

# Aluminossilicatos de ferro: síntese, caracterização e atividade catalítica.

Gustavo P. Ricci (IC)<sup>1\*</sup>, Alexandre Cestari (PG)<sup>1</sup>, Liziane Marçal (IC)<sup>1</sup>, Kelly A. Dias F. Castro (IC)<sup>2</sup>, Shirley Nakagaki (PQ)<sup>2</sup>, César A. Mello (PQ)<sup>1</sup>, Paulo S. Calefi (PQ)<sup>1</sup>, Eduardo J. Nassar (PQ)<sup>1</sup>, Katia J. Ciuffi (PQ)<sup>1</sup>.

e-mail: [guricci@gmail.com](mailto:guricci@gmail.com)

<sup>1</sup> Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 - Franca / SP - CEP 14404-600;

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química - Curitiba / PR.

Palavras Chave: Aluminossilicatos, ferro, sol-gel.

## Introdução

A oxidação controlada de hidrocarbonetos é uma das mais importantes tecnologias para a conversão de produtos derivados do petróleo, como por exemplo, o cicloexano, cuja oxidação é uma etapa-chave no processo de fabricação de poliamidas, como o nylon-6 e nylon-6,6. Geralmente, os processos industriais utilizados atualmente empregam altas temperatura e pressão e também oxidantes agressivos. Diante dos problemas ambientais que crescem a cada dia, torna-se imensamente necessário o aprimoramento destes processos. Neste contexto, o desenvolvimento de novos catalisadores, que sejam eficientes e seletivos em condições brandas (baixo consumo de energia e utilização de oxidantes não-poluentes), tem sido cada vez mais estudado<sup>1</sup>. Neste trabalho, é relatada a preparação de catalisadores heterogêneos - aluminossilicatos de ferro - para reações de epoxidação do cis-cicloocteno e oxidação de cicloexano, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. O processo sol-gel não-hidrolítico foi utilizado como método de preparação; o xerogel (pó) obtido foi tratado termicamente a diferentes temperaturas. Os materiais foram caracterizados por análises térmicas (TG/DTA), espectroscopias eletrônica e vibracional (UV-Vis e Raman), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Também foram realizados testes de lixiviação da fase ativa dos catalisadores, a fim de se comprovar a heterogeneidade dos mesmos.

## Resultados e Discussão

Os resultados de DRX e MET dos sólidos catalíticos sintetizados mostraram que a temperatura de tratamento térmico influencia nas propriedades dos materiais, sendo que a partir de 750 °C foi possível observar sinais de cristalização. Além disso, o difratograma de raios-X do material tratado termicamente a 1100 °C apresentou um pico em  $2\theta = 26,2^\circ$ , característico de mulita. Este dado explica uma transição exotérmica em 980 °C observada por DTA, onde nenhuma perda de massa foi observada por TG.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Em testes catalíticos de epoxidação do cis-cicloocteno, os materiais apresentaram grande eficiência, destacando-se o material sem tratamento térmico (rendimento de 100% de ciclooctenóxido após 24 horas de reação); quanto maior a temperatura de tratamento térmico, menor foi o rendimento catalítico. No caso das reações de oxidação do cicloexano, destacou-se o material tratado a 400 °C, o mais seletivo (16% de cicloexanona após 24 horas de reação); este excelente resultado foi explicado com o espectro de RPE deste material, o qual apresentou um sinal em  $g = 2,0$  atribuído a uma espécie radicalar envolvendo o silício, fato este observado somente para este material.

Foi observado também que o tratamento térmico, embora prejudique a eficiência dos catalisadores, pode contribuir para a estabilidade e seletividade da espécie catalítica ativa no sólido, visto que não provoca a sua lixiviação. Tal resultado sugere que o tratamento térmico pode levar a substituição de ferro por átomos de alumínio na rede polimérica, isomorficamente. Este fato é evidenciado também pelos espectros de Raman, que apresentaram um grande aumento da intensidade de deslocamentos na região de 700 a 2750  $\text{cm}^{-1}$ , visto que, quando se incorpora numa matriz um metal de massa molecular relativamente maior do que aquela dos átomos que a constituem, gera-se um aumento na intensidade dos deslocamentos Raman (e aparecimento de novos deslocamentos).

## Conclusões

Os catalisadores heterogêneos preparados apresentaram resultados catalíticos promissores, frente a reações de oxidação em condições brandas. Foi observado que, dependendo do tratamento térmico, catalisadores com diferentes características são obtidos. A resistência dos sólidos frente as condições de catálise permite também a sua reciclagem.

## Agradecimentos

FAPESP e CAPES.

<sup>1</sup> J. M. Thomas, R. Raja, *Catal. Today* 117 (2006) 22-31.