

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**INCORPORAÇÃO DE TITÂNIO NA PENEIRA  
MOLECULAR *MOR* E SUAS PROPRIEDADES**

**ROMILDA FERNANDEZ**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Dr. Dilson Cardoso

**São Carlos-SP**

**2003**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar

F363it

Fernandez, Romilda.

Incorporação de titânio na peneira molecular *Mor* e suas propriedades / Romilda Fernandez . -- São Carlos : UFSCar, 2003.  
163 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Catalisadores. 2. Peneiras moleculares. 3. Titânio. 4. Caracterização. 5. Oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

## **Breve currículo da autora**

Romilda Fernandez nasceu em Pedro Juan Caballero - Paraguay a 22 de setembro de 1971. Concluiu a graduação do curso de Engenharia Química em janeiro de 1997, na Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos - SP.

Em março de 1997 iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, área de concentração desenvolvimento de processos químicos. Em março de 1999 defendeu a Dissertação intitulada “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MAPO-11”

Nesse mesmo ano ingressou no curso de Doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Em agosto de 2003 defendeu a Tese de Doutorado com o título de “INCORPORAÇÃO DE TITÂNIO NA PENEIRA MOLECULAR *MOR* E SUAS PROPRIEDADES”

## PUBLICAÇÕES

FERNANDEZ, R., GOMES, E. L., CARDOSO, D., “*Incorporação de Titânio na rede da zeólita MOR por síntese hidrotérmica utilizando uma nova fonte de Ti*”. 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis - RJ, 16-19/09/2003.

FERNANDEZ, R., CARDOSO, D., “*Incorporação de Titânio para fins catalíticos na rede da Zeólita Mordenita*”. 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Natal - RN, 25-28/08/2002, pág. XXX, em cd.

FERNANDEZ, R., CARDOSO, D., “*Incorporação de Titânio na rede da zeólita MOR utilizando uma nova fonte de Ti*”. V Encontro Regional de Catálise SP / PR, Maringá - PR, p. XX, 12-13/12/2002.

FERNANDEZ, R., CARDOSO, D., “*Incorporação de Titânio em novas estruturas zeolíticas*”. IV Encontro Regional de Catálise SP / PR, Campinas - SP, p. XX, 12-13/12/2001.

FERNANDEZ, R., CAMBLOR, M. A., RIOS, S. P., CARDOSO, D., “*XAS measures titanium-containing silicate molecular sieve*”. Activity Report - 2001, LNLS, Campinas - SP, p. 261, 12/2002.

RIOS, S. P., FERNANDEZ, R., LEDE, E. J., CARDOSO, D., “*XAS measures in aluminophosphate substituted by titanium*”. Activity Report - 2001, LNLS, Campinas - SP, p. 263, 12/2002.

FERNANDEZ, R., RIOS, S. P., CAMBLOR, M. A., LEDE, E. J., CARDOSO, D., “*Medidas de XAS em peneiras moleculares contendo Titânio*”. SARX 2002 – VIII Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de Raios X, Angra dos Reis - RJ, 2002.

BERALDO, G. C. (bolsista PIBIC), FERNANDEZ, R. (CO), CARDOSO, D. (O),  
“*Síntese e caracterização da peneira molecular Silicalita-1*”. CIC  
2002-Congresso de Iniciação Científica, UFSCar – São Carlos - SP, 28-  
30/10/2002.

BERALDO, G. C., FERNANDEZ, R., CARDOSO, D., “*Otimização da síntese de  
catalisadores de oxi-redução*”. 10º Simpósio Internacional de Iniciação Científica  
da USP - SIICUSP, Engenharias e Exatas, USP de São Carlos – São Carlos - SP,  
6-8/11/2002.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dilson Cardoso por tudo que me ensinou e também pela convivência tão positiva durante todos esses anos.

Desde já aos professores da banca, Lolly, Estevam, Nádia e Ernesto pela contribuição na avaliação deste trabalho.

À empresa NALCO pela doação da fonte de silício, Sílica Coloidal, utilizada neste trabalho.

Aos técnicos Militão, Maria Helena, Diego, Rômulo e Espanhol pela ajuda nas diversas caracterizações.

Ao Robson e ao Eliezer pelas medidas de UV-vis.

Aos meus colegas de laboratório Carlos, Leandro, Sânia, Ana Cláudia, Joelmir, Bene, André, Alexandre pela convivência.

Ao Guilherme por termos conseguido formar uma “grande” equipe.

A Sarah por tudo que aprendemos juntas durante todos estes anos.

Aos meus amigos Cláudia e Guto por nos entendermos tão bem sem precisar de palavras.

Ao Riberti por me ensinar o quanto é bom compartilhar e dividir tudo.

A minha família por compreender as minhas longas ausências.

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao PRONEX.

E a todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

## NOMENCLATURA

As amostras sintetizadas utilizando o TEOT como fonte de titânio foram nomeadas da seguinte forma:

**N0Abcd**

Onde:

**N:** é a razão Si/Al que foi de 3,75; 5,25 e 10,5.

**0A:** é o teor de titânio que foi de 0, 1, 2 e 3% com relação ao silício.

**bcd;** é o tempo de cristalização que foi de 72, 96, 120, 144 e 168 horas.

As amostras sintetizadas utilizando o ácido hexafluorotitânico como fonte de titânio foram nomeadas da seguinte forma:

**AcN0Abcd**

Onde:

**Ac:** é a fonte de titânio, neste caso, o ácido hexafluorotitânico.

**N:** é a razão Si/Al que foi de 3,75; 5,25 e 10,5.

**0A:** é o teor de titânio que foi de 0, 1, 2 e 3% com relação ao silício.

**bcd;** é o tempo de cristalização que foi de 72, 96, 120, 144 e 168 horas.

## SUMÁRIO

<b>BREVE CURRÍCULO DA AUTORA.....</b>	<b>I</b>
<b>PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>V</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>VI</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>VII</b>
<b>CAPITULO I .....</b>	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO.....	1
<b>CAPITULO II.....</b>	<b>2</b>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. ATIVIDADE E SELETIVIDADE DOS TITANO-SILICATOS .....	2
2.2. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DOS ALCENOS .....	9
2.3. ESTRUTURA DA MORDENITA.....	11
2.3. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA CONTENDO TITÂNIO .....	13
2.4. SÍNTESE DA MORDENITA POR TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE .....	19
<b>CAPITULO III .....</b>	<b>21</b>
3. PROPOSTA DE TRABALHO.....	21
3.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA CONTENDO TITÂNIO .....	21
3.2. TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA.....	22
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>23</b>
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA CONTENDO TITÂNIO .....	23

4.1.1. REAGENTES UTILIZADOS .....	23
4.2. SÍNTESE UTILIZANDO TEOT COMO FONTE DE TITÂNIO .....	23
4.3. SÍNTESE UTILIZANDO H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> COMO FONTE DE TITÂNIO.....	25
4.4. CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES PARA A REMOÇÃO DO DIRECIONADOR.....	26
4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	26
4.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PELO MÉTODO DO PÓ .....	27
4.5.2. ANÁLISE QUÍMICA GLOBAL .....	28
4.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	28
4.5.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	29
4.5.5. ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	29
4.5.6. TERMOGRAVIMETRIA .....	30
4.6. TESTES CATALÍTICOS.....	30
<b>CAPITULO V .....</b>	<b>34</b>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. SÍNTESE DA MORDENITA .....	34
5.1.1. SÍNTESE DA TI -MOR COM TEOT.....	34
5.1.2. CURVAS DE CRISTALINIDADE .....	38
5.1.3. RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA .....	43
5.1.4. TERMOGRAVIMETRIA .....	48
5.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	54
5.1.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA DIFUSA .....	56
5.2.1. SÍNTESE DA TI-MOR COM H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> .....	65

5.2.2. CURVAS DE CRISTALINIDADE .....	70
5.2.3. ANÁLISE QUÍMICA.....	72
5.2.5. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ...	79
5.2.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	80
5.3. ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DO CICLO-HEXENO.....	87
5.3.1. PRODUTOS DE REAÇÃO .....	87
5.3.2. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS COM TEOT.....	89
5.3.2.1. INFLUÊNCIA DO TEOR DE TITÂNIO PARA AMOSTRAS COM RAZÃO SI/AL=3,75 NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE .....	89
5.3.2.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE TITÂNIO PARA AMOSTRAS COM RAZÃO SI/AL=5,25 NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE .....	93
5.3.3. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS COM H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> ...	96
5.3.3.1. INFLUÊNCIA DO TEOR DE TITÂNIO PARA AMOSTRAS COM RAZÃO SI/AL=3,75 NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE .....	96
5.3.3.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE TITÂNIO PARA AMOSTRAS COM RAZÃO SI/AL=5,25 NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE .....	100
5.3.4. ATIVIDADE E SELETIVIDADE DA TS-1 .....	104
<b>CAPITULO VI.....</b>	<b>108</b>
6. CONCLUSÕES.....	108
6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES .....	108
6.2. TESTES CATALÍTICOS.....	109
<b>CAPITULO VII.....</b>	<b>110</b>
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	110
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>120</b>

<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>127</b>
<b>ITQ-4 .....</b>	<b>127</b>
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>128</b>
1. INTRODUÇÃO.....	128
<b>CAPITULO II.....</b>	<b>129</b>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	129
2.1. DIRECIONADOR DE ESTRUTURAS.....	129
<b>CAPITULO III .....</b>	<b>135</b>
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>136</b>
<b>CAPITULO V .....</b>	<b>138</b>
<b>CAPITULO VI.....</b>	<b>141</b>
6. CONCLUSÕES .....	141
<b>CAPITULO VII.....</b>	<b>142</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>144</b>
<b>ANEXO III.....</b>	<b>147</b>

## RESUMO

A incorporação de titânio na estrutura MFI gerou um novo material, a TS-1, que se mostrou bastante ativo nas reações de oxidação de compostos orgânicos e despertou um grande interesse. Um aspecto muito importante no uso de Titano-silicatos como catalisador para a oxidação de substratos orgânicos, tais como olefinas e parafinas, lineares e cíclicas, em fase líquida, é que o agente oxidante empregado, o  $H_2O_2$ , libera a água como subproduto de reação. No entanto a TS-1 possui microporos de tamanho médio, o que dificulta a difusão de moléculas com diâmetro cinético maiores que 5,5Å. Estes fatos levaram pesquisadores a estudar a incorporação de titânio em peneiras moleculares com estruturas que possuam diâmetro de microporos maiores.

Este trabalho tem como objetivo a incorporação de titânio na rede da zeólita MOR; verificar a influência do aumento da razão Si/Al, do teor e da fonte de titânio nas propriedades físico-químicas da Ti-MOR e estudar a atividade catalítica na reação de oxidação do ciclo-hexeno utilizando  $H_2O_2$  como oxidante.

Os resultados mostram que a razão Si/Al máxima na Ti-MOR obtida nessas condições é de 10,5. As amostras sintetizadas com TEOT apresentaram maior teor de titânio no sólido do que as amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$ . A morfologia de todas as amostras é de agulhas. Os espectros no infravermelho apresentam a banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada com defeitos na estrutura zeolítica. As amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  apresentaram maior quantidade de espécies de Ti pentacoordenado. As amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  apresentaram uma maior atividade específica do que as sintetizadas com TEOT. Ao comparar com a TS-1, as amostras de Ti-MOR apresentaram maior atividade, porém se mostraram menos seletivas à formação de epóxidos.

## ABSTRACT

The titanium incorporation in the MFI structure generated a new material, called TS-1, which showed highly active in oxidation reactions of organic compounds. A very important aspect in this titanium-silicate is that it can be used as catalytic for the oxidation in liquid phase with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant. However, the TS-1 possesses small pore diameter, which limits its application to molecules with kinetic diameter less than  $5,5\text{\AA}$ . This limitation has stimulated several investigators to study the incorporation of titanium into molecular sieves with larger pore diameter.

This work has as purpose the incorporation of titanium into the structure MOR; verify the influence of the increase of the Si/Al ratio, the titanium content and source in the physical-chemical properties of this material; and finally verify the influence in the catalytic selectivity and activity in the oxidation of ciclo-hexeno with  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant.

The maximum Si/Al ratio in the samples of Ti-MOR prepared was of 10.5. The samples synthesized with TEOT as Ti source presented higher titanium contents in the solid that the samples synthesized with  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ . The morphology of all the samples was in the form of needles. The IR spectra present a band at  $960\text{ cm}^{-1}$ , which was related to framework defects and not to Ti incorporation, as stated by other authors. The samples synthesized with  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  presented greater amount of pentacoordinated Ti atoms in the framework and a superior specify activity, compared to the samples synthesized with TEOT. Compared to TS-1, Ti-MOR presented higher activity in cyclohexene oxidation, however they are less selective to the epoxide.

## CAPITULO I

### 1. INTRODUÇÃO

A incorporação de titânio na rede da peneira molecular MFI, realizada por pesquisadores da Enichem em 1983, abriu uma nova linha de pesquisa em catalisadores redox [1]. Os primeiros resultados já mostravam que os átomos de titânio tetraédrico eram os responsáveis pelas propriedades catalíticas observadas nas reações de oxidação seletiva de compostos orgânicos, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante [2].

Os produtos de oxidação catalítica de parafinas e olefinas, lineares ou cíclicas, são de grande aplicação industrial [2]. Como na sociedade é cada vez maior a preocupação com o meio ambiente, é de interesse o uso destes catalisadores, os titano-silicatos, que possibilitam o uso do peróxido de hidrogênio como oxidante, substituindo os sais de cromo e cobalto usados até então em reações de oxidação e gerando subprodutos poluentes.

É grande o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de catalisadores para oxidação que utilizam agentes oxidantes de baixo impacto ambiental como o peróxido de hidrogênio, que possam operar de forma eficiente em processos denominados *Processos Limpos*. Inclusive desde 1987 a planta da *Enichem* em Ravenna, utiliza a TS-1 na oxidação seletiva do fenol com  $H_2O_2$ , com uma produção de 10.000 ton/ano de catecol e hidroquinona [3].

## CAPITULO II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. ATIVIDADE E SELETIVIDADE DOS TITANO-SILICATOS

A TS-1 abriu uma nova linha de pesquisa de catalisadores redox [3]. Sem dúvida este catalisador é o mais citado na literatura, talvez por ter sido o primeiro titano-silicato a ser sintetizado ou pelo fato de já estar sendo usado na indústria [4].

Os titano-silicatos são de grande importância, pois possibilitam o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante nas reações de oxidação de substratos orgânicos, gerando subprodutos de baixo impacto ambiental. As reações possíveis de serem catalisadas por titano-silicatos, em fase líquida, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante são:

- a- Hidroxilação de benzeno para a obtenção de fenol [5-7].
- b- Hidroxilação de fenol para a obtenção de catecol e hidroquinona [8, 9, 10-13]. Este processo está sendo utilizado desde 1987, pela Enichem em Ravenna – Itália [4].
- c- Funcionalização de alcanos lineares para a obtenção de álcoois e cetonas [14-17].
- d- Oxidação do ciclo-hexano para a obtenção de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona [17-19].
- e- Oxidação do ciclo-hexanol para a obtenção da ciclo-hexanona [20-21].
- f- Amoxidação da ciclo-hexanona com  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a obtenção da óxima de ciclo-hexanona, que é matéria prima para a obtenção da  $\epsilon$ -caprolactama, utilizado na produção de náilon [22-25].

- g- Oxidação de alcenos lineares ou cíclicos para a obtenção de epóxidos [26-32].
- h- Oxidação da anilina para a obtenção de corantes [33-34].

Também há reações em fase gasosa utilizando titano-silicatos, tais como: a produção de metil-terc-butiléter (MTBE) [35] e o rearranjo da oxima de ciclo-hexanona para a produção de  $\epsilon$ -caprolactama [36].

No entanto, a TS-1 possui a desvantagem de ter microporos de tamanho médios, que impede que moléculas com diâmetro cinético maior que 5,5 Å possam se difundir e reagir no interior de seus canais. Este fato tem motivado pesquisadores a estudar a incorporação do titânio em peneiras moleculares de diâmetros de poros maiores.

Bellussi e colaboradores [37] realizaram testes catalíticos na oxidação do 1-buteno, utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante para as seguintes amostras: Al-TS-1, Ga-TS-1 e Fe-TS-1. Observaram que a seletividade a epóxidos dependia do metal trivalente na rede, os resultados mostraram que a TS-1 > Fe-TS-1 > Ga-TS-1 > Al-TS-1. Segundo os autores a seletividade estaria diretamente ligada à acidez gerada pelo elemento trivalente na rede, neste caso a amostra que tem alumínio apresenta uma acidez bem maior que as outras.

Thangaraj e colaboradores [38] testaram as amostras TS-1 e Al-TS-1 na oxidação do benzeno utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Observaram que a presença de alumínio na rede gerava uma baixa atividade na conversão do substrato, segundo os autores isso se deve à rápida decomposição do  $H_2O_2$  na presença dos sítios ácidos.

Camblor e colaboradores [39, 40] realizaram a incorporação do titânio na estrutura BEA, a qual possui um sistema de canais tridimensionais com diâmetro de microporos em torno de 7,5 Å [41, 42], o que permite a difusão de moléculas orgânicas com diâmetro cinético maior no interior de seus poros; resultando muito interessante para a indústria. Estes autores testaram a TS-1 e a [Ti, Al]-BEA na oxidação de olefinas lineares e cíclicas, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. A tabela 2.1.1 apresenta os resultados de atividade e seletividade para essas amostras.

**Tabela 2.1.1. Resultados de atividade e seletividade da TS-1 e [Ti, Al]-Beta na oxidação de olefinas [40]**

Olefina	Amostra	T <sub>reação</sub> , h	Conversão Específica, mol/mol Ti	Conversão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	Seletividade, %		
					epóxido	glicol	glicoleter
1-hexeno <sup>a</sup>	TS-1	3,0	50	98	96	-	4
	Ti,Al-β	3,0	12	80	12	8	80
Ciclo-hexeno <sup>a</sup>	TS-1	3,0	01	-	100	-	-
	Ti,Al-β	3,5	14	80	-	-	100
1-dodeceno <sup>b</sup>	TS-1	3,5	110	83	77	23	-
	Ti,Al-β	3,5	87	80	-	100	-
Ciclo-dodeceno <sup>b</sup>	TS-1	4,0	05	26	66	34	-
	Ti,Al-β	3,5	20	47	80	20	-

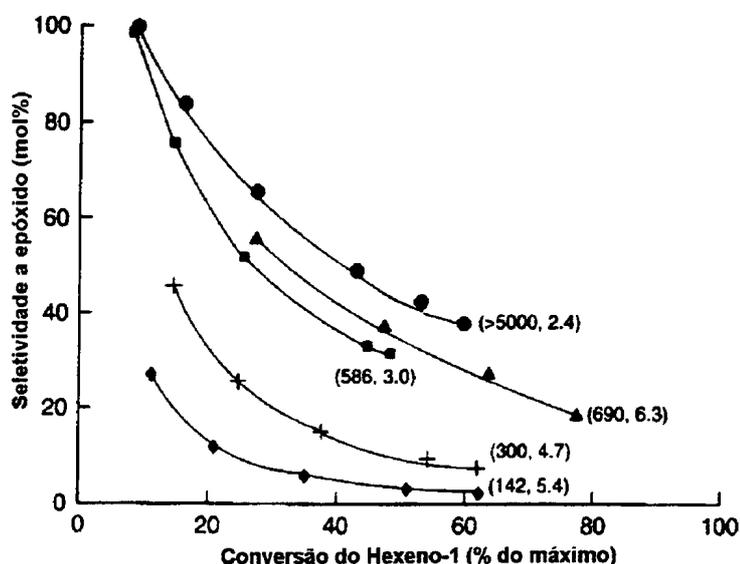
a: temperatura de reação: 298 K, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/olefina=0,082

b: temperatura de reação: 373 K e 353 K, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/olefina=0,258

Observando os resultados da tabela 2.1.1 constata-se que a TS-1 apresenta uma atividade maior que a da [Ti, Al]-Beta na oxidação do 1-hexeno e 1-dodeceno, ou seja, as olefinas lineares. No entanto a atividade da [Ti, Al]-Beta é maior para a oxidação das olefinas cíclicas. Esse comportamento se deve ao tamanho do diâmetro de poros da TS-1, que impede que as moléculas do substrato tenham acesso aos sítios ativos que estão no interior dos canais do catalisador. Isso não acontece no caso da [Ti, Al]-Beta, já que esta possui a abertura dos poros maior. Com relação à seletividade, a TS-1 é muito

mais seletiva a epóxidos enquanto que a [Ti, Al]-Beta que é mais seletiva a glicol e glicol éter. A baixa seletividade a epóxidos da [Ti, Al]-Beta é devido à abertura dos anéis epóxi catalisada pelos sítios ácidos gerados pelos átomos de alumínio da rede.

Cambor e colaboradores [43] realizaram a oxidação do 1-hexeno empregando amostras de [Ti, Al]-Beta com diferentes teores de alumínio, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante. Os autores constataram que a seletividade a epóxido aumentava com a redução da concentração de alumínio nas amostras, como pode ser visto na figura 2.2.1, a mesma também cai com a conversão do 1-hexeno.



**Figura 2.1.1. Influência da conversão do 1-hexeno na seletividade a epóxidos para a [Ti, Al]-Beta com diferentes teores de Al [43]**

Neste mesmo trabalho [43] os autores realizaram um estudo para verificar a reação de abertura do anel epóxi, utilizando a Ti-Beta e a Si-Beta (livre de titânio). Constataram que a abertura do anel epóxi não ocorre sobre a Si-Beta, isto é os grupos silanóis presentes neste catalisador não proporcionam essa reação. Enquanto que os átomos de titânio da Ti-Beta catalisam esta reação. Com estes resultados eles sugerem

que os átomos de titânio possuem acidez forte o suficiente para realizar a abertura dos anéis epóxi.

Corma e colaboradores [44] realizaram testes da Ti-Beta na reação de oxidação do ciclo-hexeno, utilizando o t-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante. Os autores observaram que os catalisadores apresentaram 99% de seletividade a epóxidos. Esta alta seletividade foi atribuída a uma restrição para a formação de intermediários de reação dentro dos canais do catalisador e também ao menor caráter eletrofílico das espécies de Ti-OOR (onde  $R=C-(CH_3)_3$ ), quando comparado às espécies Ti-OOH, formadas quando se usa  $H_2O_2$  como oxidante.

Van Der Waal e colaboradores [45] testaram as amostras de [Ti, Al]-Beta e Ti-Beta na oxidação do 1-octeno, observaram que a amostra sem alumínio apresentava atividade superior à amostra com esse elemento. A tabela 2.1.2 apresenta os resultados de atividade e seletividade desses catalisadores.

**Tabela 2.1.2. Resultados de atividade e seletividade da TS-1, Ti-Beta e [Ti, Al]-Beta na oxidação do 1-octeno [45]**

Amostra *	Atividade específica (mmol/mmol Ti*h)	Conversão, %	Seletividade a epóxidos, %
TS-1	96,8	16,0	93
Ti-Beta	85,5	11,6	41
[Ti, Al]-Beta	41,8	6,7	12

\* 60°C,  $H_2O_2$ , metanol como solvente e 1 h de reação

Como pode ser observada na tabela 2.1.2, a seletividade a epóxidos da Ti-Beta é maior que a da [Ti, Al]-Beta, no entanto é inferior a da TS-1; isso foi atribuído ao fato dos átomos de titânio na estrutura BEA possuírem grau de acidez maior que no caso dos átomos de titânio da MFI, o qual permite a abertura dos anéis epóxi na presença de moléculas de água. Constataram que o grau de hidrofobicidade da [Ti, Al]-Beta é o fator

que mais afeta a atividade. Este fator depende do teor de alumínio e/ou do número de defeitos na rede, na forma de hidroxilas. O alumínio na rede além de aumentar a hidrofiliabilidade também pode contribuir na abertura dos anéis epóxi, gerando com isso uma redução na seletividade a epóxidos. O ideal seria que as amostras de [Ti, Al]-Beta tivessem a menor quantidade possível de alumínio, no entanto isso acaba gerando aumento de defeitos estruturais [46], formando grupos silanóis.

Jahn e colaboradores [47,48] realizaram a síntese da [Ti, Al]-Beta utilizando o TEOT e o  $H_2TiF_6$  como fonte de titânio. Observaram que a presença dos íons fluoretos dificultava a incorporação do titânio de forma isolada na rede da peneira molecular. Testaram os catalisadores na reação de oxidação do ciclo-hexeno e constataram que a atividade dos sítios redox não depende somente da presença do alumínio nas proximidades dos átomos de titânio, mas também do teor do mesmo no sólido, pois ambos conferem um caráter polar à peneira molecular. Observaram também que os catalisadores sintetizados com  $H_2TiF_6$  apresentaram maior atividade que os sintetizados com TEOT, este comportamento atribuíram ao menor tamanho de partículas destas amostras. Os autores concluíram que a seletividade a óxido de ciclo-hexeno dependia do tempo de reação e do grau de acidez dos catalisadores, e que o aumento no teor de titânio contribuía no aumento da acidez que catalisava a abertura dos anéis epóxi.

Krijnen e colaboradores [49] testaram amostras de Ti-Beta, preparadas pelo método pós-síntese, na epoxidação do ciclo-octeno utilizando t-butil hidroperóxido e também  $H_2O_2$  como oxidante. A tabela 2.1.3 mostra os resultados de atividade e seletividade para amostras de Ti-Beta na oxidação do ciclo-octeno.

**Tabela 2.1.3. Resultados de atividade e seletividade para a Ti-Beta, na oxidação do ciclo-octeno a 50°C**

Amostra	oxidante	Conversão <sup>a</sup> , %	Seletividade <sup>a</sup> a epóxidos, %	Rendimento <sup>a</sup> de epóxido, %	TOF <sup>b</sup> , mol mol <sup>-1</sup> <sup>1</sup> Ti h <sup>-1</sup>
Ti-56BEA	TBHP	47	71	33	17
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	79	78	62	35
Ti-43BEA	TBHP	58	70	40	17
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	88	74	65	35
Ti-30BEA <sup>c</sup>	TBHP	53	76	41	12
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69	75	52	18

a: após 5 horas de reação.

b: após 1 hora de reação.

c: com TiO<sub>2</sub>

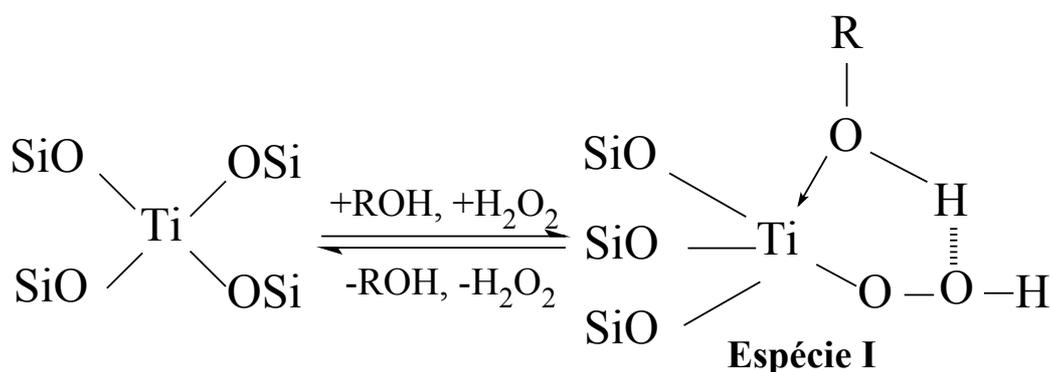
Sugeriram que a maior atividade apresentada pelos catalisadores quando se utiliza o peróxido de hidrogênio como oxidante, se deve à formação do sítio ativo resultante da hidrólise da ligação do siloxotitânio pelo peróxido. O diâmetro dos microporos da Ti-Beta considerados grandes facilita a difusão tanto do substrato como do oxidante, o qual explica o alto rendimento encontrado para estas amostras quando comparadas com a TS-1. Segundo os autores a presença do TiO<sub>2</sub> no catalisador, contribui na queda da atividade específica independente do oxidante utilizado. Porém, essa queda foi mais pronunciada para o caso da utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devido à decomposição do mesmo em oxigênio e água.

Li e colaboradores [50] realizaram a síntese da TS-1 utilizando TPABr como direcionador de estrutura. Os espectros de UV-vis das amostras de TS-1 apresentaram duas bandas, uma em 212 nm que atribuíram ao titânio tetracoordenado de rede e outra em 270-280 nm que foi atribuída ao titânio hexacoordenado parcialmente polimerizado.

Utilizaram estes catalisadores na oxidação do propileno utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Antes, realizaram um tratamento com ácido para remover o titânio hexacoordenado, que foi constatado pelo decréscimo da intensidade da banda em 270 nm dos espectros de UV-vis. Os autores observaram que a atividade na epoxidação do propileno não diminui e que também não houve mudança significativa na eficiência do peróxido de hidrogênio. Motivo que levou os autores a concluírem que as espécies de titânio hexacoordenado não são ativas na reação de epoxidação e que não catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio.

## 2.2. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DOS ALCENOS

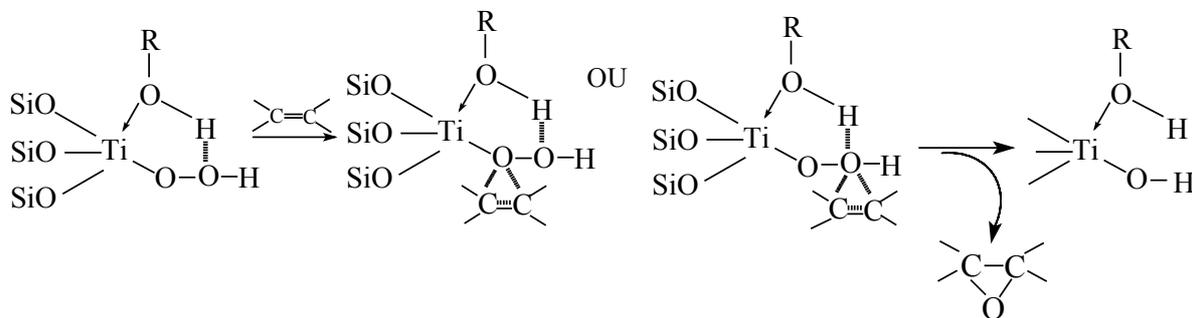
Bellussi e colaboradores [51] estudaram a influência do solvente na atividade da TS-1 na reação de oxidação de alcenos, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Neste trabalho propuseram um mecanismo de oxidação de alcenos utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. O intermediário ativo no mecanismo de epoxidação envolve a formação de um anel de cinco membros, tipo a espécie I como mostra o esquema 2.2.1. O solvente ROH se coordena ao átomo de titânio e atua como um doador de elétrons, contribuindo para estabilizar o complexo titanioperoxo por meio de uma ponte de hidrogênio.



ESQUEMA 2.2.1 [51]

Clerici e colaboradores [52] propuseram o seguinte mecanismo para a oxidação de alcenos. Segundo eles na primeira etapa haveria uma interação do ciclo-octeno ao

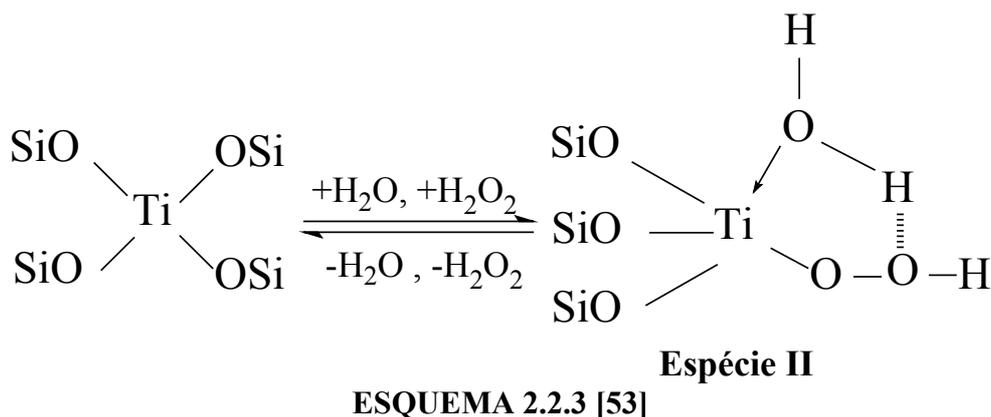
oxigênio do hidropéroxido, formando um intermediário. Este intermediário se desorveria formando o óxido como mostra o esquema 2.2.2.



**ESQUEMA 2.2.2 [52]**

A formação das espécies do tipo I ocorrerá se utilizar solventes próticos no meio reacional. Para esse tipo de solventes, segundo Clerici e colaboradores [52], a atividade da TS-1 apresentou o seguinte comportamento: o metanol mais ativo que o etanol, que por seu lado foi mais ativo que o álcool terc-butílico. Este comportamento foi atribuído à diminuição da eletrofilicidade do solvente e ao aumento do impedimento estérico no interior dos canais da TS-1.

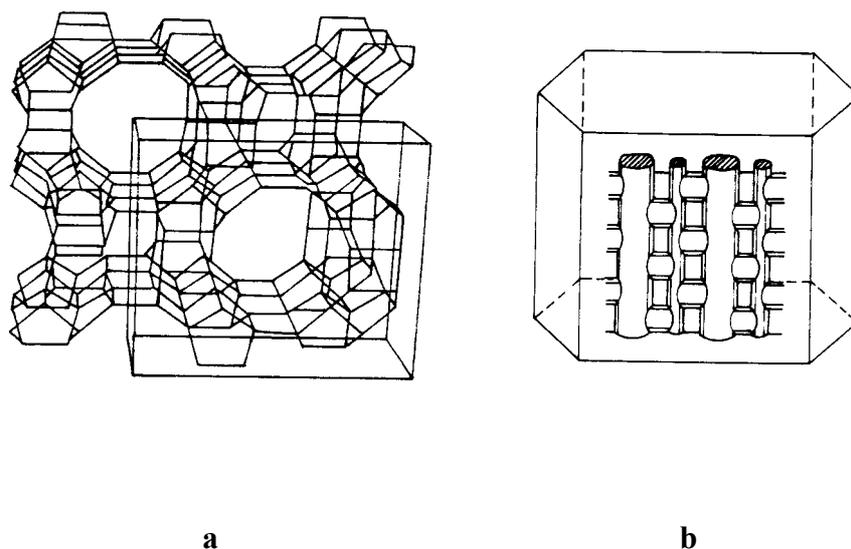
Corma e colaboradores [53] observaram comportamento semelhante na oxidação do hexeno-1, utilizando a Ti-Beta. No entanto ao utilizar álcoois como solvente, a diferença entre as atividades foi menor, o que seria devido ao menor impedimento estérico apresentado pelos poros grandes da Ti-Beta. Os autores observaram que no caso da utilização de solvente apróticos, as espécies do tipo I não podem ser formadas, porque moléculas de  $H_2O$  presente como solvente do  $H_2O_2$  atuam como doadores de elétrons, como mostra o esquema 2.2.3.



Corma e colaboradores [53] também constataram que a atividade da Ti-Beta era maior quando se utilizava acetonitrila no lugar do metanol, esta diferença não pode ser explicada em termos de polaridade, pois as constantes dielétricas de ambos são muito próximas, este comportamento pode ser atribuído à menor capacidade da água com relação ao álcool em doar elétrons. Por isso, as espécies do tipo II têm maior caráter eletrofílico que as espécies do tipo I, motivo pelo qual apresentam maior atividade para a oxidação.

### 2.3. ESTRUTURA DA MORDENITA

A zeólita mordenita foi sintetizada por Breck [54], como podemos observar na figura 2.2.1a, onde se apresenta o esquema da estrutura MOR. A mesma está constituída por anéis de 8 e 12 tetraedros e canais perpendiculares. Na figura 2.2.1b temos a estrutura porosa com dois canais elípticos, grandes ( $\sim 7,0\text{\AA}$ ) e paralelos ao eixo c, unidos entre si por canais pequenos ( $\sim 5,7\text{\AA}$ ) os quais são paralelos ao eixo b; motivo pelo qual é considerado monodimensional.



**Figura 2.2.1- Esquema da estrutura da zeólita MOR**

Na tabela 2.2.1 estão listadas as informações cristalográficas da mordenita. A mesma pertence ao grupo espacial  $C_{mcm}$ , com um sistema ortorrômbico, ou seja, sua cela unitária possui os três eixos desiguais com um ângulo de  $90^\circ$  entre eles.

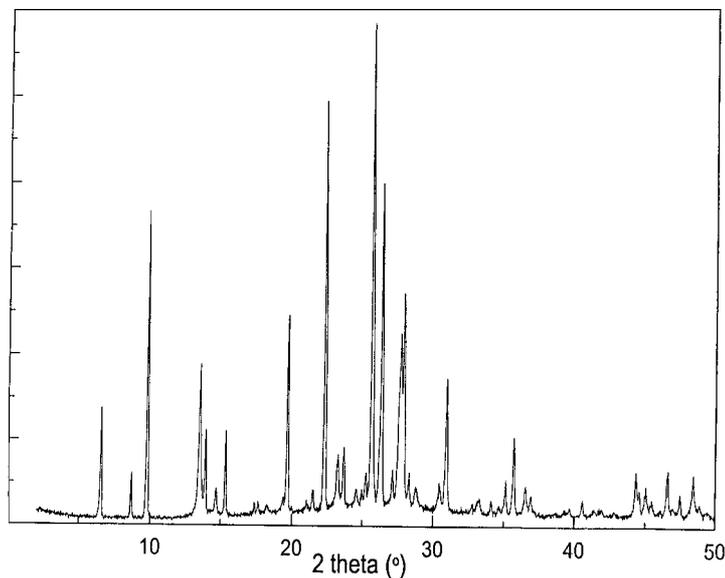
**Tabela 2.2.1- Dados cristalográficos da Mordenita**

<b>MORDENITA</b>	
Grupo espacial	$C_{mcm}$
Sistema cristalográfico	Ortorrômbico
Parâmetros	$a = 18,1 \text{ \AA}$
	$b = 20,5 \text{ \AA}$
	$c = 7,5 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A Synthesis Verified publicou o procedimento de síntese da zeólita mordenita de Kim e colaboradores [55], cuja composição química é a seguinte:



Na figura 2.2.2 podemos observar o difratograma característico da estrutura MOR, da amostra sintetizada por Kim [55].



**Figura 2.2.2- Difratograma característico da estrutura MOR [55]**

### **2.3. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA CONTENDO TITÂNIO**

Poucos são os trabalhos existentes na literatura sobre a síntese hidrotérmica da Mordenita contendo titânio. A maioria dos autores realiza tratamento pós-sínteses com vapor de  $\text{TiCl}_4$  que são relatados no item 2.4. A seguir serão apresentados relatos da literatura a respeito da síntese hidrotérmica da Ti-MOR.

Cho e colaboradores [56] realizaram a síntese hidrotérmica da Ti-MOR com duas razões Si/Ti. Além disso, realizaram a incorporação de titânio na estrutura da Mordenita pela reação com vapor de  $\text{TiCl}_4$ , e fizeram uma comparação entre as amostras obtidas pelo dois métodos. Os catalisadores foram testados na reação de

hidroxilação do benzeno e oxidação de n-hexano com peróxido de hidrogênio. Na síntese hidrotérmica os autores utilizaram os seguintes reagentes:

- Sílica amorfa (Zeosil 77, Kofran), como fonte de silício;
- Isopropóxido de alumínio (Fluka), como fonte de alumínio;
- Tetrabutóxido de titânio (Aldrich), como fonte de titânio;
- Hidróxido de sódio (Junsei), com fonte de sódio.

E as seguintes composições:



Como a fonte de titânio era muito instável, foi utilizado o peróxido de hidrogênio, o qual foi adicionado à mistura reacional para obter titânio na forma de espécies pertitanatos, pois as mesmas são mais estáveis em soluções fortemente básicas. A cristalização foi realizada a 175°C, sem agitação, por 3 dias. A mordenita na forma ácida foi obtida fazendo uma troca iônica com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , seguida por uma calcinação a 600°C.

**Tabela 2.3.1- Resultados de parâmetros de cela unitária**

Amostra	Si/Al	Si/Ti	a	b	c
H-MOR	6	-	1,814	2,049	0,753
H-MOR <sub>desaluminizada</sub>	64	-	1,808	2,018	0,746
Ti-MOR	64	39	1,810	2,023	0,748

Na tabela 2.3.1 temos os resultados de difração de raios-X e parâmetros de cela unitária das amostras. Segundo os autores a Ti-Al-MOR obtida via síntese hidrotérmica, apresentou um difratograma típico da Al-MOR e sem impurezas. A substituição do silício pelo titânio causou uma pequena expansão nos parâmetros de cela unitária, isso é devido à diferença de tamanho entre as ligações Ti-O e Si-O. Estes materiais foram

testados na reação de hidroxilação de benzeno e oxidação do n-hexano com peróxido de hidrogênio. As amostras modificadas com  $\text{TiCl}_4$  mostraram uma alta capacidade de adsorção que, segundo os autores, indica a ausência de entupimento dos poros. Os espectros de infravermelho, da amostra Ti-MOR, apresentou uma banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao titânio na rede, banda que está ausente na amostra de H-MOR original e a H-MOR desaluminizada. Os espectros de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  apresentaram picos em -106, -113 e -116 ppm. Esses sinais são atribuídos ao Si (3Si, 1Al) ou Si (3Si, OH), ao Si (0Al) e ao Si com átomos de titânio na vizinhança respectivamente. Segundo os autores o aumento na intensidade do sinal a -116 ppm é um forte indicio de que o titânio está incorporado na rede. Observaram que a hidroxilação do benzeno pode ocorrer sem o uso de solvente orgânico sobre a Ti-MOR. A maior conversão é quando se usa metanol como solvente. A seletividade para fenol é a mesma sobre Ti-MOR quando se usa metanol ou acetonitrila. A oxidação de n-hexano, sobre Ti-MOR utilizando metanol como solvente, apresentou a seguinte seletividade: 31,2% de 2-hexanol, 43,2% 3-hexanol, 16,4% de 2-hexanona e 9,2% de 3-hexanona. A razão cetona/álcool aumenta com o tempo de reação como mostra a figura 2.3.1.

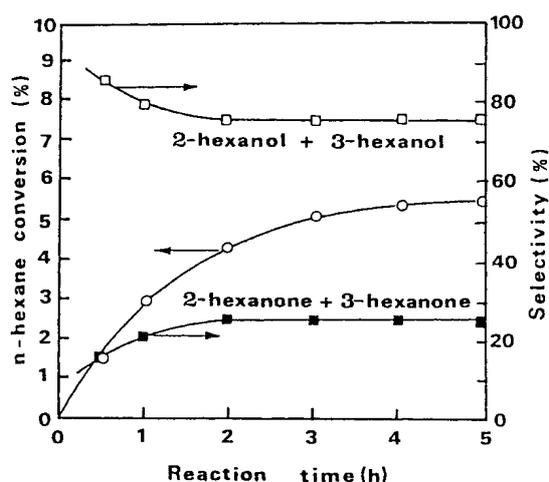


Figura 2.3.1- Razão cetona/álcool em função do tempo de reação [56]

Ryoo e colaboradores [57] sintetizaram várias zeólitas contendo titânio, entre elas a Ti-MOR. O procedimento de síntese foi o mesmo utilizado por Cho e colaboradores [56], como já foi relatado. Eles observaram que os difratogramas da Ti-MOR apresentavam os picos um pouco mais largos que as zeólitas originais. Por MEV puderam observar que os tamanhos das partículas eram maiores que os da zeólita sem titânio. Os espectros de XANES de todas as zeólitas contendo titânio mostraram um pico de pré-aresta em 4967 eV. Esse pico é atribuído ao titânio tetra ou pentacoordenado de rede. Os resultados de XANES confirmam a substituição isomórfica do titânio na rede das zeólitas. Segundo os autores, as amostras apresentaram uma notável atividade na decomposição fotocatalítica do tricloroetileno em água.

Chandwadkar e colaboradores [58] realizaram a síntese hidrotérmica da Ti-MOR utilizando 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octano (DABCO) como direcionador de estrutura. A síntese hidrotérmica foi realizada com razões Si/Ti=100, 150 e 250, com a seguinte composição:



Os reagentes utilizados por eles foram:

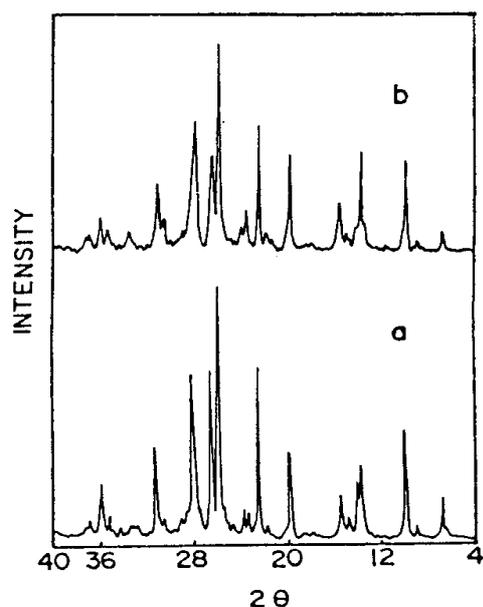
- Tetrabutóxido de titânio como fonte de titânio;
- Pseudobohemita, Catapal B, como fonte de alumínio;
- NaOH e NaCl, como fontes de sódio;
- Sílica coloidal (sol) 30% SiO<sub>2</sub>, como fonte de silício.

A fonte de alumínio foi dispersa em H<sub>2</sub>O, na qual foi adicionada uma solução de NaOH. Essa mistura foi adicionada à sílica coloidal sob agitação, a seguir foi adicionada uma solução de DABCO e logo o NaCl, ainda sob agitação.

Após 1 hora de agitação da mistura reacional foi adicionada a solução de álcool isopropílico contendo a fonte de titânio. Deixou-se agitando por mais 4 horas e

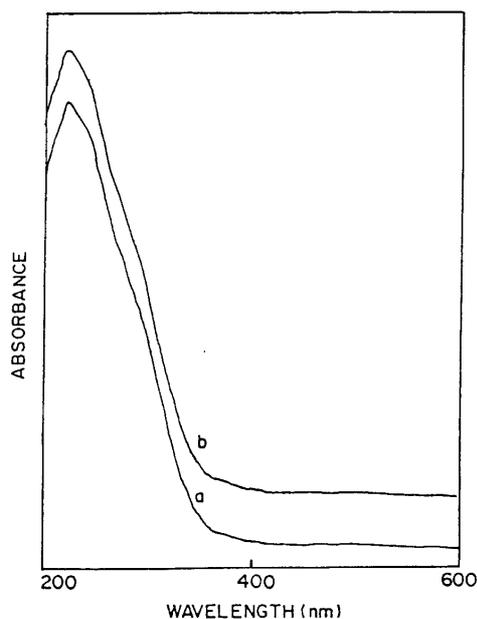
transferida em autoclaves e levado a estufa a 160°C por 90-100 horas. As amostras foram calcinadas a 500°C sob ar por 12 horas para a remoção do material orgânico. Foi realizado um tratamento com uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente para deixar as amostras na forma protônica.

Os difratogramas da MOR e da Ti-MOR são mostrados na figura 2.3.2.



**Figura 2.3.2-** Difratogramas das amostras a: MOR e b: Ti-MOR [58]

Os autores observaram que houve uma pequena expansão da rede quando comparado com Al-MOR. Essa diferença seria insignificante já que o teor de titânio é muito baixo. Os espectros de UV-VIS por refletância difusa são mostrados na figura 2.3.3.

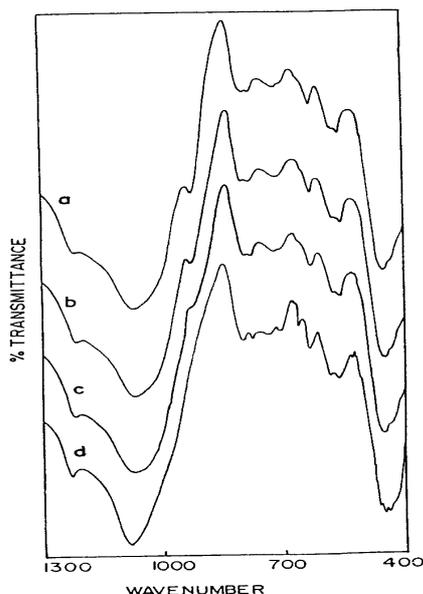


**Figura 2.3.3- Espectros de UV-VIS das amostras a: Ti-MOR250 e b: Ti-MOR100**  
[58]

Os autores puderam observar somente uma banda larga de absorção em  $\sim 220$  nm, a qual foi atribuída às transições do titânio tetracoordenado de rede. Não foi observada a banda que é atribuída ao  $\text{TiO}_2$  que fica em torno de 312 nm.

Na figura 2.3.4 são apresentados os espectros de infravermelho para as amostras Al-H-MOR e Ti-H-MOR. A amostra de Ti-H-MOR não apresentou a banda a  $960\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração Si-O-Ti. Segundo os autores, isso seria devido à sobreposição das bandas referentes à vibração das ligações Si-O-Al e Si-O-Ti. Para evitar isso as amostras foram tratadas com uma solução de HCl,  $5\text{ mol L}^{-1}$ , por 1 hora a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ ; para retirar o alumínio extra-rede. A diferença foi notada com o aparecimento de uma banda a  $963\text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade aumentava com o aumento do teor de titânio.

Os autores comentam que as micrografias mostraram que todas as amostras apresentavam partículas de forma irregular e de tamanho na faixa de  $10\text{-}15\ \mu\text{m}$ .



**Figura 2.3.4- Espectros de infravermelho da a)Al-H-MOR, b)Ti-H-MOR250, c)Ti-H-MOR150 e d)Ti-H-MOR100 [58]**

Os resultados de atividade catalítica tanto na reação de hidroxilação de fenol quanto na reação de oxidação de benzeno mostraram o mesmo comportamento para todas as amostras: a atividade aumentava com o aumento do teor de titânio.

## **2.4. SÍNTESE DA MORDENITA POR TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE**

A maioria dos trabalhos relatado na literatura sobre a incorporação do titânio na rede da zeólita MOR se realiza utilizando o método conhecido como *implantando átomo* [59]. Yashima e colaboradores [60] realizaram a incorporação de titânio na rede da estrutura MOR pelo método pós-síntese. Utilizaram H-MOR comercial desaluminizada. Realizaram várias reações com vapor de  $\text{TiCl}_4$  e constataram que o tempo e a temperatura ótima de reação é de 2 horas a  $200^\circ\text{C}$ .

Nos espectros de UV-VIS observaram somente uma banda de absorção a 220 nm, a qual é atribuída aos átomos de titânio tetraédricos de rede e não observaram

nenhuma banda a 330 nm, atribuída a  $\text{TiO}_2$  anatase. Pelos espectros de infravermelho observaram uma banda a  $960\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações da ligação Si-O-Ti.

Yashima e colaboradores [61] realizaram um estudo utilizando TS-1 e Ti-MOR na reação de amoxidação de cetonas, para a produção de oximas na presença de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Eles observaram que a atividade catalítica aumentava com o aumento do teor de titânio. No entanto há uma grande diferença na atividade para as amostras com diferente grau de desaluminização. Para menores teores de alumínio maior a atividade, que segundo eles, pode ser devido à facilidade de decomposição do peróxido de hidrogênio nos sítios de alumínio. Concluíram que para obter Ti-MOR com maior hidrofobicidade, a zeólita mordenita deve ter sido desaluminada com uma razão Si/Al maior que 200.

Komatsu e colaboradores [62] realizaram uma comparação entre dois tipos de zeólitas com titânio na rede, a TS-1 e a Ti-MOR, na reação de hidroxilação de aromáticos. Eles concluíram que a difusão de hidrocarbonetos nos canais é fortemente afetada pelo peróxido de hidrogênio. As amostras com altos teores de titânio apresentavam uma baixa difusão de aromáticos, motivo pelo qual sugerem que esteja ocorrendo a formação de aglomerados de espécies titânio peroxo cíclico com cinco membros no interior dos canais. A formação dessas espécies teria um efeito pior no caso da TS-1, já que esta possui os microporos de tamanhos médios, enquanto a Ti-MOR de tamanhos grandes.

## CAPITULO III

### 3. PROPOSTA DE TRABALHO

Pelos resultados apresentados na revisão bibliográfica, pode ser observado que os titano-silicatos com diâmetro de poros maiores que a TS-1, apresentam um potencial como catalisador redox nas reações de oxidação de substratos com diâmetros cinéticos maiores que 5,5Å.

Seguindo na linha de síntese de catalisadores redox, optamos pela síntese hidrotérmica da zeólita MOR utilizando o DABCO como direcionador de estrutura, baseado no procedimento de Chandwadkar [58]. A mordenita possui diâmetros de poros grandes e poucos autores realizam a incorporação de titânio via síntese hidrotérmica. Trataremos de otimizar as condições de síntese, incorporar o máximo teor de titânio na rede. Mudar a fonte de titânio, utilizando um reagente mais barato e de fácil manuseio como o ácido hexafluorotitânico, já que com esta fonte de Ti, Jahn [48] e Borin [63] conseguiram sintetizar com sucesso a Ti-Beta e TS-1 respectivamente.

#### 3.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA CONTENDO TITÂNIO

A síntese hidrotérmica da zeólita MOR teve os seguintes objetivos:

- ✓ Otimizar as condições de síntese;
- ✓ Aumentar o teor de titânio na rede;
- ✓ Variar a fonte de titânio, utilizando o ácido hexafluorotitânico;
- ✓ Diminuir a quantidade de alumínio.

### 3.2. TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Várias são as reações possíveis de serem catalisadas por titano-silicatos, em fase líquida, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante [5-26]. Entre elas está a reação de oxidação de alcenos lineares e cíclicos para a obtenção de epóxidos, que são importantes precursores de síntese [27-33]. Neste trabalho realizaremos o estudo da atividade catalítica dos catalisadores na reação de oxidação do ciclo-hexeno em fase líquida utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

O estudo desta reação tem como objetivo verificar a influência do teor de alumínio e de titânio na estrutura na atividade e seletividade do catalisador e também comparar com os resultados de atividade catalítica obtidos com as amostras da TS-1 sintetizada por Borin [63] utilizando ácido hexafluorotitânico como fonte de titânio.

## CAPITULO IV

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DA MORDENITA CONTENDO TITÂNIO

##### 4.1.1. REAGENTES UTILIZADOS

O procedimento de síntese é baseado no trabalho de Chandwadkar [58]. Foram realizadas sínteses utilizando duas fontes de titânio, com o usual TEOT e com o alternativo  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ . Os reagentes utilizados na síntese da Ti-MOR foram os seguintes:

- Tetraetil-ortotitanato, Aldrich;
- Ácido hexafluorotitânico, Aldrich 60%;
- Sílica coloidal, Nalco 1030 com 30, 40%  $\text{SiO}_2$  e 70, 60% de  $\text{H}_2\text{O}$  respectivamente;
- Hidróxido de sódio, Dinâmica;
- Cloreto de sódio, Merck;
- 1,4 diazabicyclo [2, 2, 2] octano (DABCO) como direcionador, Aldrich;
- Pseudobohemita, Catapal B, Condea.

#### 4.2. SÍNTESE UTILIZANDO TEOT COMO FONTE DE TITÂNIO

Neste método, utilizou-se o TEOT como fonte de titânio para a síntese da Ti-MOR, baseado no método proposto por Chandwadkar e colaboradores [58], neste caso aumentando o teor de Ti na mistura reacional.

Para uma razão  $\text{Si/Al}=3,75$  e  $x_g=0; 0,075; 0,150$  e  $0,225$ , ou seja, 0, 1, 2 e 3% de Ti, foram utilizadas as seguintes composições molares:



A preparação da mistura reacional realizada, à temperatura ambiente consistiu em:

- a- dispersar a fonte de alumínio em uma parte da água, na qual foi adicionado o NaOH;
- b- esta mistura foi adicionada à sílica coloidal sob forte agitação;
- c- em seguida foi adicionado o DABCO dissolvido em uma outra parte da água;
- d- seguida pela adição do NaCl também dissolvido em água;
- e- após uma hora de agitação, foi adicionado o TEOT (o qual está dissolvido em álcool isopropílico numa proporção molar 1/10, para facilitar o manuseio);
- f- a mistura reacional foi agitada durante 4 horas e depois levada à estufa a 160 °C por diferentes tempos de cristalização.

Com o objetivo de diminuir a concentração de alumínio, realizou-se uma síntese para uma razão Si/Al=5,25 e 0,1, 2 e 3% de Ti, foram utilizadas as seguintes composições molares:



A preparação da mistura reacional, realizada à temperatura ambiente consistiu no mesmo procedimento descrito acima para a razão Si/Al=3,75. A única diferença foi o ajuste do pH da mistura reacional, até ~13,7, com uma solução de NaOH (10 mol L<sup>-1</sup>) antes de levar à estufa.

Para teores mais baixos de alumínio, realizou-se uma síntese com a razão Si/Al=10,5 e 0, 1, 2 e 3% de Ti, foram utilizadas as seguintes composições molares:



A preparação da mistura reacional realizada, à temperatura ambiente foi o mesmo procedimento utilizado para as outras séries. Porém, as amostras com 1, 2 e 3 % de titânio foi levada à estufa utilizando uma temperatura de cristalização de 180 °C.

### 4.3. SÍNTESE UTILIZANDO $H_2TiF_6$ COMO FONTE DE TITÂNIO

Prepararam-se amostras com as mesmas razões Si/Al que no caso do TEOT utilizando-se o  $H_2TiF_6$

Para uma razão Si/Al=3,75 e 1, 2 e 3% de Ti, foram utilizadas as seguintes composições molares:



A preparação da mistura reacional realizada, à temperatura ambiente consistiu em:

- a- dispersar a fonte de alumínio em uma parte da água, na qual foi adicionado o NaOH;
- b- esta mistura foi adicionada à sílica coloidal sob agitação;
- c- em seguida foi adicionada o DABCO dissolvida em uma outra parte da água;
- d- seguida pela adição do NaCl também dissolvido em água;
- e- após uma hora de agitação, foi adicionada a o  $H_2TiF_6$ ;
- f- após 30 minutos de agitação foi realizada uma correção do pH com uma solução de NaOH;
- g- a mistura reacional foi agitada durante 4 horas e depois levada à estufa a 160 °C por diferentes tempos de cristalização.

Já para a razão Si/Al=5,25 e 1, 2 e 3% de Ti, foram utilizadas as seguintes composições molares:



A preparação da mistura reacional realizada, à temperatura ambiente foi a mesma que no caso Si/Al=3,75.

Para uma razão Si/Al=10,5 e 1, 2 e 3% de Ti, foram utilizadas as seguintes composições molares:



A preparação da mistura reacional foi realizada utilizando o mesmo procedimento, neste caso a temperatura de cristalização foi de 180 °C.

#### 4.4. CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES PARA A REMOÇÃO DO DIRECIONADOR

As condições de calcinação utilizadas e os objetivos foram:

Faixa de temperatura	Atmosfera	Objetivos
25 - 150°C	N <sub>2</sub>	Retirar moléculas de H <sub>2</sub> O.
150 - 350°C	N <sub>2</sub>	Remover o direcionador ocluído no interior dos canais.
350 - 540°C	N <sub>2</sub>	Remover o direcionador que compensa a carga nos sítios ácidos fortes.
540°C	Ar sintético	Queima do coque formado.

A vazão de gás utilizada na calcinação dos materiais foi de 80 mL/min por 100 mg de catalisador. Após a calcinação as amostras foram tratadas com uma solução de NH<sub>4</sub>Cl (1,0 mol L<sup>-1</sup>) a 90°C por 48 horas. As amostras foram calcinadas a 540°C por 3 horas para a retirada da NH<sub>3</sub>.

#### 4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Dos sítios de titânio possivelmente presentes nos titano-silicatos, o que tem se revelado mais apropriado para as reações de oxidação são os átomos de titânio incorporados à rede zeolítica de forma isolada [1]. No entanto, outras espécies de titânio também podem estar presentes nos titano-silicatos, tais como titânio hexacoordenado ou

mesmo titânio extra-rede, geralmente presente na forma de anatase. Para verificar as propriedades do catalisador, determinar o teor de titânio no sólido e identificar as espécies ali presentes, relacionando-as com os resultados de atividade catalítica, utilizam-se várias técnicas de caracterização tais como:

#### 4.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PELO MÉTODO DO PÓ

A difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases presentes, verificar o grau de cristalinidade dos materiais e calcular a distância interplanar.

A cristalinidade relativa foi definida como a razão entre a área, dos picos característicos da MOR, da amostra e a área, dos picos característicos, da amostra considerada padrão, ou seja, a que apresentar maior área:

$$\% \text{cristalinidade} = \text{área dos picos da amostra} / \text{área dos picos da amostra padrão}$$

**Tabela 4.5.1- Picos característicos da zeólita Mordenita [55]**

<b>2θ</b>	<b>I<sub>relativa</sub> %</b>
22,24	83,5
25,58	100
26,24	68,0
27,62	44,7

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Siemens DCC 500 sob as seguintes condições: faixa 2θ de 3 - 40°, uma velocidade de varredura de 2°/min., 40 kV, 40 mA, utilizando radiação CuKα.

#### 4.5.2. ANÁLISE QUÍMICA GLOBAL

Os teores globais de alumínio, titânio e sódio foram determinados por Espectroscopia de Emissão por Plasma (EEP). Os teores de silício foram determinados por diferença.

A digestão das amostras foi realizada da seguinte maneira:

- Colocaram-se 100 mg de amostra em um cadinho de teflon,
- Adicionou-se 1 mL de HF,
- Seguida pela adição de 4 a 5 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, para evitar a perda de alumínio na forma de  $\text{AlF}_3$ .
- Deixou-se em um banho de areia a  $150^\circ\text{C}$  por 24 h., para a eliminação do silício na forma de  $\text{SiF}_4$ . Essa mistura foi diluída em 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ou em uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . No caso das amostras contendo titânio, a mistura foi diluída em uma solução de ácido nítrico, para evitar a hidrólise do titânio.

#### 4.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para observar a morfologia e verificar o tamanho médio das partículas e sua distribuição.

A preparação das amostras consiste em:

- Dispersar a amostra em acetona,
- Colocar 2 min. em ultra-som para dispersar aglomerados de partículas,
- Depositar a amostra no porta-amostra de alumínio previamente polido,
- Recobrir a amostra com ouro para torná-la condutora.

As micrografias foram obtidas em um microscópio da marca ZEISS, modelo DSM 960. As condições de medida foram de 30 kV,  $\sim 10\text{mm}$  e diferentes ampliações.

#### 4.5.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As medidas no infravermelho foram realizadas na faixa de 300 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região está associada às vibrações na rede. Essas vibrações podem ser divididas em internas ou externas e podem ser sensíveis ou não à variações da estrutura da rede [64]. A preparação dos materiais consistiu na diluição de 2% da amostra em 98% de KBr em massa. Utilizou-se a técnica de refletância difusa com resolução de .

Vibrações insensíveis à estrutura (interna aos tetraedros  $\text{TO}_4$ ) [64]

Estiramento assimétrico	950 - 1250 $\text{cm}^{-1}$
Estiramento simétrico	650 – 720 $\text{cm}^{-1}$
Deformação da ligação T - O	420 – 500 $\text{cm}^{-1}$

Vibrações insensíveis à estrutura (externa aos tetraedros  $\text{TO}_4$ )

Estiramento assimétrico	1050 - 1250 $\text{cm}^{-1}$
Estiramento simétrico	750 – 820 $\text{cm}^{-1}$
Vibrações de duplo anel	500 – 650 $\text{cm}^{-1}$
Vibrações de abertura de poro	300 – 420 $\text{cm}^{-1}$

#### 4.5.5. ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS

Utilizou-se a técnica de refletância difusa na região do ultravioleta, (na faixa de 200 a 400 nm), para a coleta de dados. A massa da amostra era constante, 150 mg e o MgO foi utilizado como padrão. Esses dados foram transformados para valores de Kubelka-Munk usando a seguinte equação:

$$F(\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

onde  $F(\infty)$  é o valor Kubelka-Munk e  $R_\infty$  é a refletância difusa. A obtenção dos espectros foi realizada em um aparelho Varian Cary 5.

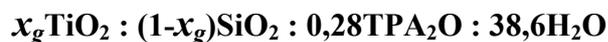
#### 4.5.6. TERMOGRAVIMETRIA

As curvas de termogravimetria fornecem informações a respeito das mudanças mássicas que sofre a amostra durante o aquecimento. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, em um equipamento SDT Simultaneous DSC-TGA, utilizando 20 mg de amostra original, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. No caso da atmosfera inerte, utilizou-se 100 mL/min de N<sub>2</sub> e a mesma vazão de ar para a atmosfera oxidante.

#### 4.6. TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação do ciclo-hexeno, em fase líquida, empregando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Foram realizados testes com amostras da TS-1 com o fim de comparar a atividade e seletividade na conversão do ciclo-hexeno, com as amostras de Ti-MOR, já que ambas foram sintetizadas utilizando ácido hexafluorotitânico como fonte de titânio.

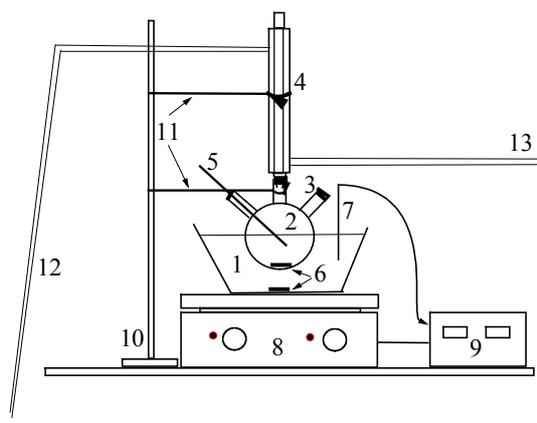
As amostras de TS-1 foram sintetizadas por Borin [63], na sua dissertação de mestrado, a cristalização foi realizada a 170 °C por 48 horas, com a seguinte composição molar:



onde:  $x_g=0,01; 0,02$  e  $0,025$

As reações foram realizadas, como mostra o esquema da figura 4.5.1, em um balão de fundo redondo (2), que estava imerso em um banho de óleo termostatizado (1), com três saídas, nas quais foram adaptados um termômetro (5), um sistema com septo para a retirada de amostras (3) e um condensador de refluxo (4), refrigerado a 15 °C.

O início da reação era contado, 2 minutos após a imersão do balão no banho de óleo. Utilizaram-se 100 mg de catalisador em base seca, 2 mL ou 20 mmoles de substrato (ciclo-hexeno, Aldrich 99%) diluídos em 30 mL de solvente (acetonitrila, Mallinckodt, 99,5%) e 0,5 mL ou 5 mmoles de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Riedel de Haën, 99%) a uma temperatura de 60 °C.



**Figura 4.6.1. Esquema do sistema de oxidação do ciclo-hexeno**

As amostras foram retiradas com 5, 15, 30, 60, 120 e 240 minutos de reação. A retirada foi feita com uma seringa hipodérmica e armazenada em frascos *vial* com tampas, contendo uma massa conhecida do padrão interno (n-octano, Riedel de Haën, 30%). Estes frascos eram centrifugados a 4500 rpm por 3 minutos para a decantação do catalisador.

As mostras foram analisadas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian modelo 3400 com detector de ionização de chama e coluna capilar HP-1 de 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de metilfenilsilicona com espessura de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Para a separação dos produtos da oxidação de ciclo-hexeno, a coluna foi mantida nas seguintes condições: temperatura inicial de 70°C, mantida por 15 minutos, a

temperatura foi elevada a 205°C, a uma taxa de 10°C/min. E mantida nesta temperatura por 5 min., para limpeza da coluna. Como o sinal do detector de ionização de chama é proporcional ao número de átomos de carbono presente na molécula [65], as análises quantitativas foram obtidas a partir da curva de calibração com base na massa do padrão interno utilizado. Os tempos de retenção dos produtos de oxidação do ciclo-hexeno estão na tabela 4.5.1.

**Tabela 4.6.1- Tempos de retenção para reagentes e produtos da reação de oxidação do ciclo-hexeno.**

Reagentes e produtos	Tempo de retenção, min
Acetonitrila (solvente)	5,7
Ciclo-hexeno	10,4
n-Octano (padrão)	17,9
Óxido de ciclo-hexeno	20,3
Ciclo-hexanol	21,4
Ciclo-hexenol	23,1
Glicol	27,8

O teor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não consumido, presente no meio reacional, foi determinado por titulação iodométrica [66].

Neste trabalho foram consideradas as seguintes definições:

A conversão como sendo a razão entre o número de moles de substrato convertido e o número de moles total vezes 100:  $(X_c/X_t)*100$ .

A atividade específica como sendo a razão entre o número de moles de substrato convertido e o número de moles de titânio presente no catalisador por hora:  $(X_c/Ti*h)$ .

A seletividade como sendo a razão entre o número de moles do produto A e o número de moles total de produto vezes 100:  $(X_A/X_p)*100$ .

A quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como sendo a razão entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  alimentado menos  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  alimentado.

Eficiência de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como sendo a razão entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  aproveitado para a formação de produto e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido.

## CAPITULO V

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1. SÍNTESE DA MORDENITA

A síntese hidrotérmica da Ti-MOR foi realizada baseado no procedimento de Chandwadkar e colaboradores [58], cujos resultados foram relatados no item 2.4.

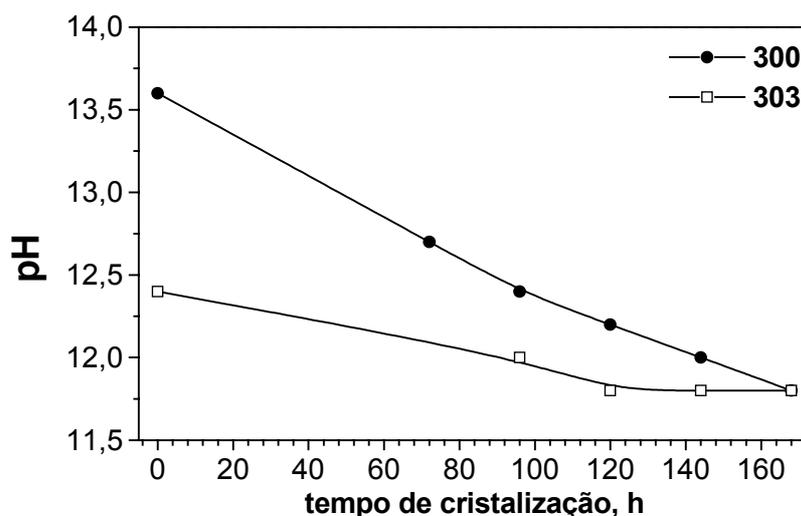
##### 5.1.1. SÍNTESE DA Ti -MOR COM TEOT

Neste item serão apresentados os resultados da influência do teor de titânio e do tempo de cristalização; na cristalinidade e na morfologia das partículas das amostras sintetizadas com o TEOT. Chandwadkar e colaboradores [58] tinham realizado a síntese de amostras com razão Si/Al=3,75, com teor máximo de titânio de 1% por 90 horas. Neste trabalho realizou-se uma síntese sem titânio, como teste preliminar, para verificar qual a faixa de tempo ótimo de cristalização, retirou-se amostra com 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas e constatou-se que a estrutura MOR começa a se formar a partir de 72 horas, pelo qual estipulou-se esse tempo, como tempo mínimo de retirada de amostras.

Para uma série de amostras com razão Si/Al=3,75, os teores de titânio da mistura reacional foram  $x_g=0,075$ ; 0,15 e 0,225 isto é 1, 2 3 % , na seguinte composição molar:



A figura 5.1.1 mostra as curvas de pH das amostras em função do tempo de cristalização. Constata-se que há uma pronunciada diminuição no valor do pH inicial da mistura reacional para a amostra com 3% de titânio. O pH final das amostras é o mesmo independente do teor de titânio.



**Figura 5.1.1.1- Curvas de pH para a série com Si/Al=3,75 em função do tempo de cristalização (T=160°C)**

Com o objetivo de diminuir a quantidade de alumínio na estrutura MOR, já que a presença do mesmo gera sítios ácidos que afetam na atividade destes catalisadores ao serem utilizados nas reações de oxidação de substratos orgânicos, realizou-se síntese para uma série de amostras com razão Si/Al=5,25 cujos teores de titânio na mistura reacional foram de 0; 1; 2 e 3%, na seguinte composição molar:

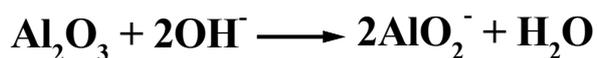


A figura 5.1.1.2 mostra as curvas de pH das amostras em função do tempo de cristalização. Neste caso, só foi possível a obtenção da estrutura MOR ao realizar um ajuste do pH da mistura reacional com uma solução de hidróxido de sódio, cujos volumes são apresentados na tabela 5.1.1.1. Somente para a amostra sem titânio não foi necessário realizar esse ajuste do pH.

**Tabela 5.1.1.1. Volumes da solução de NaOH utilizados para o ajuste do pH da mistura reacional**

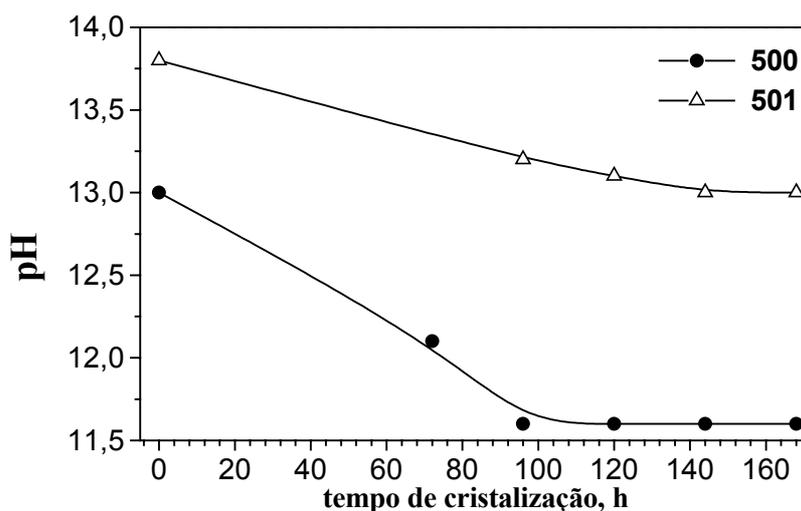
Amostra	Volume de NaOH, mL
501	4,0
502	5,0
503	6,0

O ajuste do pH se fez necessário, pois a concentração dos íons  $\text{OH}^-$  atuam dissolvendo a alumina em ânions aluminato como mostra o esquema 5.1.1.1.



**Esquema 5.1.1.1**

Com pH baixos há uma baixa dissolução da alumina, isso dificulta a nucleação, já que o alumínio é o responsável por esta etapa [39, 47] e conseqüentemente há dificuldade para a formação da estrutura zeolítica.



**Figura 5.1.1.2- Curvas de pH para a série com Si/Al =5,25 em função do tempo de cristalização (T = 160°C)**

Ao conseguir obter a estrutura MOR com razões Si/Al=5,25, decidiu-se sintetizar amostras com quantidade ainda menores de alumínio, visto que esta fase não se forma sem a presença deste elemento. Realizou-se a síntese para uma série de amostras com razão Si/Al=10,5 cujos teores de titânio na mistura reacional foram de 0; 1; 2 e 3%, na seguinte composição molar:



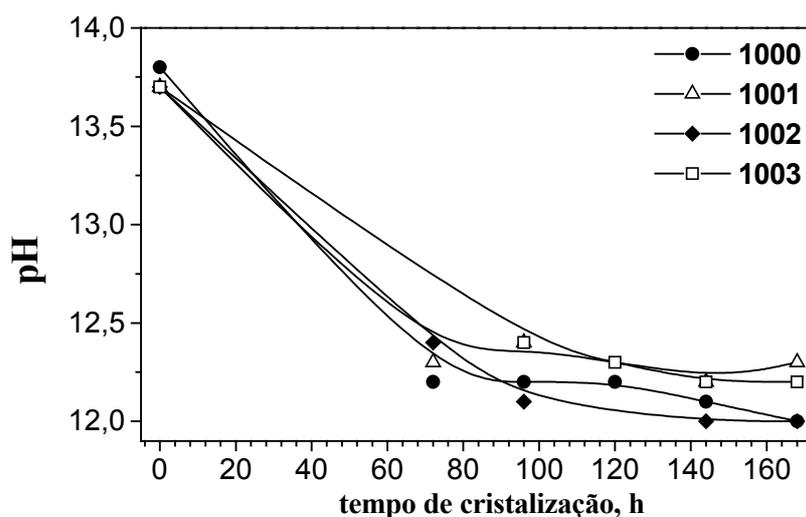
Porém na síntese destas amostras foi necessário o uso da sílica coloidal 40% como fonte de silício, pois havia um excesso de água quando se utilizava a sílica coloidal 30% (nas sínteses anteriores tinha sido utilizada esta fonte). A amostra sem titânio foi obtida a 160°C, infelizmente ao se adicionar titânio, mesmo realizando o ajuste de pH da mistura reacional, não foi possível obter a estrutura MOR nas mesmas condições que as sínteses anteriores. A estrutura MOR só foi possível obter ao se aumentar a temperatura de cristalização de 160 para 180°C, isso ocorre, pois com a diminuição do alumínio há menor quantidade de núcleos, vide esquema 5.1.1.1, e além disso com 160°C de cristalização provavelmente a velocidade de nucleação é muito lenta. O aumento da temperatura de cristalização propicia um aumento na velocidade de formação dos núcleos, ajudando na formação da fase MOR. Estes resultados se mostram coerentes, pois segundo Giannetto [67] quanto maior a razão Si/Al de uma peneira molecular e em presença de titânio, maior será a temperatura de cristalização. Isto pode ser devido ao fato de que o titânio estaria competindo com o alumínio para se incorporar na estrutura.

O pH da mistura reacional foi ajustado, como no caso das amostras com razão Si/Al=5,25, com uma solução de NaOH cujos volumes são apresentados na tabela 5.1.1.2.

**Tabela 5.1.1.2. Volumes da solução de NaOH utilizados para o ajuste do pH da mistura reacional**

Amostra	Volume de NaOH, mL
1001	6,0
1002	6,5
1003	6,5

A figura 5.1.1.3 mostra as curvas de pH das amostras com razão Si/Al=10,5 em função do tempo de cristalização. O pH final de todas as amostras fica em torno de 12,5.

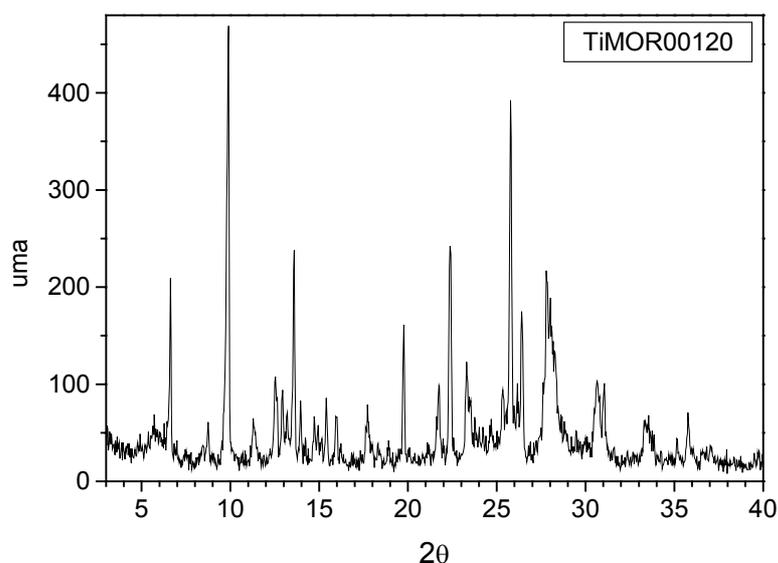


**Figura 5.1.1.3- Curvas de pH para a série com Si/Al =10,5 em função do tempo de cristalização (T = 180°C)**

## 5.1.2. CURVAS DE CRISTALINIDADE

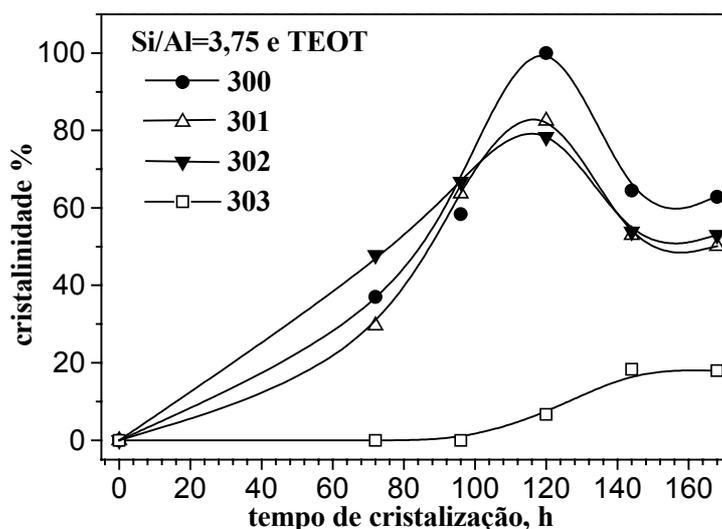
A cristalinidade das amostras foi calculada seguindo a definição dada no item 4.5.1, utilizando os picos característicos da estrutura MOR que são apresentados na tabela 4.5.1. A amostra padrão escolhida foi diferente para cada série, considerando que

o teor de titânio é diferente e, portanto haverá a uma diferença no coeficiente de absorção [68]. A figura 5.1.2.1 mostra um difratograma típico da estrutura MOR para a amostra com 0 % de titânio, 120 horas de cristalização, considerada como padrão para esta série de amostras.



**Figura 5.1.2.1. Difratograma da amostra 300120 considerada padrão**

Na figura 5.1.2.2 pode-se observar a curva de cristalinidade do sólido em função do tempo de cristalização para todas as amostras. Constata-se que a estrutura MOR começa a se formar somente a partir de 72 horas de cristalização, independente do teor de titânio. Observando a curva de cristalização da figura 5.1.2.2 pode-se verificar que ao incorporar titânio há uma queda na cristalinidade para as amostras com os três teores.



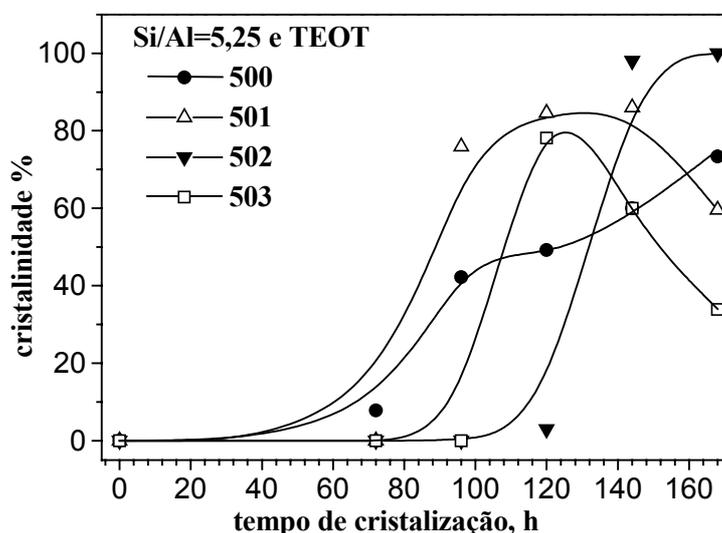
**Figura 5.1.2.2. Curva de cristalinidade do sólido em função do tempo (T=160°C)**

Constata-se também que todas as amostras passam por um máximo de cristalinidade e depois começam a ter uma diminuição, provavelmente ocorre a formação em pequena quantidade de outra fase que não pôde ser detectada por DRX. Para a amostra com 3% de titânio, a estrutura começa a formar com tempos maiores de cristalização, a partir de 144 horas e com baixíssima cristalinidade, só em torno de 20%. Isso se deve à baixa despolimerização da sílica, vide figura 5.1.1.2, o pH da mistura reacional da amostra com 3% de titânio era o mais baixo, em torno de 12,0. Como o grau de ionização dos íons silicatos em pH baixo é muito menor, por isso há dificuldade para que ocorra a reorganização da rede para levar à formação da estrutura MOR.

Estes resultados mostram que a incorporação de titânio faz com que haja uma queda na cristalinidade da estrutura MOR. Isso sugere que a incorporação de titânio na estrutura esteja dificultando a formação desta estrutura.

Na figura 5.1.2.3 pode-se observar a curva de cristalinidade do sólido em função do tempo de cristalização para todas as amostras com razão Si/Al=5,25. Neste caso a amostra considerada padrão é a amostra com 2% de titânio e 168 horas de cristalização. Constata-se que somente a amostra sem titânio (neste caso não foi feito o ajuste do pH

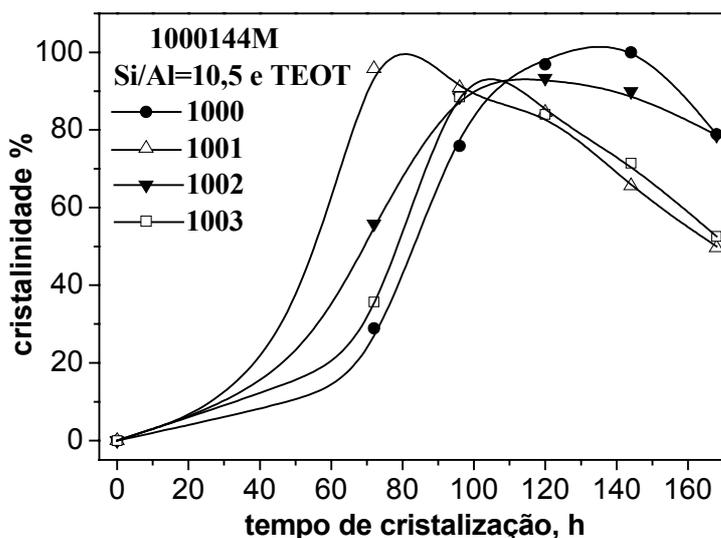
da mistura reacional) segue o mesmo comportamento que as amostras com razão Si/Al=3,75, onde a estrutura MOR começa a se formar a partir de 72 horas de cristalização.



**Figura 5.1.2.3. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo (T=160°C)**

Observando as curvas da figura 5.1.2.3 verifica-se que o aumento do teor de titânio faz com que haja um aumento no tempo de indução. Inclusive a amostra com 2% de titânio só começa a formar a estrutura MOR com 144 horas e com 168 horas é a mais cristalina de todas. No entanto ao adicionar 3% de titânio na mistura reacional, há um decréscimo na cristalinidade, a qual passa por um máximo e começa a cair. Estes resultados mostram que teores maiores de titânio prejudicam a formação da fase MOR como no caso das amostras com razão Si/Al=3,75.

De agora em diante serão apresentados resultados de cristalinidade das amostras com razão Si/Al=10,5. Na figura 5.1.2.4 pode-se observar a curva de cristalinidade do sólido em função do tempo de cristalização para todas as amostras com razão Si/Al=10,5.



**Figura 5.1.2.4. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=10,5 em função do tempo (T = 180°C)**

Observando as curvas da figura 5.1.2.4 constata-se que a amostra com 0% de titânio e 144 horas de cristalização é a mais cristalina, sendo considerada padrão. A amostra com 0%, linha tracejada no gráfico da figura 5.1.2.4, foi sintetizada a 160°C. Observa-se que todas as amostras apresentam altas cristalinidades, muito próximas à do padrão. A cristalinidade das amostras com titânio passa por um máximo e logo começa a sofrer uma queda, somente no caso da amostra com 2% de titânio é que essa queda se mostra menos acentuada. O comportamento desta serie de amostras é diferente das séries anteriores, pois ao contrario das outras razões Si/Al, o aumento do teor de titânio neste caso parece não afetar a formação da fase MOR. Talvez seja pelo fato de ter uma baixa incorporação de titânio no sólido.

### 5.1.3. RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados sobre influência do tempo de cristalização no teor dos elementos no sólido, para a amostra com 0% de titânio, são apresentados na tabela 5.1.3.1. Observa-se que independente do tempo de cristalização, sólido é formado por 24% de alumínio e 80% por silício. Também se constata que todo alumínio de rede está sendo compensado pelo sódio, já que a razão Na/Al se mantém praticamente igual a 1. Estes resultados estariam diferentes dos resultados encontrados por Jahn [47] na síntese da [Ti, Al]-Beta, onde foi constatado que o alumínio era o responsável pela nucleação da estrutura BEA e neste caso ao observar os resultados da tabela 5.1.3.1 não é possível afirmar isso, pois as frações se mantêm praticamente constante para todos os tempos de cristalização.

**Tabela 5.1.3.1. Composição química para a amostra com 0% de titânio**

Amostra	Si/Al	Na/Al	100*P <sub>Al</sub>	100*P <sub>Si</sub>
30072	3,2	0,8	23,9	76,1
300120	3,2	1,0	23,6	76,4
300168	3,2	0,9	23,8	76,2

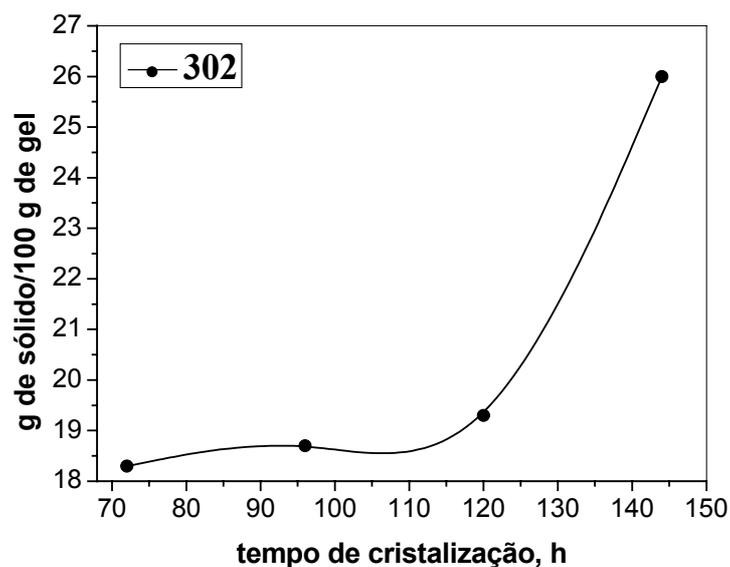
Na tabela 5.1.3.2 são apresentados os resultados da influência do tempo de cristalização, na incorporação dos elementos no sólido para a amostra com razão Si/Ti=3,75 e 2% de titânio no gel. Observa-se que há um aumento na fração do silício com o aumento do tempo de cristalização. Este resultado sugere que tanto o alumínio como o titânio se incorporam logo que o sólido se forma, ao contrario do silício que vai incorporando-se lentamente com o passar do tempo.

**Tabela 5.1.3.2. Composição química do sólido para a amostra com 2% de titânio no gel**

Amostra	Si/Ti	Si/Al	Na/Al	Ti/Al	*P <sub>Ti</sub>	*P <sub>Al</sub>	*P <sub>Si</sub>
302072	28,2	1,5	1,1	0,05	2,1	39,8	58,1
302096	31,7	1,6	1,1	0,05	1,9	37,7	60,4
302120	55,6	2,4	1,2	0,04	1,2	29,4	69,4
302144	51,1	2,3	1,2	0,05	1,4	29,6	69,0

\* $P_{Ti}=100 \cdot P_{Ti}$ ,  $P_{Al}=100 \cdot P_{Al}$  e  $P_{Si}=100 \cdot P_{Si}$

Observando os resultados da tabela 5.1.3.2 para as amostras com 2% de titânio, constata-se que a taxa de incorporação do silício é menor que a do alumínio e do titânio. Já que com o passar do tempo a fração molar do silício vai aumentando, em detrimento da diminuição do alumínio e do titânio, isso leva a um aumento no rendimento do sólido, como pode ser visto na figura 5.1.3.1, ou seja, o silício continua se incorporando nas partículas da estrutura já formadas.



**Figura 5.1.3.1. Rendimento do sólido em função do tempo de cristalização para a amostra com 2% de titânio**

Estes resultados mostram que em torno de 30 a 40% do sólido é formado por alumínio, ao contrário do observado por Jahn e colaboradores [47], no caso da síntese da [Ti, Al]-Beta, que em torno de 95% do sólido era formado por silício e somente 3% por alumínio.

Como a razão Na/Al, está em torno de 1, pode-se constatar que todo alumínio de rede está sendo neutralizado pelo sódio. Com o aumento no tempo de cristalização há um pequeno aumento na razão Na/Al, que pode ser devido à existência de grupos silanóis provenientes dos defeitos na rede, onde o sódio estaria compensando carga.

A tabela 5.1.3.3 apresenta resultados da influência da variação do teor de titânio na mistura reacional durante a incorporação dos elementos no sólido, para as amostras mais cristalinas desta série.

**Tabela 5.1.3.3. Composição química das amostras mais cristalinas com diferentes teores de titânio no gel**

Amostra	Si/Ti	Si/Al	Na/Al	*P <sub>Ti</sub>	*P <sub>Al</sub>	*P <sub>Si</sub>	Ti/Al
300120	-	3,2	1,0	0,0	23,6	76,4	0,0
301120	81,1	3,7	1,1	1,0	21,3	77,7	0,04
302120	55,6	2,4	1,2	1,2	29,4	69,4	0,04
303144	37,5	3,5	0,9	2,0	21,6	76,4	0,09

$$*P_{Ti}=100 \cdot P_{Ti}, *P_{Al}=100 \cdot P_{Al} \text{ e } *P_{Si}=100 \cdot P_{Si}$$

Observando os resultados da tabela 5.1.3.3 constata-se que há um aumento no teor de titânio no sólido com o aumento do teor de titânio na mistura reacional. No entanto, a máxima incorporação de titânio no sólido é de 2%, isso é para a amostra que tem 3% de titânio no gel. Estes resultados se mostram coerentes, pois segundo relatos da literatura [4], o máximo de titânio incorporado na TS-1, titano-silicato mais estudado na literatura, não passa dos 2,5%.

A seguir serão apresentados os resultados de composição química da série de amostras com razão Si/Al=5,25 a fim de verificar o comportamento de incorporação dos elementos quando há uma diminuição do alumínio na mistura reacional.

Na tabela 5.1.3.4 são apresentados os resultados da influência do tempo de cristalização na incorporação dos elementos no sólido, para a amostra com 0% de titânio. Observando os resultados da tabela 5.1.3.4 verifica-se que a razão Si/Al do sólido fica bem próximo à da mistura reacional. Ao comparar estes resultados com os da tabela 5.1.3.1 (Si/Al=3,75) observa-se que as amostras com razão Si/Al=5,25 se apresentam bem mais ricas em silício do que as amostras com razão Si/Al=3,75. Como nas amostras com razão Si/Al=3,75, a quantidade de alumínio incorporado no sólido

neste caso se mantém praticamente a mesma, independente do tempo de cristalização, em torno dos 18%.

**Tabela 5.1.3.4. Composição química das amostras com razão Si/Al=5,25 e 0% de Ti**

Amostra	Si/Al	Na/Al	*P <sub>Al</sub>	*P <sub>Si</sub>
50072	4,4	0,8	18,5	81,5
50096	4,3	0,7	18,7	81,3
500144	4,5	0,7	18,2	81,8
500168	4,6	0,7	17,8	82,2

$$*P_{Al}=100 \cdot P_{Al} \text{ e } P_{Si}=100 \cdot P_{Si}$$

A razão Na/Al, no caso destas amostras estão abaixo de 1, isso pode estar acontecendo pelo fato de ter menos alumínio na rede, pode sobrar mais espaço de forma que uma amina (o direcionador neste caso é o DABCO) protonada possa entrar para compensar a carga.

A tabela 5.1.3.5 apresenta os resultados do teor dos elementos no sólido das amostras mais cristalinas com razão Si/Al=5,25 e diferentes teores de titânio na forma protônica.

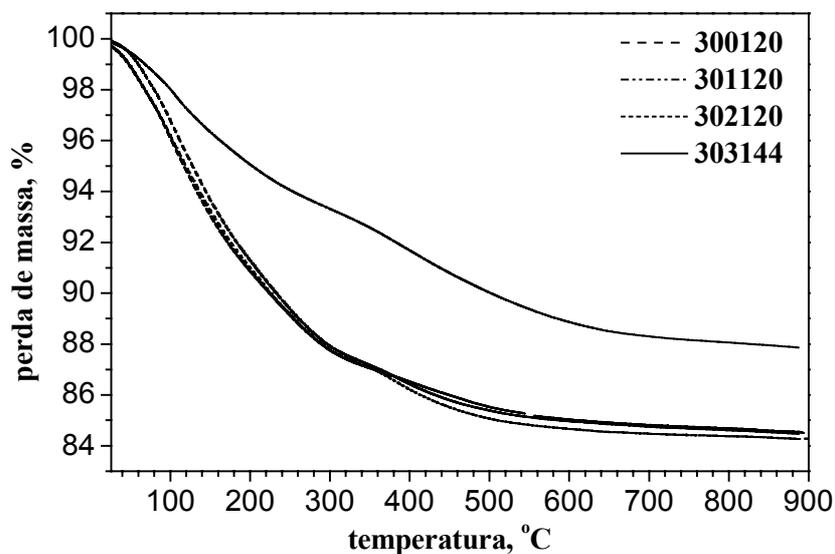
**Tabela 5.1.3.5. Composição química das amostras mais cristalinas com 1, 2 e 3% de Ti, na forma protônica.**

Amostra	100*P <sub>Al</sub>	100*P <sub>Ti</sub>	100*P <sub>Si</sub>	Na/Al	Si/Ti	Ti/Al
501120H	12,8	0,4	86,8	0,3	208	0,03
502168H	25,8	0,4	73,7	0,0	173	0,02
503120H	33,1	2,9	64,0	0,4	22,4	0,09

Os resultados da tabela 5.1.3.5 mostram que como esperado há um aumento na fração molar do titânio no sólido com o aumento do teor de titânio na mistura reacional. A eficiência de troca iônica esta na faixa de 60 a 100%.

#### 5.1.4. TERMOGRAVIMETRIA

Na figura 5.1.4.1 apresentam-se os resultados de TG, realizadas em atmosfera oxidante, das amostras representativas, isto é, as mais cristalinas. Constata-se que as amostras com 0, 1 e 2% de titânio sofrem uma perda total de massa em torno de 15%. A amostra com 3 % de titânio apresenta uma perda de massa bem menor do que as outras amostras, isso pode ser devido a menor cristalinidade quando ela é comparada com as demais.



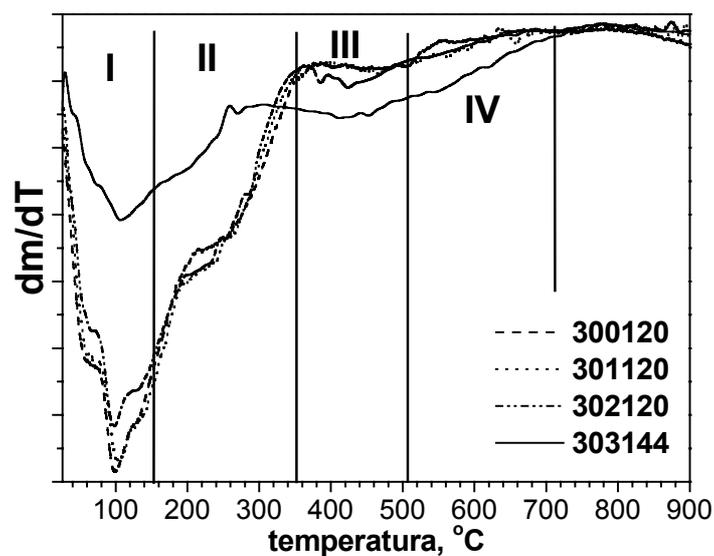
**Figura 5.1.4.1. Curvas de termogravimetria das amostras mais cristalinas (Si/Al=3,75)**

Os resultados de análise térmica diferencial apresentaram perdas de massa em quatro faixas de temperatura, cujas atribuições são apresentadas na tabela 5.1.4.1 [69].

**Tabela 5.1.4.1. Faixas de perdas de massa em termogravimetria**

<b>Faixa</b>	<b>Temperatura, °C</b>	<b>Atribuição [69]</b>
<b>I</b>	25-150	desidratação
<b>II</b>	150-350	Oxidação da amina ocluída e amina protonada compensando defeitos Si-O <sup>-</sup> na rede
<b>III</b>	350-500	Oxidação da amina protonada compensando carga na rede
<b>IV</b>	500-700	Oxidação do coque formado na decomposição anterior

Para uma melhor visualização os resultados de DTG das amostras representativas são apresentados na figura 5.1.4.2. Constata-se que o aumento no teor de titânio faz com que haja um aumento na perda de massa na faixa III. A perda de massa nesta faixa se deve a amina protonada que está compensando carga provavelmente gerada pelo titânio pentacoordenado da rede, pois os resultados de análise química (tabela 5.1.3.3) mostram que todo alumínio de rede está sendo compensado por sódio, já que a razão Na/Al está próximo à unidade.



**Figura 5.1.4.2. Curvas da derivada de termogravimetria**

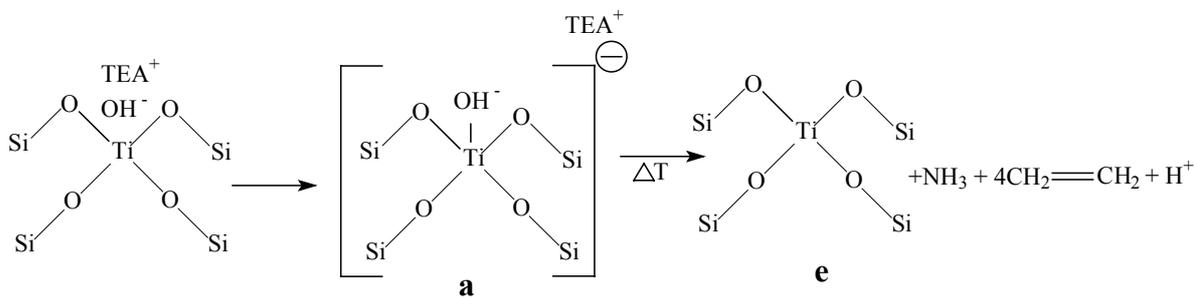
Considerando as atribuições da tabela 5.1.4.1 as perdas de massa para as amostras foram quantificadas e são apresentadas na tabela 5.1.4.2.

**Tabela 5.1.4.2. Perdas de massa em atmosfera oxidante das amostras com 0; 1; 2 e 3% de Ti (Si/Al = 3,75)**

Amostra	Perda de massa, %				
	I	II	III	IV	Total
300120	6,9	6,0	1,5	0,7	15,2
301120	6,3	6,5	1,8	0,6	15,2
302120	6,8	6,2	2,0	0,6	15,5
303144	3,7	3,8	2,6	1,7	11,7

Observando os resultados da tabela 5.1.4.2 constata-se realmente a existência de espécies de amina protonada que estariam associadas à rede, possivelmente devido à presença de titânio, pois aumenta com o aumento do teor do mesmo. Segundo Blasco e colaboradores [21] as amostras de [Ti, Al]-Beta apresentaram resultados semelhantes.

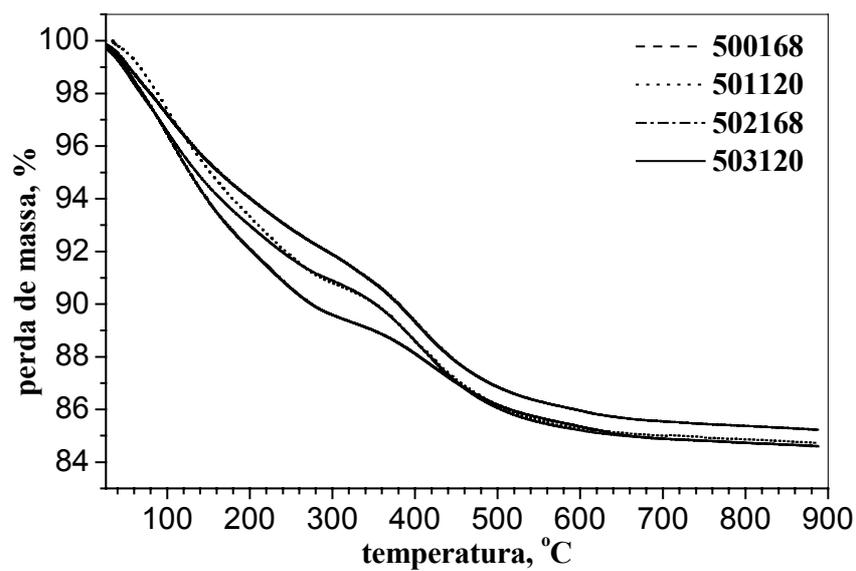
Estes autores propuseram um modelo para a coordenação de titânio na rede das amostras de [Ti, Al]-Beta, o qual está representado no esquema 5.1.4.1.



**Esquema 5.1.4.1**

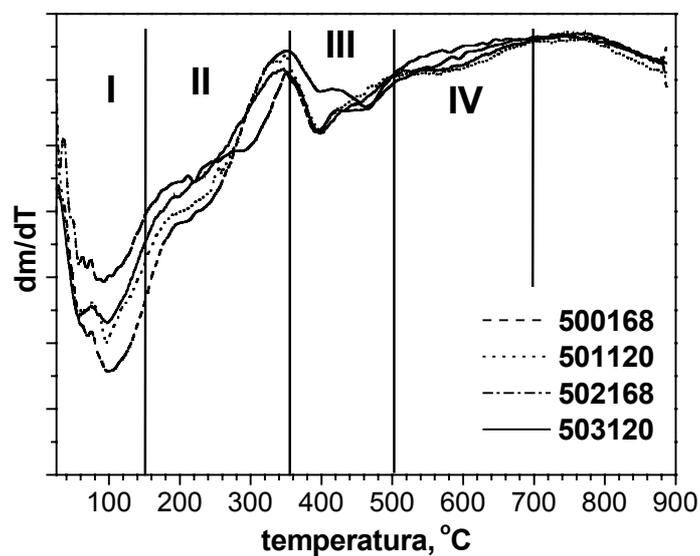
Neste trabalho os autores sugeriram que as espécies **a** com titânio pentacoordenado, estariam sendo formadas a partir da reação entre a espécie que tem titânio tetracoordenado com uma molécula de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH). O cátion  $\text{TEA}^+$  da espécie **a** estaria sendo estabilizado pela carga negativa gerada pelos 4 átomos de oxigênio ligados ao titânio. A formação das espécies **a** estaria consumindo uma molécula de TEOH, isso fará com que o aumento do teor de titânio gere um aumento no consumo do direcionador. A espécie **a** também pode se coordenar com uma molécula de TEOH ou  $\text{H}_2\text{O}$ , isso levaria o átomo de titânio para coordenação 6. Essas espécies estariam confirmando a preferência do titânio em ficar hexacoordenado com o oxigênio em óxidos e silicatos.

Na figura 5.1.4.3 apresentam-se os resultados de TG, realizadas em atmosfera oxidante, das amostras representativas com razão  $\text{Si}/\text{Al}=5,25$ . Constata-se que a perda de massa total para todas as amostras está em torno de 15% igual que no caso das amostras com razão  $\text{Si}/\text{Al}=3,75$ .



**Figura 5.1.4.3. Curvas de termogravimetria das amostras mais cristalinas (Si/Al=5,25)**

Na figura 5.1.4.4 apresentam-se os resultados de DTG das amostras representativas com razão Si/Al=5,25.



**Figura 5.1.4.4. Curvas de DTG das amostras mais cristalinas (Si/Al=5,25)**

Constata-se que perda de massa na faixa III se mantém constante para os três teores de titânio, ou seja, neste caso não se observa um aumento do titânio pentacoordenado, cuja perda de massa (faixa III) se deve a amina protonada que está compensando carga gerada por essa espécie de titânio.

A tabela 5.1.4.3 apresenta os resultados de perdas de massa para as amostras com razão Si/Al=5,25 e os 3 teores de titânio. Constata-se que a perda de massa de amina protonada é maior nas amostras com razão Si/Al=5,25 do que no caso das amostras com Si/Al=3,75, isso era esperado, pois a incorporação de titânio no sólido para as amostras com Si/Al=5,25 (tabela 5.1.3.5) foi bem maior que para as de razão 3,75 (tabela 5.1.3.3).

**Tabela 5.1.4.3. Perdas de massa em atmosfera oxidante das amostras com 0; 1; 2; e 3% de Ti (Si/Al = 5,25)**

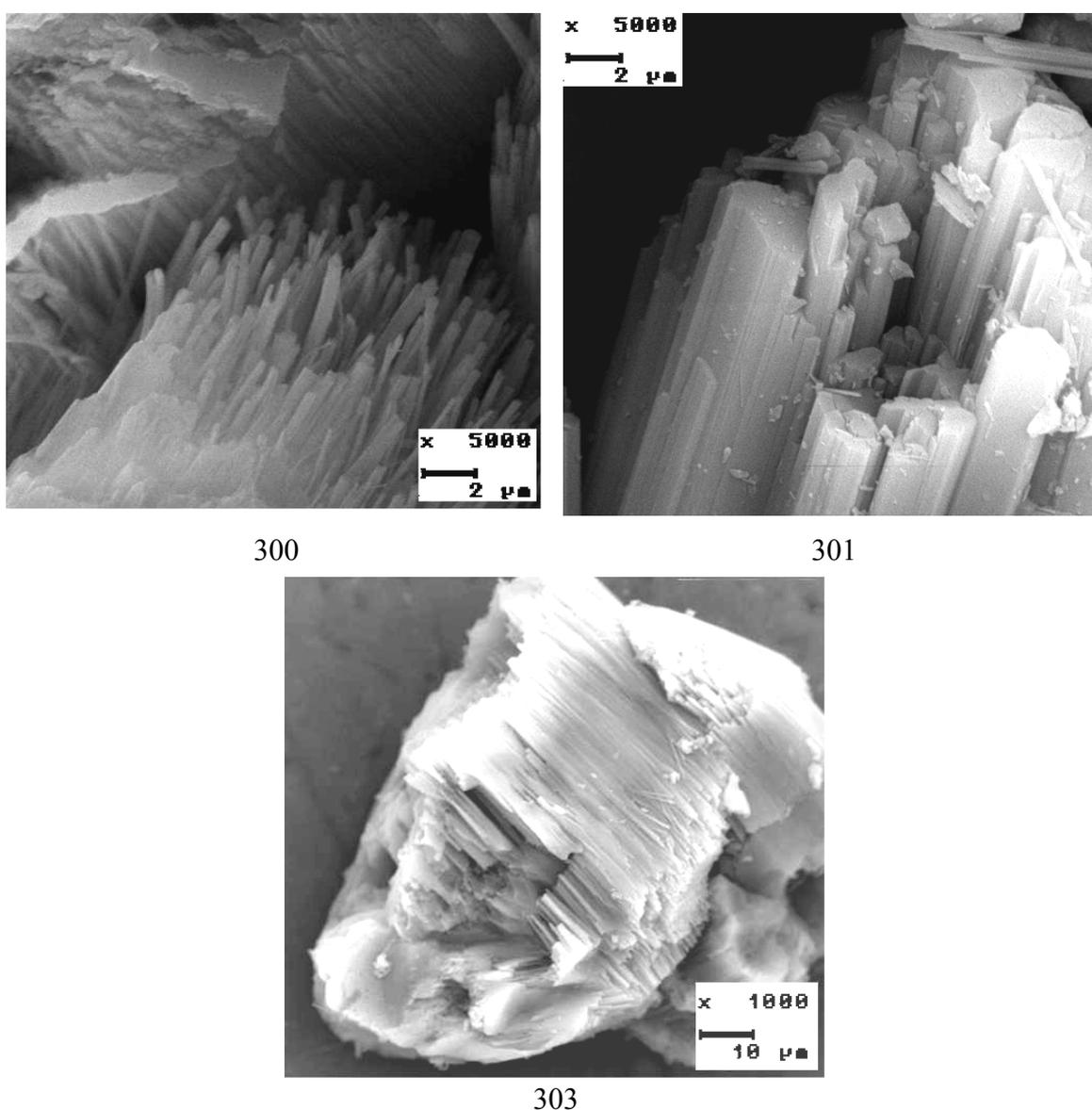
Amostra	Perda de massa, %				
	I	II	III	IV	Total
500120	6,1	4,9	2,8	1,3	15,1
501120	4,9	5,0	3,9	1,1	15,0
502168	4,6	4,6	4,0	1,3	14,5
503120	5,5	4,4	4,0	1,2	15,1

Além disso, como pode ser visto na tabela 5.1.3.4, a razão Na/Al está em torno de 0,8, o que mostra que provavelmente há alumínio de rede sendo compensado por cátion de amina. No entanto mesmo aumentando o teor de titânio, de 2 para 3%, a perda de massa referente a amina protonada se mantém praticamente constante, talvez haja falta de espaço já que as moléculas de DABCO são bastante volumosas.

### 5.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

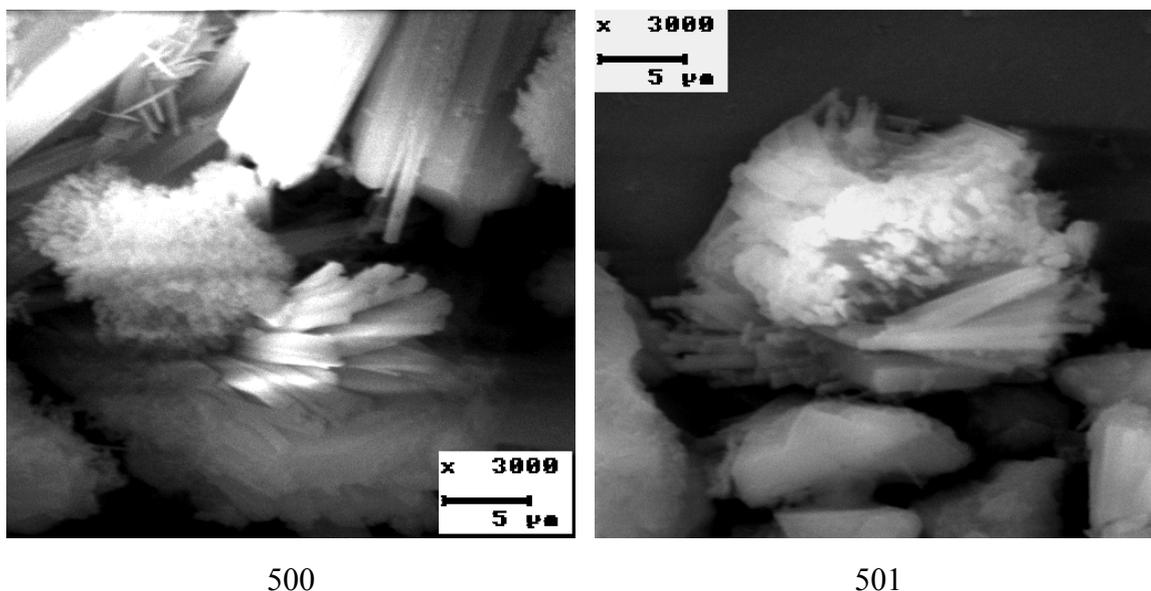
Na Figura 5.1.5.1 podemos observar as micrografias das amostras com 0, 1 e 3% de titânio (300, 301 e 303, respectivamente). Constata-se que, independente do teor de titânio, a morfologia dos cristais é formada por agulhas, a qual é característica da estrutura MOR.

Observando a figura 5.1.5.1 constata-se que no caso da amostra sem titânio, as agulhas estão bastante segregadas. Já para as amostras com 1 e 3% de titânio as partículas em forma de agulhas se aglomeram formando blocos mais compactos.



**Figura 5.1.5.1. Micrografias das amostras com 0, 1 e 3% de titânio**

Na Figura 5.1.5.2 pode se observar as micrografias das amostras com razão Si/Al=5,25 e 0 e 1% de titânio (500 e 501, respectivamente). Constata-se que semelhante às amostras com Si/Al=3,75, a morfologia dos cristais é formada por agulhas independente do teor de titânio.



**Figura 5.1.5.2. Micrografias das amostras com razão Si/Al=5,25 e 0 e 1% de titânio**

Na Figura 5.1.5.3 pode se observar as micrografias das amostras com razão Si/Al=10,5 e 0 e 1% de titânio (1000 e 1001, respectivamente). Constata-se que semelhante às outras amostras a morfologia dos cristais é formada por agulhas independente do teor de titânio.

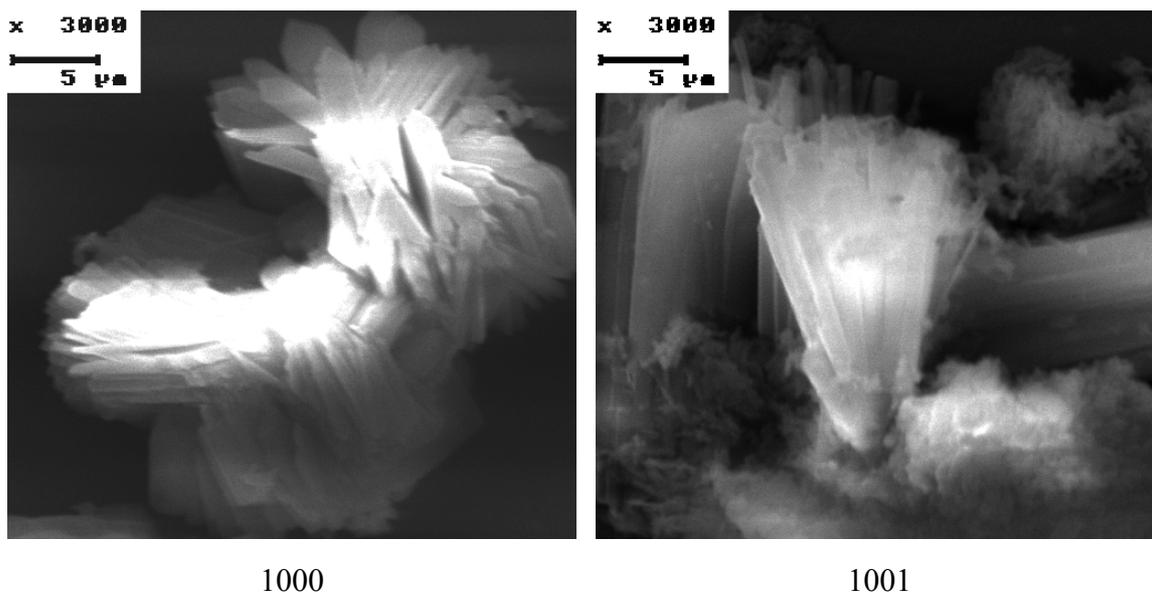


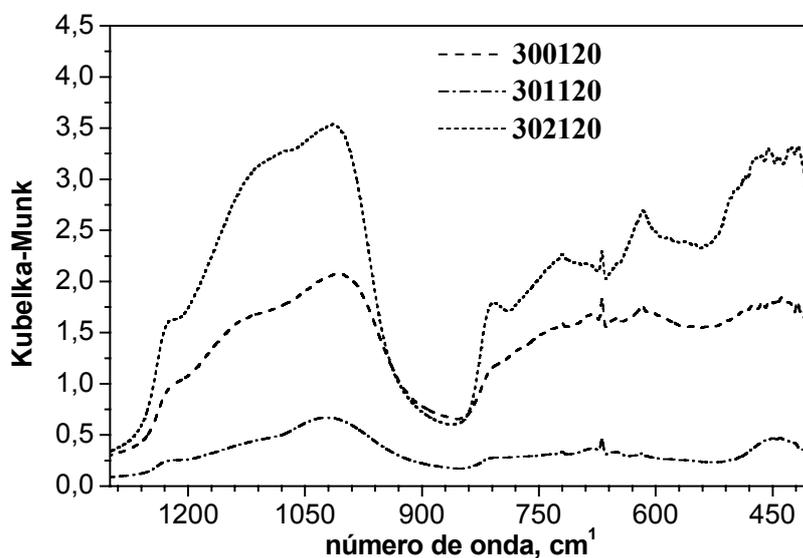
Figura 5.1.5.3. Micrografias das amostras com razão Si/Al=10,5 e 0 e 1% de titânio

### 5.1.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA DIFUSA

Esta técnica foi utilizada para verificar a formação da banda em torno de  $960\text{ cm}^{-1}$ , já que alguns autores como Tuel [70, 71], Thangaraj [38] e Smirnov [72], atribuem esta banda às vibrações Si-O-Ti, ou seja, como prova da incorporação do titânio na rede da peneira molecular. No entanto Blasco e colaboradores [73] observaram uma forte intensidade da banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  para a MCM-41 formada só por sílica, e atribuíram à grande quantidade de grupos silanóis presente. Porém, ao incorporar titânio na MCM-41, observaram que houve um aumento na intensidade dessa banda; resultados semelhantes também foram observados por Jahn [48] para a [Ti, Al]-Beta. Estes fatos levaram estes autores a concluírem que a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à contribuição de grupos silanóis e à presença de átomos de titânio na estrutura da zeólita.

A figura 5.1.6.1 apresenta os espectros de infravermelho das amostras calcinadas, com 0, 1 e 2 % de titânio, com 120 horas de cristalização. Observando os

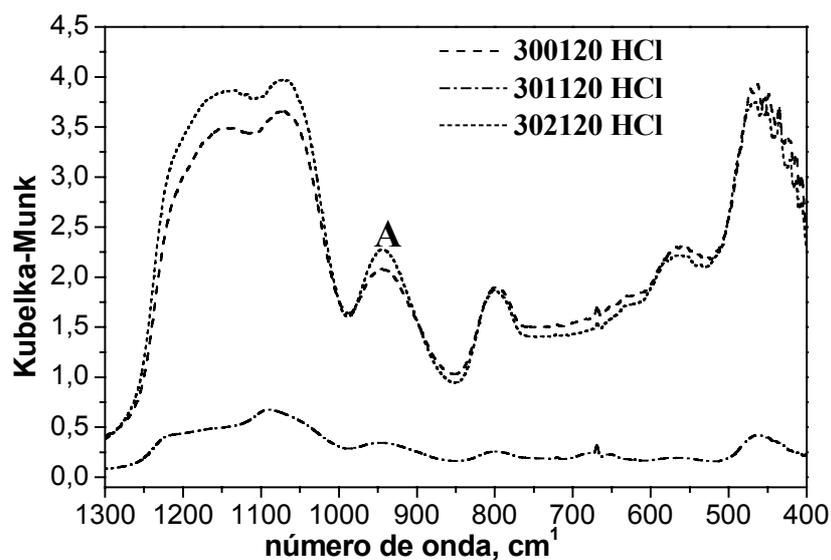
espectros constata-se que nenhuma das amostras, inclusive as que têm titânio, apresenta a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 5.1.6.1. Espectros de infravermelho das amostras com 0; 1; e 2% de titânio**

Resultados semelhantes também foram observados por Chandwadkar e colaboradores [58] para amostras de Al-H-MOR e Ti-H-MOR. Segundo estes autores estaria ocorrendo uma sobreposição das bandas atribuídas à vibração Si-O-Al e Si-O-Ti, com o fim de evitar essa sobreposição realizaram um tratamento com uma solução de HCl ( $5\text{ mol L}^{-1}$ ) por uma hora a  $90^{\circ}\text{C}$ , para a extração do alumínio de rede. Realmente após esse tratamento observaram a formação da banda em  $960\text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade aumentava com o aumento do teor de titânio.

Realizou-se o mesmo tratamento para as amostras cujos espectros foram apresentados na figura 5.1.6.1. A figura 5.1.6.2 apresenta os espectros dessas amostras após o tratamento com HCl. Constata-se que a banda A, a  $960\text{ cm}^{-1}$ , se destaca inclusive para a amostra sem titânio. Para verificar o teor de titânio e alumínio no sólido após o tratamento com HCl, realizou-se uma análise química.



**Figura 5.1.6.2. Espectros de infravermelho das amostras com 0, 1 e 2% de titânio tratadas com HCl**

A tabela 5.1.6.1 apresenta os resultados da composição química das amostras antes e após o tratamento com HCl.

**Tabela 5.1.6.1. Composição química das amostras ante e após o tratamento com HCl**

<b>Amostra</b>	<b>Si/Ti</b>	<b>Si/Al</b>
300120	-	3,2
300120-HCl	-	15,7
301120	81,1	3,7
301120-HCl	115,4	78,3
302120	55,6	2,4
302120-HCl	67,8	8,9

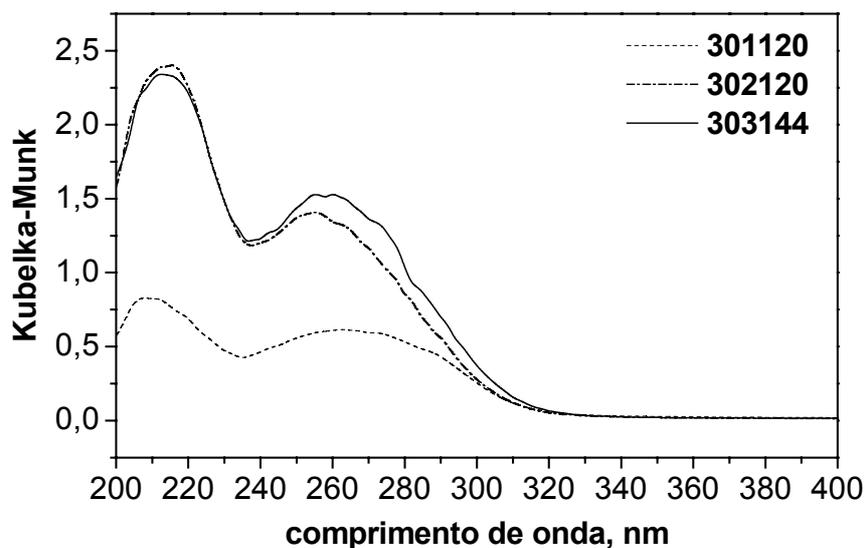
Observando os resultados da tabela 5.1.6.1, verifica-se que além da extração do alumínio de rede, também houve a extração de titânio durante esse tratamento. Estes resultados fazem sugerir que a banda A esteja relacionada realmente com defeitos na

rede e não como evidência da incorporação de titânio na rede. Isso pode ser realmente confirmado observando o espectro da amostra sem titânio, que apresenta a banda A tão intensa quanto a da amostra com 2 % de titânio. Resultados semelhantes também foram constatados por Balkus e colaboradores [74], que observaram a formação da banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  no espectro da amostra de silicalita 1, sem titânio, concluindo que se devia à contribuição de defeitos na rede da estrutura MFI.

Como os resultados mostram que a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de infravermelho nestas condições de trabalho, se deve a defeitos na estrutura zeolítica, não foram realizadas medidas para as outras séries de amostras (Si/Al=5,25 e 10,50).

### **5.1.7. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS POR REFLETÂNCIA DIFUSA**

Os resultados de espectroscopia na região do UV-VIS por refletância difusa para verificar a influência do teor de titânio no perfil dos espectros, para amostras com 1, 2 e 3% de titânio, são mostrados na figura 5.1.7.1. Observa-se a formação de duas bandas de absorção com máximos na faixa de 210 a 214 nm e outra na faixa de 255 a 260 nm. Constata-se que a intensidade da banda em 260 nm aumenta com o aumento do teor de titânio. Porém a intensidade da banda em 214 nm apresenta um aumento mais pronunciado quando se trata da amostra com 1% de titânio e já para o de 2 e 3% se mantém praticamente constante.



**Figura 5.1.7.1. Espectros de UV-vis das amostras com 1;, 2; e 3% de titânio (Si/Al = 3,75)**

Com relação à atribuição das bandas observadas nos espectros de UV-vis, têm-se relatos como de Zecchina e colaboradores [75] que analisaram amostras de TS-1 e TS-2 por UV-vis, observaram que os espectros apresentavam bandas em 210 nm que atribuíram ao titânio tetracoordenado isolado na rede e outra banda em 240 nm, a qual foi atribuída ao titânio isolado hexacoordenado de rede.

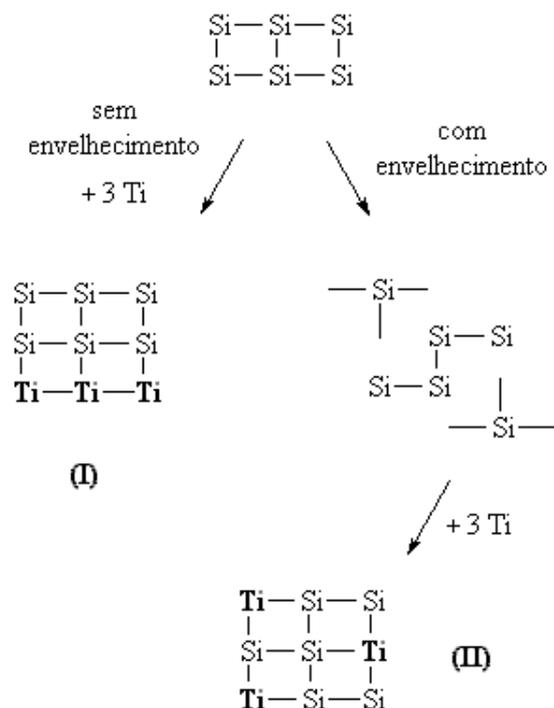
Geobaldo e colaboradores [76] analisaram amostras na presença e ausência de H<sub>2</sub>O (vácuo) e observaram que a TS-1 sem H<sub>2</sub>O apresentava uma forte banda na região de 200 nm, a qual atribuíram ao titânio isolado tetracoordenado. Já a banda em 265 nm atribuíram ao titânio hexacoordenado isolado e a de 320 nm ao TiO<sub>2</sub> anatase. As amostras com H<sub>2</sub>O apresentaram uma banda a 265 nm, ou seja, houve uma mudança na coordenação de tetra para hexa, que foi devido à ligação do titânio com duas moléculas de H<sub>2</sub>O.

Autores como Blasco e colaboradores [29] e Jahn e colaboradores [47] atribuíram a banda em 268 nm a regiões ricas em titânio hexacoordenado parcialmente condensado contendo ligações Ti-O-Ti.

No entanto Tuel e colaboradores [71] analisaram amostras de TS-1 e observaram uma banda atribuída ao titânio isolado tetracoordenado de rede em 210 nm e um ombro em 270 nm, o qual atribuíram a espécies de titânio extra-rede (não sendo anatase) e não ao titânio hidratado.

Duprey e colaboradores [77] observaram que a TS-1 apresentava bandas na região de 210 a 240 nm. Eles atribuíram essas bandas a titânio de rede tetracoordenado e hexacoordenado respectivamente. A banda em torno de 370 nm foi atribuída a  $\text{TiO}_2$  anatase.

Observando os espectros da figura 5.1.7.1 constata-se a formação das duas bandas, atribuídas ao titânio tetra e hexacoordenado de rede. No entanto não se observa nenhuma banda na faixa de 320 nm, a qual é devido à existência de  $\text{TiO}_2$  anatase. O aumento na intensidade da banda em 260 nm, leva a crer que o aumento do teor de titânio na rede esteja criando um ambiente mais rico em titânio, em forma de ilhas de titânio como mostra esquema 5.1.7.1, gerando regiões mais hidrofílicas [63].

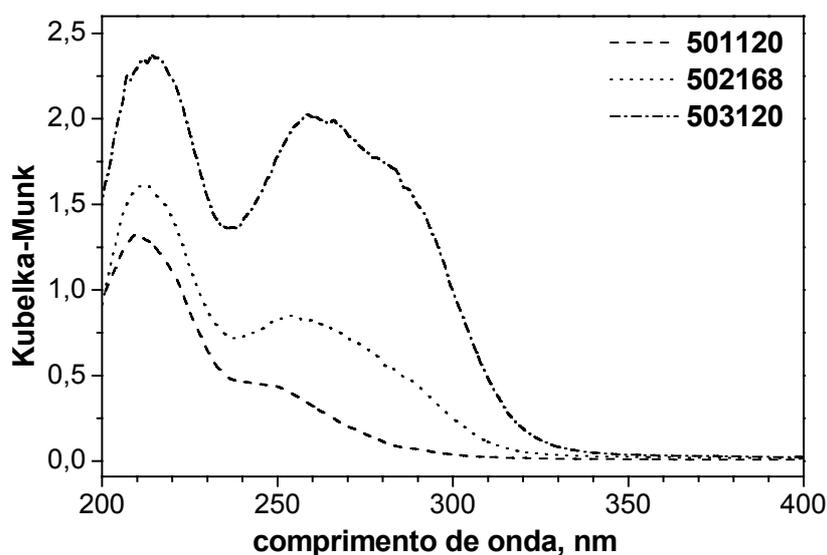


**Esquema 5.1.7.1 [63]**

Resultados semelhantes foram relatados por Borin [63], que observou as duas bandas na mesma região para a TS-1 sintetizada utilizando  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  como fonte de titânio. Constatou uma diminuição na intensidade da banda em 255 nm, realizando um envelhecimento da mistura reacional. Já que segundo o autor com o envelhecimento da mistura reacional estaria ocorrendo uma maior despolimerização da  $\text{SiO}_2$  e conseqüentemente uma melhor distribuição dos átomos de titânio na rede. Isso evitaria a formação de regiões hidrofílicas, como são as ilhas de titânio, vide esquema 5.1.7.1, fazendo com que menos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  fossem atraídas, reduzindo assim a quantidade de titânio hexacoordenado.

Os espectros de UV-vis obtidos para as amostras de Ti-MOR da figura 5.1.7.1 apresentaram uma banda em 260 nm, ausente nos espectros de Ti-MOR mostrados por Chandwadkar [58], provavelmente se deve ao fato de que os teores de titânio das amostras sintetizadas neste trabalho sejam maiores do que as sintetizadas por esses autores.

Na figura 5.1.7.2 apresentam-se os resultados de espectroscopia na região do UV-VIS por refletância difusa para verificar a influência do teor de titânio no perfil dos espectros, para amostras mais cristalinas com razão Si/Al=5,25.

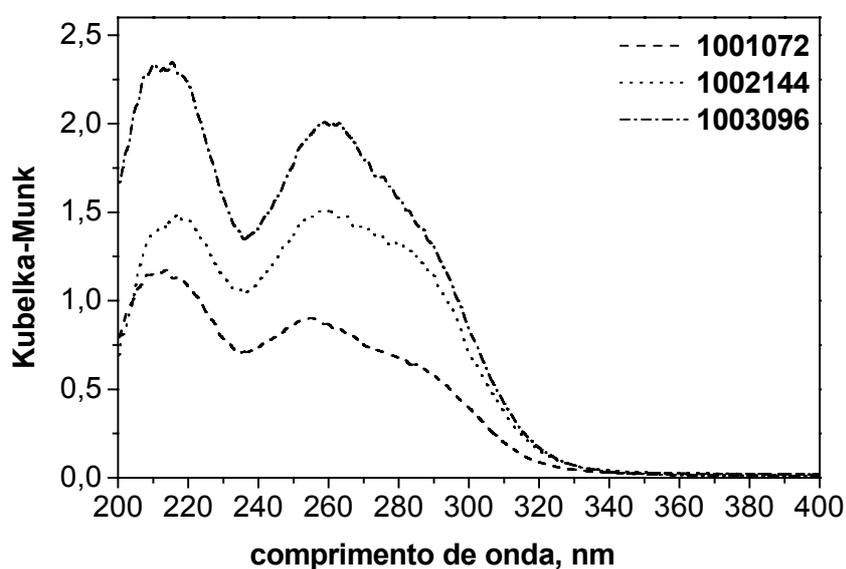


**Figura 5.1.7.2. Espectros de UV-vis das amostras mais cristalinas com razão (Si/Al = 5,25)**

Semelhantes aos resultados das amostras com razão Si/Al=3,75, observa-se a formação das duas bandas de absorção com máximos na faixa de 210 a 214 nm e outra na faixa de 250 a 260 nm. Constatou-se que as intensidades das duas bandas aumentam com o aumento do teor de titânio.

Estes resultados vêm a confirmar a existência das duas espécies de titânio: tetra e hexacoordenado de rede semelhantes aos resultados observados por Duprey e colaboradores [77]. Para a amostra com 3 % de titânio esse aumento é mais pronunciado, ou seja, há uma maior quantidade das duas espécies de titânio, isto é o esperado já que é a amostra com maior teor de titânio no sólido. Ao comparar estes resultados com os obtidos para as amostras com Si/Al=3,75 se observa que há um aumento na intensidade da banda atribuída ao titânio hexacoordenado de rede. Os

resultados de espectroscopia na região do UV-VIS por refletância difusa para verificar a influência do teor de titânio no perfil dos espectros, para as amostras mais cristalinas com razão Si/Al=10,5 e 1, 2 e 3% de titânio, são mostrados na figura 5.1.7.3. Provavelmente o fato de ter menos alumínio na rede esteja contribuindo para maior incorporação de titânio no sólido, pelo menos foi o comportamento observado ao comparar as amostras com razão Si/Al=3,75 e 5,25.



**Figura 5.1.7.3. Espectros de UV-vis das amostras representativas com razão Si/Al=10,5**

Este aumento no teor de titânio estaria propiciando a formação de ilhas de titânio. Também se observa um ombro na banda de 260 nm que poder ser a contribuição das espécies de titânio pentacoordenado, que já foram sugeridos baseado nos resultados de termogravimetria, para as amostras com razão Si/Al=5,25.

### 5.2.1. SÍNTESE DA Ti-MOR COM $H_2TiF_6$

Neste item serão apresentados os resultados da influência da razão Si/Al, do teor de titânio e do tempo de cristalização; nas propriedades das amostras sintetizadas com o  $H_2TiF_6$ .

Para uma série de amostras com razão Si/Al=3,75, os teores de titânio da mistura reacional foram 1, 2 e 3% de titânio, ou seja,  $x_g = 0,075$ ; 0,150 e 0,225 na seguinte composição molar:

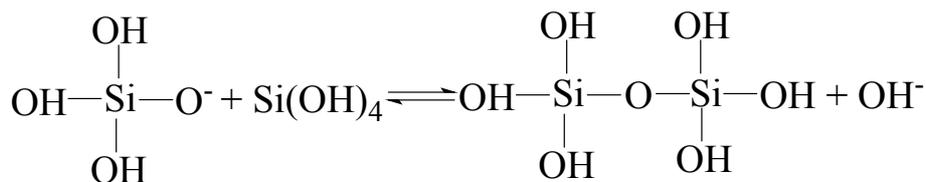


Neste caso, ao adicionar titânio na mistura reacional não se conseguia obter a estrutura MOR e ao comparar com os valores de pH das outras sínteses das amostras onde foi obtida, constatou-se que os mesmos estavam baixos, em torno de 10, isso se deve a adição da fonte de titânio, que neste caso é o ácido hexafluorotitânico. Este fato levou a realizar um ajuste do pH da mistura reacional com uma solução de hidróxido de sódio até um valor de 13,7, cujos volumes são apresentados na tabela 5.2.1.1.

**Tabela 5.2.1.1. Volumes de NaOH utilizado para ajuste do pH da mistura reacional**

Amostra	Volume de NaOH, mL
Ac301	5,0
Ac302	6,0
Ac303	7,0

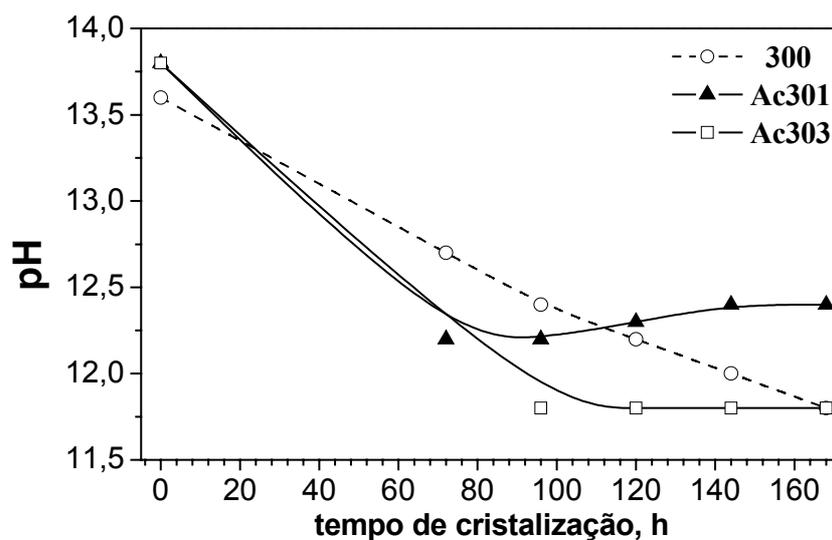
O ajuste do pH se fez necessário, pois a concentração dos íons  $OH^-$  atuam dissolvendo a alumina e a sílica formando anion aluminatos e silicatos, como mostram os esquemas 5.1.1.1 e 5.2.1.1, para posterior reorganização e formação da rede em diferentes graus de oligomerização.



Esquema 5.2.1.1 [67]

Com pH abaixo de 10, o ácido mono-silícico é ionizado a um grau bem menor [67], isso faz com que a dimerização seja muito lenta, prejudicando a formação da rede cristalina.

A figura 5.2.1.1 mostra as curvas de pH das amostras com razão Si/Al=3,75 e 0, 1 e 3% de titânio em função do tempo de cristalização.



**Figura 5.2.1.1. Curvas de pH em função do tempo de cristalização (160°C)**

Observando a figura 5.2.1.1 constata-se que o pH da mistura reacional das amostras ao adicionar titânio se mantém constante, isso porque foi ajustado em 13,7 com a solução de hidróxido de sódio. A amostra sem titânio, linha tracejada no gráfico da figura 5.2.1.1, não teve o pH da mistura reacional ajustado. Constata-se que há uma diminuição bem pronunciada no valor do pH para a amostra com 3% de titânio quando

comparado ao de 1%. Isso ocorre, pois o aumento da fonte de titânio, o ácido hexafluorotitânico, leva ao aumento no consumo dos íons hidroxilas abaixando o pH.

Nesta série também se realizou síntese para amostras com razão Si/Al=5,25 cujos teores de titânio na mistura reacional foram de 1, 2 e 3%, na seguinte composição molar:

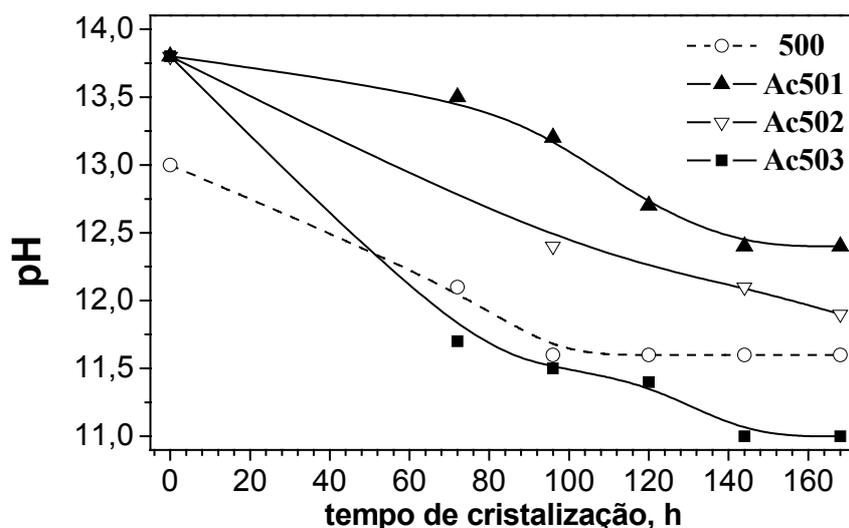


A figura 5.2.1.2 mostra as curvas de pH das amostras em função do tempo de cristalização. Neste caso, também ao adicionar titânio, só foi possível a obtenção da estrutura MOR ao realizar um ajuste do pH da mistura reacional com uma solução de hidróxido de sódio. Os volumes de NaOH utilizado para o ajuste do pH são mostrados na tabela 5.2.1.2.

**Tabela 5.2.1.2. Volumes de NaOH utilizado para ajuste do pH da mistura reacional**

<b>Amostra</b>	<b>Volume de NaOH, mL</b>
Ac501	7,0
Ac502	8,0
Ac503	9,0

Somente para a amostra sem titânio, linha tracejada do gráfico, não foi necessário realizar esse ajuste do pH. O ajuste do pH se fez necessário, devido à baixa concentração dos íons  $\text{OH}^-$  que atuam dissolvendo a alumina e a sílica, como mostra o esquema 5.1.1.1 e 5.2.1.1.



**Figura 5.2.1.2- Curvas de pH para a série com Si/Al =5,25 em função do tempo de cristalização (160°C)**

Observa-se que o aumento do teor de titânio na mistura reacional provoca uma diminuição no valor do pH final. Isso se deve ao consumo de maior quantidade de hidroxilas para a neutralização da fonte de titânio.

Realizou-se a síntese para uma série de amostras com razão Si/Al=10,5 cujos teores de titânio na mistura reacional foram de 1, 2 e 3%, na seguinte composição molar:

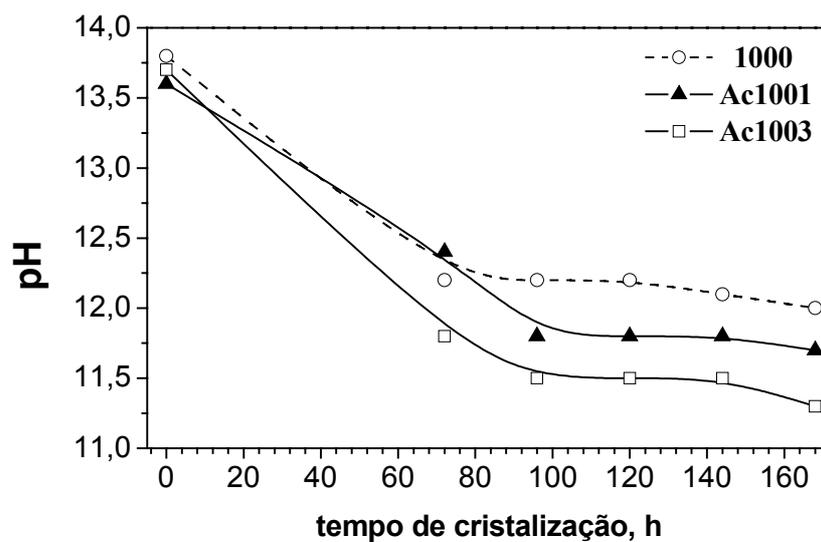


A figura 5.2.1.3 mostra as curvas de pH das amostras com razão Si/Al=10,5 em função do tempo de cristalização. O pH da mistura reacional foi ajustado para todas as amostras, como no caso das outras séries, com uma solução de NaOH. A tabela 5.2.1.3 apresenta os volumes de NaOH utilizado para o ajuste do pH da mistura reacional.

**Tabela 5.2.1.3. Volumes de NaOH utilizado para ajuste do pH da mistura reacional**

Amostra	Volume de NaOH, mL
Ac1001	9,0
Ac1002	10
Ac1003	11

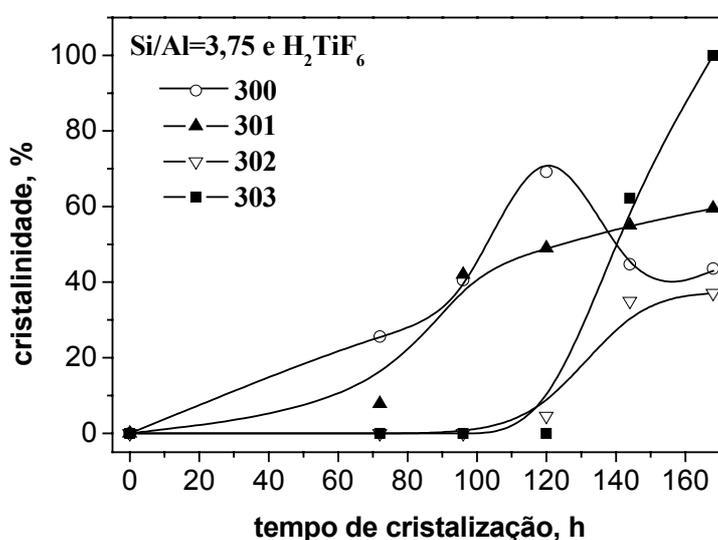
Observa-se que o pH final das amostras diminui com o aumento do teor de titânio devido ao aumento do consumo da hidroxila para neutralizar a fonte de titânio adicionada.



**Figura 5.2.1.3- Curvas de pH para a série com Si/Al =10,5 em função do tempo de cristalização (180°C)**

## 5.2.2. CURVAS DE CRISTALINIDADE

Na figura 5.2.2.1 pode-se observar a evolução da estrutura MOR, ou cristalinidade em função do tempo de cristalização, para as amostras com os teores de titânio. A amostra padrão nesta serie é a amostra com 3% de titânio e 168 horas de cristalização. Constata-se que, com os teores mais baixos de titânio (0 e 1%), a estrutura MOR começa a se formar somente a partir de 72 horas de cristalização.

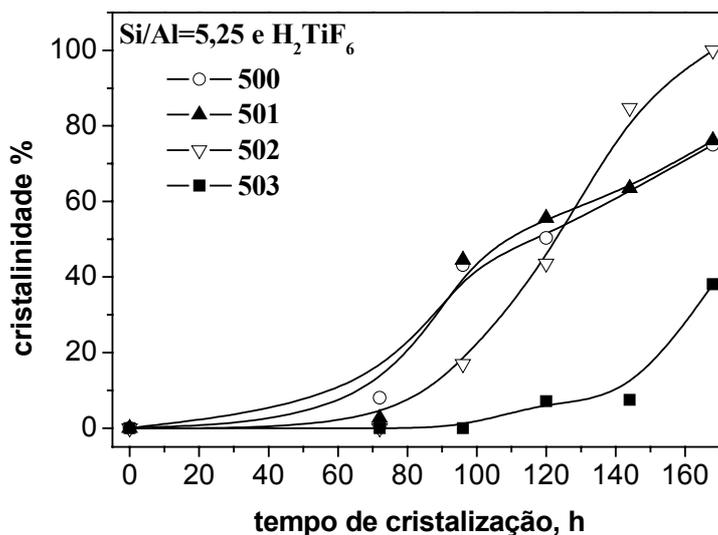


**Figura 5.2.2.1. Curvas de cristalinidade em função do tempo de cristalização (160°C)**

Observando as curvas da figura 5.2.2.1 constata-se que para as misturas com maior teor de titânio o tempo de indução aumenta mais ainda. Inclusive a amostra com 3% só começa a formar com 144 horas e a mais cristalina. Os resultados da amostra com 3% de titânio com 144 e 168 horas foram reproduzidos. Estas amostras seguem o mesmo comportamento que as amostras sintetizadas com TEOT, que mostram que a incorporação de titânio prejudica na formação da estrutura MOR.

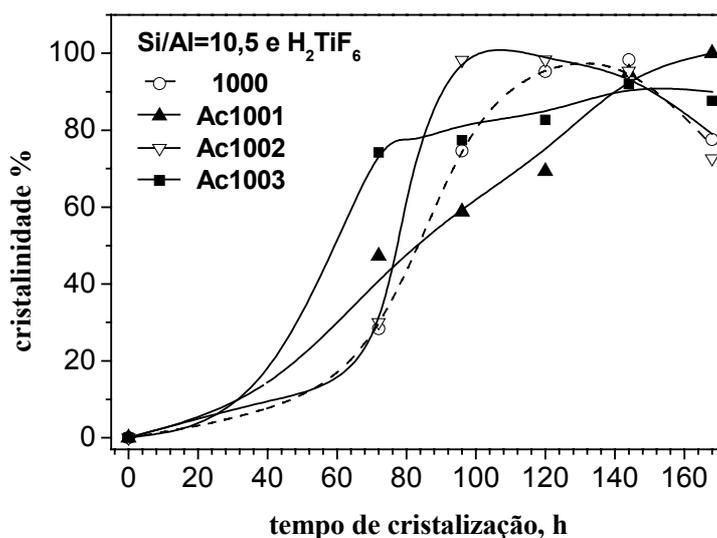
Na figura 5.2.2.2 pode-se observar a curva de cristalinidade do sólido em função do tempo de cristalização para todas as amostras com razão Si/Al=5,25. Neste caso a

amostra considerada padrão é a amostra com 2% de titânio e 168 horas de cristalização. Constata-se que somente a amostra sem titânio segue o mesmo comportamento que as amostras com razão Si/Al=3,75, onde a estrutura MOR começa a se formar a partir de 72 horas de cristalização.



**Figura 5.2.2.2. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo (160°C)**

Observando as curvas de cristalinidade do sólido em função do tempo de cristalização para todas as amostras com razão Si/Al=10,5, constata-se que a cristalinidade das amostras está aumentando com o tempo. Nas curvas destas amostras não se observa o decréscimo na cristalinidade que foi observado nas amostras anteriores, isso pode ser devido à menor quantidade de alumínio. Para a amostra com 3% de titânio há um decréscimo acentuado na cristalinidade, mostrando que o aumento do teor de titânio desfavorece a formação da estrutura MOR.



**Figura 5.2.2.3. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=10,5 em função do tempo (180°C)**

Observando as curvas da figura 5.2.2.3 constata-se que a amostra com 0% de titânio e 144 horas de cristalização é a mais cristalina, pelo qual foi considerada padrão. Observa-se que todas as amostras apresentam altas cristalinidades, muito próximas à do padrão. A cristalinidade das amostras com titânio passa por um máximo e logo começa a sofrer uma diminuição, somente no caso da amostra com 2% de titânio é que essa queda se mostra mais acentuada. O comportamento desta série de amostras é diferente das séries anteriores, pois ao contrário das outras razões Si/Al, a adição de titânio neste caso parece não afetar a formação da fase MOR. Provavelmente o teor de titânio incorporado no sólido está sendo menor que nos outros casos.

### 5.2.3. ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados da influência do tempo de cristalização na composição química do sólido, para a amostra com razão Si/Al=3,75 e 1% de titânio, são apresentados na tabela 5.2.3.1.

**Tabela 5.2.3.1. Composição química da amostra com 1% de titânio**

Amostra	Si/Ti	Si/Al	Na/Al	Ti/Al	*P <sub>Ti</sub>	*P <sub>Al</sub>	*P <sub>Si</sub>
Ac301072	221	4,4	0,9	0,02	0,4	18,4	81,2
Ac301120	255	4,8	0,9	0,02	0,3	17,3	82,4
Ac301144	293	5,2	1,0	0,02	0,3	16,0	83,7
Ac301168	293	5,4	0,9	0,02	0,3	15,5	84,2

$$*P_{Ti}=100*P_{Ti}; *P_{Al}=100*P_{Al} \text{ e } *P_{Si}=100*P_{Si}$$

Observa-se que a incorporação do alumínio é bastante rápida, pois com 72 horas 18% do sólido é formado por esse elemento, comportamento semelhante se observa para a amostra sintetizada com TEOT, no entanto a amostra sintetizada com ácido hexafluorotitânico se apresenta mais rica em silício. Observando a fração molar para as amostras com diferentes tempos de cristalização, constata-se que o sólido está formado em torno de 80% por silício. Observando os resultados da tabela 5.2.3.1 constata-se que a taxa de incorporação do silício é menor que a do alumínio e do titânio. Resultados semelhantes também foram observados por Cambior e colaboradores [39], durante a síntese da Ti-BEA. Já que com o passar do tempo a fração molar do silício vai aumentando, em detrimento da diminuição do alumínio, que cai de 19 para 15% na amostra com 168 horas de cristalização; no entanto a fração molar do titânio se mantém constante. Estes resultados são semelhantes a resultados encontrados por Jahn [48] na síntese da [Ti, Al]-Beta, onde foi constatado que o alumínio era o responsável pela nucleação da estrutura BEA, porém as amostras eram mais ricas ainda em silício. A incorporação do titânio no sólido nas amostras sintetizadas com TEOT é maior do que quando se utiliza o ácido hexafluorotitânico.

Como a razão Na/Al, está em torno de 1 pode-se constatar que todo alumínio de rede está sendo neutralizado pelo sódio como no caso das amostras sintetizadas com TEOT.

A tabela 5.2.3.2 apresenta resultados da influência da variação do teor de titânio na mistura reacional na incorporação dos elementos no sólido, para as amostras mais cristalinas desta série na forma protônica.

**Tabela 5.2.3.2. Teor global dos elementos no sólido para a amostra com diferentes teores de titânio no gel na forma protônica**

Amostra	Si/Ti	Si/Al	Na/Al	*P <sub>Ti</sub>	*P <sub>Al</sub>	*P <sub>Si</sub>
Ac301168H	293	5,4	0,1	0,3	15,5	84,2
Ac302168H	149	6,5	0,2	0,6	13,3	86,1
Ac303168H	79	4,3	0,0	1,0	18,6	80,4

$$*P_{Ti}=100*P_{Ti}; *P_{Al}=100*P_{Al} \text{ e } *P_{Si}=100*P_{Ti}$$

Observando os resultados da tabela 5.2.3.2 pode-se constatar que o teor de titânio aumenta no sólido de forma pronunciada para a amostra com 3% de titânio no gel. A incorporação de titânio no sólido no caso destas amostras é menor do que nas amostras sintetizadas com TEOT, isso pode ser constatado quando se comparam os resultados das tabelas 5.1.3.3 e 5.2.3.2. Estes resultados levam a crer que o titânio tem mais dificuldade de se incorporar no sólido quando se utiliza o H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> como fonte de titânio. Constata-se que a troca iônica está na faixa de 80 a 100% de eficiência.

Assim como no caso da outra série de amostras, também foram realizadas sínteses com o objetivo de diminuir a quantidade de alumínio na estrutura. A seguir serão apresentados os resultados da composição química do sólido das amostras com razão Si/Al=5,25.

A tabela 5.2.3.3 apresenta os resultados do teor global dos elementos no sólido para amostras com razão Si/Al=5,25 e diferentes teores de titânio.

**Tabela 5.2.3.3. Composição química das amostras com Si/Al=5,25 e 0, 1, 2 e 3% de Ti**

Amostra	Si/Ti	Si/Al	Na/Al	*P <sub>Ti</sub>	*P <sub>Al</sub>	*P <sub>Si</sub>
500168	-	4,6	0,8	0,0	18,5	81,5
Ac501120	133	5,2	0,9	0,6	16,0	83,4
Ac502168	131	5,6	1,0	0,6	15,1	84,3
Ac503120	70	5,1	0,9	1,2	16,1	82,7

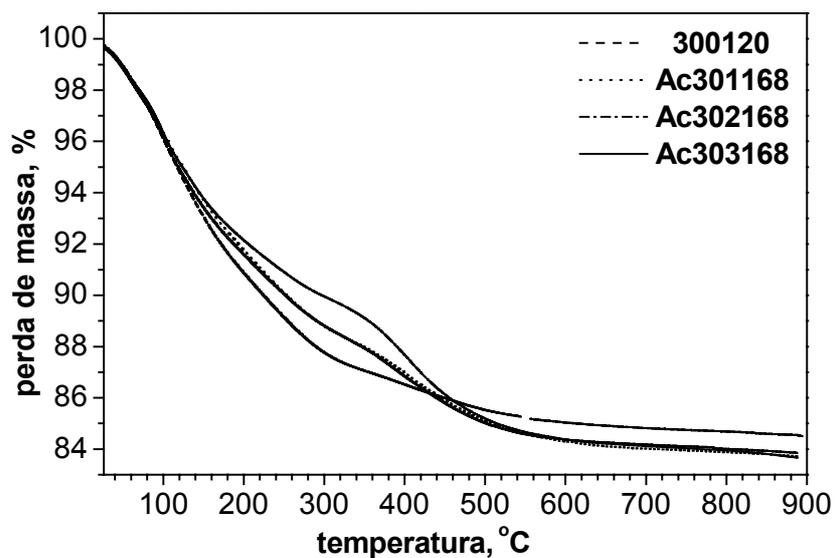
$$*P_{Ti}=100*P_{Ti}; *P_{Al}=100*P_{Al} \text{ e } *P_{Si}=100*P_{Ti}$$

Os resultados da tabela 5.2.3.3 mostram que há um aumento mais acentuado na fração molar do titânio no sólido para a amostra com 3% de titânio na mistura reacional.

As amostras sintetizadas com razão Si/Al=10,5 não foram caracterizadas por espectroscopia de absorção atômica.

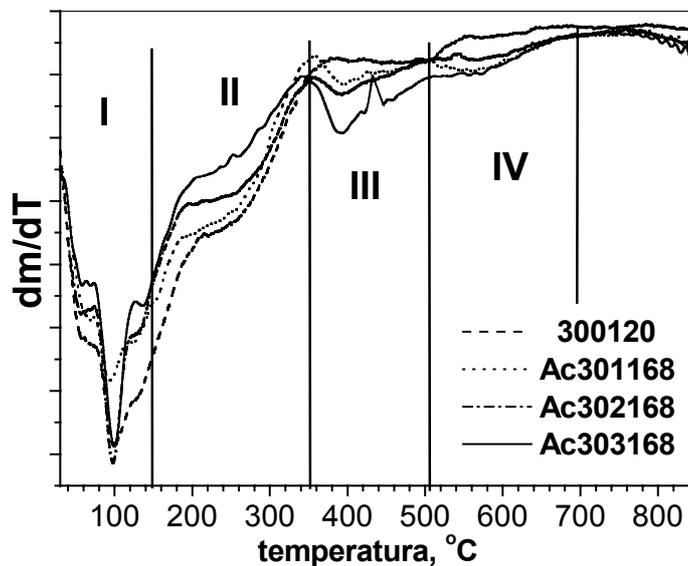
## 5.2.4. TERMOGRAVIMETRIA

A figura 5.2.4.1 apresenta os resultados de TG das amostras representativas, isto é, as mais cristalinas cuja medida foi realizada em atmosfera oxidante. Constata-se que o aumento no teor de titânio na amostra não altera a perda de massa total.



**Figura 5.2.4.1. Curvas de termogravimetria das amostras com razão Si/Al=3,75**

A figura 5.2.4.2 apresenta os resultados de DTG das amostras representativas, isto é, as mais cristalinas cuja medida foi realizada em atmosfera oxidante. Consta-se que o aumento no teor de titânio gera uma perda de massa maior na faixa III.



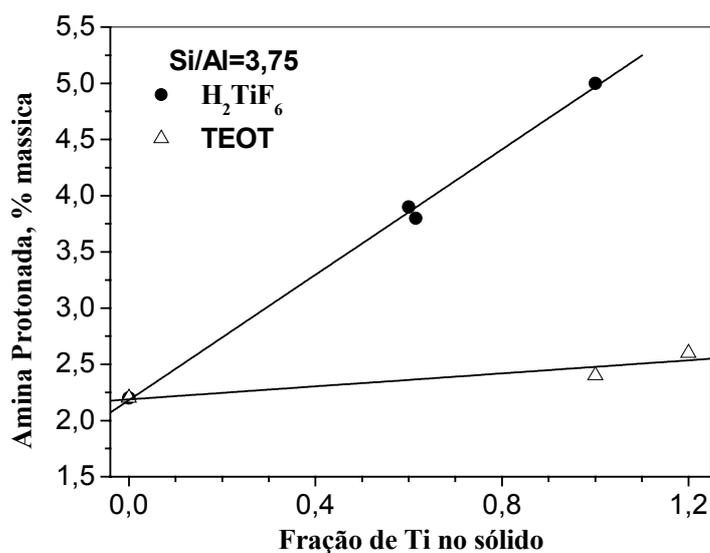
**Figura 5.2.4.2. Curvas de DTG das amostras com razão Si/Al=3,75**

A tabela 5.2.4.2 apresenta os resultados de perdas de massa nas diferentes faixas para as amostras com os 3 teores de titânio. Constata-se que o aumento no teor de titânio leva a um aumento na perda de massa na faixa III. A perda de massa na faixa III se atribui a amina protonada que está compensando carga gerada pelo titânio na rede, como pode ser visto no esquema 5.1.4.1.

**Tabela 5.1.4.3. Perdas de massa em atmosfera oxidante das amostras com 0, 1, 2 e 3% de Ti**

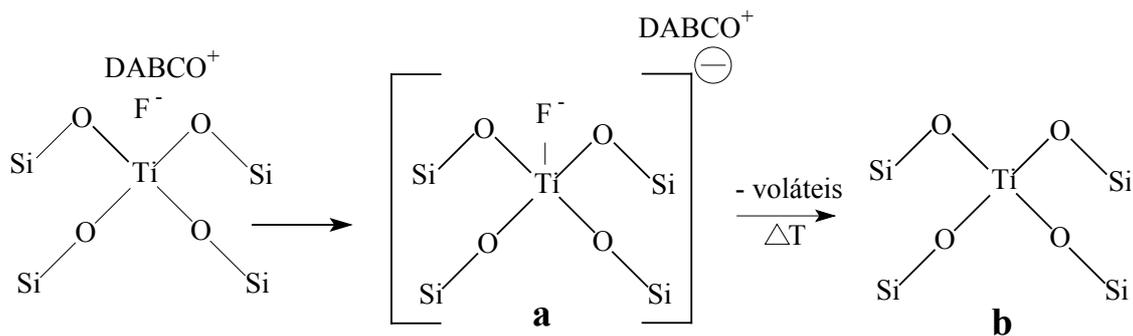
Amostra	Perda de massa, %				
	I	II	III	IV	Total
300120	6,9	6,0	1,5	0,7	15,2
Ac301168	6,3	5,7	2,9	1,0	15,9
Ac302168	6,6	5,5	2,9	0,9	15,9
Ac303168	6,2	4,7	3,9	1,1	15,9

A figura 5.2.4.3 apresenta a perda de massa na faixa III, atribuída à carga gerada pelo titânio de rede e a queima de coque respectivamente, para as amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  e TEOT. Observando a figura 5.2.4.3 constata-se que a amostra sintetizada com  $H_2TiF_6$  apresenta um aumento linear com o aumento de titânio no sólido. Comparando os resultados de perda de massa destas amostras com os da amostra sintetizada com TEOT, observa-se que apesar destas amostras ( $H_2TiF_6$ ) apresentarem menor incorporação de titânio no sólido há uma perda maior atribuída à amina protonada compensando carga gerada pelo titânio na rede.



**Figura 5.2.4.3. Perda de massa na faixa III para as amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  e TEOT com razão Si/Al=3,75**

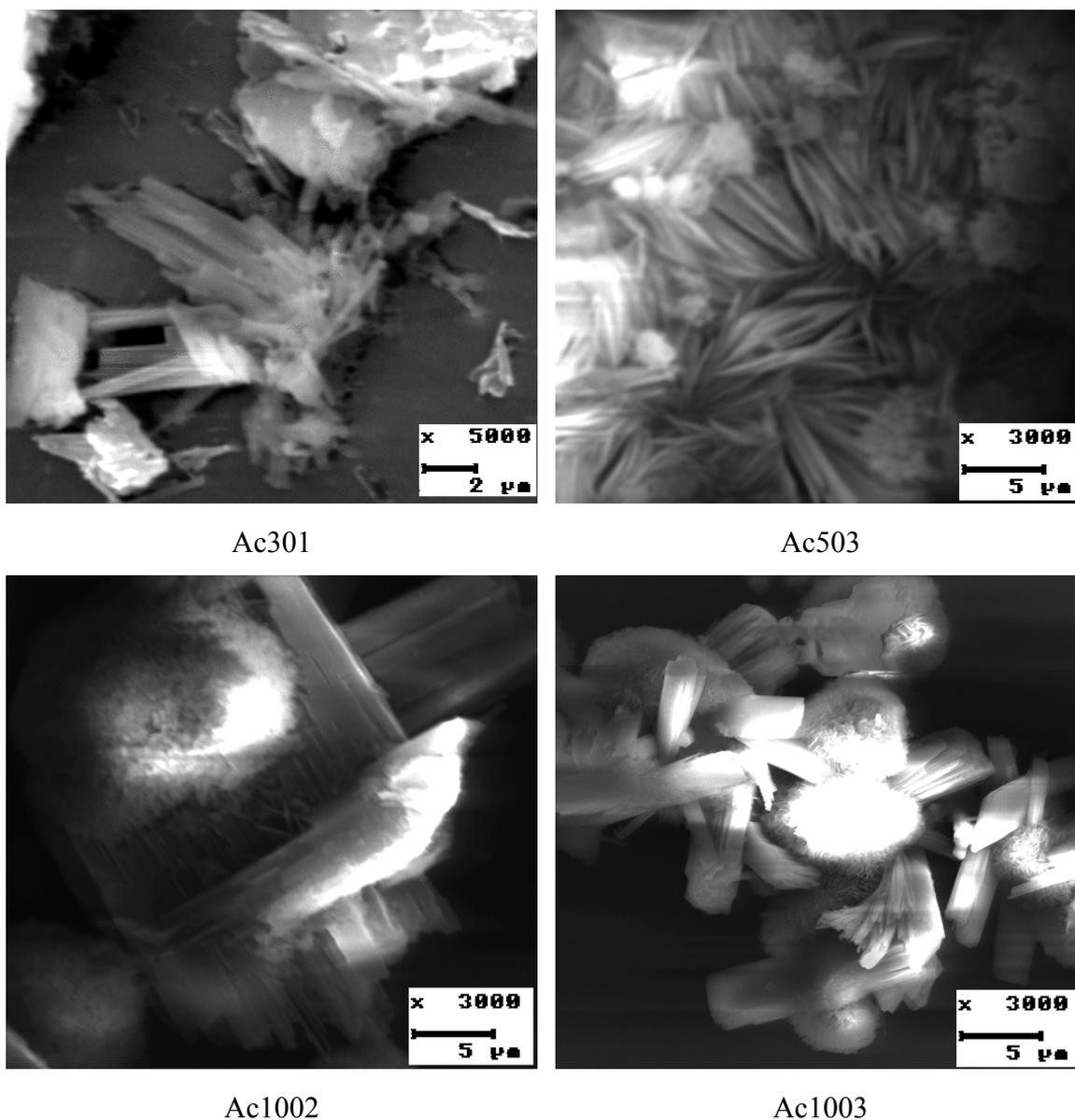
Estes resultados mostram que as amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  tem maior quantidade de espécies de titânio pentacoordenado. Observando o esquema 5.1.4.1 constata-se que esta espécie de titânio se forma quando uma hidroxila se coordena a este átomo. Os resultados da figura 5.2.4.3 levam a crer que as amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$ , ou seja, na presença de fluoretos propiciam maior formação de titânio pentacoordenado e isso provavelmente se deve ao fato de que os fluoretos tenham mais afinidade em se coordenar com o titânio do que as hidroxilas, como mostra o esquema 5.2.4.1.



Esquema 5.2.4.1

## 5.2.5. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

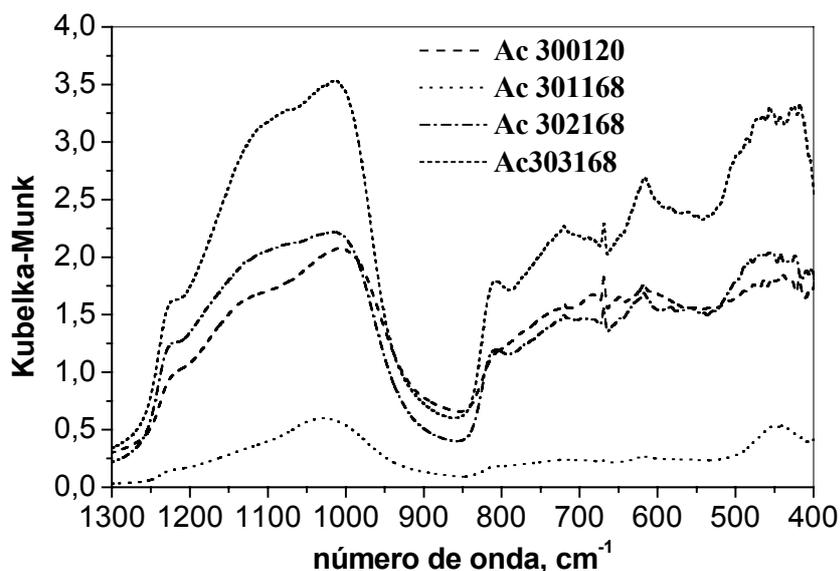
A figura 5.2.5.1 apresenta as micrografias das amostras sintetizadas com ácido hexafluorotitânico. Podemos observar que todas as amostras, com Si/Al=3,75 e 1% de titânio (Ac301), com Si/Al=5,25 e 3% de Ti (Ac503) e as de Si/Al=10,5 com 2 e 3% de Ti (Ac1002 e Ac1003) apresentaram morfologia formada por agulhas, semelhantes às das amostras sintetizadas com TEOT, inclusive o comportamento ao aumentar o teor de titânio é o mesmo, a morfologia continua com o mesmo hábito.



**Figura 5.2.5.1. Micrografias das amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$**

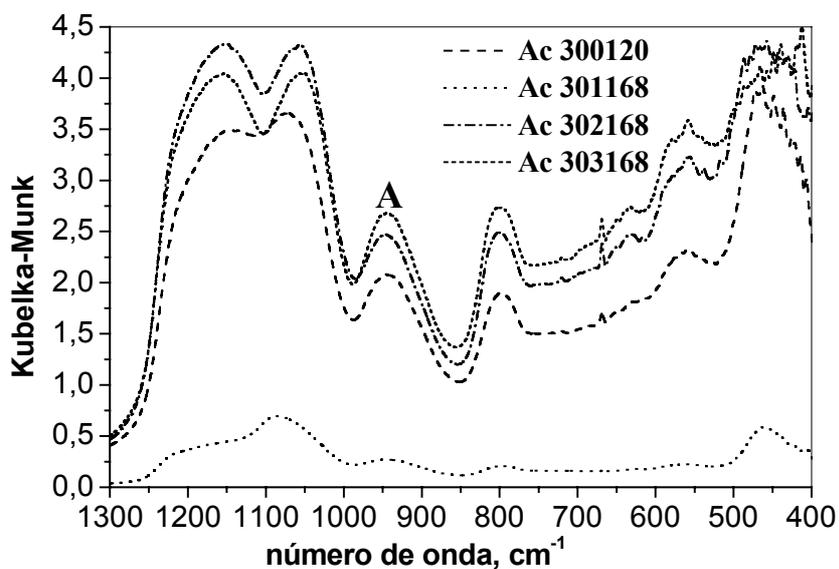
## **5.2.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa das amostras com razão Si/Al=3,75 e 1, 2 e 3 % de titânio e 168 h de cristalização são mostrados na figura 5.2.6.1.



**Figura 5.2.6.1. Espectros de IV das amostras contendo diferentes teores de titânio**

Segundo Thangaraj e colaboradores [38] o espectro na região IV dos titanio-silicatos zeolíticos apresentam uma banda em torno de  $960\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração da ligação Si-O-Ti. Observando os espectros da Figura 5.2.6.1, pode-se constatar que as amostras originais não apresentam essa banda. Chandwadkar e colaboradores [58] encontraram o mesmo resultado com a Ti-MOR e explicaram que a ausência dessa banda seria devido a uma sobreposição das bandas referentes às vibrações de Si-O-Al com as de Si-O-Ti. Ainda segundo esses autores, para evitar esta sobreposição de bandas, seria necessário um tratamento da amostra com uma solução de HCl por 1 hora a  $90^{\circ}\text{C}$ , durante o qual haveria a extração do alumínio de rede e desaparecimento do sinal referente à ligação Al-O-Si.



**Figura 5.2.6.2. Espectros de IV das amostras contendo diferentes teores de Ti, com e sem tratamento com HCl**

A figura 5.2.6.2 apresenta os espectros das amostras após o tratamento com HCl, pode-se constatar, de fato a existência da banda *A* em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$ . Porém a banda *A* não deve ser decorrente da ligação Si-O-Ti visto que o mesmo comportamento foi observado na amostra 300, que não contém titânio, cujo espectro pode ser observado na figura 5.1.6.2. Além disso, foi realizada a análise química das amostras tratadas com HCl, cujos resultados são apresentados na tabela 5.2.6.1. Os resultados do teor global no sólido mostram que há uma redução de até 70% de titânio após esse tratamento e, portanto é pouco provável que a banda *A* seja ocasionada pela incorporação desse elemento.

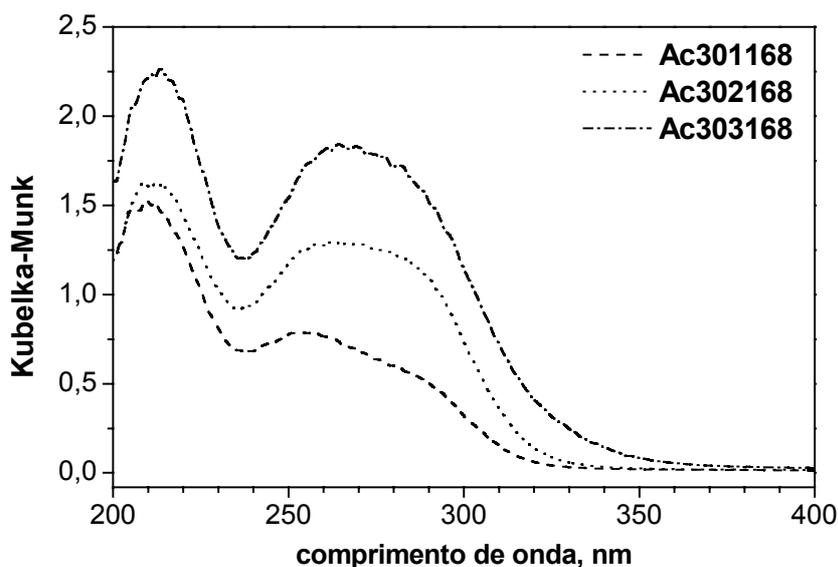
**Tabela 5.2.6.1. Composição química das amostras antes e após o tratamento com HCl**

<b>Amostra</b>	<b>Si/Ti</b>	<b>Si/Al</b>
300120	-	3,2
300120HCl	-	15,7
Ac301168	292,8	5,4
Ac301168HCl	1026,5	22,4
Ac302168	149,0	6,5
Ac302168HCl	510,8	22,0
Ac303168	79,0	4,3
Ac303168HCl	292,4	22,5

Estes resultados assim como os das amostras sintetizadas com TEOT, nestas condições, levam a crer que a banda *A* está mais relacionada com defeitos de rede de que com titânio na rede.

### **5.2.7. ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS**

A Figura 5.2.7.1 apresenta os espectros na região do UV-vis, obtidos por refletância difusa, para as amostras com 1, 2 e 3 % de titânio, usando o ácido hexafluorotitânico como fonte de titânio e 168 h de cristalização. Pode-se observar a formação de duas bandas de transição com um máximo na faixa de 209 e 212 nm e outro entre 255 e 264 nm. Esses espectros são típicos dos titano-silicatos [77] e o perfil é idêntico aos das amostras sintetizadas com TEOT como fonte de Ti.



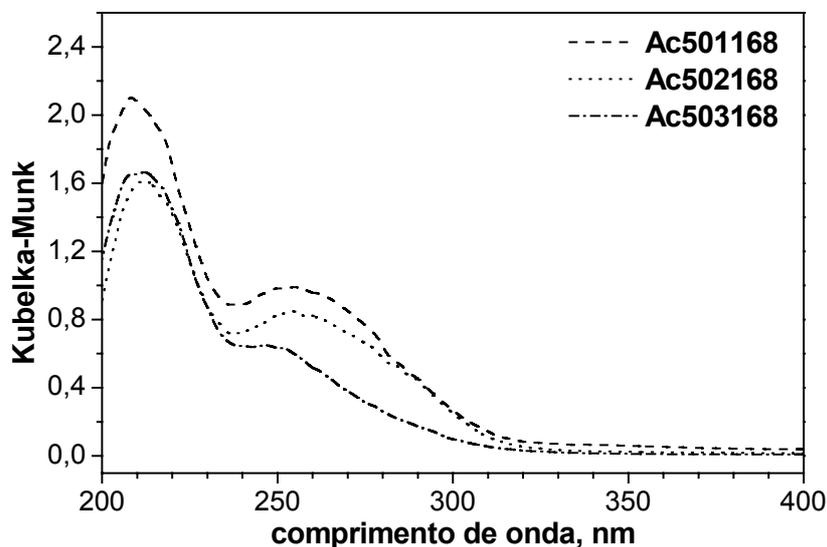
**Figura 5.2.7.1. Espectros de UV das amostras com 1, 2 e 3 % de Ti**

No entanto os espectros destas amostras apresentam um aumento na intensidade da banda atribuída ao titânio tetra coordenado de rede, comportamento que não se observa no caso das amostras sintetizadas com TEOT, vide figura 5.1.7.1. Estes resultados podem apresentar vantagem na atividade catalítica, já que o sítio redox ativo é atribuído a esta espécie de titânio, o tetra coordenado de rede.

A banda em torno de 330 nm, não existente nos espectros da Figura 5.2.7.1, foi atribuída por Duprey e colaboradores [77] a  $\text{TiO}_2$  (anatase), que significa a existência de titânio fora da rede zeolítica, não observado neste caso.

Na figura 5.2.7.2 apresentam-se os resultados de espectroscopia na região do UV-VIS por refletância difusa para verificar a influência do teor de titânio no perfil dos espectros, para amostras mais cristalinas com razão  $\text{Si}/\text{Al}=5,25$ . Semelhantes aos resultados das amostras com razão  $\text{Si}/\text{Al}=3,75$ , observa-se a formação de duas bandas de absorção com máximos na faixa de 210 a 214 nm e outra na faixa de 250 a 260 nm.

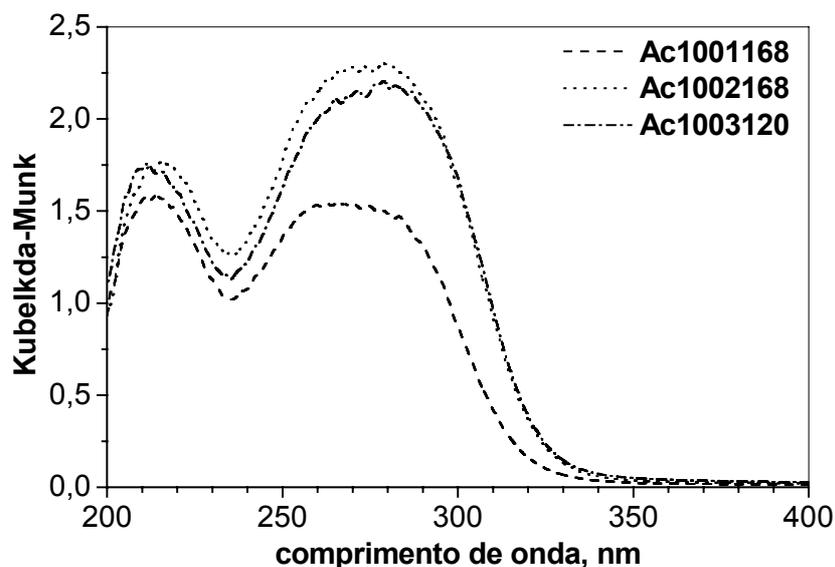
Constata-se que as intensidades das duas bandas aumentam com o aumento do teor de titânio.



**Figura 5.2.7.2** apresenta-se os espectros de UV-vis das amostras mais cristalinas com razão Si/Al=5,25

Estes resultados vêm a confirmar a existência das duas espécies de titânio: tetra e hexacoordenado de rede semelhantes aos resultados observados por Duprey e colaboradores [77]. A vantagem destas amostras é que a banda atribuída ao titânio hexacoordenado de rede é bem menos intensa que no caso das amostras com razão Si/Al=3,75, cujos resultados são apresentados na figura 5.2.7.1. Este fato é uma evidência de que estas amostras estão formadas por maior quantidade de titânio tetracoordenado, conseqüentemente apresentariam potencialmente maior atividade na oxidação do ciclo-hexeno.

Os resultados de espectroscopia na região do UV-vis por refletância difusa para verificar a influência do teor de titânio no perfil dos espectros, para as amostras mais cristalinas com razão Si/Al=10,5 e 1, 2 e 3% de titânio, são mostrados na figura 5.2.7.3.

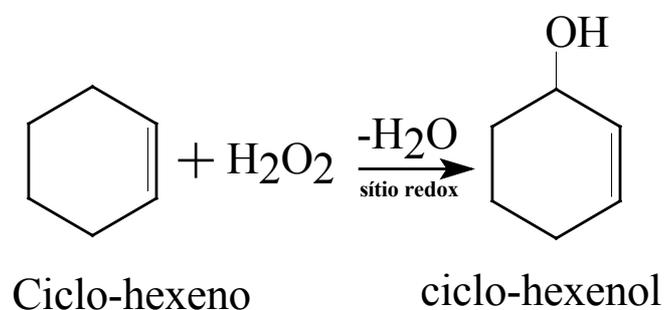


**Figura 5.2.7.3. Espectros de UV-vis das amostras representativas com razão Si/Al=10,5**

Observando a figura 5.2.7.3 também se observa a formação das duas bandas de absorção com máximos na faixa de 210 a 214 nm e outra na faixa de 255 a 260 nm, mostrando a existência do titânio tetra e hexacoordenado de rede. Constatase que a intensidade das duas bandas aumenta com o aumento do teor de titânio. Porém ao contrário das amostras com razão Si/Al=5,25, há um aumento pronunciado na banda em 260 nm, referente ao titânio hexacoordenado. Este comportamento possivelmente se deve à formação de regiões ricas em ligação Ti-O-Ti, propiciando uma maior quantidade de titânio hexacoordenado de rede. O fato de ter menos alumínio na rede estaria gerando sólidos mais ricos em silício, e se a fonte deste elemento não estiver bem despolimerizado estará contribuindo para a formação de ilhas de titânio, ou seja, formando regiões mais hidrofílicas e também não se pode descartar a contribuição das espécies de titânio pentacoordenado. Neste caso, segundo resultados da TS-1 relatado por Borin [63], o envelhecimento da mistura reacional ajudaria na diminuição desta espécie de titânio.



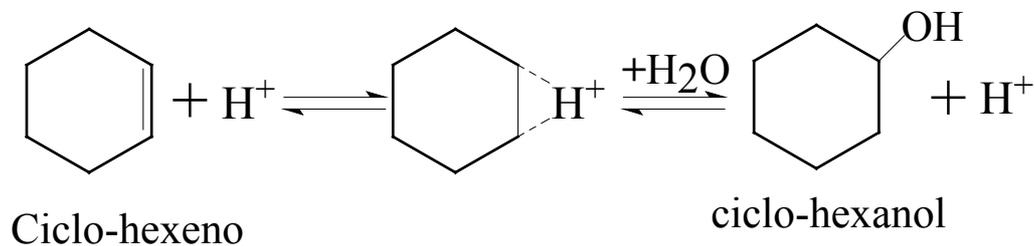
Em paralelo pode ocorrer a formação do ciclo-hexenol, que resulta da oxidação no anel do ciclo-hexeno pelo peróxido de hidrogênio, catalisada por um sítio redox, como mostra o esquema 5.3.1.2.



**Esquema 5.3.1.2**

### c - Ciclo-hexanol

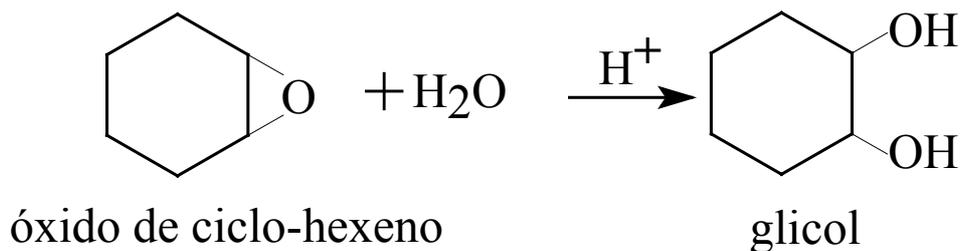
A formação do ciclo-hexanol resulta da hidratação do ciclo-hexeno em presença de sítios ácidos, como mostra o esquema 5.3.1.3.



**Esquema 5.3.1.3**

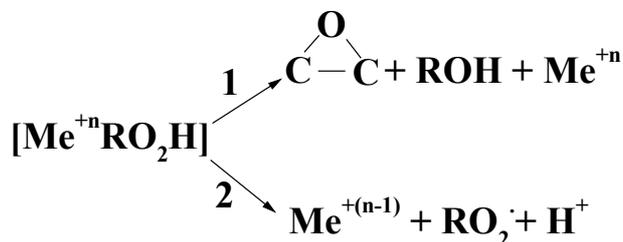
### d – Glicol

A formação do glicol ocorre pela abertura dos anéis do epóxido catalisada pelos sítios ácidos em presença de moléculas de água, como mostra o esquema 5.3.1.4.



Esquema 5.3.1.4

Dos produtos mostrados nos esquemas acima, somente o epóxido (5.3.1.1) e o ciclo-hexenol (5.3.1.3) são formados envolvendo a oxidação direta do ciclo-hexeno. Estas reações acontecem através de 2 processos, como mostra o esquema 5.3.1.5, por epoxidação ou por decomposição homolítica que é um processo radicalar. A formação do epóxido (processo 1) ou ciclo-hexenol (processo 2) dependerá da velocidade da decomposição relativa do intermediário ( $\text{Me}^{+n}\text{RO}_2\text{H}$ ), que foi formado pela coordenação do hidroperoxo ao centro  $\text{Me}^{+n}$ , vide esquema 5.3.1.5 [78].



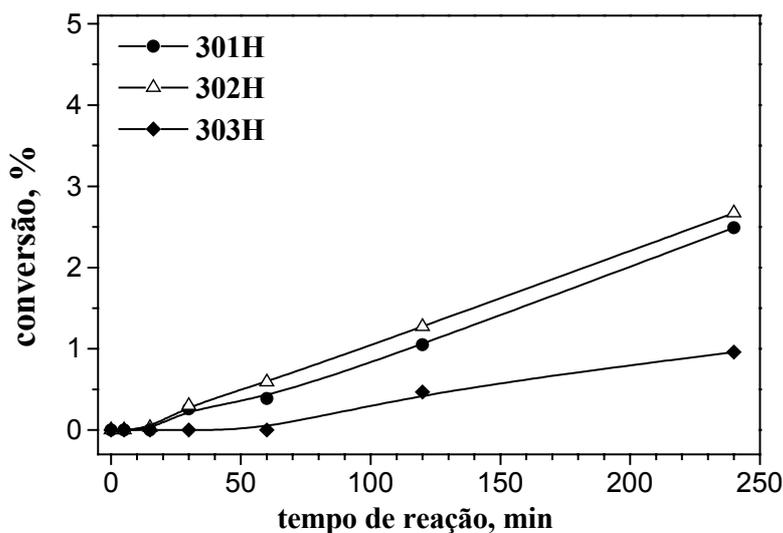
Esquema 5.3.1.5

## 5.3.2. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS COM TEOT

### 5.3.2.1. Influência do teor de titânio para amostras com razão Si/Al=3,75 na atividade e seletividade

Na figura 5.3.2.1 são apresentados os resultados de conversão do ciclo-hexeno para as amostras mais cristalinas com razão Si/Al=3,75 e 1, 2 e 3 % de titânio na forma

protônica, obtida por troca iônica, em função do tempo de reação. Constatase que as conversões são crescentes com o tempo de reação para todas as amostras, isso mostra que o sistema ainda não atingiu o equilíbrio. Verifica-se também que a conversão aumenta com o aumento do teor de titânio para as amostras com 1 e 2% de titânio, cujas composições químicas foram apresentados na tabela 5.1.3.3.

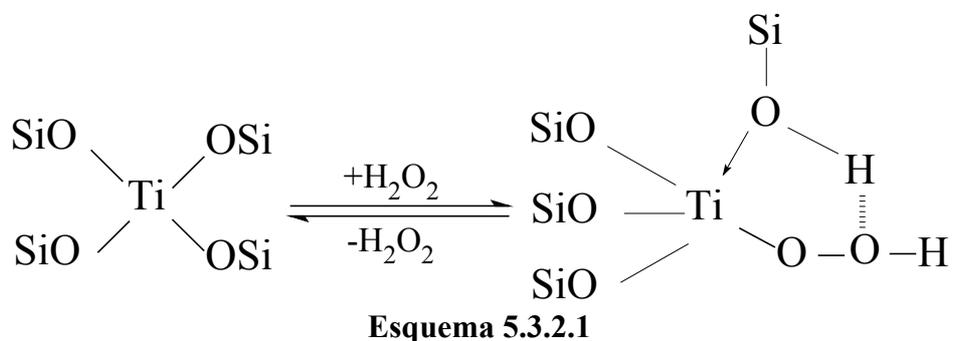


**Figura 5.3.2.1. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação**

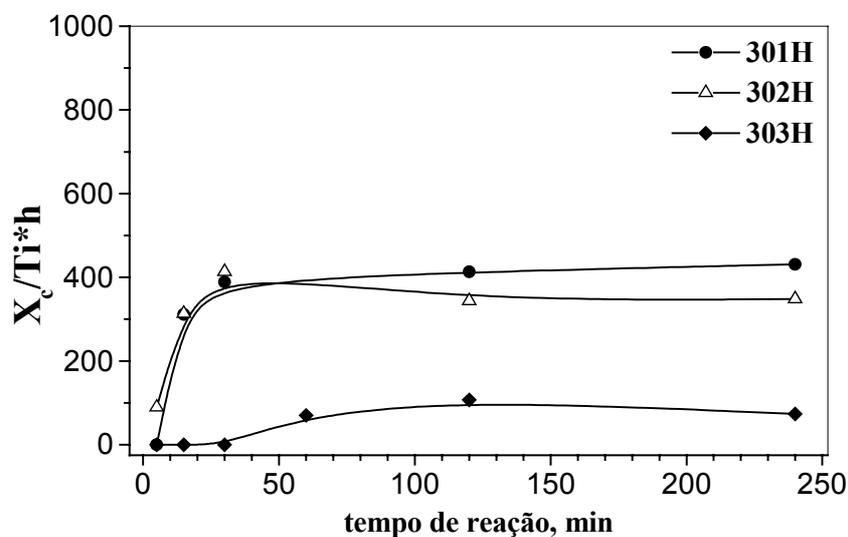
Os valores de conversões obtidos na oxidação do ciclo-hexeno neste trabalho são típicos de titano-silicatos. Resultados semelhantes também foram observados por Cho e colaboradores [57] na oxidação do ciclo-hexeno utilizando vários titano-silicatos, entre eles a Ti-MOR. No caso da Ti-MOR, eles obtiveram uma conversão de 1,1%.

A figura 5.3.2.2 apresenta os resultados de atividade específica,  $X_c/Ti^*h$ , cuja definição foi dada no item 4.6. Observando a figura verifica-se que a atividade inicial é baixa, aumenta com o tempo de reação e se mantém constante. Como poderá ser visto mais adiante, este comportamento, que é comum em todas as amostras, se assemelha a um “tempo de indução”. Este comportamento provavelmente se deve a uma menor

velocidade de formação do intermediário, o titânio hidroperoxo, como mostra o esquema 5.3.2.1.

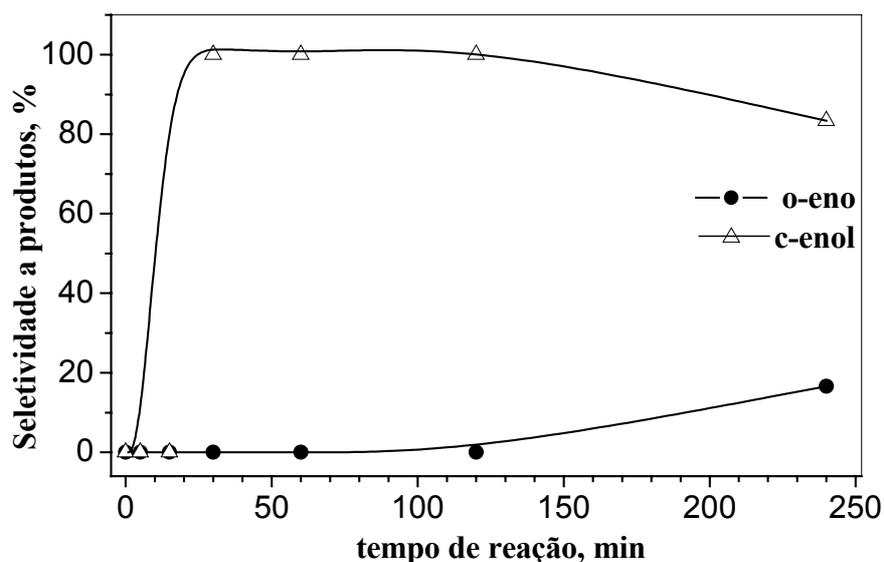


Observando a figura 5.3.2.2 constata-se que a amostra com 3 % de titânio apresenta uma baixa atividade isso é devido a sua baixíssima cristalinidade em torno de 20%.



**Figura 5.3.2.2. Atividade específica para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação**

A figura 5.3.2.3 apresenta os resultados de seletividade aos produtos de oxidação do ciclo-hexeno do catalisador com 2% de titânio, por ser a amostra mais ativa desta série, em função do tempo de reação.

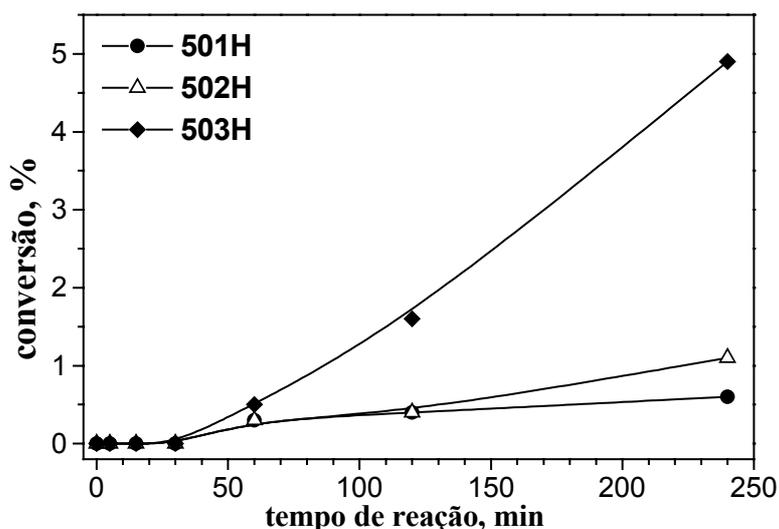


**Figura 5.3.2.3. Seletividade para amostra com 2% de Ti em função do tempo de reação**

Observando os resultados apresentados na figura 5.3.2.3 verifica-se que o ciclo-hexenol é o produto principal seguido pelo óxido de ciclo-hexeno. Cho e colaboradores [57] também observaram o mesmo comportamento na oxidação do ciclo-hexeno sob a Ti-MOR. A formação do ciclo-hexenol, que é um produto gerado pelo processo radicalar como mostra o esquema 5.3.1.5, observado em maior quantidade nestas reações, se deve à contribuição dos sítios ácidos, pois para a amostra com razão Si/Al=3,75 e 0% de titânio nas mesmas condições foi observada uma conversão de 0,5% com 100% de seletividade a ciclo-hexenol. Jahn e colaboradores [48] constataram que a presença de sítios ácidos favorecia a formação do ciclo-hexenol na oxidação do ciclo-hexeno sob a [Ti, Al]-Beta. A formação deste produto na oxidação do ciclo-hexeno também foi observada por Balkus e colaboradores [74] utilizando a zeólita NaY e concluíram que a acidez gerada pelos silanóis era suficiente para promover a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.3.2.2. Influência do teor de titânio para amostras com razão Si/Al=5,25 na atividade e seletividade

Na figura 5.3.2.2 são apresentados os resultados de conversão das amostras mais cristalinas com razão Si/Al=5,25 e 1, 2 e 3% de titânio na forma protônica em função do tempo de reação.

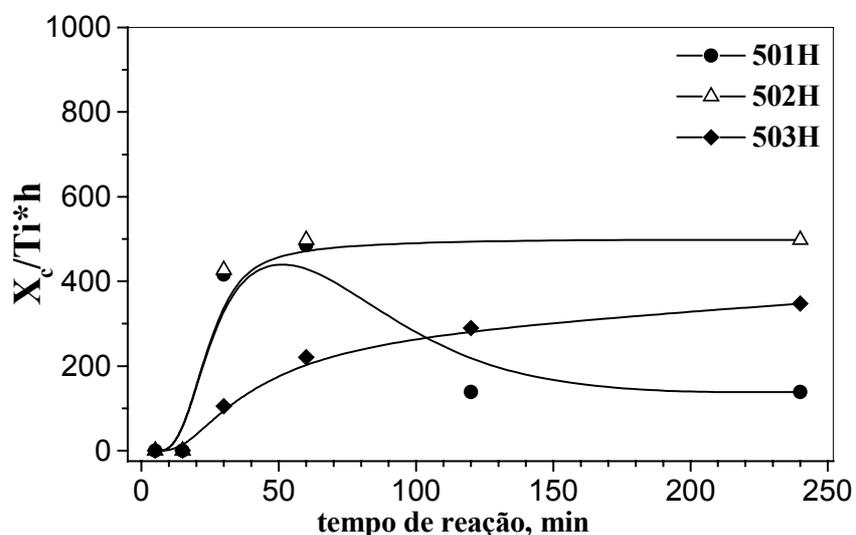


**Figura 5.3.2.4. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação**

Observando os resultados da figura 5.3.2.4 constata-se que segue o mesmo comportamento que as amostras com razão Si/Al=3,75, que as conversões são crescentes com o tempo de reação para todas as amostras, mostrando que o sistema ainda não atingiu o equilíbrio. Os valores de conversão para esta série de amostras são maiores que no caso da série 3,75, isso confirma que o fator que influencia bastante na atividade destes catalisadores é a polaridade da superfície, já que a diminuição da polaridade fará com que a concentração do substrato, com caráter mais apolar, seja mais elevada no interior dos poros do catalisador levando assim a uma maior atividade. Resultados semelhantes também foram observados por Corma e colaboradores [29] no

caso da [Ti, Al]-Beta, que mostravam que átomos de titânio em regiões pobres em alumínio apresentavam uma maior atividade. Também Jahn e colaboradores [48] observaram nos resultados da oxidação do ciclo-hexeno utilizando [Ti, Al]-Beta, que amostras com menos alumínio na rede apresentavam maior atividade e concluíram que isto se devia à diminuição de polaridade do catalisador. Verifica-se também que a conversão aumenta com o aumento do teor de titânio, cujas composições químicas foram apresentados na tabela 5.1.3.5, mostrando que a soma dos dois fatores, diminuição da polaridade e aumento no número de átomos de titânio, contribuiu para converter maior quantidade de moléculas de substrato [29].

A figura 5.3.2.5 apresenta os resultados de atividade específica,  $X_c/Ti \cdot h$ . Observando a figura verifica-se que a atividade inicial segue o mesmo comportamento que as amostras com razão Si/Al=3,75.

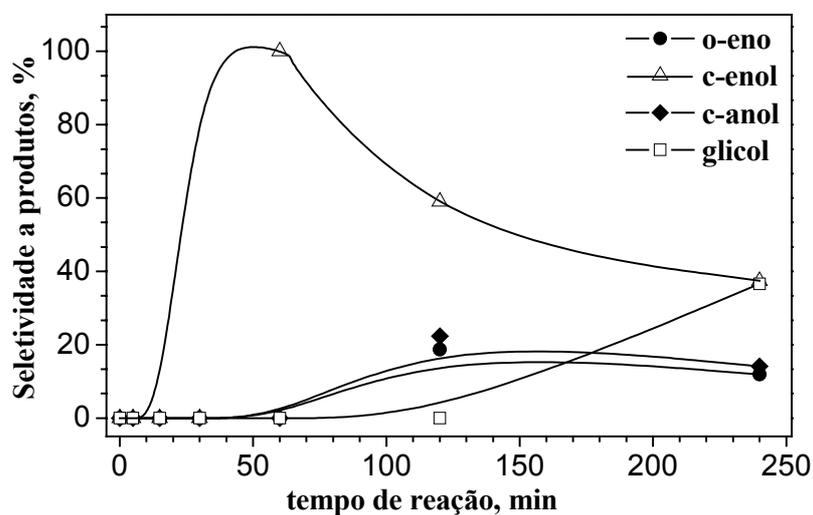


**Figura 5.3.2.5. Atividade específica das amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação**

Constata-se que neste caso a amostra com 1% de titânio apresenta máxima atividade específica com 1 hora de reação e há um decréscimo acentuado da mesma,

provavelmente está ocorrendo um envenenamento dos sítios ativos. As amostras com 2 e 3% apresentam um aumento da atividade e se mantém constante com o tempo de reação. Como já foi dito no item 5.3.2.1, isto pode ser devido ao “tempo de indução” que está havendo para a formação do titânio hidroperoxo. Também pode estar contribuindo o fato de que o aumento de titânio no sólido, vide tabela 5.1.3.5, estaria criando uma maior dificuldade de acesso aos sítios redox, pois a concentração do substrato no interior dos poros do catalisador estaria sendo menor devido à acidez gerada pelo titânio [79].

A figura 5.3.2.6 apresenta os resultados de seletividade aos produtos da oxidação do ciclo-hexeno do catalisador com 3% de titânio, por ser o mais ativo desta série, em função do tempo de reação. Assim como para os catalisadores com razão Si/Al=3,75, neste caso também o produto formado em maior quantidade foi o ciclo-hexenol.



**Figura 5.3.2.6. Seletividade para amostra com 3% de Ti em função do tempo de reação**

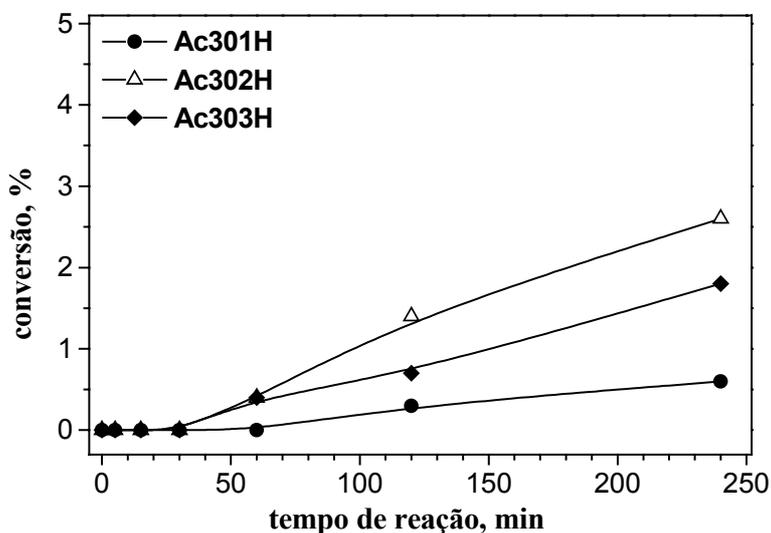
Porém, a quantidade do ciclo-hexeno formado neste caso foi em torno de 40% enquanto que para a amostra com Si/Al=3,75 foi de ~ 80%, mostrando que realmente os sítios ácidos são os responsáveis pela formação do álcool insaturado. Observando os resultados da figura 5.3.2.6 constata-se que o epóxido formado foi em torno de 20% e a seletividade a este produto diminui com o tempo de reação, pois, começa a ocorrer a hidratação deste epóxido em presença dos sítios ácidos formando glicol. O aumento no teor de titânio leva a uma maior acidez [79], pois os resultados para a amostra desta série com 3% de titânio apresentam a formação dos produtos típicos da hidratação em presença de sítios ácidos, como o ciclo-hexanol e o glicol. Estes produtos, decorrentes da acidez gerada pelo titânio não foram observados nos resultados das amostras com razão Si/Al=3,75. Segundo Blasco e colaboradores [80] o aumento na conversão levou a uma baixa seletividade a epóxido da [Ti, Al]-Beta na oxidação do 1-hexeno, e isso se devia à abertura dos anéis epóxi em função do aumento da acidez.

### **5.3.3. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES SINTETIZADOS COM $H_2TiF_6$**

#### **5.3.3.1. Influência do teor de titânio para amostras com razão Si/Al=3,75 na atividade e seletividade**

Na figura 5.3.3.1 são apresentados os resultados de conversão do ciclo-hexeno para as amostras mais cristalinas com razão Si/Al=3,75 e 1, 2 e 3 % de titânio na forma protônica em função do tempo de reação. O comportamento destes catalisadores é bem semelhante aos de razão Si/Al=3,75 sintetizados com TEOT. Constata-se que as conversões são crescentes com o tempo de reação para todas as amostras, mostrando que o sistema ainda não atingiu o equilíbrio e o valor de conversão máxima está em

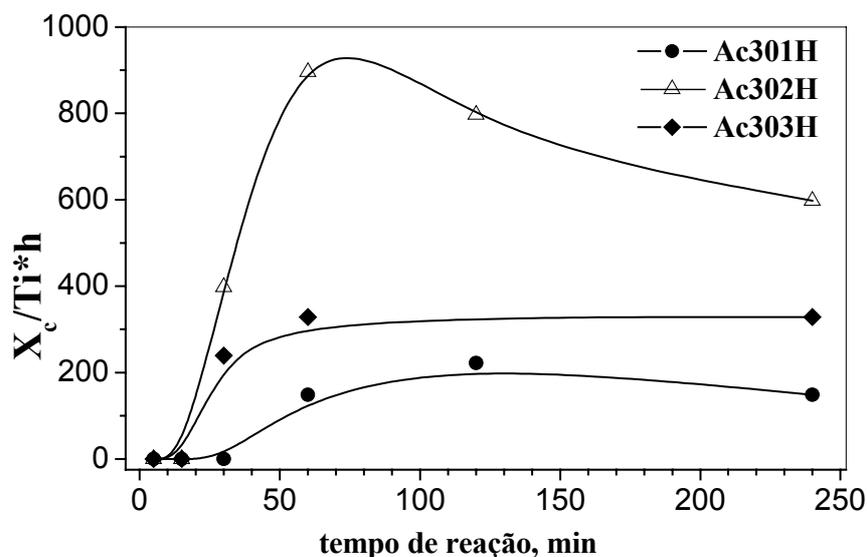
torno de 2,5%. Verifica-se também que a amostra com 2% de titânio é a que apresenta maior atividade.



**Figura 5.3.2.1. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação**

A semelhança nos resultados de atividade destes catalisadores com os que foram sintetizados com TEOT reforça o fato de que a atividade dos sítios de titânio esteja diretamente relacionada ao grau de polaridade dos catalisadores.

A figura 5.3.2.2 apresenta os resultados de atividade específica,  $X_c/Ti \cdot h$  em função do tempo de reação. Observando a figura verifica-se que a atividade inicial é baixa, aumenta com o tempo de reação e se mantém constante (1 e 3% de Ti) como no caso das amostras sintetizadas com TEOT. Porém a amostra com 2% de titânio, a mais ativa desta série, apresenta uma queda na atividade específica bastante acentuada, provavelmente está ocorrendo um envenenamento dos sítios ativos.

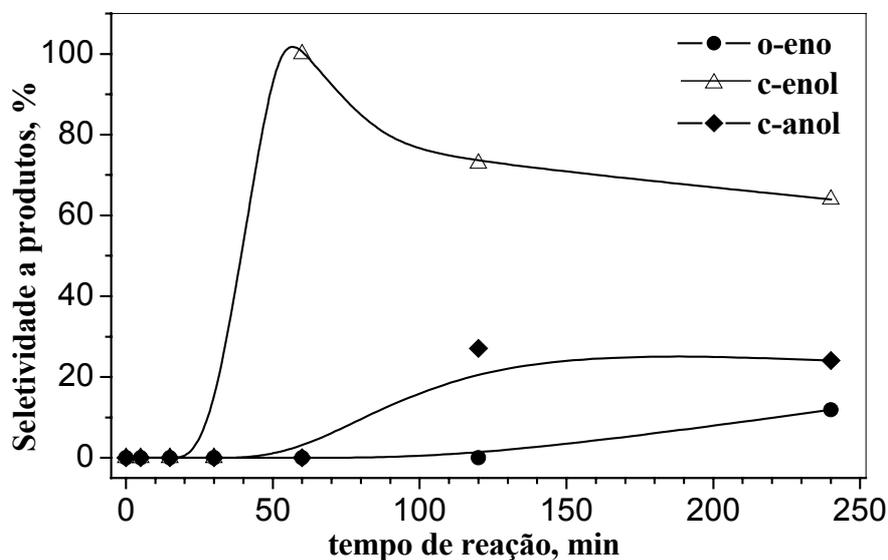


**Figura 5.3.2.2. Atividade específica para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação**

Ao comparar os resultados de atividade específica destas amostras com as sintetizadas com TEOT, constata-se que a amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  apresentam uma atividade específica maior que as amostras sintetizadas com TEOT. Observando os resultados de composição química destas amostras, tabela 5.2.3.2, constata-se que a incorporação de titânio no sólido é menor que no caso das amostras sintetizadas com TEOT, porém as sintetizadas com íons fluoretos no meio reacional apresentaram maior quantidade de titânio pentacoordenado (vide figura 5.2.4.3). Estes resultados mostram que as espécies de titânio presentes nas amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  são mais ativas do que as espécies existentes nas amostras sintetizadas com TEOT. Segundo Blasco e colaboradores [80] as amostras sintetizadas na presença de íons fluoretos são mais hidrofóbicas, porque apresentam menor número de defeitos estruturais do tipo Si-OH.

A figura 5.3.2.3 apresenta os resultados de seletividade aos produtos da oxidação do ciclo-hexeno do catalisador com 2% de titânio, por ser o mais ativo desta série, em

função do tempo de reação. Este comportamento é o mesmo que o das amostras sintetizadas com TEOT.



**Figura 5.3.2.3. Seletividade para amostra com 2% de Ti em função do tempo de reação**

Observando os resultados apresentados na figura 5.3.2.3 constata-se que o ciclo-hexenol continua formando em maior quantidade como nos casos anteriores. A diferença neste caso é que se observa a formação do ciclo-hexanol, produto que não foi observado para as amostras sintetizadas com TEOT. Isso deve ser porque as amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  se mostraram bem mais ricas em alumínio do que as sintetizadas com TEOT, o que lhe confere uma maior acidez. Também pode ser atribuído à acidez gerada pelos átomos de titânio, pois as amostras com 2 e 3% foram as que apresentaram a formação do ciclo-hexanol. Porém a seletividade a epóxido se mantém a mesma, para ambas as amostras, em torno de 17%.

### 5.3.3.2. Influência do teor de titânio para amostras com razão Si/Al=5,25 na atividade e seletividade

Na figura 5.3.3.2 são apresentados os resultados de conversão das amostras mais cristalinas com razão Si/Al=5,25 e 1, 2 e 3% de titânio na forma protônica em função do tempo de reação.

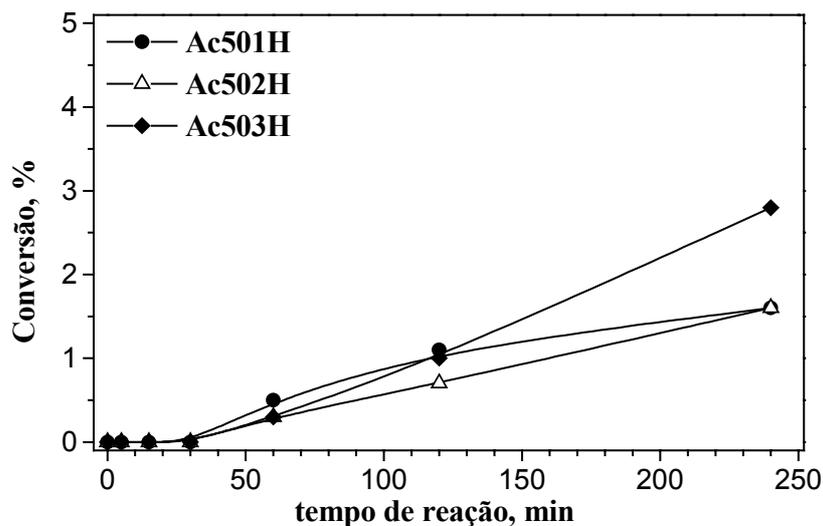
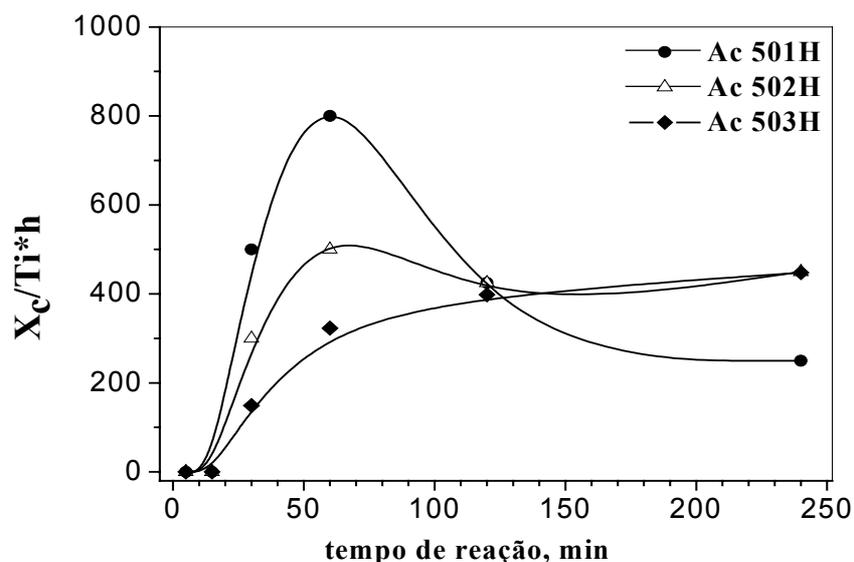


Figura 5.3.3.2. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação

Observando os resultados da figura 5.3.3.2 constata-se que segue o mesmo comportamento que as amostras com razão Si/Al=3,75, que as conversões são crescentes com o tempo de reação para todas as amostras. Porém não houve um aumento significativo na atividade destes catalisadores com a diminuição do alumínio. Verifica-se também que a conversão aumenta com o aumento do teor de titânio, cujas composições químicas foram apresentados na tabela 5.1.3.5.

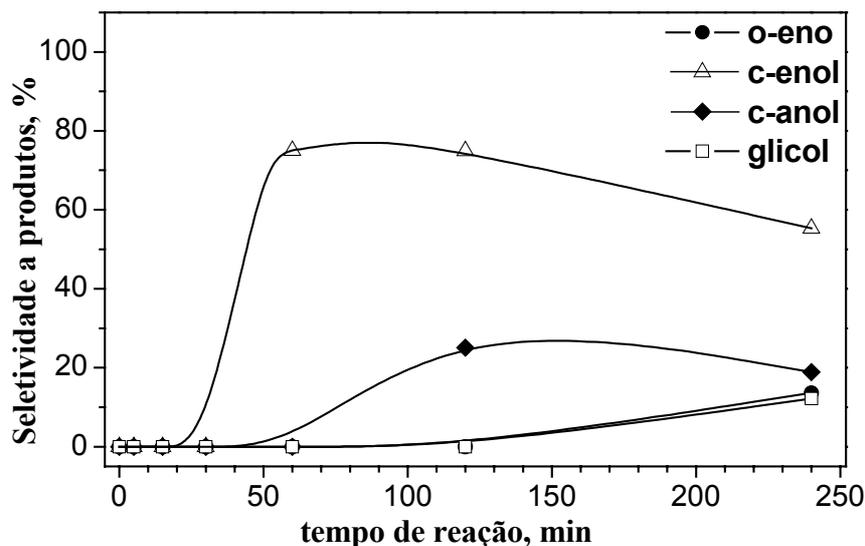
A figura 5.3.3.3 apresenta os resultados de atividade específica,  $X_c/Ti \cdot h$  com o tempo de reação. Observando a figura verifica-se que a atividade inicial é baixa e que aumenta com o tempo de reação, seguindo o mesmo comportamento que as amostras anteriores.



**Figura 5.3.3.3. Atividade específica para amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação**

A amostra com 1 % de titânio apresenta uma queda na atividade com o aumento do tempo de reação, levando a crer que há um envenenamento dos sítios ativos, em menor quantidade do que nas amostras com teores maiores. Ao comparar os resultados de atividade específica destas amostras com as sintetizadas com TEOT, constata-se também que a amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  apresentam uma atividade específica maior que as amostras sintetizadas com TEOT. Assim como no caso das amostras com razão Si/Al=3,75, a incorporação de titânio no sólido destas amostras é menor que no caso das amostras sintetizadas com TEOT. Estes resultados vêm a confirmar que as espécies de titânio presentes nas amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  são realmente mais ativas do que as espécies existentes nas amostras sintetizadas com TEOT.

A figura 5.3.3.4 apresenta os resultados de seletividade aos produtos da oxidação do ciclo-hexeno do catalisador com 2% de titânio, por ser o mais ativo desta série, em função do tempo de reação.



**Figura 5.3.3.4. Seletividade da Ti-MOR com 3% de Ti em função do tempo de reação**

Observando os resultados apresentados na figura 5.3.3.4 verifica-se que o ciclo-hexenol continua sendo o produto principal seguido pelo óxido de ciclo-hexeno. A seletividade a epóxido está na mesma ordem das amostras anteriores, em torno de 20%. Neste caso também se observa a formação dos produtos decorrentes da hidratação em presença de sítios ácidos.

A tabela 5.3.2.1 apresenta os resultados de seletividade, de consumo de peróxido de hidrogênio e da eficiência no consumo de  $H_2O_2$ , para as amostras mais ativas com razão  $Si/Al=3,75$  e diferentes fontes de titânio após 4 horas de reação.

Verifica-se que há uma baixa eficiência no consumo do peróxido de hidrogênio, a alta decomposição do  $H_2O_2$  se deve a acidez destes catalisadores. Constata-se que o consumo do agente oxidante é maior nas amostras sintetizadas com TEOT. Como já foi dito antes as amostras sintetizadas na presença de íons fluoretos apresentam menos defeitos e conseqüentemente menos acidez. Este fato também pode estar contribuindo para que a amostra sintetizada com  $H_2TiF_6$  apresente maior eficiência no consumo do

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Verifica-se que há em torno de 2% de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sem a adição do catalisador que se deve às condições de reação.

**Tabela 5.3.2.1- Seletividade e eficiência no consumo de peróxido de hidrogênio para as amostras com Si/Al=3,75 e diferentes fontes de titânio após 4 horas de reação**

Amostra	Conversão, %	Seletividade, %				Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Eficiência no consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %
		Óxido de ciclohexeno	Ciclohexenol	Ciclohexanol	Glicol		
branco	-	-	-	-	-	1,80	-
300H	0,5	-	100	-	-	17,4	2,20
302H	2,7	16,6	83,4	-	-	13,4	17,4
Ac302H	2,6	11,9	64,0	24,1		7,00	24,2

A tabela 5.3.2.2 apresenta os resultados de seletividade, de consumo de peróxido de hidrogênio e da eficiência no consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para as amostras mais ativas com razão Si/Al=5,25 e diferentes fontes de titânio após 4 horas de reação. Observando os resultados da tabela 5.3.2.2 também se constata que o consumo do agente oxidante é maior nas amostras sintetizadas com TEOT, seguindo comportamento semelhante que as amostras com razão Si/Al=3,75.

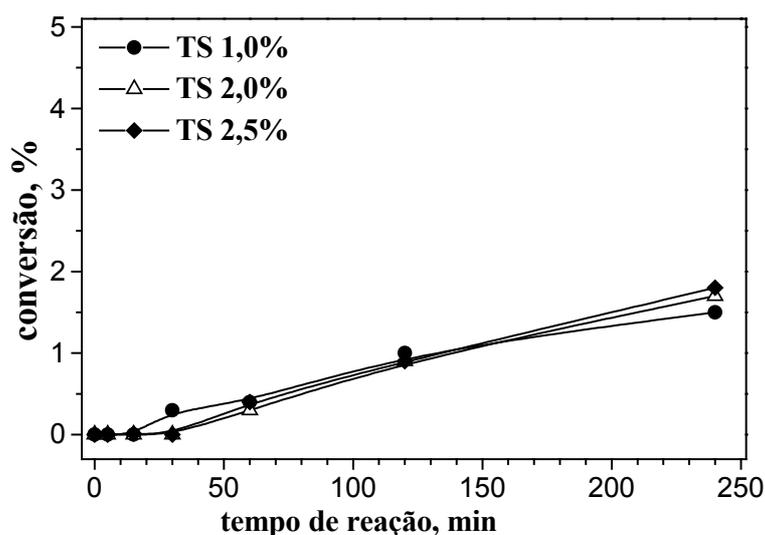
**Tabela 5.3.2.2- Seletividade e eficiência no consumo de peróxido de hidrogênio para as amostras com Si/Al=5,25 e diferentes fontes de titânio após 4 horas de reação**

Amostra	Conversão, %	Seletividade, %				Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Eficiência no consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %
		Óxido de ciclo- hexeno	Ciclo- hexenol	Ciclo- hexanol	Glicol		
500H	0,3	-	100	-	-	3,70	7,70
503H	4,9	11,9	37,4	14,1	36,6	11,6	32,4
Ac503H	3,0	14,1	53,6	19,8	12,4	7,70	26,9

Observando estes resultados pode-se constatar que as amostras mais ativas apresentam um maior aproveitamento do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultados semelhantes também foram observados por Jahn e colaboradores [49] para as amostras de [Ti, Al]-Beta.

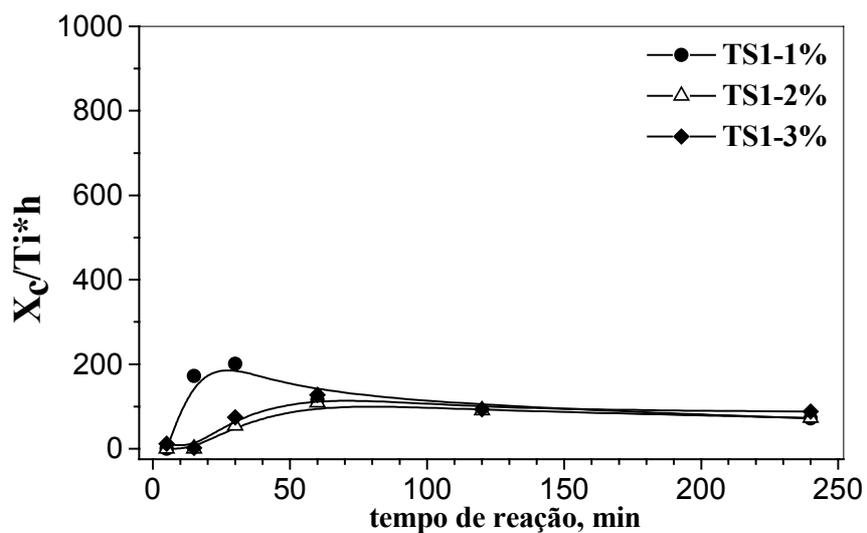
#### **5.3.4. ATIVIDADE E SELETIVIDADE DA TS-1**

Na figura 5.3.4.1 são apresentados os resultados de conversão das amostras de TS-1 com 1, 2 e 2,5% de titânio, sintetizadas por Borin utilizando o H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> como fonte de titânio, em função do tempo de reação. Constata-se que a conversão fica em torno de 2%, independente do teor de titânio. Ao comparar os resultados de conversão da TS-1 com os da Ti-MOR, verifica-se que estas apresentam uma atividade maior na oxidação do ciclo-hexeno. Estes resultados mostram que o diâmetro de poros da TS-1 impõe dificuldade de difusão das moléculas [80]. Outro fator que pode estar contribuindo na menor atividade das amostras de TS-1, é o tamanho das partículas, que são maiores quando a síntese se realiza em presença de íons fluoretos [48]. No caso das amostras de Ti-MOR, as partículas apresentam morfologia de agulhas independente da fonte e do teor de titânio.



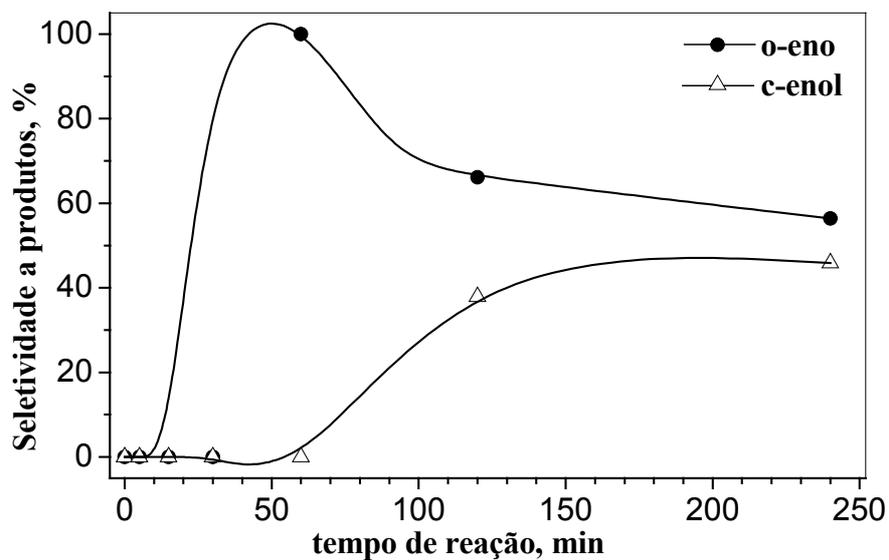
**Figura 5.3.4.1. Conversão da TS-1 com 1; 2 e 2,5% de titânio em função do tempo de reação**

A figura 5.3.4.2 apresenta os resultados de atividade específica,  $X_c/Ti \cdot h$  da TS-1 em função do tempo de reação. Observando a figura verifica-se que comportamento é diferente das amostras de Ti-MOR. Constata-se que a mesma apresenta uma atividade máxima após 30 ou 60 minutos de reação e sofre uma queda acentuada, deve estar ocorrendo um envenenamento dos sítios ativos por adsorção de algum produto. Os resultados de atividade específica da TS-1 se mostraram bem abaixo dos apresentados pelas amostras de Ti-MOR. No caso da TS-1 a influência do solvente pode estar contribuindo para a menor de atividade apresentada, pois Blasco e colaboradores [80] constataram que a atividade da TS-1 quando comparada a da [Ti, Al]-Beta, utilizando acetonitrila como solvente, era bem menor e que isto se devia às diferenças de polaridade e também às propriedades intrínsecas de cada estrutura.



**Figura 5.3.4.2. Atividade específica da TS-1 em função do tempo de reação**

A figura 5.3.4.3 apresenta os resultados de seletividade aos produtos da oxidação do ciclo-hexeno da TS-1 com 2,5% de titânio, por ser o mais ativa, em função do tempo de reação.



**Figura 5.3.4.3. Seletividade da TS-1 com 2,5 % de titânio em função do tempo de reação**

Observando os resultados de seletividade da TS-1 apresentados na figura 5.3.4.2, verifica-se que o óxido de ciclo-hexeno é o produto principal seguido pelo ciclo-hexenol. A TS-1 apresenta uma maior seletividade a epóxido quando comparada com a Ti-MOR. Este comportamento se deve à ausência de sítios ácidos nas amostras de TS-1, ao contrário das amostras de Ti-MOR. Estes resultados mostram que apesar das amostras de TS-1 apresentarem uma baixa atividade na oxidação do ciclo-hexeno quando comparadas com a Ti-MOR se apresentam bem mais seletivas à formação de epóxidos do que estas.

## CAPITULO VI

### 6. CONCLUSÕES

#### 6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES

- 1- A obtenção da Ti-MOR com razão Si/Al maior que 3,75 requer um aumento do pH inicial devido ao aumento da acidez da mistura reacional,
- 2- A obtenção da Ti-MOR com alta razão Si/Al (Si/Al=10,50) só é possível utilizando uma maior temperatura de cristalização (180 °C), pois o alumínio é o responsável pela nucleação desta fase,
- 3- Todas as amostras apresentaram uma queda na cristalinidade com o aumento do teor de titânio possivelmente devido à formação de uma pequena quantidade de outra fase,
- 4- É possível sintetizar Ti-MOR utilizando  $H_2TiF_6$  como fonte de titânio,
- 5- A incorporação de titânio no sólido é bem maior nas amostras sintetizadas com TEOT do que nas amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$ ,
- 6- Os resultados de termogravimetria mostram a existência espécies de titânio pentacoordenado nas amostras de Ti-MOR,
- 7- A quantidade de titânio pentacoordenado é bem maior nas amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  do que nas amostras sintetizadas com TEOT provavelmente porque os fluoretos apresentam maior afinidade pelo titânio do que as hidroxilas,
- 8- As amostras apresentam morfologia em forma de agulhas independente da razão Si/Al, do teor e da fonte de titânio,
- 9- A banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  observada nos espectros de IV está relacionada com defeitos na estrutura zeolítica e não como prova de incorporação de titânio na estrutura, pois inclusive a amostra sem titânio apresenta essa banda,

10- Todas as amostras apresentaram as bandas em 214 e 252 nm nos espectros de UV-vis, atribuídas ao titânio tetra e hexacoordenado de rede, o que comprova que o titânio foi incorporado na rede da MOR.

## 6.2. TESTES CATALÍTICOS

11- Todas as amostras de Ti-MOR apresentaram atividade na oxidação do ciclo-hexeno,

12- A atividade está diretamente relacionada com a polaridade destes catalisadores, pois o aumento da Si/Al leva a uma maior atividade,

13- As amostras sintetizadas com  $H_2TiF_6$  apresentaram maior atividade específica na oxidação do ciclo-hexeno do que as amostras sintetizadas com TEOT, mostrando que as espécies de titânio incorporado em meio fluoreto são mais ativas para esta reação,

14- As amostras de Ti-MOR são mais ativas que as da TS-1, porém a seletividade à formação de epóxidos é maior no caso da estrutura MFI. Isso se deve a acidez das amostras de Ti-MOR.

## CAPITULO VII

### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TARAMASSO M., MANARA G., FATTORE V. and NOTARI B., GB *Patent*, 1980, 2,024,790.
- [2] SHELDON, R.A., Heterogeneous Catalytic Oxidation and Fine Chemicals. *Studies in Surface and Catalysis*, 1991, 59, 33-54.
- [3] NOTARI, B., Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, 37, 413-425.
- [4] NOTARI, B., Microporous Crystalline Titanium Silicates. *Advances in Catalysis*, 1996, 41, 253-334.
- [5] THANGARAJ, A., EAPEN, M. J., SIVASANKER, S., RATNASAMY, P., J. Studies on the synthesis titanium silicate, TS-1. *Zeolites*, 1992, 12, 943-950.
- [6] THANGARAJ, A., KUMAR, R. and RATNASAMY, P., Direct Catalytic Hydroxylation of Benzene with Hydrogen Peroxide over Titanium-silicate Zeolites, *Appl. Catal.*, 1990, 57, L1-L3.
- [7] TATSUMI, T., YUASA, K. AND TOMINAGA, H. Hydroxylation of Benzene and Hexane By Oxygen and Hydrogen Over Palladium-Containing Titanium Silicalites. *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, 1992, 1446-1447.
- [8] TUEL, A. and BEN TAÂRIT, Y. Synthesis, Characterization, And Catalytic Properties Of Titanium Silicates Prepared Using Phosphonium Ions. *Zeolites*, 1993, 13, 357-364.
- [9] REDDY, J. S., KUMAR, R. and RATNASAMY, P., Titanium Silicalite-2: Synthesis, Characterization, And Catalytic, *Appl. Catal.*, 1990, 58, L1-L4.

- [10] TUEL, A. and BEN TAÂRIT, Y. comparison between TS-1 and TS-2 in the hydroxylation of phenol with Hydrogen Peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 102, 69-77.
- [11] MARTENS, J. A., BUSKENS, P.H., JACOBS, P.A., VAN DER POL, A., VAN HOOFF, J. H. C., FERRINI, C., KOUWENHOVEN, H. W., KOOYMAN, P.J. AND VAN BEKKUM, H.. Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide on EUROTTS-1 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 99, 71-84.
- [12] THANGARAJ, A., KUMAR, R. and RATNASAMY, P., Catalytic Properties Of Crystalline Titanium Silicalites. II. Hydroxylation of phenol with Hydrogen Peroxide over TS-1 Zeolites. *Journal of Catal.*, 1991, 131, 294-297.
- [13] REDDY, J. S., SIVASANKER, S., RATNASAMY, P., J. Hydroxylation of phenol with Hydrogen Peroxide over TS-2, a titanium silicalite molecular sieve. *Journal of Molecular Catal.*, 1992, 71, 373-381.
- [14] UGUINA, M. A., OVEREJO, G., van GRIEKEN, R., SERRANO, D. P., CAMACHO, M., J. Synthesis of Titanium Silicalite-1 from an SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Cogel Using A Wetness Impregnation Method. *Journal of Chem Soc., Chem. Commun.*, 1994, 27-28.
- [15] HUYBRECHTS, D. R. C., BUSKENS, P.H. L. and JACOBS, P.A.. alkane oxygenations by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Titanium Silicalite. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1992, 72, 21-31.
- [16] TATSUMI, T., ASANO, K. AND YANAGISAWA, K. Factors determining substrate specificity in Titanium Silicalites catalyzed oxidations. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 1861-1868.
- [17] RAO, P. R. H. P., RAMASWAMY, A. V. and RATNASAMY, P., Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicalites *Journal of Catal.*, 1993, 141, 604-611.
- [18] CAMBLOR, M. A., CORMA, A., MARTINEZ, A., PEREZ-PARIENTE, J., J. Synthesis of A Titaniumsilicoaluminate Isomorphous to Zeolite Beta and Its

Application as a Catalyst for the Selective Oxidation of Large Organic Molecules.

*Journal of Chem Soc., Chem. Commun.*, 1992, 08, 589-590.

[19] SCHUCHARDT, U., PASTORE, H. O., SPINACÉ, E. V. Cyclohexane oxidation with Hydrogen Peroxide catalyzed by titanium silicalite (TS-1). *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 1877-1882.

[20] SULIKOWSKI B., KLINOWSKI J., Preparation and Characterization of Titanosilicates with ZSM-5 structure. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 84 141-153.

[21] BLASCO T., CAMBLOR M. A., CORMA A., PÉREZ-PARIENTE J., The state of Ti in Titanoaluminosilicates Isomorphous with Zeolite Beta. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115 11806-11813.

[22] TVARUZKOVÁ, Z. and ZILKOVÁ, N., Incorporation of titanium into the framework sites of Na-zeolites using  $TiCl_4$ : Catalytic activity in the ammoxidation of cyclohexanone to cyclohexanone oxime. *Appl. Catal. A: General*, 1993, 103, L1-L4.

[23] TVARUZKOVÁ, Z., HABERSBERGER, K., ZILKOVÁ, N. and JIRÚ, P. Role of surface complexes on titanium-silicate in the ammoxidation of cyclohexanone with Hydrogen Peroxide. *Appl. Catal. A: General*, 1991, 79, 105-114.

[24] ROFFIA, P., LEOFANTI, G., CESANA, A., MANTEGAZZA, M., PADOVAN, M., PETRINI, G., TONTI, S., GERVASUTTI, P. Cyclohexanone ammoxidation: A break through in the 6-Caprolactam Production Process. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, 55, 43-51.

[25] THANGARAJ, A., SIVASANKER, S., and RATNASAMY, P., Catalytic properties of crystalline titanium silicalites. III. Ammoxidation of Cyclohexanone *Journal of Catal.*, 1991, 131, 393-400.

- [26] RIGUTTO, M. S., de RUTTER, R., NIEDERER, J. P. M., Van BEKKUM, H. Titanium-Containing Large Pore Molecular Sieve From Boron-Beta: Preparation, Characterization and Catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 84, 2245-2252.
- [27] REDDY, J. S. and SAYARI, A. A New And Simple Method For The Preparation Of Active Ti-B Zeolite Catalyst. *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 23-24.
- [28] SATO, T., DAKKA, J. and SHELDON, R.A., Ti substituted zeolite beta ( Ti-B) catalized selective epoxidation of 1-octene with Hydrogen Peroxide. *Studies in Surface and Catalysis*, 1994, 84, 1853-1860.
- [29] CORMA, A., CAMBLOR, M. A., ESTEVE, P., MARTINEZ, A. and PÉREZ-PARIENTE, J. Activity of Ti-Beta Catalyst for the Selective Oxidation of Alkenes and Alkanes. *Journal of Catalysis*, 1994, 145, 151-158.
- [30] KHOUW, C.B., DARTT, C.B., LABINGER, J. A. AND DAVIS, M. E. Activity of Ti-Beta Catalyst for the Selective Oxidation of Alkenes and Alkanes by Titanium Silicates. *Journal of Catalysis*, 1994, 149, 195-205.
- [31] CAMBLOR, M. A., CORMA, A., MARTINEZ, A., PÉREZ-PARIENTE, J. and PRIMO, J. Selective Oxidation Of Organic Compounds Over Large Pore Beta-Ti Zeolite. *Journal of Catalysis*, 1994, 149, 195-205.
- [32] SATO, T., DAKKA, J. and SHELDON, R.A., Titanium-substituted zeolite beta (Ti-Al-B) catalized epoxidation of 1-octene with TBHP. *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1887-1888.
- [33] GONTIER, S. and TUEL A. Oxidation Of Aniline Over TS-1, The Titanium Substituted Silicalite-1. .

- [34] SONAWANE, H. R., POL, A. V., MOGHE, P.P., BISWAS, S.S. AND SUDALAI, A., Selective Catalytic Oxidation of Arylamines to Azoxybenzenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Zeolites. *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1215-1216.
- [35] CHANG, K. H., KIM, G. J. and AHN, W. S., Methyl Tert- Buthyl Ether Synthesis over Titanium Silicalite I Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31, 125-130.
- [36] THANGARAJ, A., SIVASANKER, S., and RATNASAMY, P., Catalytic properties of crystalline titanium silicalites. IV. Vapour Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone oxime. *Journal of Catal.*, 1992, 137, 252-256.
- [37] BELLUSSI, G., CARATI, A., CLERICI, M.G. AND ESPOSITO, A., Double Substitution in Silicalite by Direct Synthesis: A New Route to Crystalline Porous Bifunctional Catalysts. *Studies in Surface and Catalysis*, 1991, 63, 421-429.
- [38] THANGARAJ, A., KUMAR, R. and SIVASANKER, S., Evidence for the simultaneous incorporation of Al and Ti in MFI structure (Al-TS-1). *Zeolites*, 1992, 12, 131-137.
- [39] CAMBLOR, M. A., CORMA, A. and PÉREZ-PARIENTE, J., Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta, active as oxidation catalysts. *Zeolites*, 1993, 13, 82-87.
- [40] JAHN, S. L., Síntese e Propriedades da Peneira Molecular [Ti, Al]-Beta, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998. APUD: CAMBLOR, M. A., CORMA, A. and PÉREZ-PARIENTE, J., Síntesis de un silicoaluminotitano isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos. 1991, ES 2037596.
- [41] HIGGINS, J. B., LA PIERRE, R. B., SCHLENKER, J. L., ROHRMAN, A. C., WOOD, J. D., KERR, G.T. AND ROHRBAUGH, W. J., The framework topology of zeolite Beta. *Zeolites*, 1988, 08, 446-452.

- [42] NEWSAM, J. M., et al. "Structural characterization of zeolite Beta" Proc. R. Soc. Lond. A., 1988, 420, 375-405.
- [43] CAMBLOR, M. A. et al, Synthesis and catalytic activity of aluminum free zeolite Ti-Beta Oxidation Catalyst. *Chem. Commun.*, 1996, 1339.
- [44] CAMBLOR, M. A., CORMA, A., ESTEVE, P., MARTINEZ, A., and PÉREZ-PARIENTE, J. Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide and TBHP on Beta-Ti Catalyst. *Journal of Catalysis*, 1995, 152, 18-26.
- [45] VAN DER WAAL, J. C., LIN, P., RIGUTTO, M. S., VAN BEKKUM, H., Synthesis of aluminum free titanium silicate with BEA structure using a new and selective template and its use as a catalyst in epoxidations. *Studies in Surface and Catalysis*, 1997, 105, 1093-1100.
- [46] CAMBLOR, M. A., CORMA, A., MIFSUD, A., PÉREZ-PARIENTE, J. And VALENCIA, S., Síntesis of nanocrystalline zeolite Beta in the absence of alkali metal cations. *Studies in Surface and Catalysis*, 1997, 105, 341-348.
- [47] JAHN S. L., NASCENTE P. A. P, CARDOSO D. Properties of [Ti, Al]-Beta with different titanium content. *Zeolites*, 1997, 19416-421.
- [48] JAHN, S. L., Síntese e Propriedades da Peneira Molecular [Ti, Al]-Beta, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- [49] KRIJNEN, S., SÁNCHEZ, P., JAKOBS, B. T. F. and VAN HOOFF. A controlled post-synthesis route to well-defined and active titanium Beta epoxidation catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 31, 163-173.
- [50] LI, G. et al, Titanium species in titanium silicalite TS-1 prepared by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, 71, 195-201.
- [51] BELLUSSI, G. et al, Reactions of Titanium silicalite with protic molecules and Hydrogen Peroxide. 1992, 133, 220-230.

- [52] CLERICI, M. G. AND INGALLIN, P., Epoxidation of lower olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite. *Journal of Catalysis*, 1993, 140, 71-83.
- [53] CORMA, A., ESTEVE, P.; MARTINEZ, A., Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta catalyst: The influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite. *Journal of Catalysis*, 1996, 161, 11-19.
- [54] BRECK, D. W., Zeolites Molecular Sieve, Willy, New York, 1974.
- [55] KIM, G. J., AHN, W. S., Zeolites, 1991, 11, 745.
- [56] KIM, J. G., CHO, B. R., Structure modification of mordenite through isomorphous Ti substitution: characterization and catalytic properties. *Catal. Letters*, 1993, 22, 259-270.
- [57] KWAK, J.H., CHO, S. J., RYOO, R., A new synthesis procedure for titanium-containing zeolites under strong alkaline conditions and the catalytic activity for partial oxidation and photocatalytic decomposition. *Catal. Letters*, 1996, 37, 217-221.
- [58] CHANDWADKAR, A., J., BELHEKAR, A., A., DAS, T., K., CHAUDHARI, K., HEGDE, S., G. Recent advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis. *Stud. Surf. Science and Catal.*, 1998, 113, 195-200.
- [59] YASHIMA, T., WU, P., KOMATSU, T., IR and MAS NMR Studies on the incorporation of aluminum atoms into defect sites of dealuminated Mordenites. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 10923-10931.
- [60] YASHIMA, T., WU, P., KOMATSU, T., Characterization of Titanium Species incorporated into dealuminated Mordenites by means of IR spectroscopy and <sup>18</sup>O-exchange technique. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 10316-10322.
- [61] YASHIMA, T., WU, P., KOMATSU, T., Ammoximation of ketones over titanium Mordenite. *J. of Catal.*, 1997, 168, 400-411.

- [62] KOMATSU, T., J., YASHIMA, T., WU, P., Hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide over titanosilicates with MOR and MFI structures: Effect of Ti peroxo species on the diffusion and hydroxylation activity. *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998, 9297-9303.
- [63] BORIN, M. F., Síntese e Caracterização da Peneira Molecular TS-1, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- [64] FLANIGEN, E. M., In *Zeolite Chemistry and Catalysis*, 1<sup>a</sup> Edição, ACS Monograph, 171, 1976, 171-220.
- [65] CIOLA, R., *Fundamentos da catálise*. Editora Moderna. Ed. Da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981, Cap. 13.
- [66] BACCAN, N., DE ANDRADE, J. C., GODINHO, E. S.E BARONE, J. S., *Química analítica quantitativa elementar*, 2<sup>a</sup>. edição, Editora Edgard Blecher Ltda, São Paulo, Cap. VII.
- [67] GIANNETTO, G. P., *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Edit – Editorial innovación tecnológica, Caracas, 1990, Cap. IV.
- [68] CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Appendix 4, 1967.
- [69] PÉREZ-PARIENTE J., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A., Crystallization Mechanism of zeolite Beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels. *Applied Catal.*, 1987, 31, 35-64.
- [70] TUEL, A., TAARIT, Y. B., Synthesis and characterization of titanium silicalite TS-1 prepared using phosponium ions. *Zeolites*, 1994, 14, 272-281.
- [71] TUEL, A., Crystallization of titanium silicalite-1 (TS-1) from gels containing hexanediamine and tetrapropylammonium bromide. *Zeolites*, 1996, 16, 107-117.

- [72] SMIRNOV, K. S., VAN DE GRAAF, B., On the origin of the band at  $960\text{ cm}^{-1}$  in the vibrational spectra of Ti-substituted zeolites. *Microporous Materials*, 1996, 7, 133-138.
- [73] BLASCO, T., CORMA, A., NAVARRO, M. T., and PÉREZ-PARIENTE, Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structure. *Journal of Catalysis*, 1995, 156, 65-74.
- [74] BALKUS, K. J., KHANMAMEDOVA, A. K., SHI, J., Cyclohexene oxidation catalyzed by titanium modified hexagonal Y type zeolites. *Stud. Surf. Science and Catalysis*, 1997, 110, 999-1005.
- [75] ZECCHINA, A., SPOTO, G., BORDIGA, S., FERRERO, A., PETRINI, G., LEOFANTI, G. and PADOVAN M., Framework and extraframework Ti in titanium-silicalite: investigation by means of physical methods. *Stud. Surf. Science and Catalysis*, 1991, 105, 251-258.
- [76] GEOBALDO, F., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., GIAMELLO, E., LEOFANTI, G., PETRINI, G., DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hidroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalita. *Catal. Letters*, 1992, 16, 109-115.
- [77] DUPREY, E., BEAUNIER, P., SPRINGUEL-HUET, M.A., BOZON-VERDURAZ, F., FRAISSARD, J. M., MANOLI, J. M., BRÉGEUALT, J. M., *Journal Catal.*, 165, 1997, 22-32.
- [78] SHELDON, R., KOCHI, J. K., Metal catalyzed oxidation of organic compounds, Academic Press, New York, 1981.
- [79] BLASCO, T., CAMBLOR, M. A., CORMA, A., ESTEVE, P., GUIL, J. M., MARTINEZ, A., PERDIGÓN-MELÓN, J. and VALENCIA, S., Direct Synthesis and Characterization of Hydrophobic Aluminum-Free Ti-Beta Zeolite. *Journal Phys. Chem. B*, 1998, 102, 75-88.

[80] BLASCO, T., CAMBLOR, M. A., CORMA, A., ESTEVE, P., GUIL, MARTINEZ, A., PRIETO, C. and VALENCIA, S., Unseeded Synthesis of Aluminum-Free Ti-Beta Zeolite in fluoride medium: Hydrophobic selective oxidation catalyst. *Chemical Communication*, 1996, 2367-2368.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1. Influência da conversão do 1-hexeno na seletividade a epóxidos para a [Ti, Al]-Beta com diferentes teores de Al [43] .....	5
ESQUEMA 2.2.1 [51] .....	9
ESQUEMA 2.2.2 [52] .....	10
ESQUEMA 2.2.3 [53] .....	11
Figura 2.2.1- Esquema da estrutura da zeólita MOR .....	12
Figura 2.2.2- Difratograma característico da estrutura MOR [55] .....	13
Figura 2.3.1- Razão cetona/álcool em função do tempo de reação [56] .....	15
Figura 2.3.2- Difratogramas das amostras a: MOR e b: Ti-MOR [58] .....	17
Figura 2.3.3- Espectros de UV-VIS das amostras a: Ti-MOR250 e b: Ti-MOR100 [58] .....	18
Figura 2.3.4- Espectros de infravermelho da a)Al-H-MOR, b)Ti-H-MOR250, c)Ti-H-MOR150 e d)Ti-H-MOR100 [58] .....	19
Figura 4.6.1. Esquema do sistema de oxidação do ciclo-hexeno .....	31
Figura 5.1.1.1- Curvas de pH para a série com Si/Al=3,75 em função do tempo de cristalização (T=160°C) .....	35
Esquema 5.1.1.1 .....	36
Figura 5.1.1.2- Curvas de pH para a série com Si/Al =5,25 em função do tempo de cristalização (T = 160°C) .....	36
Figura 5.1.1.3- Curvas de pH para a série com Si/Al =10,5 em função do tempo de cristalização (T = 180°C) .....	38
Figura 5.1.2.1. Difratograma da amostra 300120 considerada padrão .....	39
Figura 5.1.2.2. Curva de cristalinidade do sólido em função do tempo (T=160°C) .....	40

Figura 5.1.2.3. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo (T=160°C).....	41
Figura 5.1.2.4. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=10,5 em função do tempo (T = 180°C).....	42
Figura 5.1.3.1. Rendimento do sólido em função do tempo de cristalização para a amostra com 2% de titânio .....	45
Figura 5.1.4.1. Curvas de termogravimetria das amostras mais cristalinas (Si/Al=3,75) .....	48
Figura 5.1.4.2. Curvas da derivada de termogravimetria .....	50
Esquema 5.1.4.1 .....	51
Figura 5.1.4.3. Curvas de termogravimetria das amostras mais cristalinas (Si/Al=5,25) .....	52
Figura 5.1.4.4. Curvas de DTG das amostras mais cristalinas (Si/Al=5,25).....	52
Figura 5.1.5.1. Micrografias das amostras com 0, 1 e 3% de titânio.....	54
Figura 5.1.5.2. Micrografias das amostras com razão Si/Al=5,25 e 0 e 1% de titânio ..	55
Figura 5.1.5.3. Micrografias das amostras com razão Si/Al=10,5 e 0 e 1% de titânio ..	56
Figura 5.1.6.1. Espectros de infravermelho das amostras com 0; 1; e 2% de titânio .....	57
Figura 5.1.6.2. Espectros de infravermelho das amostras com 0, 1 e 2% de titânio tratadas com HCl.....	58
Figura 5.1.7.1. Espectros de UV-vis das amostras com 1;, 2; e 3% de titânio (Si/Al = 3,75).....	60
Esquema 5.1.7.1 [63].....	62
Figura 5.1.7.2. Espectros de UV-vis das amostras mais cristalinas com razão (Si/Al = 5,25).....	63

Figura 5.1.7.3. Espectros de UV-vis das amostras representativas com razão Si/Al=10,5 .....	64
Esquema 5.2.1.1 [67].....	66
Figura 5.2.1.1. Curvas de pH em função do tempo de cristalização (160°C).....	66
Figura 5.2.1.2- Curvas de pH para a série com Si/Al =5,25 em função do tempo de cristalização (160°C).....	68
Figura 5.2.1.3- Curvas de pH para a série com Si/Al =10,5 em função do tempo de cristalização (180°C).....	69
Figura 5.2.2.1. Curvas de cristalinidade em função do tempo de cristalização (160°C)	70
Figura 5.2.2.2. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo (160°C).....	71
Figura 5.2.2.3. Curva de cristalinidade do sólido das amostras com Si/Al=10,5 em função do tempo (180°C).....	72
Figura 5.2.4.1. Curvas de termogravimetria das amostras com razão Si/Al=3,75.....	76
Figura 5.2.4.2. Curvas de DTG das amostras com razão Si/Al=3,75.....	76
Figura 5.2.4.3. Perda de massa na faixa III para as amostras sintetizadas com H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> e TEOT com razão Si/Al=3,75.....	78
Esquema 5.2.4.1.....	79
Figura 5.2.5.1. Micrografias das amostras sintetizadas com H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> .....	80
Figura 5.2.6.1. Espectros de IV das amostras contendo diferentes teores de titânio.....	81
Figura 5.2.6.2. Espectros de IV das amostras contendo diferentes teores de Ti, com e sem tratamento com HCl.....	82
Figura 5.2.7.1. Espectros de UV das amostras com 1, 2 e 3 % de Ti.....	84
Figura 5.2.7.2 apresenta-se os espectros de UV-vis das amostras mais cristalinas com razão Si/Al=5,25.....	85

Figura 5.2.7.3. Espectros de UV-vis das amostras representativas com razão Si/Al=10,5 .....	86
Esquema 5.3.1.1 .....	87
Esquema 5.3.1.2 .....	88
Esquema 5.3.1.3 .....	88
Esquema 5.3.1.4 .....	89
Esquema 5.3.1.5 .....	89
Figura 5.3.2.1. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação .....	90
Esquema 5.3.2.1 .....	91
Figura 5.3.2.2. Atividade específica para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação .....	91
Figura 5.3.2.3. Seletividade para amostra com 2% de Ti em função do tempo de reação .....	92
Figura 5.3.2.4. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação .....	93
Figura 5.3.2.5. Atividade específica das amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação .....	94
Figura 5.3.2.6. Seletividade para amostra com 3% de Ti em função do tempo de reação .....	95
Figura 5.3.2.1. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação .....	97
Figura 5.3.2.2. Atividade específica para amostras com Si/Al=3,75 em função do tempo de reação .....	98

Figura 5.3.2.3. Seletividade para amostra com 2% de Ti em função do tempo de reação .....	99
Figura 5.3.3.2. Conversão do ciclo-hexeno para amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação .....	100
Figura 5.3.3.3. Atividade específica para amostras com Si/Al=5,25 em função do tempo de reação .....	101
Figura 5.3.3.4. Seletividade da Ti-MOR com 3% de Ti em função do tempo de reação .....	102
Figura 5.3.4.1. Conversão da TS-1 com 1; 2 e 2,5% de titânio em função do tempo de reação .....	105
Figura 5.3.4.2. Atividade específica da TS-1 em função do tempo de reação .....	106
Figura 5.3.4.3. Seletividade da TS-1 com 2,5 % de titânio em função do tempo de reação .....	106
Figura 2.1.1- Tipo de zeólita obtida em função da molécula do direcionador .....	131
Figura 2.1.2- Esquema da estrutura da zeólita ITQ-4 .....	132
Figura 2.1.3- Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ para o cátion BDABCO .....	133
Figura 2.1.4- Difratoograma da ITQ-4, a) amostra original e b) amostra calcinada .....	134
Figura 5.1.1- Espectro de $^{13}\text{C}$ do sal de amônio quaternário .....	138
Figura 5.1.2- Molécula do sal diquaternizado .....	139
Figura 5.1.3. Espectro de $^{13}\text{C}$ do sal de amônio quaternário obtido pelo novo procedimento .....	139
Figura 5.1.4. Molécula do sal monoquaternizado .....	140

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.3. Resultados de atividade e seletividade para a Ti-Beta, na oxidação do ciclo-octeno a 50°C .....	8
Tabela 2.2.1- Dados cristalográficos da Mordenita.....	12
Tabela 2.3.1- Resultados de parâmetros de cela unitária .....	14
Tabela 4.5.1- Picos característicos da zeólita Mordenita [55].....	27
Tabela 4.6.1- Tempos de retenção para reagentes e produtos da reação de oxidação do ciclo-hexeno. ....	32
Tabela 5.1.1.1. Volumes da solução de NaOH utilizados para o ajuste do pH da mistura reacional .....	36
Tabela 5.1.1.2. Volumes da solução de NaOH utilizados para o ajuste do pH da mistura reacional .....	38
Tabela 5.1.3.1. Composição química para a amostra com 0% de titânio.....	43
Tabela 5.1.3.2. Composição química do sólido para a amostra com 2% de titânio no gel .....	44
Tabela 5.1.3.3. Composição química das amostras mais cristalinas com diferentes teores de titânio no gel .....	46
Tabela 5.1.3.4. Composição química das amostras com razão Si/Al=5,25 e 0% de Ti .	47
Tabela 5.1.3.5. Composição química das amostras mais cristalinas com 1, 2 e 3% de Ti, na forma protônica.....	47
Tabela 5.1.4.1. Faixas de perdas de massa em termogravimetria .....	49
Tabela 5.1.4.2. Perdas de massa em atmosfera oxidante das amostras com 0; 1; 2 e 3% de Ti (Si/Al = 3,75) .....	50
Tabela 5.1.4.3. Perdas de massa em atmosfera oxidante das amostras com 0; 1; 2; e 3% de Ti (Si/Al = 5,25) .....	53

Tabela 5.1.6.1. Composição química das amostras ante e após o tratamento com HCl	58
Tabela 5.2.1.1. Volumes de NaOH utilizado para ajuste do pH da mistura reacional ...	65
Tabela 5.2.1.2. Volumes de NaOH utilizado para ajuste do pH da mistura reacional ...	67
Tabela 5.2.1.3. Volumes de NaOH utilizado para ajuste do pH da mistura reacional ...	69
Tabela 5.2.3.1. Composição química da amostra com 1% de titânio.....	73
Tabela 5.2.3.2. Teor global dos elementos no sólido para a amostra com diferentes teores de titânio no gel na forma protônica .....	74
Tabela 5.2.3.3. Composição química das amostras com Si/Al=5,25 e 0, 1, 2 e 3% de Ti .....	75
Tabela 5.1.4.3. Perdas de massa em atmosfera oxidante das amostras com 0, 1, 2 e 3% de Ti.....	77
Tabela 5.2.6.1. Composição química das amostras antes e após o tratamento com HCl	83
Tabela 5.3.2.1- Seletividade e eficiência no consumo de peróxido de hidrogênio para as amostras com Si/Al=3,75 e diferentes fontes de titânio após 4 horas de reação..	103
Tabela 5.3.2.2- Seletividade e eficiência no consumo de peróxido de hidrogênio para as amostras com Si/Al=5,25 e diferentes fontes de titânio após 4 horas de reação..	104

## **ANEXO I**

### **ITQ-4**

O tema inicial deste doutorado era a incorporação de titânio na recém descoberta estrutura IFR (zeólita ITQ-4) [23]. Embora este primeiro tema tenha sido realizado por um período de 12 meses, com a colaboração do descobridor desta estrutura, o objetivo não foi atingido, motivo pelo qual foi mudado para a estrutura *MOR*.

A seguir há um breve resumo deste tema e também dos resultados obtidos.

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

A incorporação de titânio na rede da peneira molecular MFI, realizada por pesquisadores da Enichem em 1983, abriu uma nova linha de pesquisa em catalisadores redox [1]. Os primeiros resultados já mostravam que os átomos de titânio tetraédrico eram os responsáveis pelas propriedades catalíticas observadas nas reações de oxidação seletiva de compostos orgânicos, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante [2].

Os produtos de oxidação catalítica de parafinas e olefinas, lineares ou cíclicas são de grande aplicação industrial [2]. Outros dois aspectos importantes no emprego da TS-1 como catalisador é que o sítio ativo pertence a uma matriz sólida insolúvel o que faz possível o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Como na sociedade é cada vez maior a preocupação com o meio ambiente, o uso desse titano-silicato possibilitou a substituição, de forma adequada, da catálise homogênea usada até então em reações de oxidação, utilizando os sais de cromo e cobalto como oxidantes, os quais geram subprodutos poluentes e prejudiciais à saúde. Por sua vez, o uso do peróxido de hidrogênio contribui nesse sentido, pois ele libera água como subproduto de reação em lugar dos subprodutos orgânicos [3].

É grande o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de catalisadores para oxidação que utilizam agentes oxidantes de baixo impacto ambiental como o peróxido de hidrogênio, que possam operar de forma eficiente em processos chamado *Processos Limpos*. Inclusive desde 1987 a planta da *Enichem* em Ravenna, utiliza a TS-1 na oxidação seletiva do fenol com  $H_2O_2$ , com uma produção de 10.000 ton/ano de catecol e hidroquinona [3].

## CAPITULO II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. DIRECIONADOR DE ESTRUTURAS

A incorporação de titânio na rede da peneira molecular silicalita deu origem a um novo material catalítico microporoso, a TS-1 [1]. Um aspecto muito importante no emprego dos titano-silicatos como catalisador nas reações de oxidação, é o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, liberando água como subproduto de reação [2]. No entanto a TS-1 possui microporos de tamanho médio, o que dificulta a difusão de moléculas com diâmetro cinético maiores que  $5,5\text{Å}$ . Estes fatos levaram pesquisadores a estudar a incorporação de titânio em peneiras moleculares com estruturas que possuam diâmetro de poros maiores, como é o caso da TS-2 [4], Ti-Beta [5], Ti-MCM-41 [6].

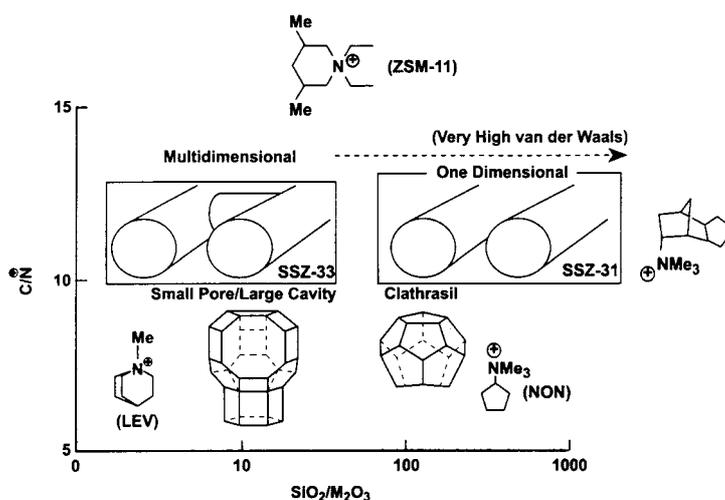
Vários são os fatores que influenciam na síntese de uma peneira molecular e entre eles o direcionador de estruturas desempenha um papel muito importante. As primeiras sínteses eram realizadas com misturas reacionais contendo sílica, alumina, hidróxidos de metais alcalinos e água. Desta forma se obtinham zeólitas com baixa razão Si/Al como a A(LTA) [7] e X(FAU) [8], a temperaturas de cristalização abaixo de  $100\text{°C}$ . No entanto estes materiais tinham baixa estabilidade térmica e hidrotérmica devido ao alto teor de alumínio.

Barrer e colaboradores sintetizaram uma zeólita utilizando cátion alquilamônio [9]. Era a zeólita A com razão Si/Al=5, utilizando cátions de tetrametilamônio. Verificaram que a adição dos íons alquilamônio aumentava a razão Si/Al de rede. Este fato proporcionou um grande avanço na síntese de materiais microporosos. Logo foi obtida a síntese da sodalita (SOD) com razão Si/Al=5 utilizando

hidróxido de tetrametilamônio [10]. A utilização de moléculas orgânicas e organometálicas levou a obtenção de estruturas até então desconhecidas. Logo depois foi possível a síntese de zeólitas com razão Si/Al > 5 utilizando cátions orgânicos.

O direcionador de estruturas, uma espécie orgânica, atua no processo de cristalização, fazendo com que unidades tetraédricas  $TO_4$  se organizem ao seu redor seguindo uma geometria particular. Este será a unidade inicial de construção de uma determinada estrutura [11]. As moléculas orgânicas ocluídas no interior dos poros dos materiais microporosos, podem atuar somente para preencher os poros ou para direcionar a estrutura. Zeólitas como a ZSM-5 e a ZSM-48 que podem ser obtidas com uma grande variedade de moléculas orgânicas, são casos em que as mesmas só estão aumentando a estabilidade da estrutura [12]. Um exemplo típico de direcionador de estrutura é o caso da síntese da ZSM-18 com um triamônio quaternário  $(C_{18}H_{36}N_3)^{3+}$ , onde a forma e o tamanho do cátion se ajusta perfeitamente aos dos canais da zeólita [13]. Também é possível obter este material com outras moléculas, mas somente com usos de sementes [14].

Zones e colaboradores [15] mostraram em um trabalho que os direcionadores de estruturas, para novas peneiras moleculares de alta razão Si/Al, devem ser moléculas rígidas, volumosas e com media hidrofobicidade ( $C/N^+ \sim 11-15$ ). Na figura 2.1.1 podemos observar cinco diferentes tipos de regiões de obtenção de zeólitas silícicas: cátions pequenos favorecem clatrados e os cátions grandes favorecem a obtenção de cavidades clatradas e paralelas com sistemas de poros unidimensionais. Estas estruturas são formadas por 10, 12 e 14 átomos tetraédricos. Os grupos com baixa substituição na rede são geralmente formados por subunidades de anéis de cinco membros na construção da rede.

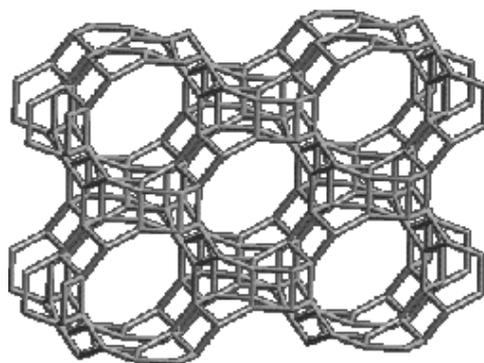


**Figura 2.1.1- Tipo de zeólita obtida em função da molécula do direcionador**

Podemos observar na figura 2.1.1 que quando há um aumento da substituição na rede, ocorre um crescimento na formação de anéis de quatro membros.

Como já foi verificado, o direcionador de estruturas exerce uma forte influência na síntese de uma estrutura, isso fez com que pesquisadores se dedicassem à busca de moléculas orgânicas que poderiam desempenhar esse papel. Existem vários estudos sobre os direcionadores de estruturas de zeólitas altamente silícicas [16-19].

Cambior e colaboradores conseguiram obter várias novas estruturas zeolíticas, entre elas estão a ITQ-7 e a ITQ-4, utilizando novos cátions de amônio quaternário [20-23]. A ITQ-4 [23], uma zeólita altamente silícica, cuja estrutura dada pela IZA é a IFR. Na figura 2.1.2 podemos observar um esquema da estrutura da ITQ-4. A mesma possui microporos de tamanhos grandes com 12 átomos tetraédricos no anel e um sistema de canais monodimensional. Tendo em vista que este material é constituído somente por silício, é ideal para a incorporação de titânio e, tal como os demais titano-silicatos, poderá apresentar novas propriedades em reações envolvendo oxidação catalítica.



**Figura 2.1.2- Esquema da estrutura da zeólita ITQ-4**

Os autores [23] realizaram a síntese hidrotérmica utilizando 2 tipos de direcionador de estrutura. Usaram o n-benzilquinuclidina e o n-benzil 1,4 diazabicyclo 2,2,2 octano, que foram obtidas por meio de uma síntese orgânica partindo das aminas quinuclidina e DABCO respectivamente. A quaternização da amina foi realizada da seguinte forma:

- Adicionaram a amina no solvente,  $\text{CHCl}_3$ , juntamente com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
- Seguida pela adição gota a gota do cloreto de benzila, imersa em um banho de gelo;
- Deixaram agitando por 48 horas a temperatura ambiente;
- O sólido foi separado por filtração;
- Eliminaram o solvente em um rotoevaporador para obter o sal do cátion orgânico;
- Lavaram o sólido com éter etílico.

A troca iônica:

- Lavaram a resina Dowex até  $\text{pH}=7,00$ ;
- Dissolveram o cátion em  $\text{H}_2\text{O}$ , com concentração  $2\text{mol/L}$ ;
- Colocaram essa solução em contato com a resina, com uma relação massa resina/moles sal=1000;
- Agitaram levemente por 15 horas;
- Recuperaram a solução por filtração e titularam com  $\text{HCl}$ ;

- Concentraram até o valor na ordem de 1,0mol/L.

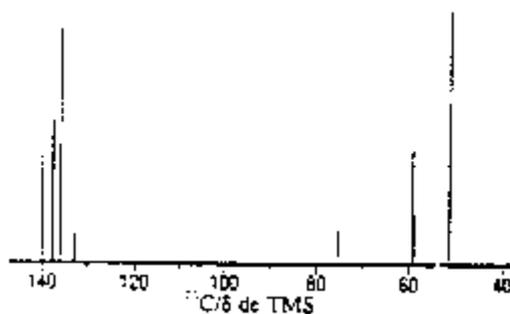
A síntese da Ti-ITQ-4 foi realizada com a seguinte composição da mistura reacional:



Cujo procedimento de preparação consistiu em:

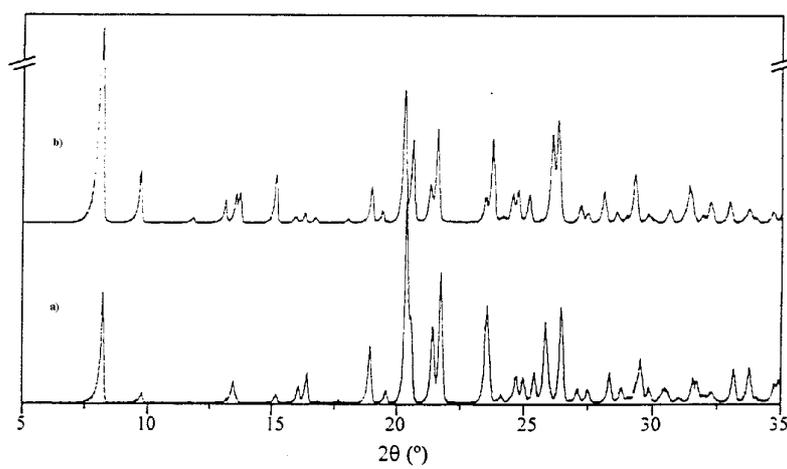
- Hidrolizaram o TEOS e o TEOT na solução do direcionador;
- Adicionaram  $\text{H}_2\text{O}_2$  e agitaram até a evaporação total do etanol formado;
- A seguir adicionaram o HF, homogeneizando;
- Levaram para a cristalização a  $150^\circ\text{C}$  durante 3 dias com uma agitação de 60 rpm.

Realizaram a caracterização do cátion BDABCO por RMN de  $^{13}\text{C}$  e observaram os seguintes sinais, figura 2.1.3: um sinal em torno de 130 ppm atribuído aos carbonos do anel aromático, em  $\sim 70$  ppm atribuído ao carbono metilênico ligado ao aromático, em  $\sim 56$  ppm referente ao carbono metilênico do biciclo adjacente ao amônio quaternário e em  $\sim 50$  ppm aos carbonos dos metilênicos restantes [24].



**Figura 2.1.3- Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o cátion BDABCO**

O sólido foi caracterizado por DRX, na figura 2.1.4, podemos observar o difratograma da ITQ-4.



**Figura 2.1.4- Difratoograma da ITQ-4, a) amostra original e b) amostra calcinada**

## CAPITULO III

### 3. PROPOSTA DE TRABALHO.

Pelos resultados apresentados na revisão bibliográfica, pode ser observado que os titano-silicatos com diâmetro de poros maiores que a TS-1, apresentam um potencial como catalisador redox nas reações de oxidação de substratos com diâmetros cinéticos maiores que 5,5Å.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é realizar a síntese da zeólita ITQ-4 e o estudo de suas propriedades. Para a realizar a síntese da estrutura IFR, como já foi relatado no item 2.1, é necessário o uso de um direcionador de estrutura que é obtido por meio de uma síntese orgânica. Essa síntese orgânica consiste em fazer uma quaternização na amina, obtendo assim um sal na forma de cloreto, seguido por uma troca iônica para deixa-la na forma de hidróxido. No entanto houve dificuldades na obtenção desse direcionador seguindo o procedimento da literatura [23], os detalhes serão relatados no item 4.1.

## CAPITULO IV

### 4.1. SÍNTESE DO DIRECIONADOR DE ESTRUTURA.

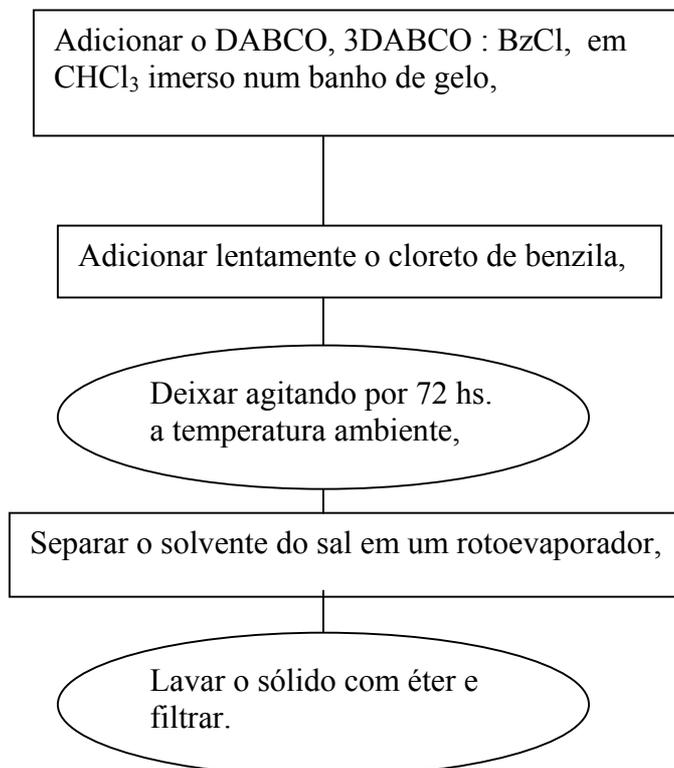
#### 4.1.1. REAGENTES UTILIZADOS.

Os reagentes utilizados na síntese orgânica do cátion de amônio quaternário foram os seguintes:

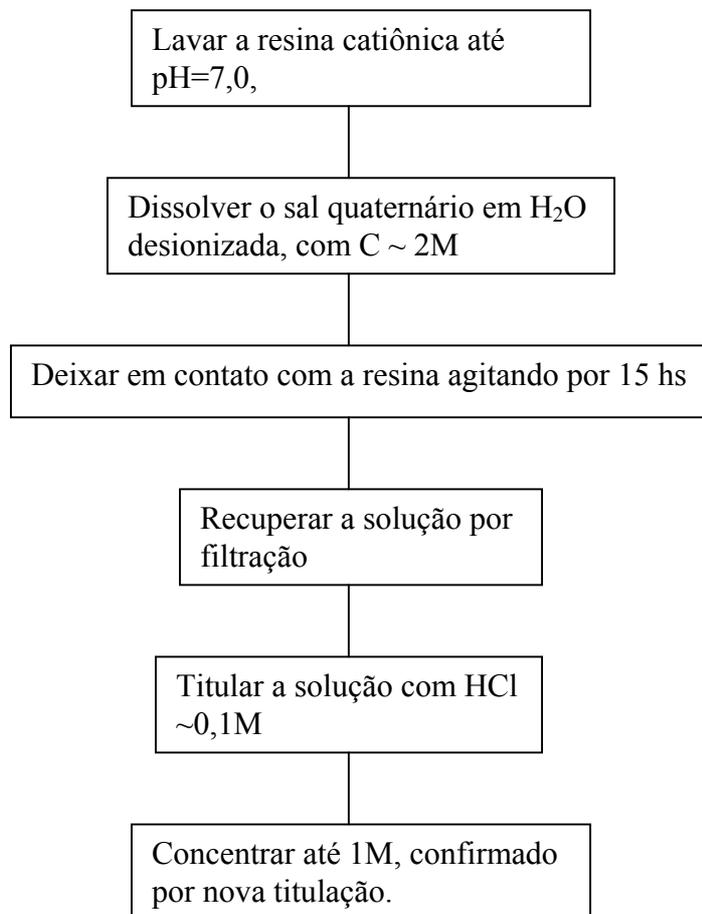
- 1,4 diazabicyclo[2,2,2] octano (DABCO), Aldrich;
- Cloreto de benzila (BzCl), Aldrich;
- Éter etílico, Mallinckroll;
- Clorofórmio, Mallinckroll;
- Resina catiônica, Dowex;
- HCl ~ 0,1 M.

#### 4.1.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Síntese do cátion de amônio quaternário.



- Troca iônica para a obtenção da solução de hidróxido do cátion.

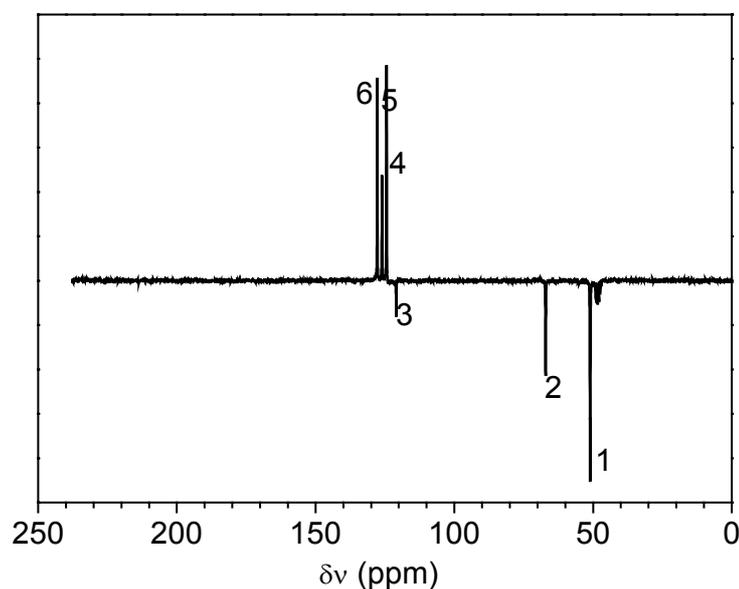


## CAPITULO V

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

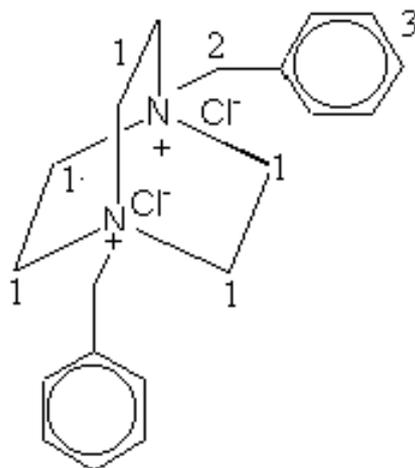
#### 5.1. SÍNTESE DO DIRECIONADOR DA ITQ-4

Os resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  do cátion orgânico preparado seguindo o procedimento apresentado na literatura [24] são mostrados no espectro da figura 5.1.1. Neste espectro podemos observar a presença de 6 sinais.



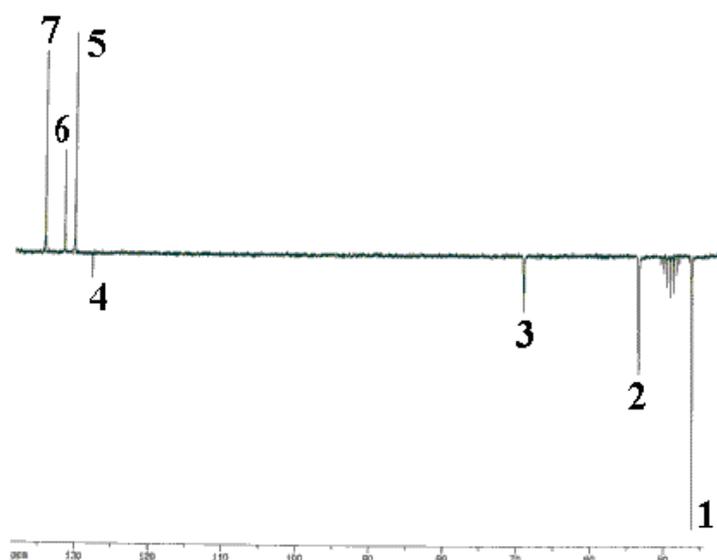
**Figura 5.1.1- Espectro de  $^{13}\text{C}$  do sal de amônio quaternário**

Estes resultados se mostraram diferentes quando comparado com os resultados obtidos por Villaescusa [24] na caracterização do cátion, figura 2.1.3. Este fato nos levou a verificar se o sal obtido era realmente o monoquaternizado como o esperado, já que os autores observaram 7 sinais no espectro. Analisando os sinais do espectro de  $^{13}\text{C}$  da figura 5.1.1, confirmamos que os sinais eram na verdade do sal diquaternizado, na figura 5.1.2 temos a molécula deste sal. Esses sinais foram atribuídos da seguinte forma: ~ 52 ppm referente aos carbonos 1, ~ 70 ppm aos carbonos 2 e os sinais na faixa de 128-135 ppm aos carbonos 3, do anel aromático, como representado na figura 5.1.2.



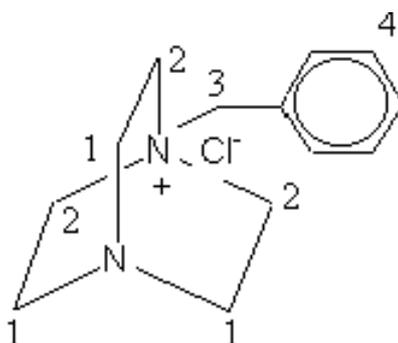
**Figura 5.1.2- Molécula do sal diquaternizado**

Estes resultados nos levaram a fazer mudanças no método de preparação. Mudou-se a proporção dos reagentes do procedimento reportado [24], colocando a amina em excesso. Seguindo o procedimento descrito no item 4.1.2 para realizar uma nova síntese. O espectro obtido na caracterização do novo sal sintetizado está na figura 5.1.3.



**Figura 5.1.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  do sal de amônio quaternário obtido pelo novo procedimento**

No espectro da figura 5.1.3 podemos observar o aparecimento de um sinal a mais do que no espectro da figura 5.1.1. O sinal do espectro da figura 5.1.3 que está em torno de 46 ppm é atribuído aos carbonos 1, ou seja, os carbonos ligados ao nitrogênio sem carga, o de ~ 54 ppm ao carbono 2, o de ~ 68 ppm ao carbono 3 ou metilênico e os sinais na faixa de 128-135 ppm aos carbonos do anel aromático ou 4 como mostrado na figura 5.1.4.



**Figura 5.1.4. Molécula do sal monoquaternizado**

Estes novos resultados se mostraram coerentes com os obtidos por Villaescusa [24], figura 2.1.3, ou seja, é necessário retirar o carbonato de potássio, mudar a proporção dos reagentes e aumentar o tempo de reação de 48 para 72 horas. Com estas mudanças pode-se constatar que realmente há a formação do sal monoquaternizado.

No entanto, até o momento não conseguimos obter o sal na forma de hidróxido, já que a eficiência de troca é muito baixa, o máximo que conseguimos foi em torno de 5%, verificado por uma titulação com HCl. Após três trocas consecutivas obteve-se uma solução com pH em torno de 11. No entanto utilizando esta solução em uma síntese verificamos que não há formação da ITQ-4, senão de um sólido pobremente cristalino.

## CAPITULO VI

### 6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$  observamos que o sal obtido na primeira síntese era o cátion de amônio diquartenizado e não o mono como esperado.

Conclui-se que mudando a proporção dos reagentes e aumentando o tempo de reação de 48 para 72 horas, pode-se constatar que realmente há a formação do sal monoquaternizado. Porém não conseguimos obter o sal na forma de hidróxido seguindo o procedimento da literatura.

## CAPITULO VII

### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] M. Taramasso, G. Manara, V. Fattore and B. Notari, GB Patent, 1980, 2,024,790.
- [2] Sheldon, R.A., Heterogeneous Catalytic Oxidation and Fine Chemicals. Studies in Surface and Catalysis, 1991, 59, 33-54.
- [3] NOTARI, B., Synthesis and Catalytic Properties of Titanium Containing Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, 37, 413-425.
- [4] Bellussi, G., Carati, A., Clerici, M.G., Esposito, A., Millini, R., F., Buonomo, Belg. Pat. 1001038, 1989.
- [5] CAMBLOR, M. A., CORMA, A. & PÉREZ-PARIENTE, J., Zeolites, 1993, 13, 82.
- [6] CORMA, A., NAVARRO, M. T. & PÉREZ-PARIENTE, J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 147, 147.
- [7] MILTON, R. M., US Patent 2882243, 1959.
- [8] MILTON, R. M., US Patent 2882244, 1959.
- [9] BARRER, R. M., DENNY, P. J., J. Chem. Soc. , 1961, 971.
- [10] BAERLOCKER, CH., MEIER, W. M., Helv. Chimi. Acta, 1969, 52, 1853.
- [11] FLANIGEN, E. M., PATTON, R. L., WILSON, S.T., Stud. Surf. Sci. Catal., 1988, 37, 13.
- [12] FRANKLIN, K. R., LOWE, B.M., Stud. Surf. Sci. Catal, 1988, 49, 174.
- [13] LAWTON, S. L., ROHRBAUGH, W. J., Science, 1990, 247, 1319.
- [14] SCHIMITT, K. D., KENNEDY, G. J., Zeolites, 1994, 14, 635.
- [15] ZONES, S. I., NAKAGAWA, Y., LEE, G.S., HARRIS, T.V., YUEN, L.T., Microporous and Mesoporous Materials, 22, 1998, 69-85.
- [16] ZONES, S. I., NAKAGAWA, Y., LEE, G.S., YUEN, L.T., J. Am. Soc., 118, 1996, 7558-7567.

- [17] MILLINI, R., CARLUCCIO, L., FRIGERIO, F., PARKER, W. O., BELLUSSI, G., *Microporous and Mesoporous Materials*, 24, 1998, 199-211.
- [18] ZONES, S.I., CHEN, C. Y., FINGER, L. W., MEDRUD, R. C., CROZIER, P. A., CHAN, I. Y., HARRIS, T. V., *Chem. Commun.*, 1997, 1775-1776.
- [19] KOLLER, H., WOLKER, A., VILLAESCUSA, L. A., DIAZ-CABAÑAS, M. J., VALENCIA, S., CAMBLOR, M. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 121, 1999, 3368-3376.
- [20] VILLAESCUSA, L. A., CAMBLOR, M. A., CORMA, A., *Sp. Patente P9602685*, 1996.
- [21] CAMBLOR, M. A., CORMA, A., VILLAESCUSA, L. A., *Chem. Commun.*, 1997, 749-750.
- [22] CAMBLOR, M. A., BARRET, P. A., CORMA, A., JONES, R. H., VILLAESCUSA, L. A., *Chem. Mat.*, 9, 1997, 1713-1715.
- [23] CAMBLOR, M.A. BARRET, VILLAESCUSA, L. A., *J. Phys. Chem., B*, 102, 1998, 4147-4155.
- [24] VILLAESCUSA, L. A., *Tesis de Doctorado presentado al Instituto Tecnológico de Química*, 1999.

## **ANEXO II**

## Composição Molar e Massica do Gel

Componente no Gel	Razão Molar	PM	Reagente Usado	PM Reagente	Moles de Reagente	Moles de Água	Massa de Reagente
TiO <sub>2</sub>	<b>0,00</b>	<b>79,88</b>	<b>TEOTi</b>	<b>228,15</b>	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	<b>7,50</b>	<b>60,08</b>	<b>Silica coloidal(40%)</b>	<b>60,08</b>	7,50	37,51	1.126,50
DABCO	<b>1,00</b>	<b>112,18</b>	<b>DABCO</b>	<b>112,18</b>	1,00	0,00	112,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1,00</b>	<b>101,96</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.n(H<sub>2</sub>O)</b>	<b>101,96</b>	1,00	0,00	101,96
Na <sub>2</sub> O	<b>1,35</b>	<b>61,98</b>	<b>NaOH</b>	<b>39,99</b>	2,70	1,35	107,97
NaCl	<b>1,20</b>	<b>58,44</b>	<b>NaCl</b>	<b>58,44</b>	1,20	0,00	70,128
H <sub>2</sub> O	<b>110,00</b>	<b>18,02</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>18,02</b>	110,00	71,14	1.281,97
Si/Ti	#DIV/0!				<b>Total</b>	<b>110,00</b>	<b>2.800,71</b>
		Si/Al	3,75	Na/Al	<b>5,1</b>		

## Cálculo de determinada massa de Gel

Número de Autoclaves	5	Massa do Gel	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente (g)	M <sub>(TEOTi/iPrOH)</sub> g (20% peso)
Massa na Autoclave	<b>20</b>	<b>100,00</b>	0,04	<b>TEOTi</b>	0,000	0,000
Massa de Ti-MOR (estimada)				<b>Silica coloidal</b>	40,222	V <sub>(NaOH 20%)</sub>
				<b>DABCO</b>	4,005	
				<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	3,641	
				<b>NaOH</b>	3,855	19,276
				<b>NaCl</b>	2,504	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
			<b>H<sub>2</sub>O</b>	45,773	30,352	

## Composição Molar e Massica do Gel

Componente no Gel	Razão Molar	PM	Reagente Usado	PM Reagente	Moles de Reagente	Moles de Água	Massa de Reagente	
TiO <sub>2</sub>	<b>0,08</b>	<b>79,88</b>	<b>TEOTi</b>	<b>228,15</b>	0,08	0,00	17,11	
SiO <sub>2</sub>	<b>7,50</b>	<b>60,08</b>	<b>Silica coloidal(40%)</b>	<b>60,08</b>	7,50	37,51	1.126,50	
DABCO	<b>1,00</b>	<b>112,18</b>	<b>DABCO</b>	<b>112,18</b>	1,00	0,00	112,18	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1,00</b>	<b>101,96</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.n(H<sub>2</sub>O)</b>	<b>101,96</b>	1,00	0,00	101,96	
Na <sub>2</sub> O	<b>1,35</b>	<b>61,98</b>	<b>NaOH</b>	<b>39,99</b>	2,70	1,35	107,97	
NaCl	<b>1,20</b>	<b>58,44</b>	<b>NaCl</b>	<b>58,44</b>	1,20	0,00	70,128	
H <sub>2</sub> O	<b>110,00</b>	<b>18,02</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>18,02</b>	110,00	71,14	1.281,97	
Si/Ti	100,0					<b>Total</b>	<b>110,00</b>	<b>2.817,83</b>
		Si/Al	3,75	Na/Al	<b>5,1</b>			

## Cálculo de determinada massa de Gel

Número de Autoclaves	5	Massa do Gel	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente (g)	M <sub>(TEOTi/iPrOH)</sub> g (20% peso)
Massa na Autoclave	<b>20</b>	<b>100,00</b>	0,04	<b>TEOTi</b>	0,607	3,036
Massa de Ti-MOR (estimada)				<b>Silica coloidal</b>	39,978	V <sub>(NaOH 20%)</sub>
				<b>DABCO</b>	3,981	
				<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	3,618	
				<b>NaOH</b>	3,832	19,159
				<b>NaCl</b>	2,489	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
				<b>H<sub>2</sub>O</b>	45,495	30,168

## Composição Molar e Massica do Gel

Componente no Gel	Razão Molar	PM	Reagente Usado	PM Reagente	Moles de Reagente	Moles de Água	Massa de Reagente	
TiO <sub>2</sub>	0,15	79,88	TEOTi	228,15	0,15	0,00	34,22	
SiO <sub>2</sub>	7,50	60,08	Silica coloidal(40%)	60,08	7,50	37,51	1.126,50	
DABCO	1,00	112,18	DABCO	112,18	1,00	0,00	112,18	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	101,96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .n(H <sub>2</sub> O)	101,96	1,00	0,00	101,96	
Na <sub>2</sub> O	1,35	61,98	NaOH	39,99	2,70	1,35	107,97	
NaCl	1,20	58,44	NaCl	58,44	1,20	0,00	70,128	
H <sub>2</sub> O	110,00	18,02	H <sub>2</sub> O	18,02	110,00	71,14	1.281,97	
Si/Ti	50,0					<b>Total</b>	<b>110,00</b>	<b>2.834,94</b>
		Si/Al	3,75	Na/Al	5,1			

## Cálculo de determinada massa de Gel

Número de Autoclaves	5	Massa do Gel	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente (g)	M <sub>(TEOTi/iPrOH)</sub> g (20% peso)
Massa na Autoclave	20	100,00	0,04	TEOTi	1,207	6,036
Massa de Ti-MOR (estimada)				Silica coloidal	39,736	V <sub>(NaOH 20%)</sub> 19,043
				DABCO	3,957	
				Al(OH) <sub>3</sub>	3,597	
				NaOH	3,809	
				NaCl	2,474	
				H <sub>2</sub> O	45,221	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> 29,986

**ANEXO III**

Tempo, h	300	303
	pH	pH
0	13,6	12,4
72	12,7	-
96	12,4	12,0
120	12,2	11,8
144	12,0	11,8
168	11,8	11,8

Tempo, h	Cristalinidade, %			
	300	301	302	303
0	0	0	0	0
72	37,0	29,6	47,8	0
96	58,4	63,7	66,7	0
120	100	82,5	78,3	6,7
144	64,5	53,0	53,8	18,3
168	62,9	50,1	53,0	18,0

Tempo, h	300		Ac301		Ac302	Ac303	
	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade	%cristalinidade	pH	%cristalinidade
0	13,6	0,0	13,1	0,0	0,0	12,4	0,0
72	12,7	25,6		7,8	0,0		0,0
96	12,4	40,5	12,0	42,0	0,0	12,0	0,0
120	12,2	69,2	12,4	49,0	4,6	11,8	0,0
144	12,0	44,7	12,5	19,6	35,0	11,8	62,2
168	11,8	43,6	12,4	59,5	37,1	11,8	100,0

Tempo, h	500		501		502	503
	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade	%cristalinidade	%cristalinidade
0	13	-	13,8	-	-	-
72	12,1	7,8	--	75,9	0,0	0,0
96	11,6	42,2	13,2	84,6	0,0	0,0
120	11,6	49,2	13,1	41,0	2,9	78,1
144	11,6	19,7	13	59,6	98,0	33,8
168	11,6	73,4	13	0,0	100,0	33,9

Tempo, h	500		Ac501		Ac502		Ac503	
	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade
0	13,0	-	13,8	0,0	13,8	-	13,8	-
72	12,1	8,0	13,5	2,6	--	0,0	11,7	0,0
96	11,6	43,1	13,2	44,5	12,4	17,0	11,5	0,0
120	11,6	50,3	12,7	55,6	--	43,6	11,4	7,1
144	11,6	20,1	12,4	63,5	12,1	84,8	11,0	7,5
168	11,6	75,0	12,4	76,1	11,9	100,0	11,0	38,1

Tempo, h	1000		1001		1002		1003	
	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade	pH	%cristalinidade
0	13,8	-	13,7	0,0	13,7	-	13,7	-
72	12,2	28,9	12,3	95,8	12,4	55,8	--	35,7
96	12,2	75,9	12,4	90,9	12,1	88,6	12,4	88,5
120	12,2	96,9	--	84,5	--	89,9	12,3	84,0
144	12,1	100,0	12,2	65,6	12,0	93,3	12,2	71,4
168	12,0	78,9	12,3	49,6	12,0	79,9	12,2	52,6

<b>Tempo, h</b>	<b>1000</b>		<b>Ac1001</b>		<b>Ac1002</b>	<b>Ac1003</b>	
	<b>pH</b>	<b>%cristalinidade</b>	<b>pH</b>	<b>%cristalinidade</b>	<b>%cristalinidade</b>	<b>pH</b>	<b>%cristalinidade</b>
0	13,8	-	13,6	0,0	-	13,7	-
72	12,2	28,4	12,4	47,3	15,2	11,8	74,2
96	12,2	74,6	11,8	58,8	98,2	11,5	77,4
120	12,2	95,3	11,8	69,3	98,3	11,5	82,7
144	12,1	98,3	11,8	95,0	95,4	11,5	94,6
168	12,0	77,6	11,7	100,0	72,6	11,3	87,6