravermelho

A variação da estabilidade térmica do componente orgânico presente na amostra G1 também foi estudada acompanhando a evolução da banda característica de estiramento C=O assimétrico da forma cetônica do acetilacetato em torno de 1700cm^{-1} , com o aumento da temperatura. No espectro da Figura 25 pode-se observar que o componente orgânico permanece estável na superfície do híbrido até 100°C , indicando que a interface orgânico-inorgânica é de natureza covalente. Ainda é possível observar a presença do componente orgânico acima de 200°C , mas a área da banda diminui gradativamente com o aumento da temperatura.

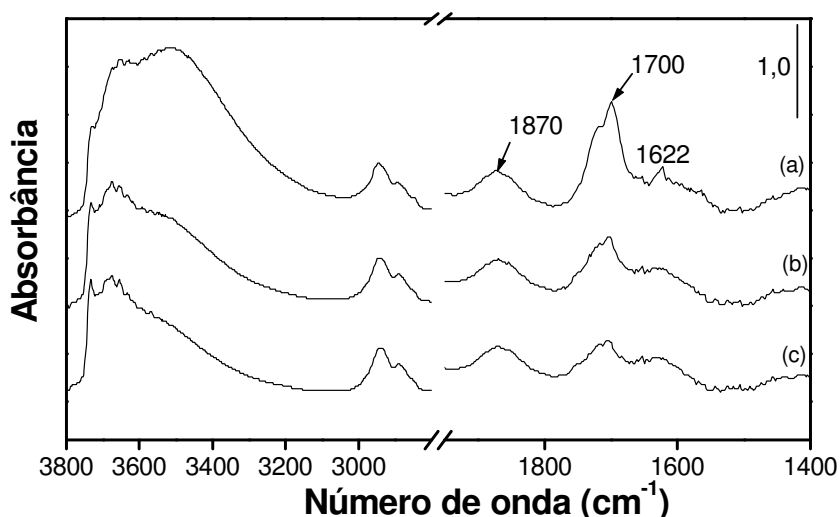


Figura 25. Espectro no Infravermelho característico das amostras Gn em diferentes temperaturas, a) 100°C , b) 200°C e c) 300°C .

Da mesma forma anteriormente apresentada, foi feita a incorporação do Fe^{3+} no material G1. A termoanálise por espectroscopia na região do infravermelho é apresentada na Figura 26. Observa-se que, da mesma forma que para os xerogéis, quando o híbrido G1-Fe é aquecido a 200°C , ocorre a diminuição da área da banda em 1560cm^{-1} . A presença da banda em 1700cm^{-1} no espectro (b) mostra que ainda existem espécies acac não coordenadas ao metal¹³⁶.

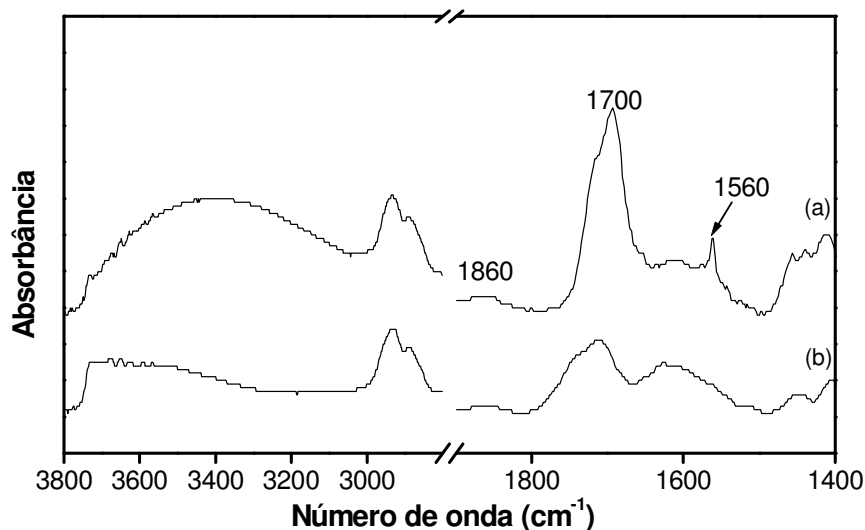


Figura 26. Espectro no Infravermelho característico das amostras Gn-Fe obtidas pelo método de enxerto a) 100°C e b) 200°C

4.2.1.2 Conteúdo de Grupo Orgânico e de Ferro Incorporado

O conteúdo de grupo orgânico incorporado à sílica gel foi determinado por análise elementar de CHN, conforme apresentado na Seção Experimental.

Da mesma forma que para os xerogéis, a determinação de ferro presente nas sílicas Gn-Fe foi realizada por microscopia eletrônica de varredura MEV(EDS) e por espectroscopia de absorção atômica.

Na Tabela V, são apresentados os resultados obtidos na análise elementar CHN e microscopia eletrônica das sílicas obtidas pelo método de enxerto (Gn-Fe). A título de comparação, são apresentados os resultados encontrados para as amostras obtidas pelo método sol-gel (X8 e X8-Fe).

A presença do componente orgânico na sílica organofuncionalizada pode ser confirmada pela análise elementar por CHN, que mostrou a incorporação de 0,4 e 0,3mmol de grupos orgânicos por grama de sílica para as amostras G1 e G1Fe, respectivamente, conforme apresentado na Tabela V.

Tabela V. Resultados da análise elementar por CHN e EDS das sílicas obtidas pelo método de enxerto (Gn e Gn-Fe) e dos xerogéis (X8 e X8-Fe)

| Amostra | Conteúdo orgânico ^a (mmol.g ⁻¹) | Razão molar acac/Si ^b | Razão Fe/Si |
|---------|--|----------------------------------|--|
| X8 | 1,10 | 0,07 | --- |
| X8-Fe | 1,10 | 0,07 | 0,05 ^c e 0,01 ^d |
| G1 | 0,4 | 0,02 | --- |
| G1Fe | 0,3 | 0,02 | 0,06 ^c e 0,005 ^d |
| G2 | 0,4 | 0,02 | --- |
| G2Fe | 0,4 | 0,02 | 0,05 ^c e 0,005 ^d |

^a Obtidos por CHN, ^b obtidos por CHN e EDS; ^c obtidos por EDS; ^d obtidos por AAS.

Comparando os resultados obtidos para a sílica organofuncionalizada e para os xerogéis, observa-se que há uma menor incorporação de grupos orgânicos na sílica modificada pelo método de enxerto. No método de enxerto, a quantidade de grupos acetilacetato a ser adsorvida à superfície do suporte depende do número de silanóis disponíveis. Ao longo da reação, as moléculas coordenadas à superfície ocasionam impedimento estérico e dificultam o acesso de outros grupos acac, limitando o progresso da reação. No método sol-gel, o grupo orgânico incorpora-se à estrutura polimérica da sílica, originando um material híbrido com maior quantidade de grupo orgânico.

A determinação da quantidade de ferro coordenado à sílica modificada foi realizada por MEV(EDS), obtendo-se uma proporção atômica Fe/Si igual a 0,06 e também por absorção atômica com chama, obtendo-se 0,49g de Fe/100g de amostra, o que resulta numa proporção atômica Fe/Si igual a 0,005. Novamente os valores encontrados na determinação do conteúdo de ferro da amostra G1Fe por

MEV(EDS) e AAS são diferentes, indicando que os íons metálicos encontram-se preferencialmente na superfície.

4.2.1.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As sílicas modificadas apresentaram, praticamente, a mesma distribuição de tamanhos dos poros (Figura 27) e apresentaram um máximo em torno de 9nm (região de mesoporos). Os valores medidos estão de acordo com a distribuição encontrada para a sílica pura.

A imobilização do acetilacetato à superfície da sílica pelo método de enxerto não produziu alterações na estrutura de poros original da matriz de sílica, considerando que as curvas de distribuição de poros da sílica obtida pelo método de enxerto e a da sílica pura não mostraram diferenças. Esse comportamento é observado quando o grupo enxertado encontra-se altamente disperso na matriz, na forma de uma monocamada. A espessura desse filme é pequena se comparada ao tamanho de poros da sílica e, conseqüentemente, não há variações detectáveis na distribuição de tamanho de poros. Portanto, pode-se afirmar que a síntese por esse método não produziu aglomerados na superfície da sílica.

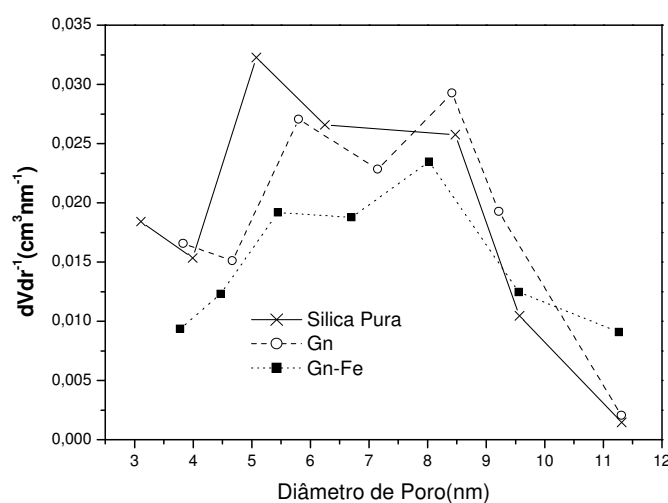


Figura 27. Curvas de distribuição de poros típicas da sílica pura e das amostras Gn e Gn-Fe

Benvenuti e colaboradores¹⁴¹ realizaram um estudo de sucessivas reações de enxerto de óxido de alumínio sobre a superfície da sílica gel, buscando evidências da formação de monocamada, e confirmaram que o método é eficiente para a produção de monocamadas de óxido de alumínio disperso sobre a superfície da sílica gel. Não foram formados aglomerados de alumina sobre o suporte, visto que não foram detectadas variações entre as curvas de distribuição de tamanho de poros da matriz original e do material enxertado. Os resultados encontrados por esses pesquisadores¹⁴¹ são análogos aos obtidos no presente trabalho.

A mesma interpretação é obtida quando são analisados os valores das áreas superficiais e dos volumes de poros das sílicas Gn e Gn-Fe, que são apresentados na Tabela VI.

Tabela VI. Resultados da área superficial e volume de poro da sílica pura, das sílicas modificadas Gn e Gn-Fe e de uma amostra de xerogel

| Amostra | Área superficial^a (m².g⁻¹) | Volume de poro^b (cm³.g⁻¹) |
|----------------|--|---|
| sílica pura | 300 | 0,7 |
| X8 | 620 | 0,09 |
| X8-Fe | 800 | 0,08 |
| G1 | 300 | 0,7 |
| G1-Fe | 290 | 0,7 |
| G2 | 295 | 0,7 |
| G2-Fe | 290 | 0,7 |

^a calculados pelo método BET; ^b calculados pelo método BJH.

As amostras apresentam praticamente as mesmas áreas superficiais (300m².g⁻¹) e o mesmo volume de poros (0,7cm³.g⁻¹), coincidentes com os valores obtidos para a sílica pura. Como o valor da área superficial praticamente não se alterou, acredita-se que não houve fechamento ou bloqueamento dos poros. Considerando que esses materiais serão empregados como precursores catalíticos, é conveniente que apresentem uma área superficial elevada e acessível aos

reagentes. Um maior volume de poro também poderá facilitar o acesso dos substratos aos sítios catalíticos.

A isoterma de adsorção de nitrogênio característica das sílicas modificadas pelo método de enxerto é apresentada na Figura 28. Os materiais possuem uma isoterma do tipo IV, característica de material mesoporoso.

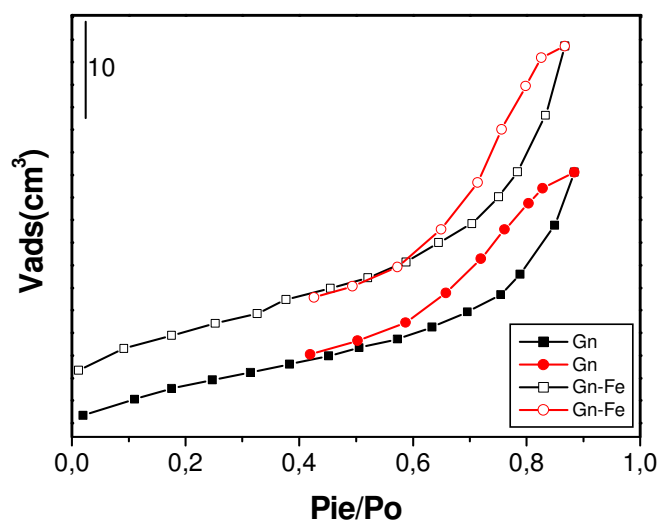


Figura 28. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio típicas das sílicas modificadas pelo método de enxerto

As histereses observadas para as sílicas Gn e Gn-Fe mesoporosas são do tipo H3. Esse fenômeno pode ser explicado pela existência de poros em forma de garrafa, o que possibilita a condensação capilar do gás sonda que, liquefeito, se adere às paredes dos poros e dessorve menos.

4.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

A epoxidação aeróbica de olefinas com catalisadores de metais de transição foi amplamente pesquisada na década passada, e muitos estudos mostraram que os complexos β -dicetonatos de Ni(II), Co(II), Mn(II) e Fe(III) são efetivos como catalisadores homogêneos. Esses metais de transição têm sido heterogeneizados

em diferentes suportes, mas, considerando a dificuldade de difusão dos reagentes e produtos, geralmente apresentam uma menor atividade do que os sistemas homogêneos análogos¹⁷.

A atividade catalítica dos híbridos sintetizados pelos processos sol-gel e de enxerto, X8-Fe e G1-Fe, respectivamente, foi avaliada na epoxidação de *cis*-cicloocteno, empregando-se as mesmas condições do sistema homogêneo de Mukaiyama⁷⁹, com oxigênio molecular como oxidante e *iso*-butiraldeído como redutor de sacrifício.

Inicialmente, foi testado o precursor catalítico X8-Fe, obtido pelo método sol-gel. Na primeira reação, foi utilizada uma razão molar catalisador:olefina:aldeído igual a 1:90:180, que apresentou 100% de conversão e 100% de seletividade em epóxido, após 24h de reação. Esse resultado preliminar foi considerável, pois, assim como no trabalho descrito por Benvenuti e colaboradores¹⁴, mostrou que o Fe-acac/sílica sintetizado pelo método sol-gel apresenta atividade catalítica na epoxidação de olefinas, utilizando-se as mesmas condições do sistema de Mukaiyama⁷⁸.

Procurando otimizar as condições de epoxidação, foi realizada uma segunda reação, utilizando-se uma razão molar catalisador:olefina:aldeído igual a 1:512:1000. A reação 2 apresentou 100% de conversão e 96% de seletividade para epóxido, após 24h de reação. Os resultados obtidos na reação foram superiores aos encontrados para o sistema análogo que empregava Fe(acac)₃ suportado em sílica¹⁴, que mostrou 39% de conversão e 100% de seletividade em epóxido partindo da mesma olefina. Entretanto, como a otimização das condições reacionais não é reportada pelos pesquisadores, a moderada atividade catalítica obtida por eles é justificável. A partir desses resultados, foi realizada uma terceira reação de epoxidação, mantendo-se a mesma razão de reagentes e de precursor catalítico e diminuindo-se o tempo reacional para 12h. Nesse caso, a conversão foi de 22% com 100% de seletividade, e, portanto, as reações seguintes foram conduzidas por 24h.

Os valores de conversão e seletividade das reações 1 a 4 são apresentados na Tabela VII.

Resultados preliminares mostraram que o sistema X8-Fe pode ser reciclado ao menos uma vez. Ao término da reação 2, foi feita a separação da fase líquida, e o sistema foi realimentado com quantidades idênticas às iniciais de solvente, aldeído e olefina. A mistura foi novamente submetida ao fluxo de oxigênio por 24h, e a análise cromatográfica da reação 4, após o devido tratamento, mostrou conversão de 98% e seletividade de 94%. Esse dado abre a possibilidade de um estudo mais detalhado da eficiência do reciclo do precursor catalítico.

Como é comum em sistemas heterogeneizados, esperava-se que os sistemas desenvolvidos apresentassem atividade moderada, mas, satisfatoriamente, os precursores catalíticos sintetizados pelo método sol-gel demonstraram elevada atividade catalítica frente às reações de epoxidação.

Tabela VII. Conversão e seletividade das reações de epoxidação aeróbica de *cis*-cicloocteno utilizando a amostra X8-Fe como precursor catalítico

| Reação | Tempo(h) | Conversão(%) | Seletividade(%) |
|------------------|----------|--------------|-----------------|
| 1 ^a | 24 | 100 | 100 |
| 2 ^b | 24 | 100 | 96 |
| 3 ^b | 12 | 22 | 100 |
| 4 ^{b,c} | 24 | 98 | 94 |

^a razão molar catalisador:olefina:aldeído igual a 1:90:180; ^b razão molar igual a 1:512:1000; ^c precursor catalítico reciclado.

O precursor catalítico G1-Fe, obtido pelo método de enxerto, também foi testado na epoxidação aeróbica do *cis*-cicloocteno empregando o sistema Mukaiyama⁷⁹. A primeira reação (1a), que empregou uma razão molar catalisador:olefina:aldeído igual a 1:512:1000, não apresentou conversão após 24h de reação.

Levando-se em conta a possibilidade de que esses materiais possuíssem moléculas de água adsorvidas à superfície, que impediriam o acesso do substrato aos sítios catalíticos, foi efetuada uma etapa de secagem do precursor catalítico. Assim, o precursor catalítico foi previamente aquecido a 50°C por 30min e então utilizado na reação 2a, empregando-se as mesmas quantidades de reagentes e precursor catalítico que na reação anterior. O tratamento térmico dado à amostra funcionou parcialmente, pois o sistema modificado apresentou 35% de conversão com 89% de seletividade em epóxido.

No intuito de otimizar as condições reacionais, uma nova porção do precursor catalítico G1-Fe foi previamente aquecida a 35°C por 1h, e, então, o precursor catalítico foi utilizado na reação 3a, nas mesmas proporções anteriormente descritas. Nesse sistema, a reação de epoxidação apresentou 50% de conversão e 100% de seletividade, após 24h de reação.

Para confirmar esse resultado, foi realizada uma nova reação de epoxidação empregando-se as mesmas proporções de reagentes e condições reacionais descritas para a reação 3a. O sistema novamente apresentou 50% de conversão e 100% de seletividade, após 24h de reação.

A possibilidade de reciclo do catalisador G1-Fe também foi examinada. Após o término da reação 3a, a fase líquida foi separada, o sistema foi realimentado com as mesmas quantidades de reagentes e submetido ao fluxo de oxigênio por 24h. Após o devido tratamento, foi efetuada a análise cromatográfica da reação 4a, que, entretanto, não mostrou conversão.

A ativação da sílica, a fim de eliminar possíveis moléculas de água fisissorvidas à superfície, possibilitou um aumento da atividade do precursor catalítico G1-Fe. A adsorção de H₂O na superfície contribuiu para a diminuição da atividade, já que dificultou o acesso do substrato aos sítios catalíticos desse material. A menor atividade catalítica desses precursores também pode estar relacionada com a formação de aglomerados de Fe(acac)₃ ou de Fe₂O₃ na superfície

do material. No entanto, não foram feitas caracterizações que confirmassem essa proposição.

Os resultados das reações em que o precursor catalítico G1-Fe foi empregado são apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Conversão e seletividade das reações de epoxidação aeróbica de *cis*-cicloocteno utilizando a amostra G1-Fe como precursor catalítico

| Reação | Conversão(%) | Seletividade(%) |
|-------------------|--------------|-----------------|
| 1a ^a | --- | --- |
| 2a ^{a,b} | 35 | 89 |
| 3a ^{a,c} | 50 | 100 |
| 4a ^{a,d} | --- | --- |

Todas as reações foram conduzidas por 24h. ^a razão molar catalisador:olefina:aldeído igual a 1:512:1000; ^b precursor catalítico previamente aquecido a 50 °C por 30min; ^c precursor catalítico previamente aquecido a 35 °C por 1h; ^d tentativa de reciclagem do precursor catalítico.

As reações feitas sem precursor catalítico (branco) apresentaram apenas 3% de conversão em epóxido.

A lixiviação de metais incorporados em suportes é um dos principais problemas encontrados em oxidação catalítica heterogênea em fase líquida¹⁴². Entretanto, não foram feitas análises quantitativas de ferro na solução reacional após a remoção do precursor catalítico. Nesse sentido, foram realizados alguns testes qualitativos da lixiviação de Fe³⁺ com NH₄SCN, mas não se observou a presença do cátion metálico na solução após a remoção do precursor. A possibilidade de reciclo eficiente é um indicativo da não-lixiviação do metal.

5 CONCLUSÃO

Foram estabelecidas as condições de síntese necessárias para que os métodos fossem reprodutíveis. A interface orgânico-inorgânica das sílicas obtidas é covalente.

O acetilacetato foi imobilizado à superfície da sílica pelo método de enxerto, de modo altamente disperso, formando uma monocamada, sem fechamento dos poros.

A quantidade de grupamento orgânico incorporada a matriz de sílica pelo método sol-gel foi superior à do método de enxerto.

Os xerogéis obtidos pelo método sol-gel são microporosos, com elevada área superficial e baixo volume de poros.

As sílicas organofuncionalizadas pelo método de enxerto são mesoporosas, com área superficial e volume de poros coincidentes com os valores medidos para sílica pura.

A quantidade de grupamento orgânico incorporada a matriz de sílica pelo método sol-gel foi superior à do método de enxerto.

Os precursores catalíticos obtidos pelo método sol-gel demonstraram maior atividade na reação de epoxidação de *cis*-cicloocteno nas condições empregadas do que os sintetizados pelo método de enxerto.

O sistema X8-Fe apresentou 100% de conversão e a seletividade para o produto desejado foi superior a 94%. Esse sistema pode ser reciclado ao menos uma vez.

O sistema G1-Fe apresentou 50% de conversão com 100% de seletividade após tratamento térmico, mas não pode ser reciclado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, 1990.
- ² Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Lempers, H. E. B.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1724.
- ³ Wight, A. P.; Davis, M. E.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
- ⁴ Sica, A. M.; Baibich, I. M.; Gigola, C. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 225.
- ⁵ Brinker, C. J.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1988**, *100*, 31.
- ⁶ Pavan, F. A.; Hoffmann, H. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 378.
- ⁷ Pavan, F. A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 173.
- ⁸ Kramer, J.; Nöllen, E.; Buijs, W.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; *React. Func. Polym.* **2003**, *57*, 1.
- ⁹ Wang, X. X.; Veyre, L.; Lefebvre, F.; Patarin, J.; Basset, J. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 169.
- ¹⁰ Dunphy, D. R.; Singer, S.; Cook, A. W.; Smarsly, B.; Doshi, D. A.; Brinker, C. J.; *Langmuir* **2003**, *19*, 10403.
- ¹¹ Keranen, J.; Guimon, C.; Auroux, A.; Iiskola, E.I.; Niinisto, L.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5333.
- ¹² Seco, M.; *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 779.
- ¹³ Takai, T.; Yamada, T.; Mukaiyama, T.; *Chem. Lett.* **1990**, 1657.
- ¹⁴ Brasil, M. C.; Benvenutti, E. V.; Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; *React. Func. Polym.* **2005**, *63*, 135.
- ¹⁵ Vansant, E. F.; Voort, P. V. D.; Vrancken, K. C.; *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; Elsevier: Amsterdam, **1992**.
- ¹⁶ Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, 1979.
- ¹⁷ Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1997.
- ¹⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworths: London, 1997.

- ¹⁹ Mottola, H. A.; Steimetz, J. R.; *Chemically Modified Surfaces*; Elsevier: New York, 1992.
- ²⁰ Leyden, D. E.; Collins, W. T.; *Chemically Modified Surfaces in Science and Industry*; Gordon and Breach: London, 1988.
- ²¹ Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- ²² Hu, Y.; Chung, Y. J.; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 6549.
- ²³ Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- ²⁴ Saegusa, T.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1965.
- ²⁵ Pomogailo, A. D.; *Colloid* **2005**, *67*, 658.
- ²⁶ José, N. M.; Prado, L. A. S. de A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 281.
- ²⁷ Airoidi, C.; de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
- ²⁸ Zoppi, R. A.; de Castro, C. R.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P.; *Polymer* **1997**, *38*, 5705.
- ²⁹ Calvo-Munoz, M. L.; Roux, C.; Brunet, F.; Bourgoïn, J. P.; Ayrál, A.; El-Mansouri, A.; Tran-Thi, T. H.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 461.
- ³⁰ Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 835.
- ³¹ de Oliveira, I. R. W. Z.; Vieira, I. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 932.
- ³² Zoppi, R. A.; Contant, S.; Duek, E. A. R.; Marques, F. R.; Wada, M. L. F.; Nunes, S. P.; *Polymer* **1999**, *40*, 3275.
- ³³ Mackenzie, J. D.; Bescher, E. P.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 371.
- ³⁴ Terui, Y.; Ando, S.; *High Perform. Polym.* **2006**, *18*, 825.
- ³⁵ Croutxe-Barghorn, C.; Soppera, O.; Chevalier, M.; *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 219.
- ³⁶ Cheng, Y. F.; Walter, T. H.; Lu, Z. L.; Iraneta, P.; Alden, B. A.; Gendreau, C.; Neue, U. D.; Grassi, J. M.; Carmody, J. L.; O'Gara, J. E.; Fisk, R. P.; *LC GC N. Am.* **2000**, *18*, 1162.
- ³⁷ Ishida, A.; Yoshikawa, T.; Natsume, M.; Kamidate, T.; *J. Chromatogr. A* **2006**, *1132*, 90.
- ³⁸ Parvulescu, V. I.; Vesinescu, C.; Parvulescu, V.; Marcu, V.; Levy, F.; *Catal. Today* **2006**, *118*, 433.
- ³⁹ Cao, S. L.; Yeung, K. L.; Yue, P. L.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *68*, 99.
- ⁴⁰ Epifani, M.; Leo, G.; Lomascolo, M.; Vasanelli, L.; Manna, L.; *J. Sol-Gel Sci Technol.* **2003**, *26*, 441.
- ⁴¹ Collinson, M. M.; *Mikrochim. Acta.* **1998**, *129*, 149.
- ⁴² Dias, S. L.; *Tese de Doutorado*, UNICAMP; 2003.

- ⁴³ Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R.; Soucek, M. D.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 381.
- ⁴⁴ Park, M.; Komarneni, S.; *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 3817.
- ⁴⁵ Rangel, M. C.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 486.
- ⁴⁶ Fernandes, F. A. N.; Soares, Jr. A. B.; *Fuel* **2006**, *85*(4), 569.
- ⁴⁷ de Moraes, S. V. M.; Passos, J. B.; Schossler, P.; Caramão, E. B.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Talanta* **2003**, *59*, 1039.
- ⁴⁸ Gómez, R.; Bertin, V.; Ramirez, M. A.; Zamudio, T.; Bosch, P.; Schifter, I.; Lopez, T.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1992**, *147-148*, 748.
- ⁴⁹ Terui, Y.; Ando, S.; *High Perform. Polym.* **2006**, *18*, 825.
- ⁵⁰ Urbaniak, W.; Schubert, U.; *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1221.
- ⁵¹ Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
- ⁵² Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- ⁵³ de Fonseca, M. G.; Airoldi, C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 699.
- ⁵⁴ Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.
- ⁵⁵ Kickelbick, G.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83.
- ⁵⁶ Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3373.
- ⁵⁷ Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 236.
- ⁵⁸ Schubert, U.; Hüsing, N.; *Synthesis of Inorganic Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- ⁵⁹ Swain, C. G.; Esteve, R. M.; Jones, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 965.
- ⁶⁰ Fonseca, M. G.; Espinola, J. G. P.; Oliveira, S. F.; Santos, L. C. R. dos; Souza, A. G.; Airoldi, C.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, *133*, 205.
- ⁶¹ Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 599.
- ⁶² Scherer, G. W.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1988**, *100*, 77.
- ⁶³ Schmidt, H.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1988**, *100*, 51.
- ⁶⁴ Wheals, B. B.; *J. Chromatogr.* **1979**, *177*, 263.
- ⁶⁵ Haber, J.; *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1227.
- ⁶⁶ Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.

- ⁶⁷ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.
- ⁶⁸ von Holleben, M. L. A.; Schuch, C. M.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 58.
- ⁶⁹ Jira, R.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 7th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- ⁷⁰ Yadav, G. D.; Satoskar, D. V.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1997**, *74*, 397.
- ⁷¹ Khavrutskii, I. V.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; *PNAS* **2004**, *101*, 5743.
- ⁷² Al-Ajlouni, A. M.; Espenson, J. H.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969.
- ⁷³ Lou, L. L.; Yu, K.; Ding, F.; Peng, X. J.; Dong, M. M.; Zhang, C.; Liu, S. X.; *J. Catal.* **2007**, *249*, 102.
- ⁷⁴ Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; Mendes, A. N. F.; Marcico, P. D.; Rigo, A.; *React. Func. Polym.* **2005**, *64*, 83.
- ⁷⁵ Fdil, N.; Romane, A.; Allaoud, S.; Karim, A.; Castanet, Y.; Mortreux, A.; *J. Mol. Catal.* **1996**, *108*, 15.
- ⁷⁶ de Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615.
- ⁷⁷ Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. D.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.
- ⁷⁸ Takai, T.; Hata, E.; Yamada, T.; Mukaiyama, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2513.
- ⁷⁹ Mukaiyama, T.; Yorozu, K.; Takai, T.; Yamada, T.; *Chem. Lett.* **1993**, 439.
- ⁸⁰ Wentzel, B. B.; Alsters, P. L.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3453.
- ⁸¹ Mohebbi, S.; Boghaei, D. M.; Sarvestani, A. H.; Salimi, A.; *Appl. Catal. A: Gener.* **2005**, *278*, 263.
- ⁸² Takai, T.; Hata, E.; Yorozu, K.; Mukaiyama, T.; *Chem. Lett.* **1992**, 2077.
- ⁸³ Mukaiyama, T.; Yamada, T.; Nagata, T.; Imagawa, K.; *Chem. Lett.* **1993**, 327.
- ⁸⁴ Nagata, T.; Imagawa, K.; Yamada, T.; Mukaiyama, T.; *Chem. Lett.* **1994**, 1259.
- ⁸⁵ Cornils, B.; Herrmann, A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Wiley-VCH: New York, 2000.
- ⁸⁶ Prabhakaran, E. N.; Nandy, J. P.; Shukla, S.; Iqbal, J.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 333.
- ⁸⁷ Wang, R. M.; Feng, H. X.; He, Y. F.; Xia, C. G.; Suo, J. S.; Wang, Y. P.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *151*, 253.
- ⁸⁸ Wentzel, B. B.; Leinonen, S. M.; Thomson, S.; Sherrington, D. C.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, *1*, 3428.

- ⁸⁹ Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; Martinelli, M.; Brasil, M. C.; Mendes, A. N. F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 179.
- ⁹⁰ Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638.
- ⁹¹ Herrmann, W. A.; Wagner, W.; Kuchler, J. G.; Weichselbaumer, G.; Fischer, R. W.; *US Pat. 5, 155, 247* **1992** (CA: 114: 143714u).
- ⁹² Zhu, Z. L.; Espenson, J. H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *121*, 139.
- ⁹³ Neumann, R.; Wang, T.-J.; *Chem. Commun.* **1997**, 1915.
- ⁹⁴ Wang, T. J.; Li, D. C.; Bai, J. H.; Huang, M. Y.; Jiang, Y. Y.; *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem. A* **1998**, *35*, 531.
- ⁹⁵ Buffon, R.; Schuchardt, U.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 347.
- ⁹⁶ Luna, J. F.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 885.
- ⁹⁷ Notari, B.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 413.
- ⁹⁸ Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; *Topics in Catal.* **2002**, *19*, 133.
- ⁹⁹ Rebek, J.; McCready, R.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, *45*, 4337.
- ¹⁰⁰ van Vliet, M. C. A.; Mandelli, D.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U.; Sheldon, R. A.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 243.
- ¹⁰¹ Mandelli, D.; van Vliet, M. C. A.; Sheldon, R. A.; Schuchardt, U.; *Appl. Catal. A: Gener.* **2001**, *219*, 209.
- ¹⁰² Rinaldi, R.; Sepúlveda, J.; Schuchardt, U.; *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 281.
- ¹⁰³ Shiraishi, Y.; Morishita, M.; Hirai, T.; *Chem. Commun.* **2005**, 5977.
- ¹⁰⁴ Morishita, M.; Shiraishi, Y.; Hirai, T.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17898.
- ¹⁰⁵ Vasilev, K. G.; Dimov, D. K.; Stamenova, R. T.; Boeva, R. S.; Tsvetanov, C. B.; *J. Polym. Sci. part. A: Polym. Chem* **1986**, *24*, 354.
- ¹⁰⁶ Kotov, St. V.; Boneva, St.; Kolev, Ts.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 121.
- ¹⁰⁷ Dai, P. S. E.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* **1980**, *64*, 184.
- ¹⁰⁸ Goto, M.; Goto, S.; *J. Mol. Catal.* **1990**, *57*, 361.
- ¹⁰⁹ Teixeira, S.; Dallmann, K.; Buffon, R.; Schuchardt, U.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182*, 167.

- ¹¹⁰ Testa, M. L.; Ciriminna, R.; Hajji, C.; Garcia, E. Z.; Ciclosi, M.; Arques, J. S.; Pagliaro, M.; *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 655.
- ¹¹¹ Tang, Q.; Zhang, Q.; Wu, H.; Wang, Y.; *J. Catal.* **2005**, *230*, 384.
- ¹¹² Pruss, T.; Macquarrie, D. J.; Clark, J. H.; *Appl. Catal. A: Gener.* **2004**, *276*, 29.
- ¹¹³ Robles-Dutenhefner, P. A.; da Silva, M. J.; Sales, L. S.; Sousa, E. M. B.; Gusevskaya, E. V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *217*, 139.
- ¹¹⁴ Kantam, M. L.; Rao, B. P. C.; Reddy, R. S.; Sekhar, N. S.; Sreedhar, B.; Choudary, B. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 1.
- ¹¹⁵ da Silva, M. A. V. R.; Ferrão, M. L. C. C. H.; *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem. A Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1225.
- ¹¹⁶ Solomons, T. W. G.; *Organic Chemistry*; 7th ed.; John Wiley and Sons: New York, 1996.
- ¹¹⁷ Martell, A. E.; Calvin, M.; *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*; Prentice-Hall: California, 1952.
- ¹¹⁸ Allum, K. G.; Hancock, R. D.; Howell, I. V.; McKenzie, S.; Pitkethly, R. C.; Robinson, P. J.; *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 203.
- ¹¹⁹ Seshadri, T.; Kettrup, A.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1979**, *296*, 247.
- ¹²⁰ Espínola, J. G. P.; de Freitas, J. M. P.; de Oliveira, S. F.; Airoidi, C.; *Colloids Surf.* **1992**, *68*, 261.
- ¹²¹ Charles, R. G.; *Org. Synth.* **1963**, *4*, 869.
- ¹²² Shriver, D. F.; *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*; McGraw Hill: New York, 1969.
- ¹²³ Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*; Mestre Jou: São Paulo, 1981.
- ¹²⁴ Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M. Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159.
- ¹²⁵ Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Therm. Anal. Cal.* **2002**, *68*, 199.
- ¹²⁶ Sibilia, J. P.; *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*; VHC: New York, 1988.
- ¹²⁷ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- ¹²⁸ Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- ¹²⁹ Kurts, A. L.; Genkina, N. K.; Macias, A.; Beletskaya, L. P.; Reutov, O. A.; *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4777.

- ¹³⁰ Ho, T. L.; *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*; Academic Press: New York, 1977.
- ¹³¹ Pearson, R. G.; Songstad, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827.
- ¹³² Carey, F. A.; *Advanced Organic Chemistry*; 4th ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 2001.
- ¹³³ Azolin, D. R.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Non-Cryst. Sol.* **2004**, *337*, 201.
- ¹³⁴ Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Porous Mater.* **2002**, *9*, 307.
- ¹³⁵ Cunha, E. V.; Faccin, F.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; de Castro, S. C.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 392.
- ¹³⁶ Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*; Brooks Cole: South Melbourne, 2001.
- ¹³⁷ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley: New York, 1997.
- ¹³⁸ Bakola-Christianopoulou, M. N., *Polyhedron* **1984**, *3*, 729.
- ¹³⁹ Franken, L.; dos Santos, L. S.; Caramão, E. B.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 563.
- ¹⁴⁰ Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K.; *Talanta* **2004**, *62*, 1005.
- ¹⁴¹ Cônsul, J. M. D.; Baibich, I. M.; Benvenuti, E. V.; Thiele, D.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 393.
- ¹⁴² Hamlin, J. E.; Hirai, K.; Millan, A.; Maitlis, P. M.; *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 543.