

Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química

Daniel Lara Sangiorge

**CATALISADORES DE SÍLICA MODIFICADOS COM NIÓBIO OU
ALUMÍNIO PARA A CONVERSÃO DE CICLOEXANONA**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEx/DQ. 1355^a
D. 737^a

Daniel Lara Sangiorge

**CATALISADORES DE SÍLICA MODIFICADOS COM NIÓBIO OU
ALUMÍNIO PARA A CONVERSÃO DE CICLOEXANONA**

Dissertação apresentada ao Departamento
de Química do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Química – Química
Inorgânica

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

S225c Sangiorge, Daniel Lara
2019 Catalisadores de sílica modificados com nióbio ou
D alumínio para a conversão de cicloexanona [manuscrito]
/ Daniel Lara Sangiorge. 2019.
[xii], 60 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.
Coorientador: Patterson Patrício de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Lactamas - Teses
3. Catalisadores - Teses 4. Catálise - Teses 5.
Silicatos - Teses 6. Microscopia eletrônica - Teses
I. Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador II.
Souza, Patterson Patrício de Souza, Coorientador III.
Título.

CDU 043

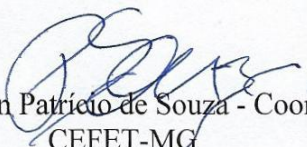
"Catalisadores de Sílica Modificados com Nióbio ou Alumínio para a Conversão de Cicloexanona"

Daniel Lara Sangiorge

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



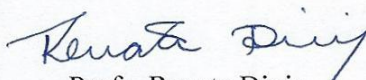
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG



Prof. Patterson Patrício de Souza - Coorientador
CEFET-MG



Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira
UFMG



Profa. Renata Diniz
UFMG

Belo Horizonte, 25 de julho de 2019.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente aos meus pais, Clausymara e Marcílio, sem os quais eu não chegaria até aqui. Aqueles que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e que fizeram de tudo por mim e pelo meu bem. Vocês são meu porto seguro.

A minha namorada, Isabela, que não só esteve do meu lado durante toda essa caminhada e que serviu em certos casos de pilar de sustentação nos meus momentos mais difíceis. Obrigado por ser essa companheira incrível.

Ao professor Luiz Carlos, meu orientador, não só pelos seus ensinamentos, paciência e orientação. Mas principalmente por ter acreditado em mim, me acolhido e aceitado me acompanhar no desafio que foi migrar para a Inorgânica e a Catálise.

Ao professor Patterson, meu coorientador, por participar de mais uma etapa da minha formação acadêmica, sempre contribuindo com conhecimento, incentivo, disponibilidade e boa vontade.

A todos os membros do laboratório 147/153, sejam os que lá ainda estão, ou os que já foram percorrer outros caminhos. Vocês fazem parte do meu crescimento pessoal e profissional. Gostaria de agradecer a pós-doutoranda Poliane, que participou ativamente desse projeto com ideias, sugestões e me cedendo, inclusive, um pouco dos seus catalisadores.

A UFMG e todos os seus funcionários, por me proporcionarem a infraestrutura necessária para meus estudos.

Aos órgãos de fomento CNPQ, CAPES e FAPEMIG pelo financiamento à pesquisa.

“Knowledge, like air, is vital to life.
Like air, no one should be denied it”.

– **Alan Moore**

RESUMO

A ϵ -Caprolactama (CL) é o principal precursor do polímero comumente conhecido como Náilon-6. Náilon é um nome genérico que se refere a uma série de poliamidas alifáticas que possuem amplas aplicações na indústria têxtil, na indústria de acessórios e utilitários, aplicações medicinais, entre outros.

O processo de produção da Caprolactama consiste de duas etapas principais. A primeira etapa da produção é conhecida como oximação e trata da transformação da ciclohexanona à oxima de ciclohexanona, e tem como processo chave a oxidação de amônia a hidroxilamina. O segundo passo é o rearranjo Beckmann que consiste na transformação da oxima para CL. Neste processo, ácido sulfúrico fumegante é usado como solvente e catalisador, resultando na produção de uma grande quantidade de sulfato de amônio de baixo valor agregado.

Para suprir a necessidade de grandes quantidades de ácido inorgânico, o trabalho tem como objetivo sintetizar e avaliar a ação de alguns catalisadores contendo tanto propriedades ácidas quanto propriedades oxidantes, para que os dois processos chave, possam ser feitos em apenas uma etapa de reação.

Os catalisadores de sílica “tipo MCM-41” foram sintetizados utilizando o tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de silício e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador da estrutura, em solução alcalina. Os catalisadores dopados foram feitos de forma similar, mas além do TEOS, foram também adicionados o nitrato de nióbio, para o catalisador SiNb, e nitrato de alumínio para o 5SiAl e 15SiAl.

Quanto as caracterizações, as imagens de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) em conjunto com os difratogramas de raios X em baixo ângulo mostram que a organização em canais hexagonais, presentes no SiO_2 foram perdidas com a adição de alumínio. A adsorção/dessorção de N_2 mostrou uma diminuição da área específica BET à medida que era adicionado alumínio, o que provavelmente está ligado ao colapso da estrutura. O catalisador de SiO_2 tem presença de mesoporos enquanto nos catalisadores dopados, foram encontrados apenas microporos.

Apesar de todos os catalisadores testados serem capazes de transformar a ciclohexanona tanto em oxima quanto em caprolactama, o melhor resultado obtido foi com o catalisador de SiO_2 com 3,6 mols de H_2O_2 , que obteve uma conversão de 99% e 4% de seletividade.

Palavras-chave: Caprolactama, Silicatos, Catálise

ABSTRACT

ϵ -Caprolactam (CL) is the main precursor of the polymer commonly known as Náilon-6. Náilon is a generic name that refers to a series of aliphatic polyamides that have wide applications in the textile industry, the accessories and utilities industry, medical applications, among others.

The production process of Caprolactam consists of two main steps. The first step in this production is the cyclohexanone oximation to cyclohexanone oxime, which has as the key process the oxidation of ammonia to hydroxylamine. The second step is the Beckmann rearrangement, which consists of the transformation of the oxime to CL. In this process, fuming sulfuric acid is used as solvent and catalyst, resulting in the production of a large amount of low value ammonium sulfate.

To meet the need for large amounts of inorganic acid, the work aims to synthesize and evaluate the action of some catalysts containing both acidic properties and oxidizing properties, so that both process can be done in only one reaction step.

The "MCM-41" like silica catalysts were synthesized using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a source of silicon and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a structural agent in alkaline solution. The doped catalysts were made in a similar way, but in addition to the TEOS, niobium nitrates were also used for the SiNb catalyst, 5SiAl, and 15SiAl aluminum nitrates.

Regarding the characterizations, the images of MET in conjunction with the low angle XRD show that the organization in hexagonal channels, present in the SiO₂ were lost with the addition of aluminum. Adsorption / desorption of N₂ showed a decrease of the specific BET area as aluminum was added, which is probably linked to the collapse of the structure. The SiO₂ catalyst has presence of mesopores whereas in the doped catalysts, were found only micropores.

Although all the catalysts tested were capable of transforming cyclohexanone in both oxime and caprolactam, the best result was with the SiO₂ catalyst with 3.6 mols H₂O₂, which obtained a conversion of 99% and 4% of selectivity.

Keywords: Caprolactam, Silicates, Catalysis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação de um monômero que forma o polímero de Náilon 6.	1
Figura 2- Polimerização Hidrolítica.....	3
Figura 3- Processo BASF de transformação de ciclohexanona em oxima de ciclohexanona, rota 1.....	6
Figura 4- Processo BASF da reação de oximação, rota 2.....	6
Figura 5- Processo de fotonitrilação desenvolvido pela PNC.....	7
Figura 6- Processo de obtenção de OC com a utilização de um catalisador de sílica dopado com titânio (TS1) Rota 1.....	8
Figura 7- Processo de obtenção de OC com a utilização de um catalisador de sílica dopado com titânio (TS1) Rota 2.....	8
Figura 8- Esquema do rearranjo de Beckmann aplicado a formação de caprolactama.....	9
Figura 9- Mecanismo completo do rearranjo de Beckmann.....	9
Figura 10- Síntese dos catalisadores aluminossilicatos, a) Adição das soluções precursoras de Al e Si, b) Etapa de lavagem dos catalisadores com água destilada por filtração à vácuo, c) Secagem dos catalisadores em uma estufa à 100 °C e d) Condições de calcinação dos catalisadores.	15
Figura 11 - Fluxograma do processo de síntese dos polioxoniobatos.....	16
Figura 12 - Esquema demonstrativo do aparato utilizado para a quimissorção de piridina.....	19
Figura 13- a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o catalisador SiO ₂ , b) Distribuição de poros para o catalisador SiO ₂ , c) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os catalisadores 15 Si/Al e 5 Si/Al, d) Distribuição de poros para os catalisadores 15 Si/Al e 5 Si/Al.	24
Figura 14- Padrão de DRX a baixo ângulo (2 a 10°) para os catalisadores SiO ₂ , 15 Si/Al e 5 Si/Al (A) e DRX padrão (20 a 80°) para os catalisadores SiO ₂ , 15 Si/Al e 5 Si/Al (B).....	26
Figura 15- Figura ilustrativa dos diferentes sítios possíveis de serem formados a partir da condensação de vários tetraedros de silício (Q0, Q1, Q2, Q3 e Q4). Figura adaptada de Moon et al., 2016.....	27
Figura 16- Espectros de RMN de ²⁹ Si para os catalisadores, a) SiO ₂ , b) 15 Si/Al e c) 5 Si/Al, evidenciado os deslocamentos químicos de cada sinal assim como o sítios correspondentes aos mesmos.....	28
Figura 17 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do SiO ₂ tipo MCM, com um detalhe mostrando os canais unidirecionais.	29
Figura 18 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do SiO ₂ tipo MCM, com um detalhe mostrando os canais hexagonais.....	30
Figura 19 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), sendo A e B imagens do sólido 15SiAl e C e D imagens do sólido 5SiAl.....	31
Figura 20 – Espectro FT-IR das amostras SiO ₂ , 5SiAl e 15SiAl.....	32
Figura 21 - Representação da quimissorção da piridina nos sítios ácidos de Lewis do catalisador.....	33
Figura 22 - Representação da presença de sítios ácidos de Bronsted nos catalisadores.	33
Figura 23 - Espectro DRIFTS dos catalisadores HY-340, OXL-Nb e OXL-NbS.	34
Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores em OXL-Nb (a) e OXL-NbS (b). ..	35
Figura 25 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (g) e distribuição de tamanho médio dos poros dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.	36
Figura 26 – Perfis de TPD-NH ₃ para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.....	37
Figura 27- Cromatograma da amostra SiO ₂ mostrando a correlação dos picos do cromatograma e as moléculas de interesse.....	39
Figura 29 - Gráfico correspondente a comparação das áreas do pico de caprolactama obtido no cromatograma para os diferentes catalisadores.....	40
Figura 30 - Gráfico correspondente a comparação das áreas do pico de oxima de ciclohexanona obtido no cromatograma para os diferentes catalisadores.....	40
Figura 31 - Gráfico comparativo das conversões de ciclohexanona (%) para os diferentes catalisadores em diversas condições. Condição padrão = 100 mg de catalisador, 4h de reação, 0,8 mols de peróxido de hidrogênio.....	41
Figura 32 - Gráfico comparativo das diferentes distribuição de produtos para caprolactama (%) para os diferentes catalisadores em diferentes condições. Condição padrão = 100 mg de catalisador, 4h de reação, 0,8 mols de peróxido de hidrogênio.....	42

Figura 33 - Gráfico comparativo das diferentes distribuição de produtos para oxima (%) para os diferentes catalisadores em diferentes condições. Condição padrão = 100 mg de catalisador, 4h de reação, 0,8 mols de peróxido de hidrogênio.....	42
Figura 34 - Esquema proposto para a oxidação da amônia para hidoxilamina.	44
Figura 35 - Mecanismo proposto para a reação de oximação da cicloexanona	44
Figura 36 - Mecanismo do rearranjo de Beckmann adaptado ao meio reacional utilizado no trabalho.	45
Figura 37 - Cromatograma da amostra SiO ₂ 4mL/H ₂ O ₂ identificando os principais produtos obtidos na reação	46
Figura 38 - Mecanismo de formação da N-ciclohexilidenociclohexanamina	47
Figura 39 - Mecanismo de formação do 1,1-ciclohexandiol.....	48
Figura 40 - Caminho da reação de auto condensação da cicloexanona	48
Figura 41 - Método alternativo proposto para a formação de Caprolactama e alguns subprodutos.	49
Figura 42 - Representação da molécula de 3,4-tetrametileno-5,5pentametileno-2-nepyrzolina	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições físico-químicas, de catalisadores selecionados, utilizadas na reação de obtenção de Caprolactama.....	22
Tabela 2- Deslocamento químico e área relativa de cada sítio do tetraedro de ^{29}Si , para todos os catalisadores, SiO_2 , 15 Si/Al e 5 Si/Al.....	28
Tabela 3 - Dados obtidos pela análise de TPD- NH_3 dos materiais OXL-Nb e OXL-NbS.....	38

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

CL - ϵ -Caprolactama

OC – Oxima de Ciclohexanona

DPM – Distribuição de Massa Molecular

M41S – Mobil 41 Synthesis

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

MCM-41 – Silicatos Mesoporosos de estrutura hexagonal desenvolvidos pela Mobil

MCM-48 – Silicatos Mesoporosos de estrutura cúbica desenvolvidos pela Mobil

MCM-50 – Silicatos Mesoporosos de estrutura lamelar desenvolvidos pela Mobil

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a um detector de massas

5Si/Al – Catalisador de Sílica dopado com alumínio, razão molar 5/1 mols de Sílica/Alumínio

15Si/Al – Catalisador de Sílica dopado com alumínio, razão molar 15/1 mols de Sílica/Alumínio

TEOS – Tetraetilortossilicato

NbO₂/OH – Catalisador formado por Oxidróxido de Nióbio

PxNb – Polioxometalato de Nióbio

PxNbFe(II) – Polioxometalato de Nióbio e Ferro(II)

DRX – Difração de raios X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

BET – Método desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller. Também chamado Teoria de Adsorção Multimolecular.

BJH – Método matemático desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

NIST – (National Institute of Standards and Technology) - Base de dados comumente usada em análises espectrométricas

PNC – (*Photonitrosation of cyclohexane*) – Processo de fotonitração de ciclohexano desenvolvido pela Toray Industries.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	x
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. As poliamidas alifáticas, ou Náilons	1
1.2. A produção de ϵ -Caprolactama	4
1.3. Processos de Oximação	5
1.4. Rearranjo de Beckmann	9
1.5. Catalisadores Heterogêneos Ácidos	10
1.6. Silicatos mesoporosos	11
1.7. Polioxometalatos	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivos gerais	13
2.2. Objetivos específicos	13
CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS	14
3. SÍNTESE DOS CATALISADORES	14
3.1. SiO ₂ dopados com diferentes quantidades de alumínio	14
3.2. Síntese dos Polioxos de Nióbio	15
3.3. Síntese do Oxihidróxido de Nióbio	16
4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	17
4.1. SiO ₂ modificada pura e dopada com Alumínio	17
4.1.1. Difração de raios X (DRX)	17
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	18
4.1.3. Adsorção e dessorção de N ₂ à temperatura de 77K (BET)	18
4.1.4. Ressonância Magnética no estado sólido (²⁷ Al e ²⁹ Si)	18
4.1.5. Teste de acidez dos catalisadores	19
4.2. Oxihidróxidos de nióbio	20
4.2.1. Refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) ..	20
4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
4.2.3. Adsorção/Dessorção de N ₂ à temperatura 77K (BET)	20
4.2.4. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃)	20
5. TESTES CATALÍTICOS	21

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	23
6.1. Silicatos dopados com Alumínio.....	23
6.1.1. Adsorção/dessorção de N ₂ à temperatura de 77 K (BET)	23
6.1.2. Difração de raios X	24
6.1.3. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (²⁷ Al e ²⁹ Si).....	26
6.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	29
6.1.5. Acidez do sólido.....	31
6.2. Oxidróxidos de Nióbio	33
6.2.1. Refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) ..	33
6.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
6.2.3. Adsorção/Dessorção de N ₂ à temperatura de 77 K (BET)	35
6.2.4. Dessorção de amônia à temperatura controlada (TPD-NH ₃).....	37
7. TESTES CATALÍTICOS	39
7.1. Caminho de reação e principais subprodutos.	46
8. CONCLUSÃO	50
9. REFERÊNCIAS	51

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

1.1. As poliamidas alifáticas, ou Náilons.

A ϵ -Caprolactama (CL) é o principal precursor do polímero comumente conhecido como Náilon-6. Náilon é um nome genérico que se refere a uma série de poliamidas alifáticas, sendo as mais comumente utilizadas o Náilon-6; Náilon-6,6; Náilon-6,10; Náilon-6,12; Náilon-11, Náilon-12 e Náilon-MXD6 (VAGHOLKAR, 2016). Sendo Náilon-6, Náilon-11, Náilon-12 homopolímeros, ou polímeros formados por apenas um tipo de monômero. O método mais comum de descrever um tipo particular de poliamida é adicionar à palavra náilon um número, que representa a quantidade de carbonos presentes em cada monômero do polímero (XIE, 2001). Por exemplo, o monômero presente no náilon-6 tem como estrutura uma amida de seis carbonos (hexanamida), enquanto o monômero presente no náilon-6,6 é composto por hexametilendiamida e ácido adípico, cada um contendo 6 carbonos (CHAVEL & LEFEBVRE, 1989; BRAUN & LEVIN, 1986).

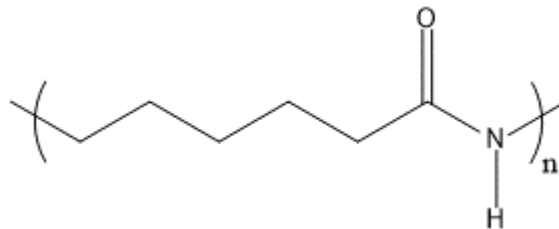


Figura 1- Representação de um monômero que forma o polímero de Náilon 6.

O Náilon-6 tem como principais características a resistência a ácidos fracos, porém é decomposto por ácidos minerais fortes, resistência biológica, resistência ao aquecimento e adesão em borracha. Além destas características, possuem propriedades interessantes para uso industrial, como o baixo custo da matéria prima, se comparado a outras fibras têxteis que dependem de sazonalidade ou criação de animais, resistência a impacto e desgaste, facilidade de moldar em fibras, filmes e combinados com outros materiais, ser auto lubrificante e ter um baixo coeficiente de atrito (BRAUN & LEVIN, 1986).

Devido à essas características e propriedades, essas poliamidas possuem

amplas aplicações na indústria têxtil, em roupas íntimas, biquínis, roupas esportivas, acessórios. Na indústria de acessórios e utilitários, em redes esportivas, redes para pesca, escovas e materiais de decoração. Aplicações medicinais como componentes de próteses, fios de sutura e rodas dentárias, entre outras. Além de aplicações mais voltadas à indústria como componentes para máquinas pesadas, isolamento para cabos elétricos, airbags de veículos, etc. (TAVERNA & CHITI, 1970; CHAVEL & LEFEBVRE, 1989)

O náilon-6 pode ser polimerizado a partir da ϵ -Caprolactama, do ácido 6-aminocapróico ou da 6-aminocapronitrila. Sendo produzido industrialmente principalmente utilizando CL, sendo o ácido 6-aminocapróico utilizado apenas em escala laboratorial (VAGHOLKAR, 2016; AHARONI, 1997).

O processo de polimerização utilizando ϵ -Caprolactama é termodinamicamente guiado e favorável já que, a abertura do anel seguida pela polimerização alivia a tensão angular presente nas moléculas cíclicas. A influência da tensão angular na polimerização de ciclos pode ser observada ao notar-se que anéis de 5 e 6 membros, que não possuem tensão angular considerável, não polimerizam tão bem quanto anéis de 7 ou mais membros, como a CL, que por possuírem maior tensão polimerizam mais facilmente (VAGHOLKAR, 2016).

Existem 3 métodos conhecidos para produção do náilon: Polimerização hidrolítica, Polimerização aniônica e a Polimerização em estado sólido. Sendo que destes os mais utilizados são a Polimerização hidrolítica e a Aniônica, respectivamente.

A Polimerização hidrolítica compreende praticamente toda a produção de náilon comercializada atualmente, e envolve três principais reações (GUPTA *et al.*, 1989), representadas na Figura 2.

- I) A abertura do anel, onde a lactama é hidrolisada e convertida em aminoácido,
- II) A policondensação, os grupos terminais amina e ácido carboxílico reagem, eliminando uma molécula de água.

III) Poliadição, em que a molécula de lactama é adicionada diretamente à terminação da molécula de polímero em crescimento

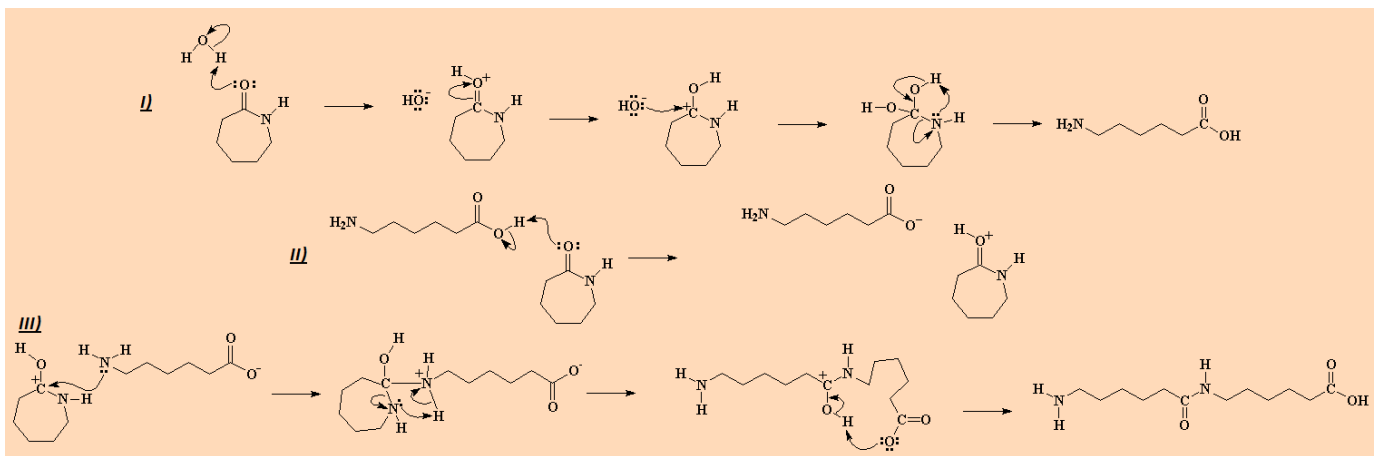


Figura 2- Polimerização Hidrolítica

A polimerização aniônica, pelo contrário, possui grande interesse da indústria pela rápida velocidade de conversão do monômero a polímero, por poder ser realizada abaixo do ponto de fusão do náilon (220°C) e por levar à formação de polímero de peso molecular muito alto. Sua cinética de polimerização é fortemente dependente dos iniciadores e aceleradores utilizados, de forma que pouco pode ser generalizado sobre eles. Como exemplos de iniciadores pode-se citar o hidróxido de sódio, os lactamatos de metais alcalinos e guanidina penta-alquil (GUPTA, 1986). O mecanismo cinético geral envolve um conjunto de 4 reações: formação do ânion, iniciação, regeneração do ânion e propagação (KOHAN, 1995).

Uma terceira rota para a polimerização do Náilon 6 é o processo de polimerização interfacial, que envolve a polimerização de dois monômeros dissolvidos em duas fases imiscíveis, que reagem nas proximidades da interface das duas fases de um sistema líquido-líquido ou gás-líquido. KARODE *et al.*, 1997 apresenta um trabalho sobre a distribuição de peso molecular na polimerização interfacial, envolvendo o desenvolvimento de modelos para a predição da cinética de formação do filme e da distribuição do peso molecular. As predições do modelo são validadas com os dados experimentais de um sistema de polimerização de Náilon (ARAI, Y., TAI, K., TERANISHI, H., & TAGAWA, 1981). O modelo também prediz os valores máximos observados experimentalmente para o peso molecular e para a viscosidade intrínseca em função da concentração de ácido clorídrico.

A polimerização no estado sólido na verdade é um processo de pós-polimerização. Nela, partículas sólidas são polimerizadas pelo aquecimento do polímero a uma temperatura abaixo do ponto de fusão e acima da temperatura de transição vítrea da fase amorfa (polímero semicristalino) e sob uma corrente de gás inerte ou vácuo, de modo a remover subprodutos (água, por exemplo) e incrementar o peso molecular das partículas sólidas (XIE, 2001). Quando o náilon solidifica da fase fundida, a maior parte dos grupos terminais reativos e água são excluídos da fase cristalina e as reações acontecem na fase amorfa. Até 5% dos grupos terminais reativos são aprisionados na fase cristalina e não estão disponíveis para a reação. Com isso, parte do material original se mantém inalterado durante a polimerização e a distribuição de massa molecular (DPM) é ampliada. No entanto, quando o náilon polimerizado no estado sólido é fundido para injeção ou processamento, o sistema se reequilibra para acomodar as terminações que estavam na fase amorfa e aprisionados de forma que a distribuição de massa molar retorna ao normal. (KOHAN, 1995).

Dentre as vantagens de se trabalhar no estado sólido está a facilidade de obtenção de polímeros com alta massa molecular, podendo atingir facilmente o dobro dos valores das polimerizações no estado fundido. Por ocorrer a baixas temperaturas, as reações paralelas indesejáveis são reduzidas, de tal forma que a formação de oligômeros cíclicos é minimizada (LUCAS, 2005). É um dos métodos mais utilizados para a obtenção de poliamidas e poliésteres de maior valor agregado e com alto peso molecular (XIE, 2001).

1.2. A produção de ϵ -Caprolactama

Existem algumas dificuldades encontradas no processo de produção da Caprolactama. De todos os produtos químicos orgânicos básicos, a CL tem um dos mais complexos processos de produção, além do padrão de pureza de seu produto ser bem rigoroso. A tecnologia de produção de CL existente foi desenvolvida na década de 1980 e consiste principalmente na hidrogenação de benzeno em ciclohexano, a oxidação de ciclohexano em cicloexanona, a oximação de cicloexanona por hidroxilamina em oxima de cicloexanona (OC), o rearranjo Beckmann da OC em CL. Finalmente, o produto passa por um processo de purificação em múltiplos passos.

A primeira tecnologia chave nessa produção é a oximação da cicloexanona pela hidroxilamina à oxima de cicloexanona, que envolve a oxidação da amônia ao NO_x , a absorção e redução do NO_x à hidroxilamina e a reação da hidroxilamina e da cicloexanona na produção da oxima. Este processo tem as deficiências de alto consumo do catalisador de metal nobre, o uso de NO_x altamente tóxico e apenas 60% de utilização de amônia. (ZONG *et al.*, 2017)

A segunda tecnologia chave é o rearranjo Beckmann OC para CL. Neste processo, ácido sulfúrico fumegante é usado como solvente e catalisador, resultando na produção de uma grande quantidade de sulfato de amônio de baixo valor. (Referência)

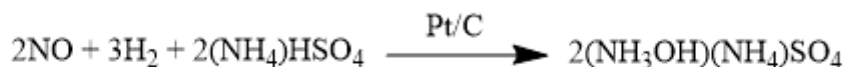
A terceira tecnologia chave é o processo de purificação CL, que envolve etapas de hidrogenação, destilação e troca iônica para reduzir o teor de impurezas para menos de $5 \mu\text{gg}^{-1}$. Assim, além de sua complexidade, a tecnologia de produção de CPL existente tem condições de reação severas envolvendo NO_x e SO_x corrosivos e altamente tóxicos, e sua utilização de nitrogênio (N) é de apenas 60%. (MANTEGAZZA *et al.* 1996)

De acordo com os dados estatísticos de uma planta de produção de 50 kta^{-1} de CPL utilizando a tecnologia existente, a produção de uma tonelada de CL libera 5.000 m^3 de resíduos gasosos, 5 t de águas residuais e 0,5 t de resíduo, além de produzir 1,6 t de sulfato de amônio de baixo valor. Portanto, há uma alta demanda para o desenvolvimento de uma tecnologia “verde” de produção de caprolactama. (ZONG *et al.*, 2017)

1.3. Processos de Oximação

Dentre os processos mais conhecidos para a produção de oxima, podemos citar o processo BASF (Figura 3) que consiste na produção de solução de sulfato de hidroxilamônio pela hidrogenação do óxido nítrico sobre um catalisador de platina na presença de ácido sulfúrico diluído. Esta reação é conduzida a $85\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ através da mistura numa solução acídica fraca a partir da qual a oxima da cicloexanona é obtida (WEISSERMEL, 1994).

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:

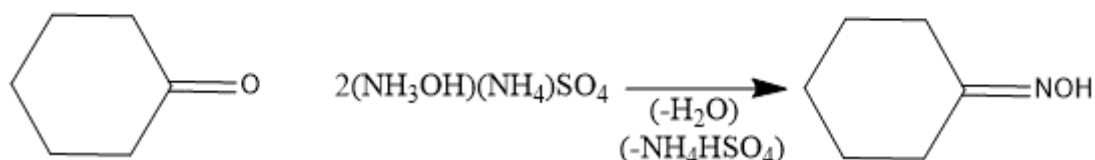
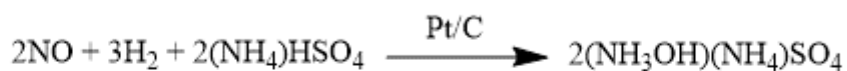


Figura 3- Processo BASF de transformação de ciclohexanona em oxima de ciclohexanona, rota 1.

Um segundo processo desenvolvido pela BASF é o processo de oximação ácida (Figura 4). O primeiro passo deste processo é a hidrogenação catalítica do óxido nítrico em uma solução de hidrogenossulfato de amônia sobre um catalisador de platina disperso em grafite. Num segundo passo, a ciclohexanona reage com sulfato de hidroxilamônio e amônio. A conversão completa da ciclohexanona é obtida com uma reação clássica pós-oximação. Neste processo, 0,1 tonelada de sulfato de amônio por tonelada de ciclohexanona oxima é formada como subproduto (WEISSERMEL, 1994).

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:

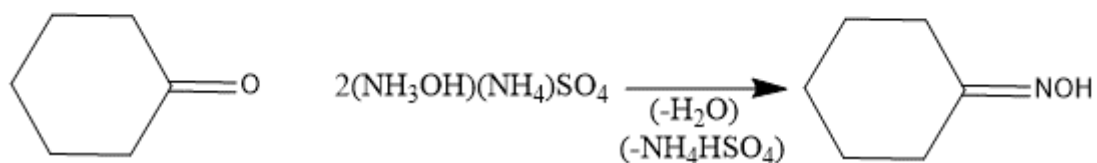


Figura 4- Processo BASF da reação de oximação, rota 2

A Toray Industries® desenvolveu o processo PNC (*Photonitrosation of cyclohexane*) (Figura 5) com base na já conhecida rota de fotonitração. Aqui, a

ciclohexanona reage com cloreto de nitrosilo, formando assim OC e ácido clorídrico. Os gases nitrosos necessários para o processo são produzidos em um queimador de amônia e em seguida resfriados. Esses gases reagem com ácido sulfúrico para formar ácido nitrosilsulfúrico. A mistura gasosa de cloreto de nitrosilo e ácido é então borbulhada em ciclohexano líquido. A conversão para dicloridrato de oxima é realizada em um foto-reator. No processo PNC da Toray®, são produzidas 1,55 toneladas de sulfato de amônio por tonelada de caprolactama (WEISSERMAL, 1994). A principal desvantagem desse processo é o alto consumo de energia.

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:



Terceira Etapa:

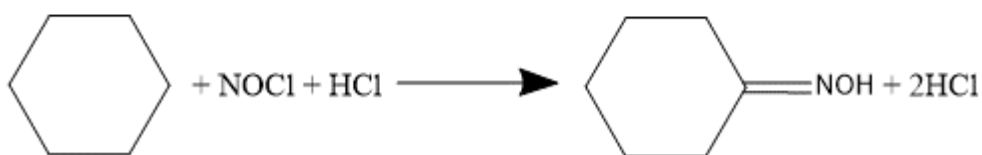
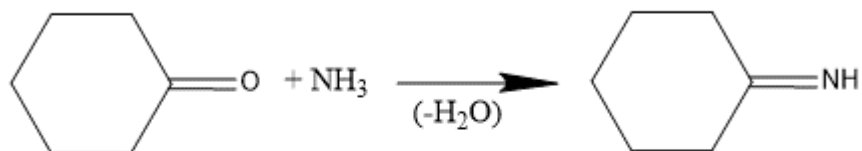


Figura 5- Processo de fotonitrilação desenvolvido pela PNC

No entanto, a EniChem® desenvolveu recentemente um novo processo de catálise heterogênea ambientalmente benigno para a síntese da oxima a partir da ciclohexanona sobre um titânio silicato (TS-1) na presença de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e amônia (NH_3). Esta reação opera na fase líquida sob condições brandas e produz um rendimento muito alto. Além disso, esse processo tem 100% de economia atômica teórica (MANTEGAZZA et al 1996, BELLUSSI 2000). A EniChem® construiu uma fábrica de demonstração de 12.000 toneladas / ano, que funciona com sucesso desde 1994 (PETRINI *et al.*, 1996). No processo EniChem, duas vias de reação foram propostas para a formação da ciclohexanona oxima. Segundo REDDY *et al* 1991, (Figura 6), a amônia reage em um primeiro passo com a cetona, formando a imina correspondente, esta é então oxidada pelo peróxido de hidrogênio dentro dos poros

de TS-1, dando origem à formação da oxima.

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:

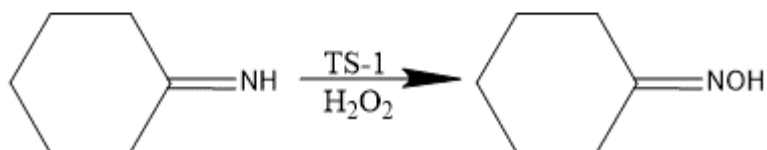
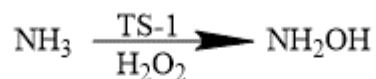


Figura 6- Processo de obtenção de OC com a utilização de um catalisador de sílica dopado com titânio (TS1) Rota 1

Em um segundo caminho, segundo Zecchina et al 1993 (Figura 7), a amônia reage dentro dos poros de TS-1 formando a hidroxilamina que reage imediatamente com a cetona, resultando na formação de oxima.

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:

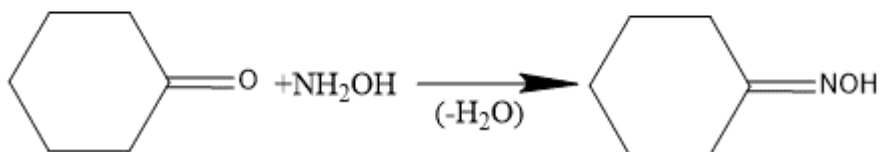


Figura 7- Processo de obtenção de OC com a utilização de um catalisador de sílica dopado com titânio (TS1) Rota 2

1.4. Rearranjo de Beckmann

O rearranjo de Beckmann (Figura 8) é uma reação orgânica bem conhecida e foi revisado várias vezes (BECKMANN, 1886; DONARUMA, 1960; GAWLEY, 1988). Em escala industrial, a caprolactama é produzida sob condições de reação em fase líquida usando quantidades estequiométricas de ácido sulfúrico concentrado ou oleum (20%SO₃ + 80%H₂SO₄) como catalisador.

Esse processo tem algumas desvantagens, dentre elas pode-se citar a necessidade de grandes quantidades de base para a neutralização do produto. O principal subproduto, o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), apesar de poder ser utilizado como fertilizante hoje em dia, sofre com a desvalorização gerada pela alta produção. Estima-se que atualmente, ao se obter 1 kg de caprolactama até 4,5 kg de subproduto são formados (DAHLHOFF, 2001; HÖELDERICH 1997). Além disso, é necessário considerar a difícil separação do produto e a corrosão dos reatores causada pela utilização de concentrações elevadas de ácido mineral como catalisador.

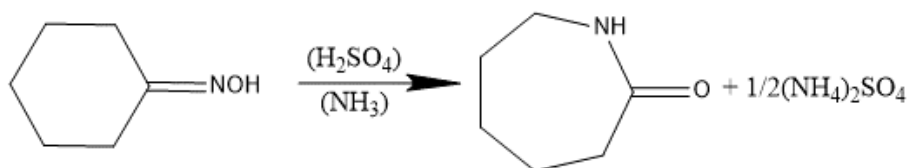


Figura 8- Esquema do rearranjo de Beckmann aplicado a formação de caprolactama

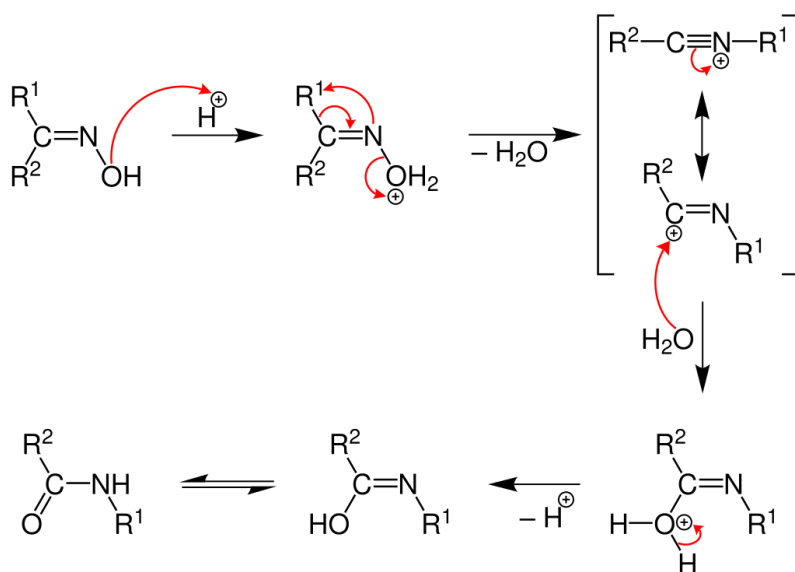


Figura 9 - Mecanismo completo do rearranjo de Beckmann

1.5. Catalisadores Heterogêneos Ácidos

Os catalisadores ácidos podem ser descritos em termos da acidez de Brønsted e Lewis, a força e o número desses sítios, além da morfologia do suporte, sendo os últimos descritos tipicamente em termos de área de superfície e porosidade. Uma alta seletividade do produto em uma reação catalítica depende, na maioria dos casos, do ajuste fino dessas propriedades. Uma das alternativas para melhorar essas características é a modificação da superfície desses catalisadores. Em sua maioria, essas modificações são feitas a partir de duas técnicas principais, a impregnação e a dopagem.

Um material impregnado ou suportado é tipicamente um sólido com grande área de superfície na qual catalisadores são anexados. Qualquer catalisador suportado tem três componentes principais, o promotor, a fase ativa e suporte (CLARK, 2002). O uso de um suporte para catalisadores é economicamente viável visto que o custo da preparação é muito baixo. É importante ressaltar também que existe uma interação eletrônica entre o suporte e a fase ativa dos catalisadores e, devido a esta razão, o suporte também pode influenciar a atividade catalítica.

A presença de uma estrutura porosa no suporte também é responsável por uma alta atividade catalítica já que na estrutura porosa permite que as substâncias (reagentes/produto) possam se difundir livremente através da superfície, facilitando assim a interação. Assim, pode-se dizer que a atividade catalítica é dependente do tamanho, natureza e número de poros presentes no suporte do catalisador. Os sítios ativos de um catalisador ácido devem, preferencialmente, estar altamente disponíveis e dispersos na superfície do sólido. A seletividade, estabilidade e atividade do catalisador são determinadas diretamente pela dispersão da fase ativa do catalisador em seu suporte. (EMEJI, 2015)

Os suportes de catalisador mais utilizados são os óxidos metálicos, como óxidos de alumínio, óxido de magnésio, sílica gel, óxido de titânio, silicatos de alumínio e dióxido de zircônio, devido às suas propriedades específicas, tais como tamanho e volume dos poros, alta estabilidade térmica, alta estabilidade mecânica e alta área específica da superfície.

Tratando-se da acidez dos sólidos, algumas reações de rearranjo podem

requerer acidez de Lewis pura, por exemplo, o rearranjo de α -pineno catalisado por haletos metálicos suportados. Outras reações, como alquilações na presença de álcool, são muito mais favorecidas pela presença de acidez de Brönsted. Existem ainda aquelas que precisam de uma combinação de ambas como por exemplo, as acilações de Friedel-Crafts utilizando cloretos ácidos. (MACQUARRIE, 1999)

Restrições de poros podem influenciar a seletividade do produto dependendo das influências das dimensões dos substratos, intermediários ou produtos (PRICE 1998). Em um nível mais fundamental, o uso de suportes mesoporosos permitiu que reagentes e catalisadores suportados fossem usados em reações de substratos muito mais volumosos do que os que vinham sendo utilizados nos materiais microporosos, como algumas zeólitas.

1.6. Silicatos mesoporosos

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram catalisadores baseados em silicatos mesoporosos, os quais ficaram conhecidos com a Família M41S (Mobil 41 Synthesis) (ÍDRIS *et al.*, 2011). Nas sínteses desses catalisadores é utilizado um surfactante como agente direcionador, originalmente o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB). Nessa família existem materiais com diferentes estruturas, dentre elas a cúbica (MCM-48), a hexagonal (MCM-41) e a lamelar (MCM-50) (KRESGE *et al.*, 1992). O material mais estudado dessa família é a MCM-41, por sua facilidade de síntese aliada às características pouco usuais, como canais com tamanhos e forma bem definidos, elevada área específica, estabilidade térmica e hidrotérmica, o que torna os respectivos suportes catalíticos estáveis, conferindo, portanto, aos respectivos catalisadores alto potencial para várias aplicações (ÍDRIS *et al.*, 2011).

Quando pesquisadores da Mobil realizam pela primeira vez a substituição de alumínio na rede da MCM-41, obtiveram materiais mesoporosos com elevado caráter ácido (SAMANTA *et al.*, 2005; de VOS *et al.*, 2002). Diversos pesquisadores têm se dedicado à realização de incorporação de metais na rede da MCM-41, motivados pela possibilidade de obtenção de materiais com força ácida variável. Catalisadores ácidos são largamente utilizados em diversas reações, mas o conhecimento e a geração controlada nos sítios ácidos são fundamentais para

compreender a reatividade e a seletividade dos catalisadores. Os silicatos mesoporosos modificados com nióbio são utilizados em diversas reações, dentre elas, de transesterificação para a produção de biodiesel e reações de epoxidação (GUERRA, 2001).

1.7. Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs), uma grande classe de aglomerados de oxigênio e primeiros metais de transição. POMs são agrupamentos discretos de óxido metálico de transição (GENOVESE & LIAN, 2015). Têm uma história de cerca de dois séculos desde que o primeiro heteropoli-oxometalato, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizado (LONG, D.L, *et al.*, 2010). Os clusters de POMs têm uma gama incomparável de propriedades físicas e químicas, agindo como um conjunto de blocos de construção transferíveis que podem ser utilizados de forma confiável na formação de novos materiais (LONG, D.L, *et al.*, 2010). Além disso, não só têm excelente gama de morfologias geométricas, entre elas as Keggin, Dawson, tipo Keplerate, entre outros, mas também muitas aplicações potenciais dentre as quais podem ser citadas a catálise, a eletroquímica, a fotoquímica e a biomedicina (SADAKANE & STECKHAN, 1998;).

Em geral, a classe de compostos conhecidos como polioxometalatos é baseada em blocos de construção de óxido metálico com uma fórmula geral $\{\text{MO}_x\}_n$, onde M pode ser Mo, W, V e Nb, e x pode variar entre 4 e 7 (POPE & MÜLLER, 1991). Os clusters de POM são normalmente aniônicos e, portanto, podem ser complexados com cátions adicionais como ligantes, que podem incluir modelos de heteroátomos. Estes Clusters também podem formar estruturas lacunares, quando alguns dos átomos da “gaiola” são removidos para criar vagas que podem ser preenchidas por outros átomos ligantes (CRONIN *et al.*, 2010; POPE & MÜLLER, 1991).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O principal objetivo deste trabalho consiste na conversão da ciclohexanona para a obtenção de ϵ -caprolactama e derivados a partir de uma reação em uma única etapa, utilizando um catalisador heterogêneo e peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o catalisador de sílica modificada;
- Sintetizar os catalisadores de SiO_2 dopados com Alumínio e Nióbio;
- Sintetizar os catalisadores polioxoniobatos com e sem presença de ferro;
- Sintetizar os catalisadores de oxohidróxido de nióbio $\text{NbO}_2(\text{OH})$ (OXL-NbS)
- Realizar as caracterizações físico-químicas, morfológicas e texturais dos catalisadores com melhores resultados;
- Estudar a reação em batelada para a formação de caprolactama em diferentes condições reacionais;
- Identificar os produtos formados na reação de conversão da ciclohexanona por meio da técnica GC-MS.

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS

3. SÍNTESE DOS CATALISADORES

3.1. SiO₂ dopados com diferentes quantidades de alumínio

Os catalisadores aluminossilicatos foram sintetizados com o objetivo de avaliar a influência da razão molar Si/Al nas características físico-químicas, na morfologia e na atividade catalítica dos materiais, para isso, foram sintetizados dois catalisadores, o primeiro, com a razão Si/Al igual a 5 e o segundo com a razão Si/Al igual a 15, e esses materiais foram chamados de 5 Si/Al e 15 Si/Al, respectivamente.

Para a síntese do catalisador 5 Si/Al, primeiramente foi preparada a solução precursora de alumínio na concentração de 0,90 mol L⁻¹, partir da solubilização de 16,9 g de nitrato de alumínio nonohidratado (375,13 g mol⁻¹) em 50 mL de água destilada, essa foi transferida para uma bureta. Em um béquer de teflon foram adicionados 300 mL de uma solução de NaOH 0,3 mol L⁻¹ e nessa foram solubilizados 16,0 gramas de CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio, após a solubilização do surfactante, foram adicionados lentamente a solução precursora de alumínio (37 mL) e o TEOS- tetraetilortossilicato (37 mL), para isso, foi utilizado um sistema parecido ao ilustrado na Figura 10.A.

Após a adição das soluções precursoras de Si e Al, o sistema foi deixado sob agitação magnética, à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período de envelhecimento, o sólido formado foi lavado com água destilada até pH 7 (Figura 10.B) e seco em estufa (Figura 10.C), a 100 °C. Por fim, o material sintetizado foi calcinado a 550 °C, por 5 horas, seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (Figura 10.D).

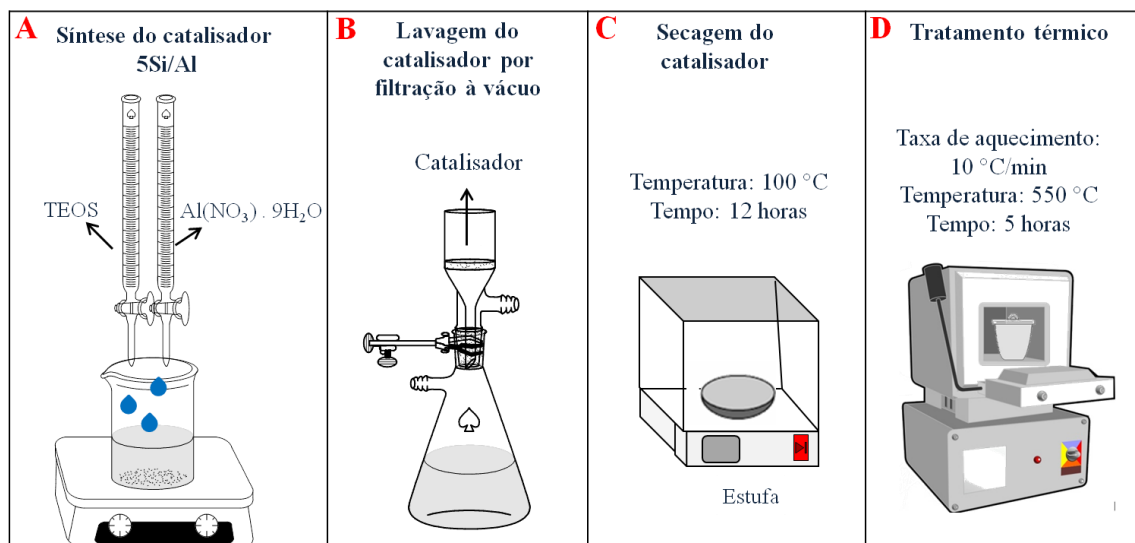


Figura 10- Síntese dos catalisadores aluminossilicatos, a) Adição das soluções precursoras de Al e Si, b) Etapa de lavagem dos catalisadores com água destilada por filtração à vácuo, c) Secagem dos catalisadores em uma estufa à 100 °C e d) Condições de calcinação dos catalisadores.

A síntese do catalisador 15 Si/Al seguiu o mesmo procedimento descrito para o catalisador 5Si/Al, porém a solução de nitrato de alumínio nonahidratado usada tinha uma concentração de 0,30 mol L⁻¹.

Com esse mesmo procedimento foram sintetizados 4 catalisadores, o primeiro de sílica pura, SiO₂ tipo MCM-41, dois catalisadores aluminossilicatos, com diferentes razões Si/Al (5 e 15) e por fim, outro catalisador de sílica impregnado com nióbio.

3.2. Síntese dos Polioxos de Nióbio

A preparação de um novo material a partir do tratamento com H₂O₂ do óxido de nióbio, cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), foi proposto durante a execução da tese. Para isso, em 2,5 g do óxido de nióbio (ou óxido de nióbio comercial) foram adicionados 4,0 mL de H₂O₂ (50% v/v) e 50 mL de H₂O destilada. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante por 10 minutos. Após esse período, a agitação foi cessada e a mistura foi deixada em repouso por 12 horas e à temperatura ambiente, 27 °C. O sobrenadante da mistura foi separado por centrifugação.

O sobrenadante por apresentar uma coloração amarela, indicava a possível presença de compostos de nióbio com grupos peróxos (Nb-O-O) em sua estrutura, assim esse líquido foi chamado de PxBN_líq. A adição de diferentes sais de cátions metálicos, assim como o processo de envelhecimento, faz com que esse líquido

sobrenadante passe por um processo de gelificação. Dessa forma foi adicionado ao PxNb_liq nitrato de ferro (II) e tanto o gel de polioxo puro, quanto o gel formado após a adição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ foram liofilizados. Assim, obteve-se os sólidos chamados de PxNb e PxNbFe(II).

Todo o processo de obtenção desses catalisadores está representado na Figura 11.

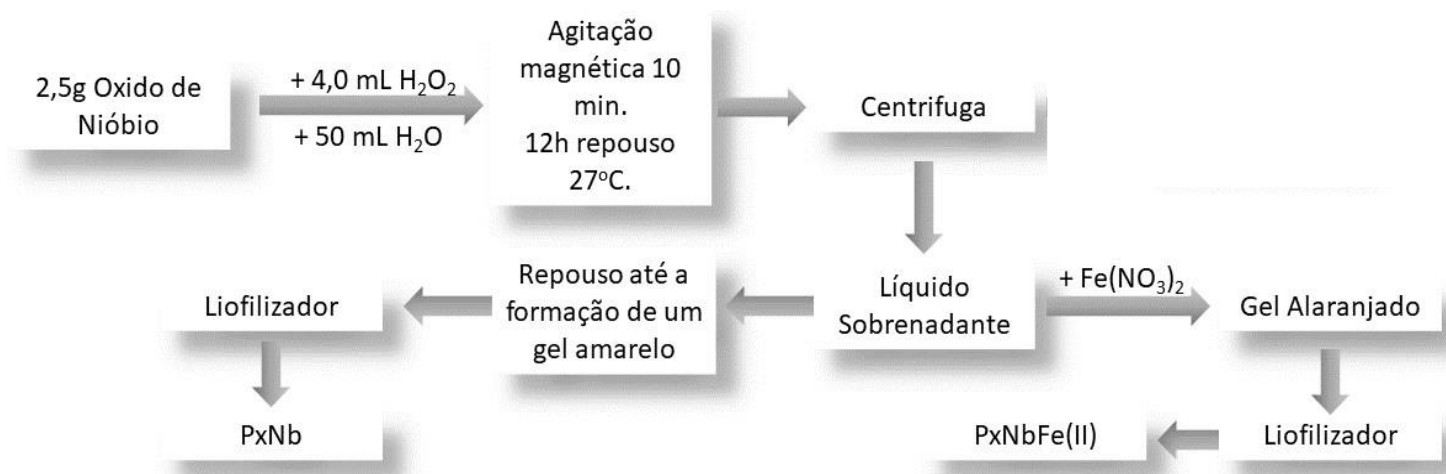


Figura 11 - Fluxograma do processo de síntese dos polioxoniobatos.

3.3. Síntese do Oxihidróxido de Níbio

Os catalisadores foram sintetizados utilizando o sal oxalato amoniacal de níbio como precursor, fornecido pela CBMM, cuja fórmula química é $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})_n$. Em analogia à formação do oxi-hidróxido de ferro d- FeOOH (goetita) (OKAMOTO, 1968), a síntese do catalisador hidrofílico, OXL-Nb, propõe a obtenção do oxi-hidróxido de níbio, relatada primeiramente por Carvalho em 2009 (CARVALHO et al., 2009), porém nesse trabalho não realizamos o tratamento com peróxido de hidrogênio.

A preparação do OXL-Nb pode ser descrita da seguinte forma: em um béquer de 1000 mL, foram adicionados 100 mL de água deionizada e aquecida a 90 °C. Ao atingir 90 °C, adicionaram-se 46,2 mmols de oxalato amoniacal de níbio, sob agitação constante. Após total solubilização do sal, uma solução de NH_4OH (5 molL^{-1}) foi gotejada lentamente com auxílio de uma bureta, até pH 7, para precipitação do óxi-hidróxido de níbio. Completou-se o volume da solução com água deionizada para 1000 mL, e esta permaneceu a 90 °C e agitação constante por 12 h. Finalmente, o sólido branco resultante foi separado por filtração, lavado e seco em estufa a 60 °C

por 12 h.

O catalisador com propriedades anfífilas, OXL-NbS, foi sintetizado na presença do surfactante brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil amônio (sigla do inglês hexadecyl-trimethyl ammonium bromide, CTAB), método modificado a partir da síntese reportado por Chagas e colaboradores (CHAGAS et al., 2013).

Em um béquer, adicionaram-se 25 mL de 1-butanol (99 % VETEC), 69 mL de 1-hexanol (99 % VETEC) e 19 mL de água deionizada. Esta solução foi mantida sob aquecimento (60 °C) e agitação constante. Adicionaram-se 41,2 mmols de CTAB, após completa solubilização do surfactante, adicionaram-se 46,2 mmols de oxalato amoniacal de nióbio. Após total solubilização do sal, gotejou-se lentamente NH₄OH (5 molL⁻¹) com auxílio de uma bureta, até pH 7, para formação do óxi-hidróxido de nióbio hidrofobizado. Completou-se o volume da solução com água deionizada para 1000 mL e elevou-se a temperatura do sistema para 90 °C e foi mantida a agitação por 12 h.

Observou-se a formação de uma suspensão sólida branca na parte superior do sistema, isso indica a hidrofobização do catalisador. Desse modo, a suspensão foi separada com auxílio de uma pipeta, em seguida lavada com água para obtenção do sólido branco. Após a lavagem, este foi seco em estufa a 60 °C por 12 h.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1. SiO₂ modificada pura e dopada com Alumínio

4.1.1. Difração de raios X (DRX)

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando-se um aparelho Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 45kV. A velocidade utilizada foi de 2θ.min⁻¹ para a varredura entre os ângulos 20° < 2θ < 70° e de 1θ.min⁻¹ para a varredura entre os ângulos 1° < 2θ < 4°, usando-se constantes de tempo de 5 segundos por incremento.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia de transmissão foram realizadas para se caracterizar a estrutura e a morfologia dos catalisadores. As imagens foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20-FEI 2006 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em água com o auxílio de banho de ultrassom por 15 min e uma gota da solução foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG.

4.1.3. Adsorção e dessorção de N₂ à temperatura de 77K (BET)

Os valores de área específica (BET) foram obtidos em um equipamento Quantachrome Autosorb1, situado no Laboratório de Química e Novos Materiais do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (100 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 200 °C durante 15 horas antes da análise. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e pelo método BJH para determinação do diâmetro de poro.

4.1.4. Ressonância Magnética no estado sólido (²⁷Al e ²⁹Si)

Os experimentos de RMN de ²⁷Al no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 (7,04 T), operado a uma frequência de Larmor de 78.9 MHz. As análises foram executadas em uma sonda MAS, em rotores zircônia (ZrO₂) de 4 mm e tampas de Kel-F. Os espectros foram obtidos através de experimento onepulse, com tempo de relaxação de 1,0 s, pulso de p/6 de 1,33 ms com 1024 aquisições. As amostras foram giradas a 10 kHz e uma amostra sólida de AlCl₃·6H₂O foi utilizada como referência externa (²⁷Al, d = 0,0 ppm).

Os experimentos de RMN de ²⁹Si no estado sólido foram, por sua vez, realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 (7,04 T), operado a uma frequência de Larmor de 59,63 MHz. As análises foram executadas em uma sonda MAS, em rotores zircônia (ZrO₂) de 4 mm e tampas de Kel-F. Os espectros foram obtidos através de experimento HPDEC, e, com tempo de relaxação de 10,0 s, pulso de p/2 de 3,35 ms com 3072 aquisições. As amostras foram giradas a 5 kHz e uma amostra sólida de Caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) foi utilizada como referência externa (²⁹Si,

d = -91,5 ppm).

4.1.5. Teste de acidez dos catalisadores

A natureza ácida dos materiais foi determinada pelo método de adsorção de piridina. Primeiramente, foram pesados 10,0 mg de cada material em pequenos cadinhos, que foram colocados em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular. O esquema do aparato utilizado para o teste de adsorção de piridina está representado na Figura 12. Depois do sistema montado, foi realizada a limpeza da superfície dos materiais. Para isso, o forno foi mantido a 120 °C por duas horas, sob fluxo contínuo de N₂. Logo após essa etapa de limpeza, o forno foi mantido a 50 °C, sob um fluxo contínuo de piridina durante 2 horas. Durante essa etapa, ocorre a saturação dos sítios ácidos pela piridina por meio do processo de quimissorção da molécula nesses sítios. Após a adsorção, a temperatura do forno foi elevada a 120 °C, sob o fluxo de N₂, durante uma hora para a remoção da piridina fisissorvida.

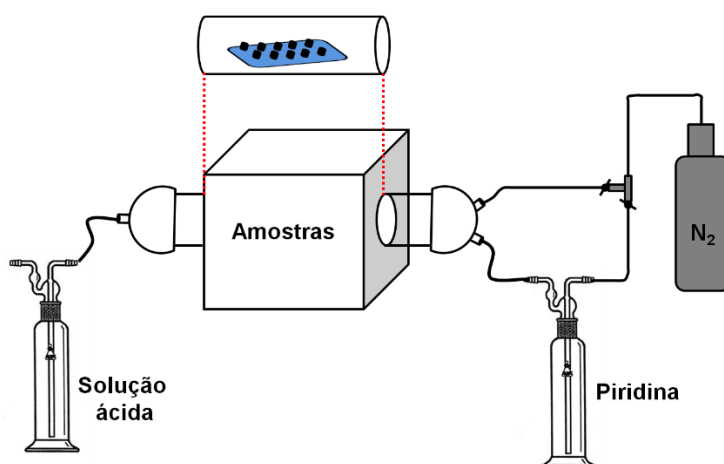


Figura 12 - Esquema demonstrativo do aparato utilizado para a quimissorção de piridina.

Para a aquisição dos espectros na região do Infravermelho, foram feitas pastilhas dos materiais com piridina adsorvida nos sítios ácidos. Estes discos foram feitos misturando 10 mg dos materiais com 80 mg de KBr, prensando sob vácuo a 6 t cm⁻² por 3 minutos. Os espectros foram registrados na região de 1800-1400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 32 scans.

4.2. Oxihidróxidos de nióbio

4.2.1. Refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Análises de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (sigla do inglês, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS) foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR, na Universidade de Oklahoma - EUA. Antes de iniciar as análises, as amostras foram colocadas em porta-amostra fechado, uma por vez, ajustou-se um fluxo de gás He (15 mLmin^{-1}) e aqueceu-se o porta-amostra a $130 \text{ }^\circ\text{C}$, por 60 min. Os espectros das amostras, e um espectro em branco antes de cada análise, foram coletados ainda a $130 \text{ }^\circ\text{C}$, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} para obtenção do espectro médio final.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Centro de Microscopia da UFMG, em microscópio eletrônico de varredura FEG-Quanta 200 FEI, operando a 30 kV com resolução de 1,6 nm. Quanto à preparação das amostras, utilizou-se o método de deposição em um filme de carbono, o qual é usado no recobrimento de um suporte de silício.

4.2.3. Adsorção/Dessorção de N_2 à temperatura 77K (BET)

Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_{2(g)}$ foram medidas a 77 K utilizando equipamento Autosorb iQ2 Quantachrom 2.0. As amostras (100 mg) foram degaseificadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Os valores de área específica foram calculados pelo método BET na faixa de 0,05 a 1,00 de pressão relativa. A distribuição de poros foi analisada por meio da isoterma de dessorção pelo método BJH, em pressão relativa maior que 0,35.

4.2.4. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3)

A acidez dos catalisadores foi determinada por meio da dessorção à temperatura programada de $\text{NH}_{3(g)}$ (TPD- NH_3) em equipamento Quantachrome ChemBET-3000, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32. Foram necessários 200 mg de amostra, em porta amostra específico, e inicialmente estas foram tratadas a

100 °C por 120 min em fluxo contínuo de gás He 80 mL min⁻¹. Após esta etapa, resfriou-se o equipamento para 50 °C e alterou-se o fluxo para 40 mLmin⁻¹ de uma mistura gasosa de 5 % NH_{3(g)}/ 95% N_{2(g)} por 20 min para adsorção de NH₃. Finalmente, modificou-se novamente para o gás He, mantendo o mesmo fluxo, e iniciou-se a análise ligando o aquecimento do forno até 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.

5. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos para a conversão de cicloexanona em caprolactama, foram feitos inicialmente na forma de batelada em um reator autoclave onde eram adicionados em ordem 5,0 mL de cicloexanona P.A, 2,0 mL de Peróxido de hidrogênio 35%, 14,0 mL de Hidróxido de amônio e 10,0 mL de acetonitrila que tinha como objetivo ser o solvente da reação.

Além dos catalisadores de sílica tipo MCM-41 (SiO₂), sílica dopada com diferentes quantidades de Alumínio (5Si/Al, 10SiAl e 15SiAl), sílica dopada com nióbio (SiNb), foram também utilizados o oxihidróxido de Nióbio (NbO₂/OH) e os polioxoniobatos (PxNb e PxBNbFe(II)).

Em seguida, alguns catalisadores que obtiveram um melhor resultado na conversão de cicloexanona em caprolactama foram selecionados para outros testes onde eram modificadas as diferentes condições de reação. Os 3 catalisadores escolhidos e todas as condições de reação testadas, são apresentados na tabela 1.

Os produtos das reações preliminares foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS) Agilent com uma coluna predominantemente apolar chamada HP-5MS. Utilizando o método: Volume de injeção 1µL modo Split 1:100. Temperatura inicial de 80 °C e uma rampa de 10 °C min⁻¹ até 300 °C. O Fluxo de gás hélio foi mantido a 1,2 mLmin⁻¹

Tabela 1- Condições físico-químicas, de catalisadores selecionados, utilizadas na reação de obtenção de Caprolactama

CATALISADOR	MASSA DE CATALISADOR (mg)	TEMPO DE REAÇÃO (h)	RELAÇÃO MOLAR CHO/H ₂ O ₂
NbO₂/OH	100	4	1,4/0,8
	250	4	1,4/0,8
	100	2	1,4/0,8
	100	8	1,4/0,8
	100	4	1,4/1,6
	100	4	1,4/3,0
SiO₂	100	4	1,4/0,8
	250	4	1,4/0,8
	100	2	1,4/0,8
	100	8	1,4/0,8
	100	4	1,4/1,6
	100	4	1,4/3,0
15SiAl	100	4	1,4/0,8
	250	4	1,4/0,8
	100	2	1,4/0,8
	100	8	1,4/0,8
	100	4	1,4/1,6
	100	4	1,4/3,0

Já os testes com diferentes tipos de condições reacionais foram analisados em um equipamento GC-MS também da empresa Agilent modelo 7809B/5977B MSD com a utilização de uma coluna polar INOWAX. O método utilizado nesse caso foi temperatura inicial: 80 °C uma rampa de 5 °Cmin⁻¹ até 140 °C, seguido de uma rampa de 2 °Cmin⁻¹ até 150 °C seguido de aquecimento a 5 °Cmin⁻¹ até 250 °C. O Fluxo de gás hélio foi mantido a 1,2 mLmin⁻¹, foi injetado 1µL de solução no modo Split 1:100.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

6.1. Silicatos dopados com Alumínio

6.1.1. Adsorção/dessorção de N_2 à temperatura de 77 K (BET)

A adsorção/dessorção de N_2 nos permite obter informações importantes sobre os materiais, tal como a área específica BET, parâmetro importante na catálise, além de compreender sobre sua porosidade.

Na Figura 13.A tem-se a isoterma de adsorção/dessorção do catalisador SiO_2 , que é característica de materiais mesoporosos, apresentando uma área específica BET de $1489 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A mesoporosidade desse material foi comprovada ainda pelos dados de distribuição de poros, Figura 13.B, em que se têm poros com diâmetro médio de 36 \AA .

Os catalisadores aluminossilicatos, 15 Si/Al e 5 Si/Al apresentaram isotermas de adsorção/dessorção características de materiais microporosos, Figura 13.C, apesar ter observado uma pequena histerese em ambas isotermas, mas esse fato é justificado pela distribuição de poros, onde observa-se a presença majoritária de microporos, porém um pequeno volume de mesoporos. Os microporos dos catalisadores de aluminossilicatos apresentam um diâmetro médio de 17 \AA (Figura 13.D). Ambos os catalisadores apresentaram uma área específica BET menor se comparada à SiO_2 , porém é uma área consideravelmente elevada para esse tipo de material. O catalisador com menor quantidade de Al (15 Si/Al) apresentou uma área específica de $921 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o com maior quantidade de Al (5 Si/Al), $698 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Essa diminuição da área específica com o aumento do teor de alumínio pode estar relacionada à um possível colapso da estrutura da SiO_2 causado pela substituição de átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} , o que promove distorções na rede cristalina causando diminuição de área BET.

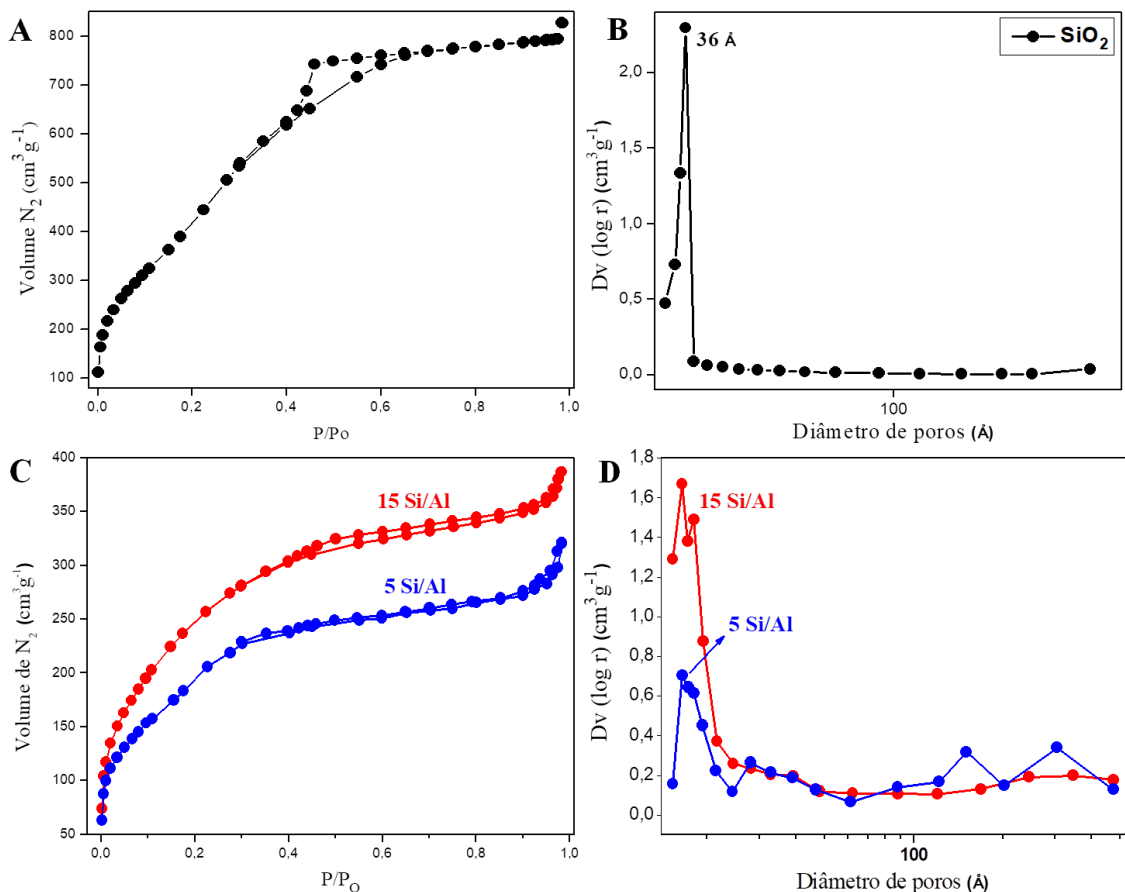


Figura 13- a) Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ para o catalisador SiO₂, b) Distribuição de poros para o catalisador SiO₂, c) Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ para os catalisadores 15 Si/Al e 5 Si/Al, d) Distribuição de poros para os catalisadores 15 Si/Al e 5 Si/Al.

6.1.2. Difração de raios X

A Difractometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterizações estrutural de materiais. Analisando os difratogramas a baixos ângulos (de 2 a 10°) dos catalisadores SiO₂, 15 Si/Al e 5 Si/Al (Figura 14A) é possível observar e comparar as modificações causadas pela inserção de Al na rede de Si dos catalisadores.

A MCM-41 um clássico material composto apenas de silício e oxigênio, possui mesoporos, e é extensivamente estudada devido à sua alta estabilidade térmica, a presença de canais com tamanhos e forma bem definidos e elevada área específica. Cabe ressaltar que o arranjo dos átomos nesses materiais não é cristalino, assim a única organização estrutural observada está relacionada à disposição periódica dos canais paralelos e unidirecionais de seus poros hexagonais, aos quais são atribuídas as reflexões observadas no difratograma a baixo ângulo desses materiais (KOWALCZYK *et al.*, 2017; KRESGE, LEONOWICZ, ROTH, VARTULLI, & BECK,

1992; WOSZUK, PANEK, MADEJ, ZOFKA, & FANUS, 2018). Como característica dessa organização, são observados geralmente quatro reflexões relacionadas aos planos de Miller (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), que pode nos dar informações sobre o grau de organização dos materiais.

A sílica pura (SiO_2) sintetizada apresentou dois picos de difração a baixo ângulo (Figura 14A), o primeiro, mais intenso em $2\theta = 2,7^\circ$ e um outro menos intenso em $2\theta = 4,6^\circ$. A presença dessas reflexões podem ser atribuídas a uma organização estrutural da sílica sintetizada, semelhante à da MCM-41, ou seja, o material sintetizado apresenta canais ordenados e mesoporos, com uma menor organização a longo alcance (COLLARD et al., 2014b; KIM et al., 2018; SANCHO et al., 2012; YANG, DENG, & WANG, 2014), porém o pico de difração de maior intensidade apresenta um pequeno deslocamento para valor maior de 2θ . Quando comparado à literatura, esse deslocamento pode ser atribuído à uma possível condensação dos grupos silanóis presentes na superfície do material causado pela elevada temperatura de calcinação, que pode ocasionar uma redução no valor do parâmetro de célula unitária, acarretando um deslocamento dos valores de 2θ para ângulos maiores (SCHMIDT et al. 1994).

O padrão de DRX para o catalisador 15 Si/Al, que contém uma menor quantidade de alumínio na rede, apresentou somente o pico de difração de maior intensidade ($2\theta = 3,2^\circ$), porém um pouco deslocado se comparado ao SiO_2 . Esse deslocamento pode estar relacionado ao efeito da dopagem na rede do silício (Abdel Salam et al., 2015). Com relação à sua menor intensidade pode-se inferir que o material apresenta um menor grau de organização de seus poros a longo alcance (Collard et al., 2014a) e um menor volume de mesoporos (KIM et al., 2018; SANCHO et al., 2012; YANG et al., 2014).

O catalisador 5 Si/Al apresentou somente a reflexão em $2\theta = 2,7^\circ$, mas com uma menor intensidade se comparado aos demais catalisadores, SiO_2 e 15 Si/Al, indicando que praticamente não há organização estrutural de seus poros, possivelmente, devido a maior quantidade de Al na rede, que pode ter ocasionado um colapso da estrutura.

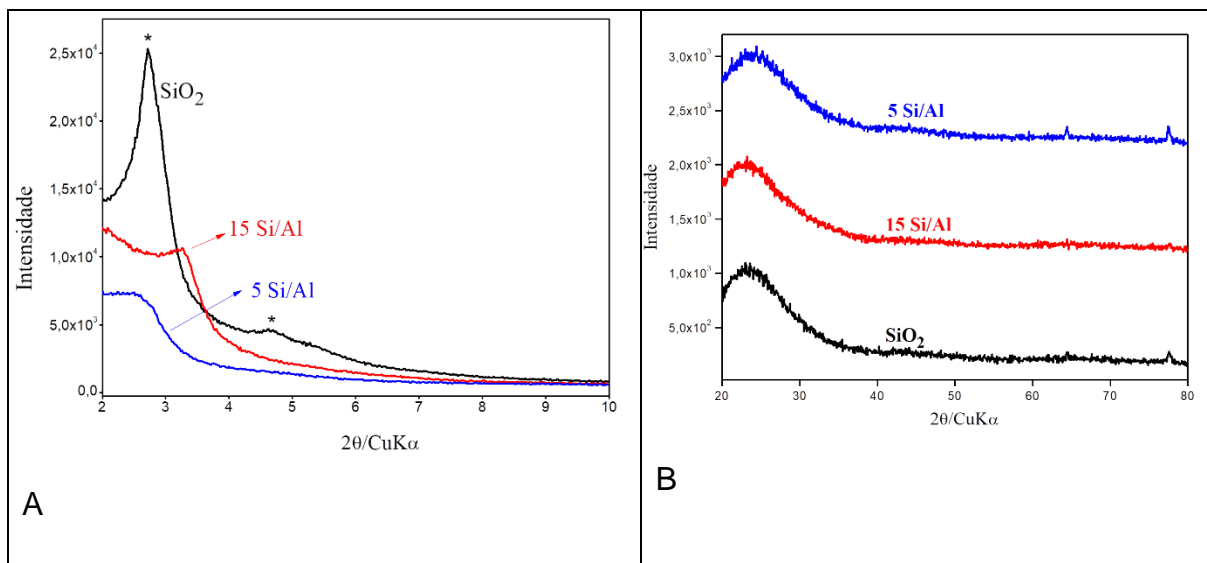


Figura 14- Padrão de DRX a baixo ângulo (2 a 10°) para os catalisadores SiO₂, 15 Si/Al e 5 Si/Al (A) e DRX padrão (20 a 80°) para os catalisadores SiO₂, 15 Si/Al e 5 Si/Al (B).

Os perfis de difração de Raios X na região de 2θ entre 20 e 80°, Figura 14B, não apresentam reflexões relativas as fases de Al₂O₃, sugerindo uma substituição isomórfica de Si⁴⁺ por Al³⁺ ou a formação de Al₂O₃ com pequeno tamanho de partícula, e essas altamente dispersas na superfície da sílica. Todos os catalisadores apresentaram um pico largo, provavelmente de 2θ entre 15 e 36° atribuído a formação de sílica amorfa, ou seja, as paredes dos canais dos materiais apresentam-se amorfas (Ma et al., 2016), e o fato dos poros terem uma organização, faz surgir as reflexões à baixo ângulo.

6.1.3. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (²⁷Al e ²⁹Si)

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica amplamente utilizada na determinação estrutural de compostos. A frequência de ressonância de cada núcleo nos oferece informações importantes sobre o ambiente químico em que se encontra esse núcleo. No caso do ²⁹Si, os sítios tetraédricos possuem uma vasta janela espectral, e o deslocamento químico depende principalmente da forma como os átomos de silício central estão ligados.

A notação utilizada para determinar o tipo de sítio de silício presente em um

composto é “ Q^n ”, onde Q é o padrão para átomo de Si e n indica o grau de condensação do tetraedro, ou seja, o número de tetraedros que se unem por um mesmo vértice. Por exemplo, Q^0 é um tetraedro isolado, a notação Q^1 é dado aquele tetraedro que compartilha um vértice com outro tetraedro de Si, Q^2 é aquele tetraedro ligado a outros dois, Q^3 um tetraedro ligado a outros três e Q^4 é o grau máximo de condensação, em que todos os vértices, ou os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro estão ligados a outros quatro tetraedros. A figura 14 é uma adaptação da literatura e mostra como são formados os sítios de Si (Moon, Reda Taha, Youm, & Kim, 2016).

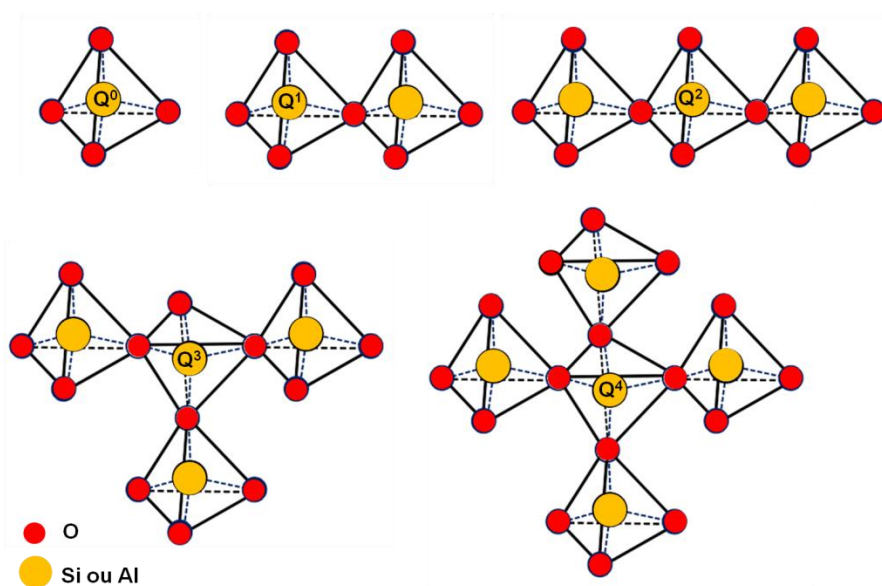


Figura 15- Figura ilustrativa dos diferentes sítios possíveis de serem formados a partir da condensação de vários tetraedros de silício (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4). Figura adaptada de Moon et al., 2016.

Todos os catalisadores analisados, SiO_2 , 15 Si/Al e 5 Si/Al apresentaram sinais na faixa de δ -90 a -112 ppm, a qual corresponde aos sítios Q^4 como apresentado na figura 15. Essas unidades Q^4 em relação aos catalisadores aluminossilicatos podem ser subdivididas em ambientes $Q^4(mAl)$, onde m corresponde ao número de átomos de Al ligados aos vértices do tetraedro de Si. O catalisador SiO_2 apresenta somente sítio Q^4 , já os catalisadores aluminossilicatos apresentam diferentes sítios, como mostrado na Figura 15.

O catalisador 15 Si/Al apresenta três ambientes químicos diferentes $Q^4(0Al)$, $Q^4(2Al)$ e $Q^4(4Al)$, o mesmo não é observado para o catalisador 5 Si/Al, que apresenta somente dois ambientes químicos $Q^4(0Al)$ e $Q^4(2Al)$. Os deslocamentos químicos e a

área relativa de cada sítio estão apresentados na Tabela 2.

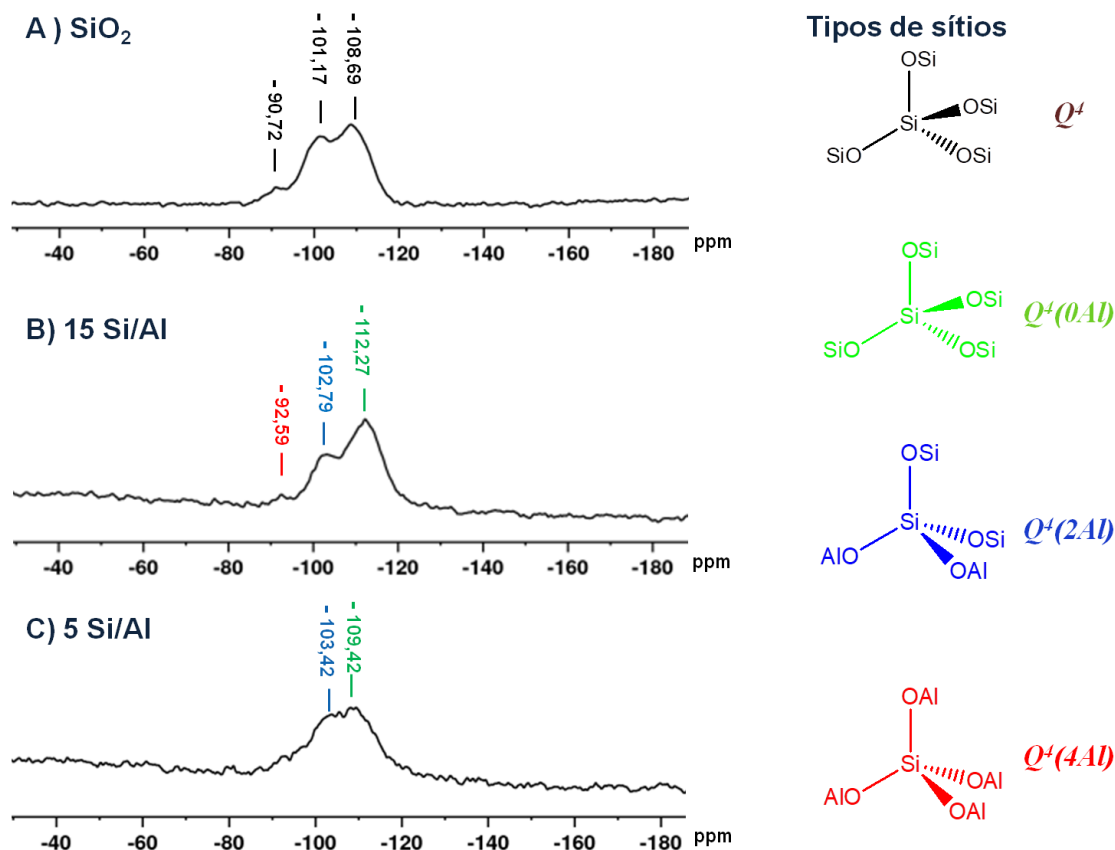


Figura 16- Espectros de RMN de ²⁹Si para os catalisadores, a) SiO₂, b) 15 Si/Al e c) 5 Si/Al, evidenciado os deslocamentos químicos de cada sinal assim como o sítios correspondentes aos mesmos.

Tabela 2- Deslocamento químico e área relativa de cada sítio do tetraedro de ²⁹Si, para todos os catalisadores, SiO₂, 15 Si/Al e 5 Si/Al.

Catalisadores	Deslocamento Químico Ppm	Tipo de sítio	Área relativa %
SiO ₂	- 90,72	Q^4	5,22
	- 101,17	Q^4	40,94
	-108,69	Q^4	53,83
15 Si/Al	- 92,59	$Q^4(4Al)$	1,97
	- 102,79	$Q^4(0Al)$	29,12
	- 112,27	$Q^4(2Al)$	68,90
	- 103,42	$Q^4(0Al)$	44,86
5 Si/Al	- 109,42	$Q^4(2Al)$	55,14

6.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET mostram que existe certa organização estrutural no catalisador SiO_2 tipo MCM-41 e que essa é modificada pela presença de alumínio nos demais catalisadores.

No SiO_2 foram observados a presença de cilindros unidirecionais (Figura 17) e arranjos hexagonais (Figura 18), o que corrobora os resultados obtidos por DRX. Os cilindros foram revelados quando o feixe de elétrons foi introduzido ortogonalmente ao eixo dos canais. Já os arranjos foram revelados quando o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais. As distâncias interplanares do SiO_2 , baseando-se nas imagens, são de aproximadamente 0,37 nm.

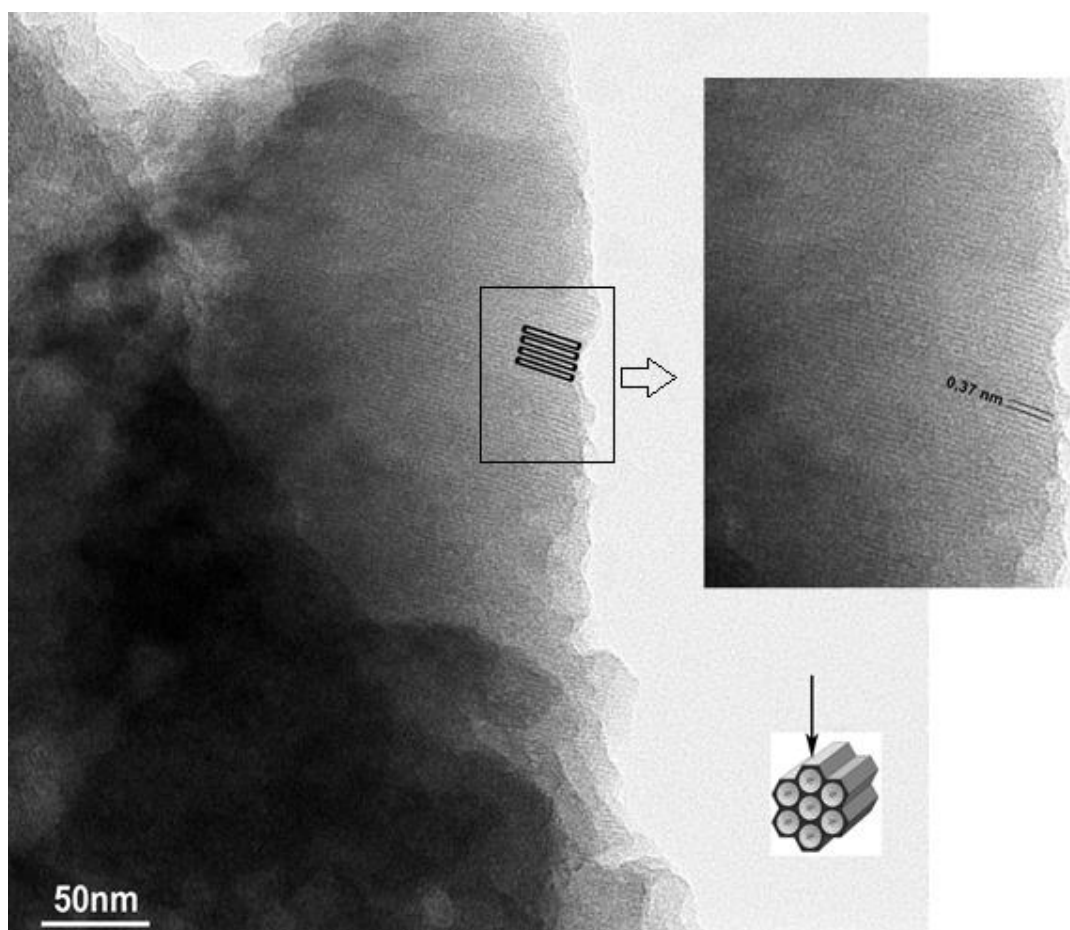


Figura 17 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do SiO_2 tipo MCM, com um detalhe mostrando os canais unidirecionais.

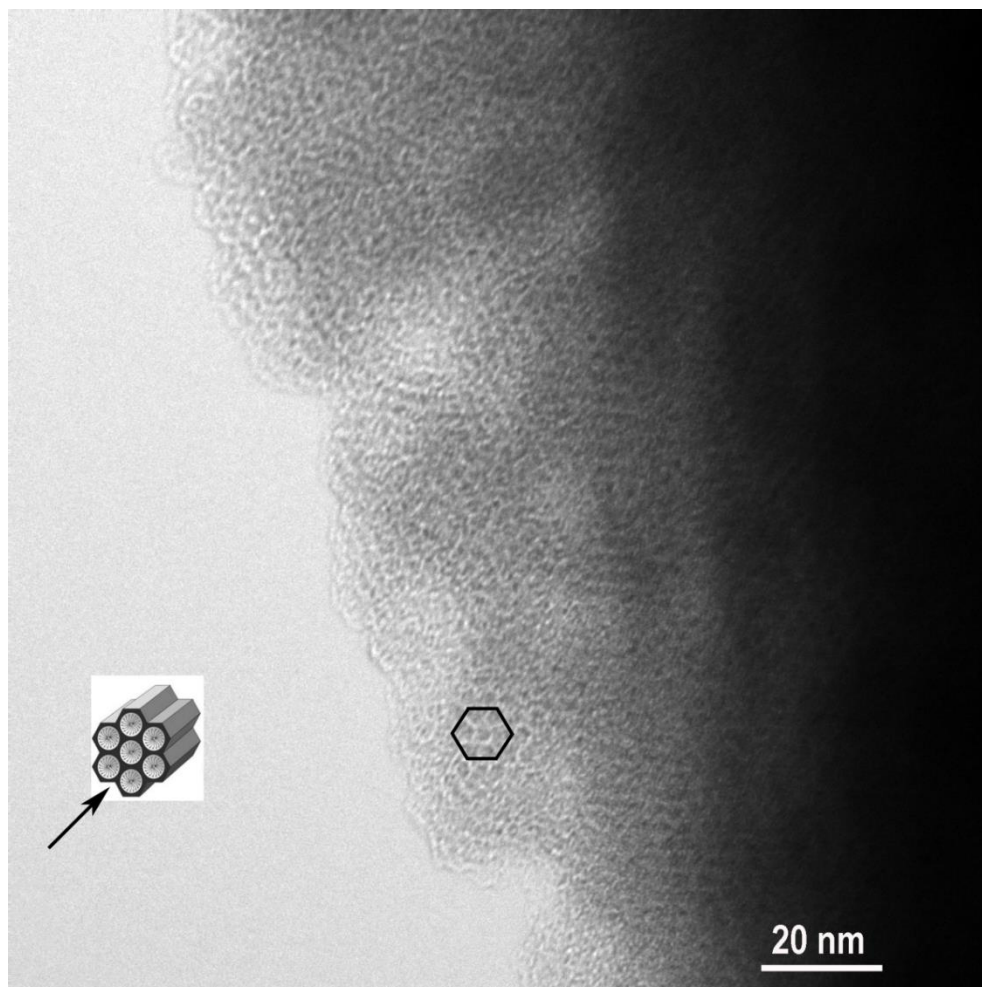


Figura 18 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do SiO₂ tipo MCM, com um detalhe mostrando os canais hexagonais.

Já nas micrografias dos catalisadores dopados com alumínio, tanto o 15 Si/Al quanto o 5 Si/Al (Figura 19) não aparentam apresentar nenhum tipo de organização específica. Diferentes estudos mostram que a substituição de átomos em uma rede cristalina leva a deformações estruturais, também chamadas de defeitos, causadas pela diferença no raio atômico do elemento precursor e do elemento inserido, pela diferença em suas covalências, diferença em suas cargas, entre outros. Esses defeitos muitas vezes são os responsáveis por conferir diferentes propriedades aos materiais se comparados aos seus precursores e, por esse motivo, podem ser ou não desejados. Como a organização vista anteriormente foi perdida, a substituição de átomos de silício pelos de alumínio provavelmente causou deformações tão expressivas que acabaram por ocasionar o colapso dos canais hexagonais.

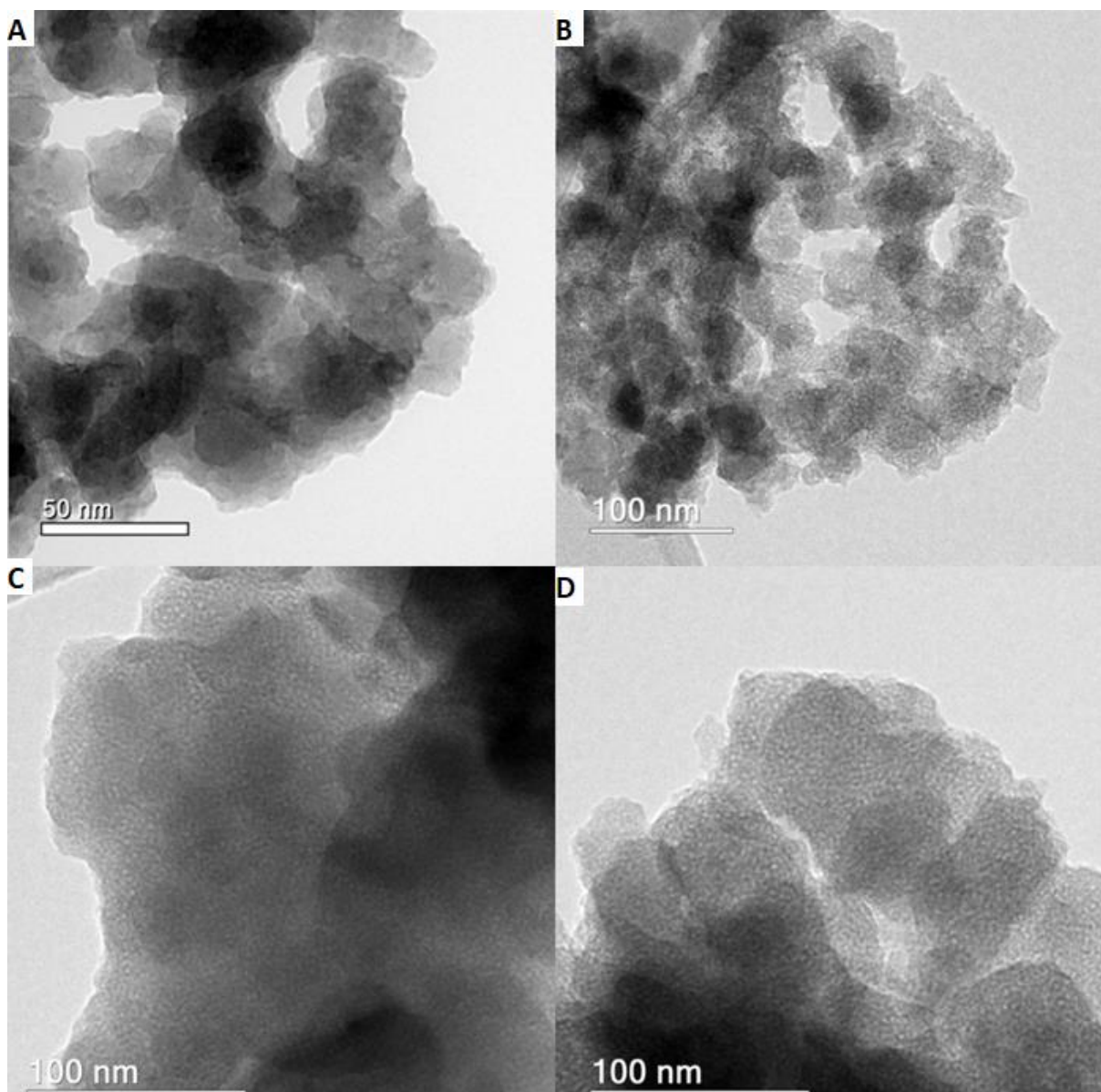


Figura 19 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), sendo A e B imagens do sólido 15SiAl e C e D imagens do sólido 5SiAl

6.1.5. Acidez do sólido

Após a exposição dos catalisadores sintetizados à piridina utilizando o aparato representado na Figura 12. As análises no infravermelho, Figura 20, mostraram bandas de absorção na região de 1545 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} para a amostra 5SiAl e absorção em 1448 cm^{-1} no catalisador SiO_2 , além da presença do pico em 1488 cm^{-1} . O 15SiAl apesar de ter sinais muito fracos nas 3 regiões, nenhum deles se destaca muito e essa falta de intensidade nos picos pode ser explicado, provavelmente, a um erro experimental durante a adsorção da piridina.

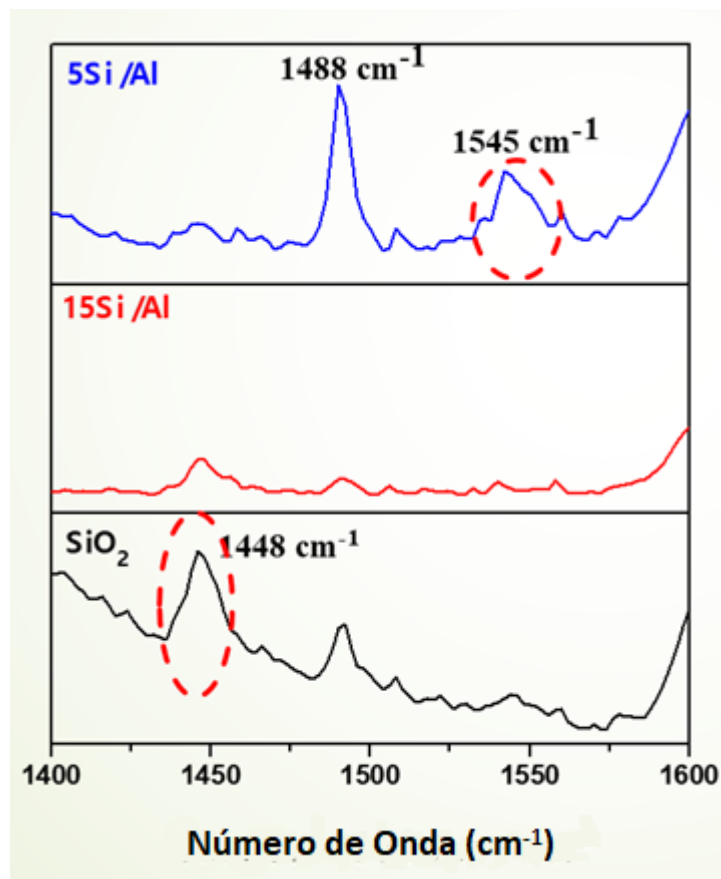


Figura 20 – Espectro FT-IR das amostras SiO₂, 5SiAl e 15SiAl

Picos na região de 1448 cm⁻¹ são comumente relacionados a presença de piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis dos sólidos, como mostra a Figura 21 (LONGBAO YU *et al.*, 2016, JIANMING PAN *et al.*, 2018). Já as absorções encontradas na região de 1545 cm⁻¹ podem ser associadas a sítios ácidos de Bronsted que podem ser encontrados de duas formas, como mostrado na Figura 22. Jinanming Pan *et al.*, 2018, reporta também que a presença da banda de absorção encontrado na região de 1488 cm⁻¹ ocorre devido a uma sobreposição entre os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis.

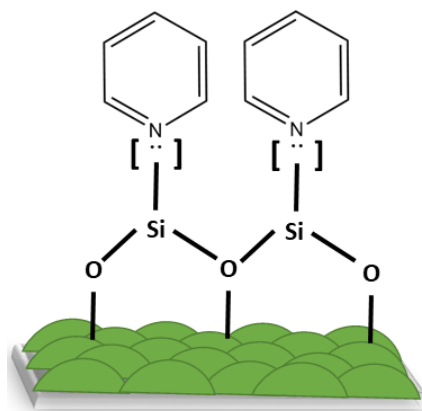


Figura 21 - Representação da quimissorção da piridina nos sítios ácidos de Lewis do catalisador

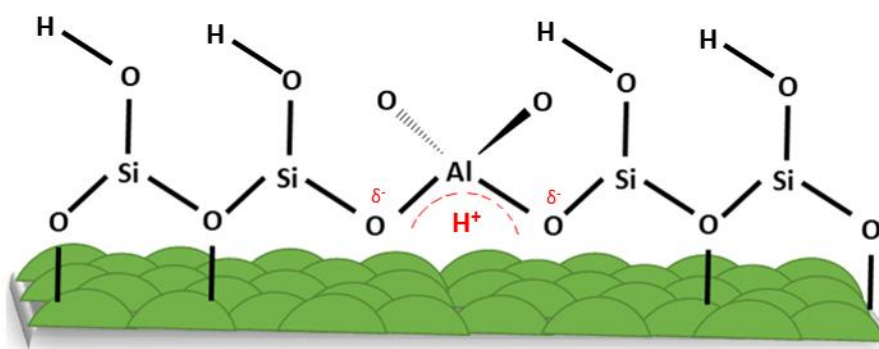


Figura 22 - Representação da presença de sítios ácidos de Bronsted nos catalisadores.

A partir dos espectros de FT-IR das amostras, é possível ver que os catalisadores apresentam sítios ácidos tanto de Bronsted quanto de Lewis, sendo o 5SiAl mais predominante no primeiro tipo e o SiO₂ tendo predominância do segundo.

6.2. Oxidróxidos de Nióbio

6.2.1. Refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Espectros DRIFTS na região de 3700 a 3000 cm⁻¹, Figura 23, mostram bandas características referentes a estiramentos da ligação O-H. A identificação de grupos hidroxilas (internas e superficiais) é muito importante para a classificação da formação de óxi-hidróxidos de metais. Essa identificação é baseada segundo Cornell e Schwertmann (1996) no livro *The iron oxides*, em que apresenta a classificação de óxi-hidróxidos de Fe, como goetita e lepidocrocita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). De acordo com Cornell e Schwertmann, grupos hidroxilas dispostos na

superfície do óxihidróxido apresentam absorção na região de 3660-3484 cm^{-1} no espectro de FTIR. Já as hidroxilas internas do óxi-hidróxido, conhecidas também como hidroxilas de bulk, absorvem na região de 3200-2800 cm^{-1} .

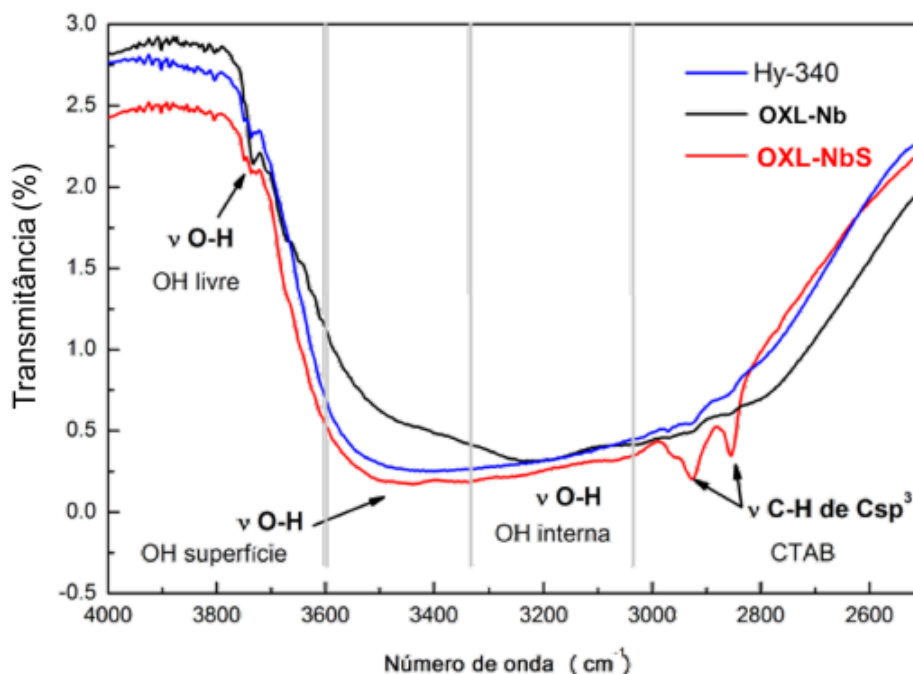


Figura 23 - Espectro DRIFTS dos catalisadores HY-340, OXL-Nb e OXL-NbS.

Na Figura 23, em analogia aos óxi-hidróxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996), observa-se para os catalisadores OXL-Nb e OXLNbS a presença de hidroxilas de superfície próximas de 3450 cm^{-1} . Em 3200 cm^{-1} há a presença de uma banda referente a hidroxilas internas, sendo estas mais evidentes no catalisador OXL-Nb e mais sutis no catalisador OXL-NbS.

Ainda na Figura 23, uma banda menor é observada em 3731 cm^{-1} e é comumente classificada como $\mu\text{O-H}$ de grupos hidroxilas livres, encontrada principalmente em compostos baseados em Si, que contêm os grupos silanois Si-OH (ANDERSON, 1974; BELLAMY, 1975; LEE SMITH, 1960). Esta banda também é observada para compostos baseados em nióbio (NAKAJIMA et al., 2010).

A diminuição da banda em 3731 cm^{-1} indica a modificação da ligação OH, como analisado por Resasco e colaboradores, pela hidrofobização de zeólitas (ZAPATA et al., 2012), o que nos leva a inferir que há também hidrofobização do catalisador OXL-NbS por meio do surfactante CTAB, ou seja, uma interação das moléculas de CTAB com grupos hidroxilas do OXL-NbS.

O grupo CTAB é evidente no catalisador OXL-NbS, identificado pelas vibrações em 2920 e 2850 cm^{-1} de $\mu\text{C-H}$ de Csp^3 , referente aos grupos CH_2 do surfactante.

6.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi investigada empregando a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias são mostradas na Figura 24 (a e b).

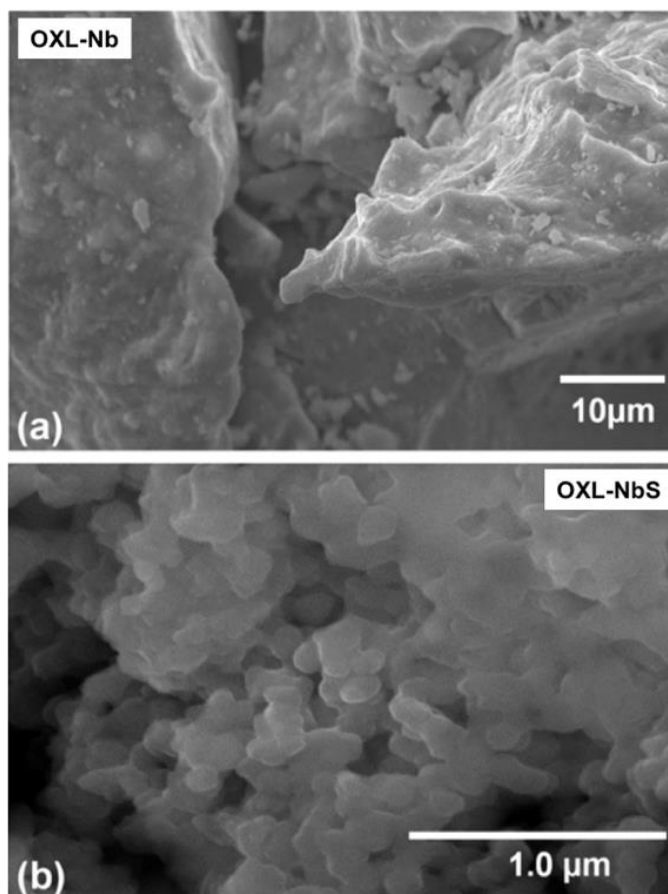


Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV para os catalisadores em OXL-Nb (a) e OXL-NbS (b).

De forma geral, ambos os catalisadores formam aglomerados de partículas. O catalisador OXL-Nb (Figura 24 (a)) apresenta-se disperso na forma de grandes blocos. Já o catalisador OXL-NbS (Figura 24 (b)) forma aglomerados de partículas menores.

6.2.3. Adsorção/Dessorção de N_2 à temperatura de 77 K (BET)

A propriedade porosa dos catalisadores foi estudada via adsorção física de $\text{N}_2(\text{g})$. As isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2(\text{g})$ e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS estão apresentadas na Figura 25.

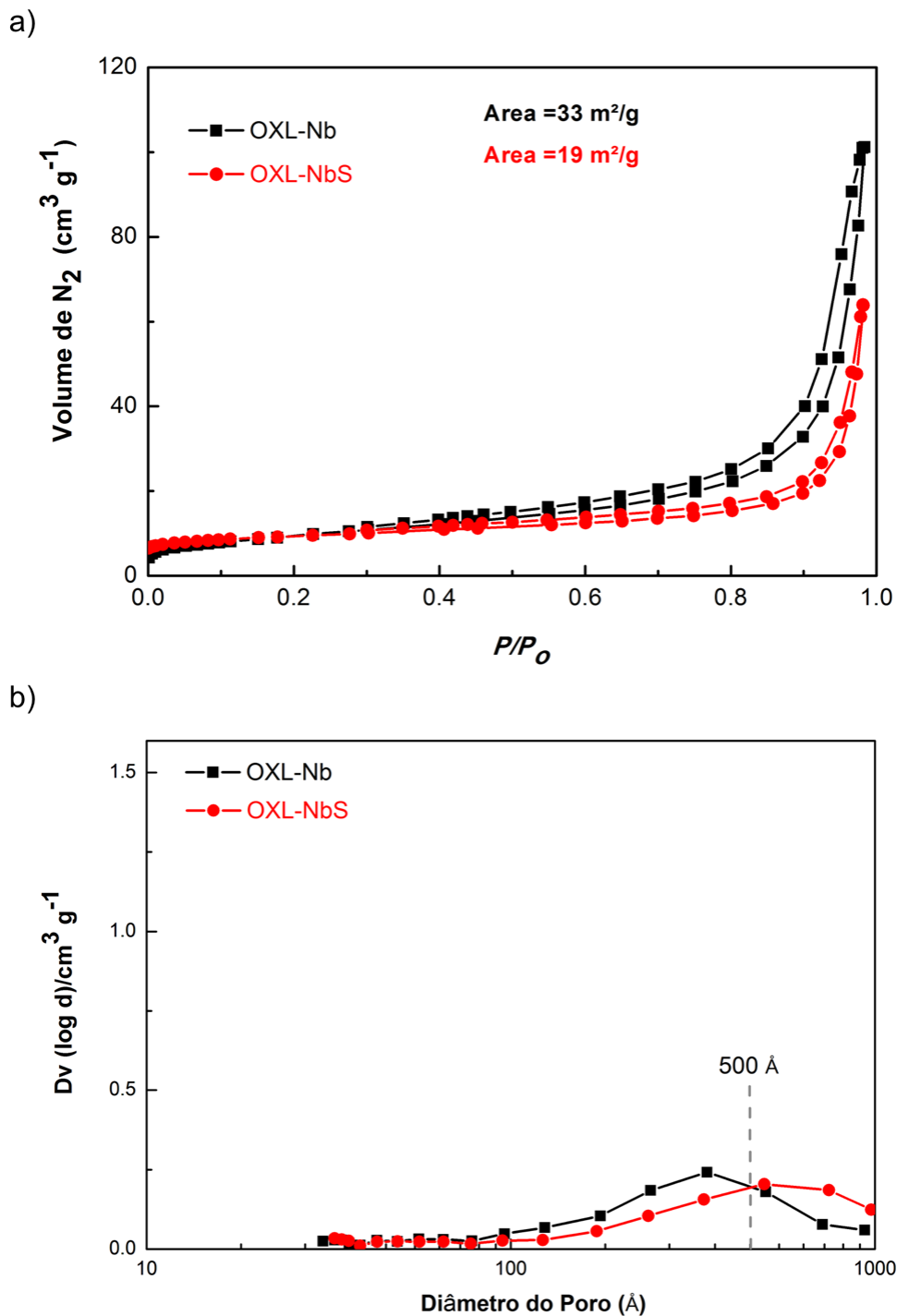


Figura 25 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (g) e distribuição de tamanho médio dos poros dos catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.

Os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS apresentaram baixo valor de área específica BET, iguais a 33 e 19 m²g⁻¹, respectivamente. As isotermas apresentadas na Figura 25 (a) indicam a ausência de poros, sendo do tipo II, de acordo com a classificação sugerida pela IUPAC, típica de materiais não porosos (KRUK; JARONIEC, 2001).

Segundo Kruk e Jaroniec (2001), materiais com propriedades com superfícies hidrofóbicas (contendo surfactante) apresentam isotermas do tipo II, característica do catalisador OXL-NbS (KRUK; JARONIEC, 2001).

Os catalisadores são majoritariamente não porosos, porém a formação de uma pequena histerese, classificada como H3, na Figura 25 (a), observada pela dessorção de $N_{2(g)}$ em faixas de pressão relativa de 0,98 a 0,35, pode estar associada a uma porção de poros interpartículas, formados para materiais que apresentam agregados similares a escamas ou fendas (KRUK; JARONIEC, 2001).

Esses poros interpartículas, analisados pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) (Figura 25 (b)), apresentam distribuição de tamanho com diâmetros maiores que 100 Å. No catalisador OXL-NbS há deslocamento para maiores diâmetros dos poros, o que podemos inferir que as moléculas de CTAB estejam na superfície do catalisador o que leva ao aumento do tamanho de poros interpartículas.

6.2.4. Dessorção de amônia à temperatura controlada (TPD-NH₃)

Estudos de dessorção à temperatura programada de amônia foram realizados visando quantificar os sítios ácidos dos catalisadores (Figura 26).

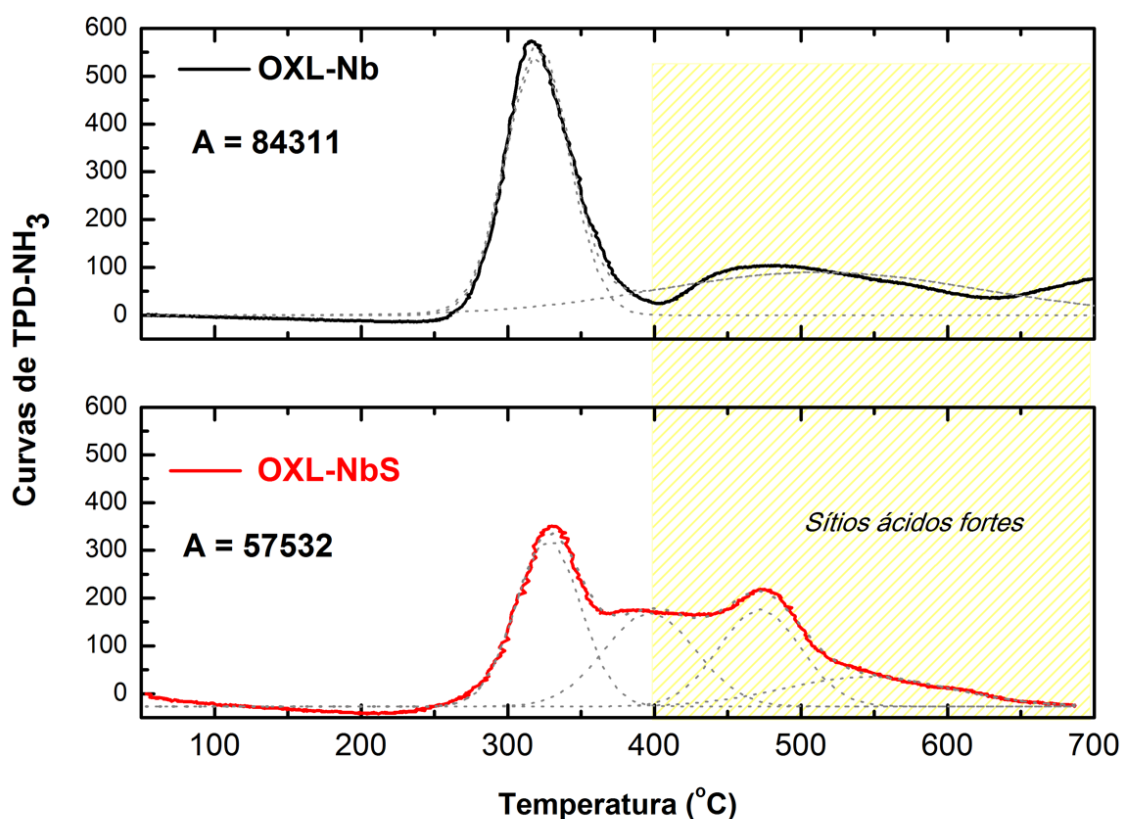


Figura 26 – Perfis de TPD-NH₃ para os catalisadores OXL-Nb e OXL-NbS.

Os perfis de TPD-NH₃, Figura 26, são baseados na dessorção de NH₃ em relação à temperatura, podendo ser classificada de acordo com o grau de interação de moléculas de NH₃ com os sítios ácidos. Entre 100 e 200 °C são classificados como sítios ácidos mais fracos, entre 200 e 400 °C intermediários ou médios e acima de 400 °C fortes (TOPSOE, 1981; YADAV; MURKUTE, 2004).

Na Figura 26, os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores OXL-Nb e OXLNbS indicam interação mais acentuada das moléculas de NH₃ (g) com os sítios ácidos na faixa de temperatura 250 - 400 °C. Apresentaram também acidez mais forte acima de 400 °C, observada pelo ombro largo presente em ambos catalisadores, no entanto, essa acidez mais forte foi maior no catalisador OXLNbS, como indicado destacado em amarelo na Figura 26.

A deconvolução dos picos de dessorção de NH₃ indica uma diminuição nos valores de área do OXL-Nb para OXL-NbS. A hidrofobização do catalisador OXL-NbS pode estar associada à diminuição de amônia adsorvida, por meio da interação dos grupos CTABs com grupos hidroxilas superficiais, e, como no caso de hidroxilas livres apresentados por DRIFTS.

O ajuste das curvas de dessorção, pelo método dos mínimos quadrados e uso de gaussianas na deconvolução das curvas, permitiu obter os valores de área correspondes a NH₃ adsorvida e estimar o número de sítios ácidos de cada catalisador (Tabela 3) em relação ao número de sítios ácidos da zeólita beta usada como padrão (AMADOR, 2000).

Tabela 3 - Dados obtidos pela análise de TPD-NH₃ dos materiais OXL-Nb e OXL-NbS.

Catalisador	Número de sítios ácidos totais* (μmolg ⁻¹)
OXL-Nb	234
OXL-NbS	160

* Número de sítios determinado por TPD-NH₃ a partir do padrão zeólita beta com número de sítios igual a 472 μmol g⁻¹.

Para o catalisador modificado com CTAB, OXL-NbS, o número de sítios ácidos é menor em relação ao OXL-Nb, entretanto observa-se sítios ácidos mais fortes. Os resultados obtidos por TPD-NH₃ mostram o potencial catalítico dos catalisadores no

que diz respeito às reações que necessitem caráter ácido dos catalisadores. Ainda que a presença de grupos surfactantes na superfície do catalisador diminui o número de sítios ácidos, estes são mais fortes

7. TESTES CATALÍTICOS

A identificação e quantificação dos compostos foi feita principalmente através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas. A figura 23 mostra um cromatograma da amostra SiO₂ e a correlação entre os picos e as moléculas de interesse. Além da identificação dos compostos, a análise cromatográfica também possibilitou a semi-quantificação dos compostos através da comparação das áreas dos picos obtidos no cromatograma.

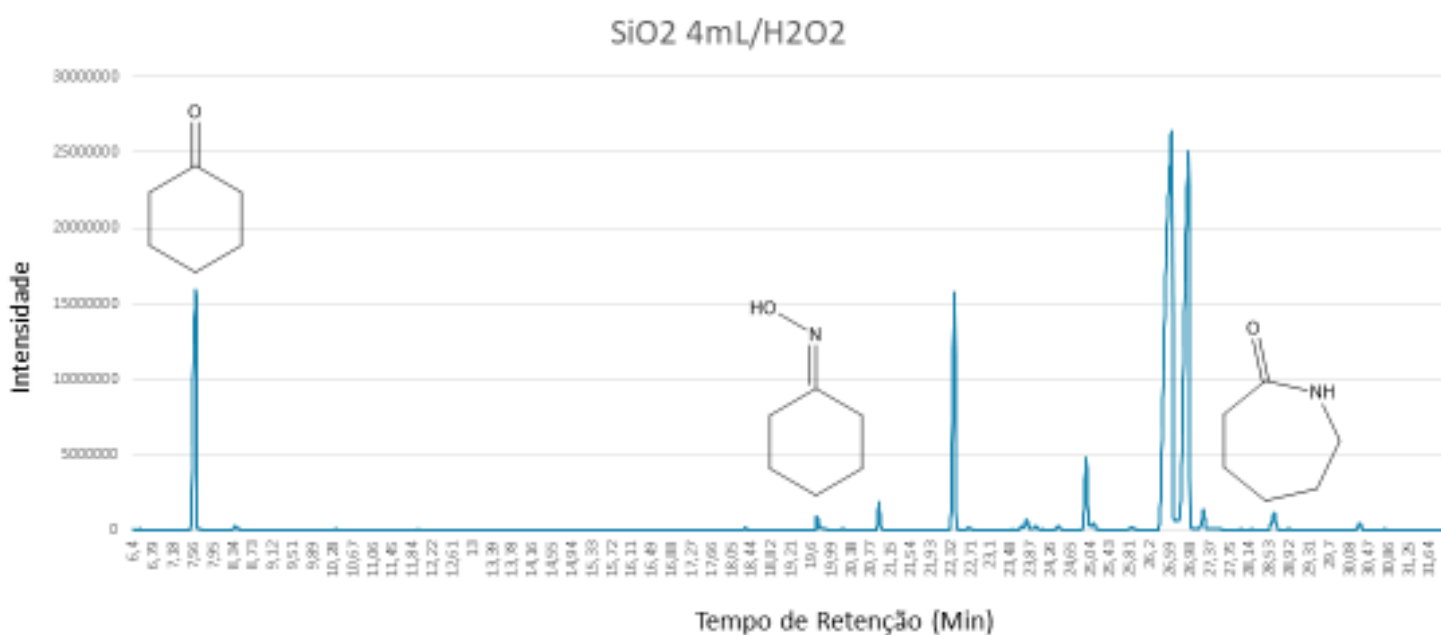


Figura 27- Cromatograma da amostra SiO₂ mostrando a correlação dos picos do cromatograma e as moléculas de interesse

Para um estudo preliminar utilizou-se diferentes catalisadores anteriormente sintetizados pelo grupo de pesquisa. Esses catalisadores foram escolhidos por apresentar duas características desejadas, presença de sítios ácidos e de sítios com propriedades para ativar agentes oxidantes. Em uma primeira análise as áreas dos picos dos cromatogramas dos compostos Oxima e Caprolactama foram diretamente comparadas para então decidir quais os catalisadores seriam escolhidos para testes futuros.

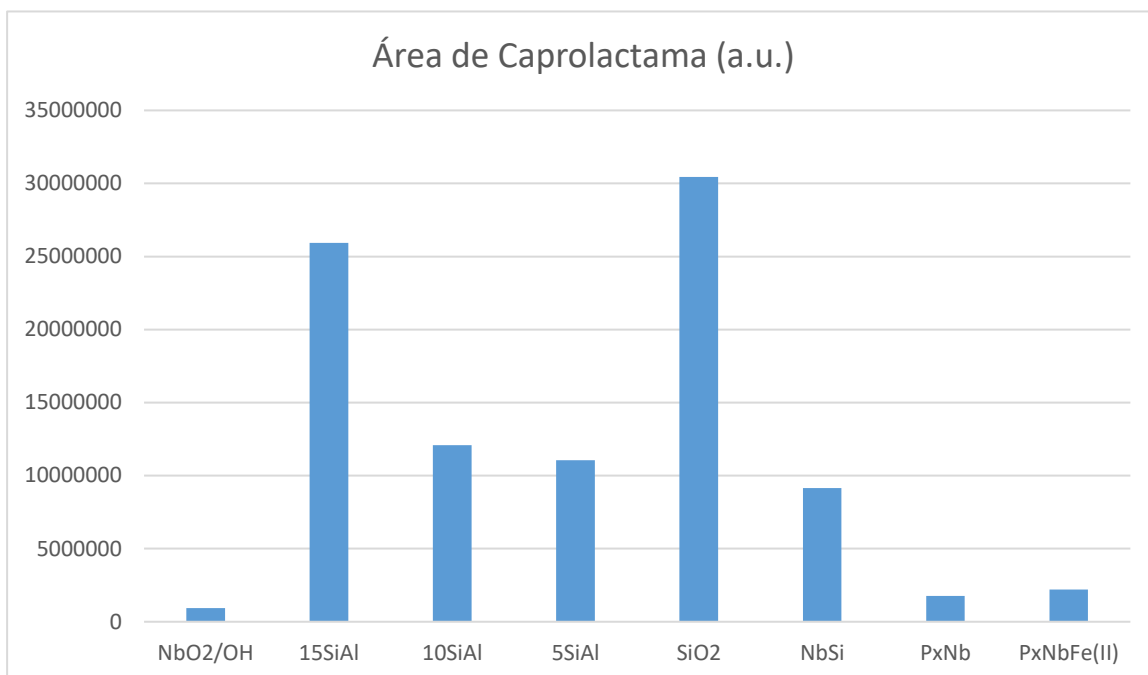


Figura 28 - Gráfico correspondente a comparação das áreas do pico de caprolactama obtido no cromatograma para os diferentes catalisadores

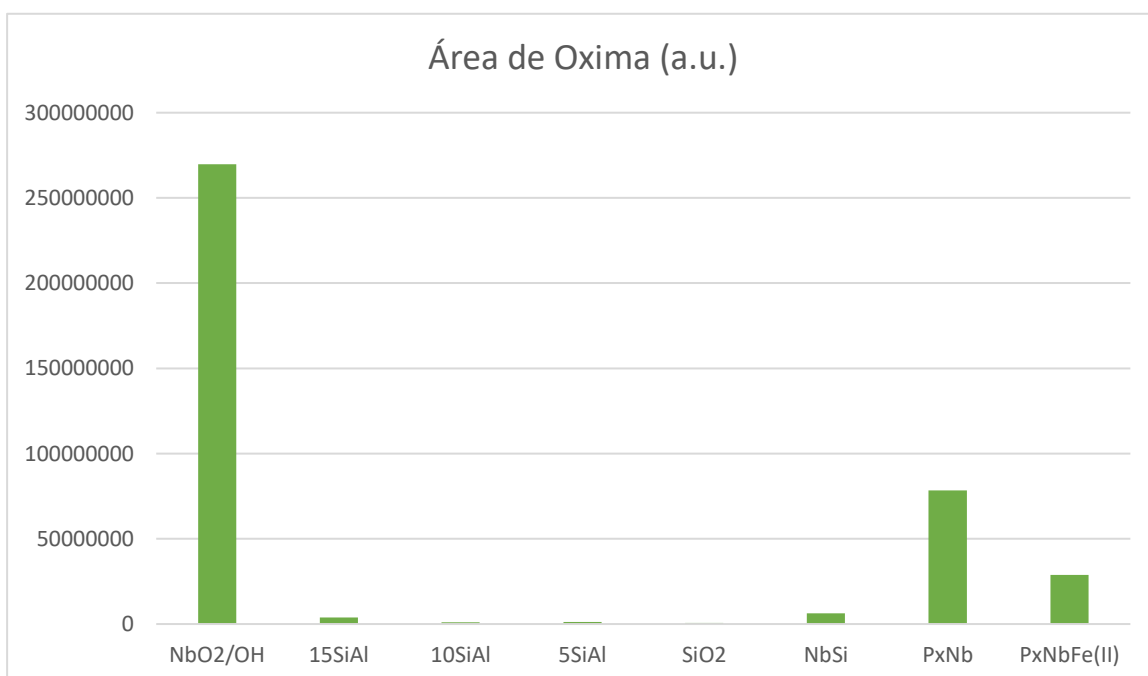


Figura 29 - Gráfico correspondente a comparação das áreas do pico de oxima de ciclohexanona obtido no cromatograma para os diferentes catalisadores

Após uma análise dos resultados obtidos após os primeiros testes foram escolhidos para dar prosseguimento aos testes os catalisadores SiO₂ e 15Si/Al, por

serem os catalisadores que se mostraram mais eficientes para converter Cicloexanona em Caprolactama. Foi escolhido ainda o catalisador NbO₂/OH que que tinha o melhor resultado para se obter o principal intermediário da reação, a Oxima.

Os catalisadores escolhidos foram submetidos à diferentes condições de reação como mostrado na Tabela 1 (pág 31). A partir da análise dos dados, foi possível a obtenção da conversão e da distribuição de produtos das reações para a caprolactama destas análises utilizando as fórmulas mostradas nas equações 1 e 2 respectivamente.

$$\%convers\tilde{a}o = 100x \frac{mols\ que\ reagem}{mols\ alimentados\ ao\ reator} \quad (1)$$

$$\%distribui\tilde{c}\tilde{a}o\ de\ produtos = 100x \frac{mols\ do\ produto\ desejado}{soma\ de\ mols\ dos\ produtos} \quad (2)$$

Os valores obtidos para esses dois parâmetros para todas as amostras são apresentados nos gráficos a seguir.

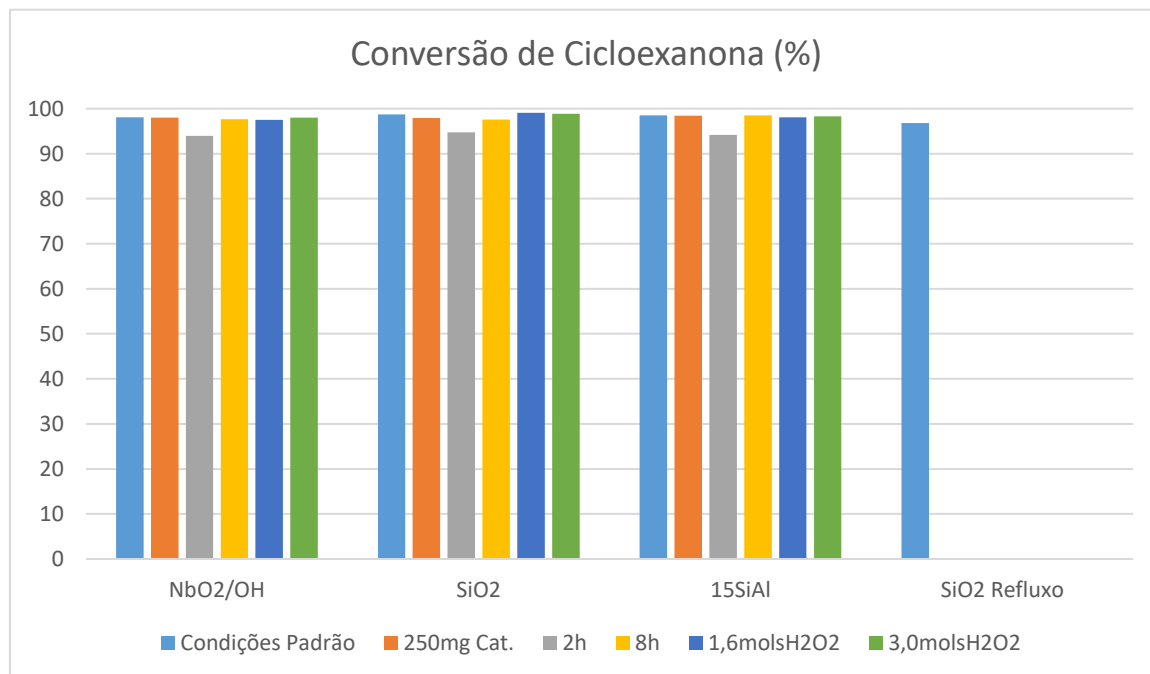


Figura 30 - Gráfico comparativo das conversões de cicloexanona (%) para os diferentes catalisadores em diversas condições. Condição padrão = 100 mg de catalisador, 4h de reação, 0,8 mols de peróxido de hidrogênio.

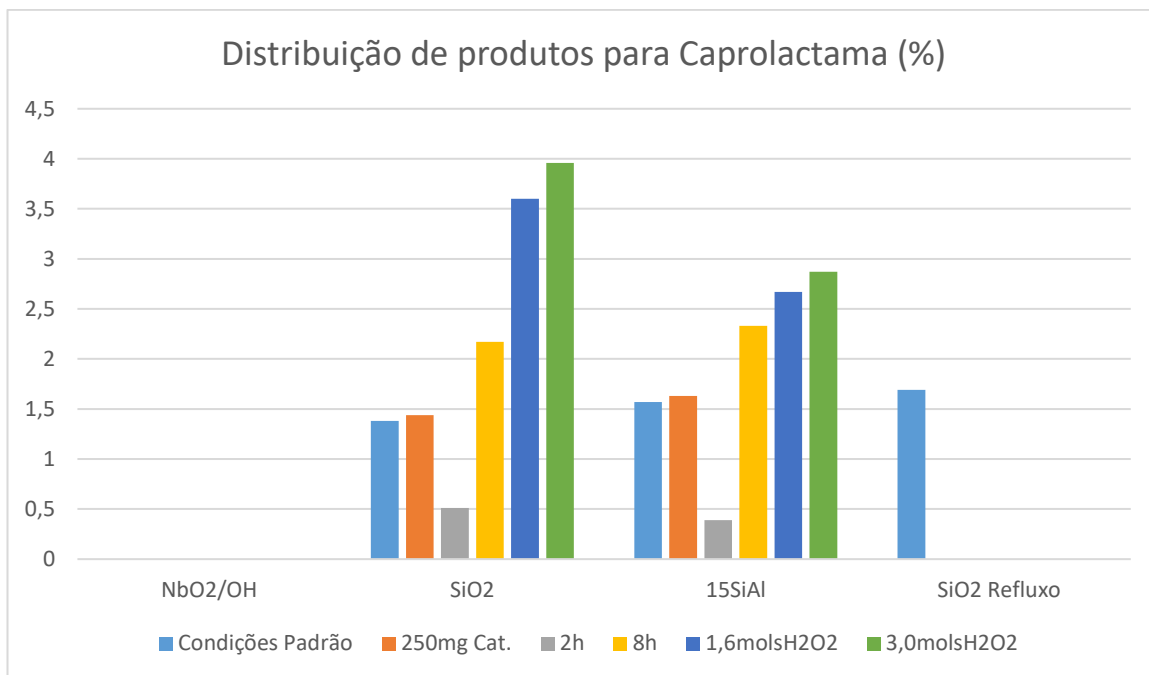


Figura 31 - Gráfico comparativo das diferentes distribuição de produtos para caprolactama (%) para os diferentes catalisadores em diferentes condições. Condição padrão = 100 mg de catalisador, 4h de reação, 0,8 mols de peróxido de hidrogênio.

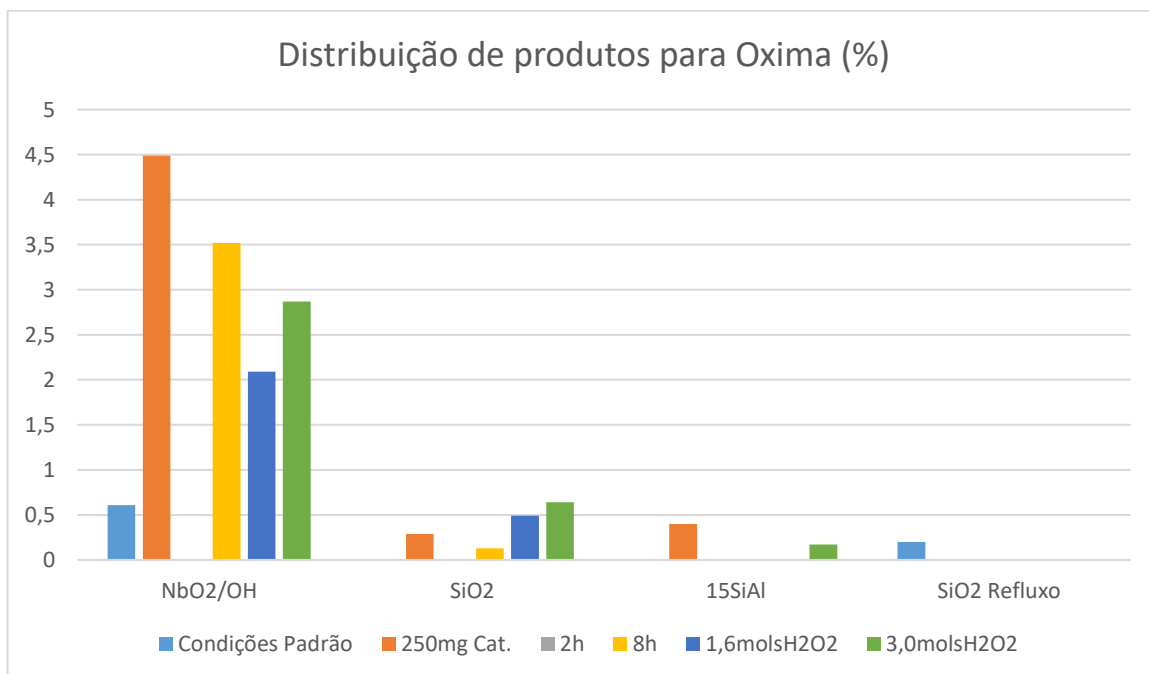


Figura 32 - Gráfico comparativo das diferentes distribuição de produtos para oxima (%) para os diferentes catalisadores em diferentes condições. Condição padrão = 100 mg de catalisador, 4h de reação, 0,8 mols de peróxido de hidrogênio

Os catalisadores de sílica dopados ou não com alumínio foram os que possibilitaram a obtenção da caprolactama, tendo um perfil de distribuição de produtos parecidos frente às mudanças dos parâmetros de reação. O melhor resultado obtido foi com o catalisador de SiO₂ com 3,6 mols de H₂O₂, que obteve uma conversão de 99% e cerca de 4% de seletividade.

As pequenas diferenças de distribuição de produtos entre o catalisador dopado com alumínio e a sílica pura podem ser explicadas por algumas das caracterizações dos catalisadores.

No que diz respeito a adsorção/dessorção de N₂, sabe-se que uma grande área específica é normalmente desejada para que se obtenha uma maior disponibilidade e contato de sítios ativos na superfície do catalisador com o substrato. Como mostrado anteriormente, a análise mostrou que a dopagem fez com que a área específica BET dos catalisadores caísse para 921 m² g⁻¹ no 15Si/Al, dos 1489 m² g⁻¹ originalmente presente no SiO₂. Essa diminuição de área pode ser explicada tanto por um possível colapso da estrutura hexagonal da sílica, quanto por um preenchimento desses poros por partículas de alumínio.

O DRX em baixo ângulo também contribui para uma conclusão parecida. A diminuição na intensidade no pico característico do SiO₂ “tipo MCM-41” demonstra que há uma diminuição dessa organização estrutural do sólido o que provavelmente significa uma menor disponibilidade desses poros. No mais, a análise de acidez demonstra a presença de sítios ácidos tanto no catalisador 15SiAl quanto no SiO₂. Desta forma é provável que o aumento da área superficial combinado com a presença dos sítios ácidos favoreceu para que o catalisador de SiO₂ fosse o mais eficiente na obtenção da caprolactama neste estudo.

O mecanismo de transformação da ciclohexanona em oxima foi proposto baseado em alguns mecanismos apresentados pela literatura (HE'AN LUO *et al.* 2016). Acredita-se que o tratamento dos catalisadores com H_2O_2 transforma alguns dos sítios ácidos do catalisador, em sítios contendo oxigênio altamente reativo. É nesses sítios onde é possível ocorrer a transformação de amônia em hidroxilamina, representado na Figura 29, de forma paralela ao que ocorre no processo já conhecido utilizando titânio silicato (MANTEGAZZA *et al.*, 1999).

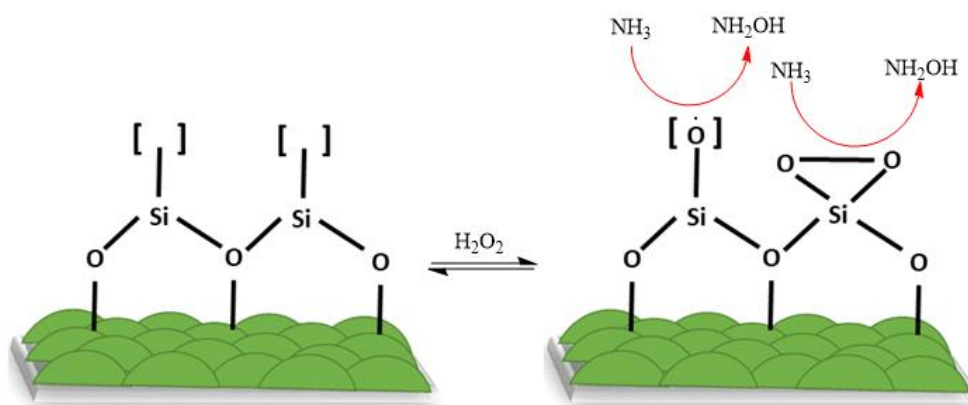


Figura 33 - Esquema proposto para a oxidação da amônia para hidroxilamina.

Após a obtenção da hidroxilamina, o processo de oximação ocorre catalisado pelos sítios ácidos de bronsted presentes no catalisador, Figura 30.

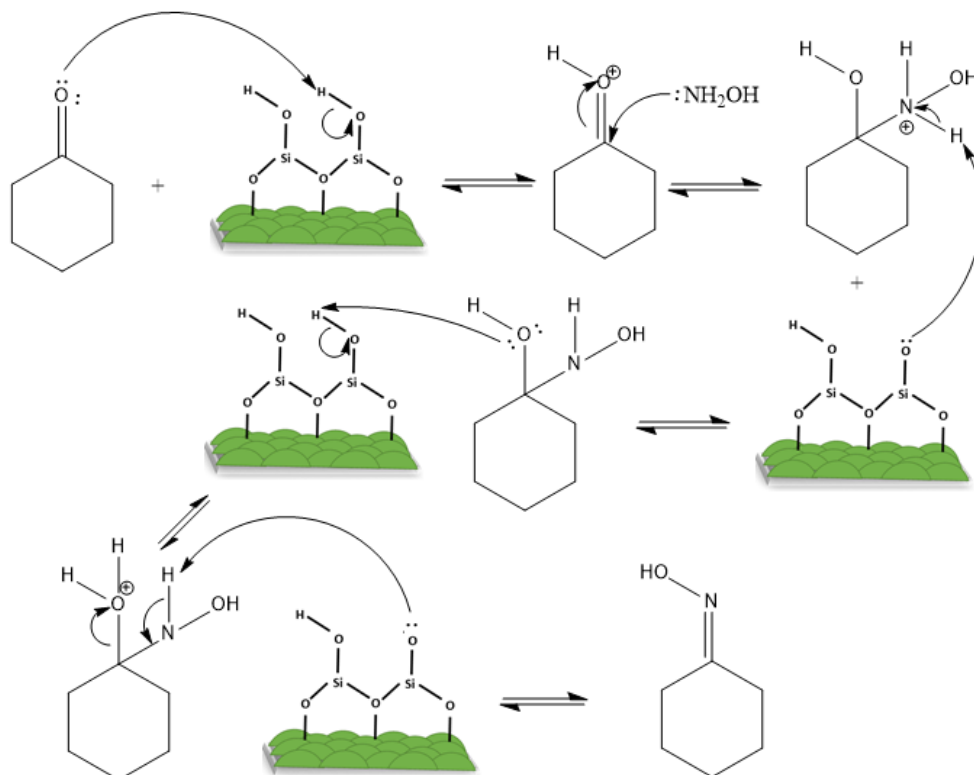


Figura 34 - Mecanismo proposto para a reação de oximação da ciclohexanona

O rearranjo de Beckman, como proposto pelo pesquisador em 1886, demonstrado anteriormente na Figura 9, pode ser diretamente aplicado a cetoxima obtida na primeira etapa, tendo os sítios ácidos de Bronsted como doadores de H^+ , como mostrado na Figura 31 (DONARUMA, 1960; GAWLEY, 1988).

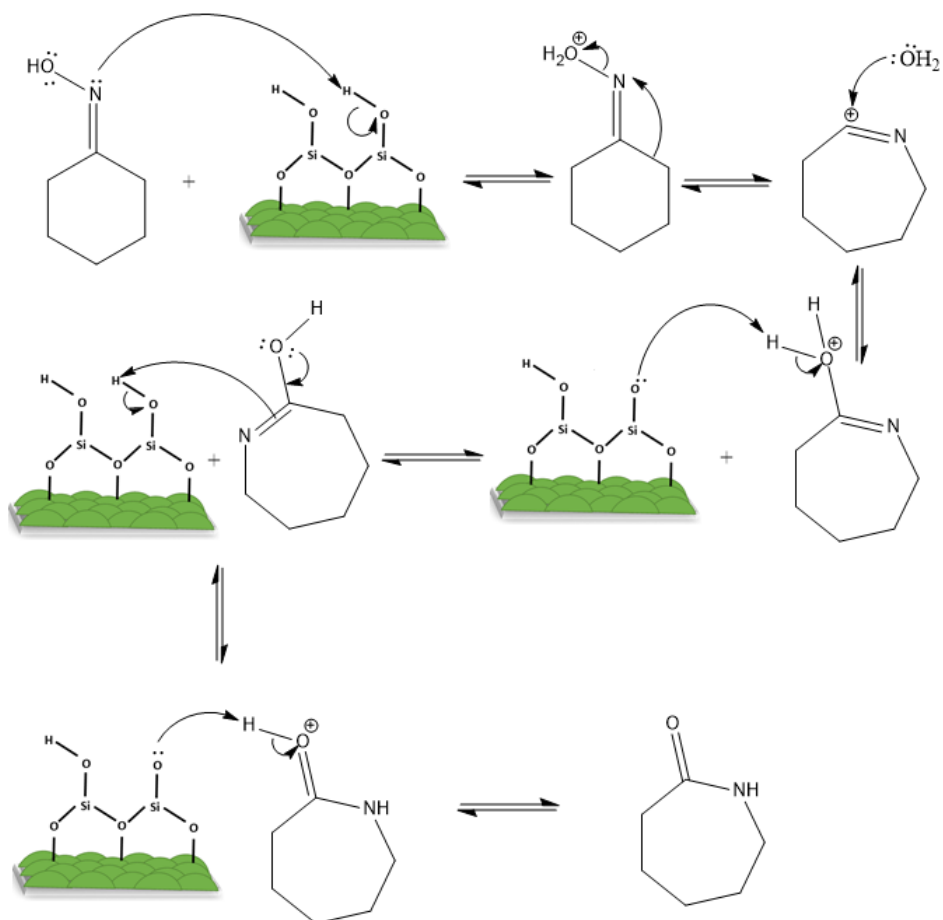


Figura 35 - Mecanismo do rearranjo de Beckmann adaptado ao meio reacional utilizado no trabalho

Segundo Fuchs *et al.*, 1992, todas as indústrias que obtêm ϵ -caprolactama pela rota da oxima ciclohexanona, utilizam ácido sulfúrico concentrado ou oleum em grande excesso como agente de rearranjo, sendo que em meios mais concentrados o mecanismo é mais efetivo.

7.1. Caminho de reação e principais subprodutos.

Como apresentado anteriormente no cromatograma da figura 23, muitos outros produtos foram encontrados na reação. Dentre estas outras moléculas, identificadas na figura 32, algumas são produtos de reações paralelas que são comumente encontrados em outros estudos.

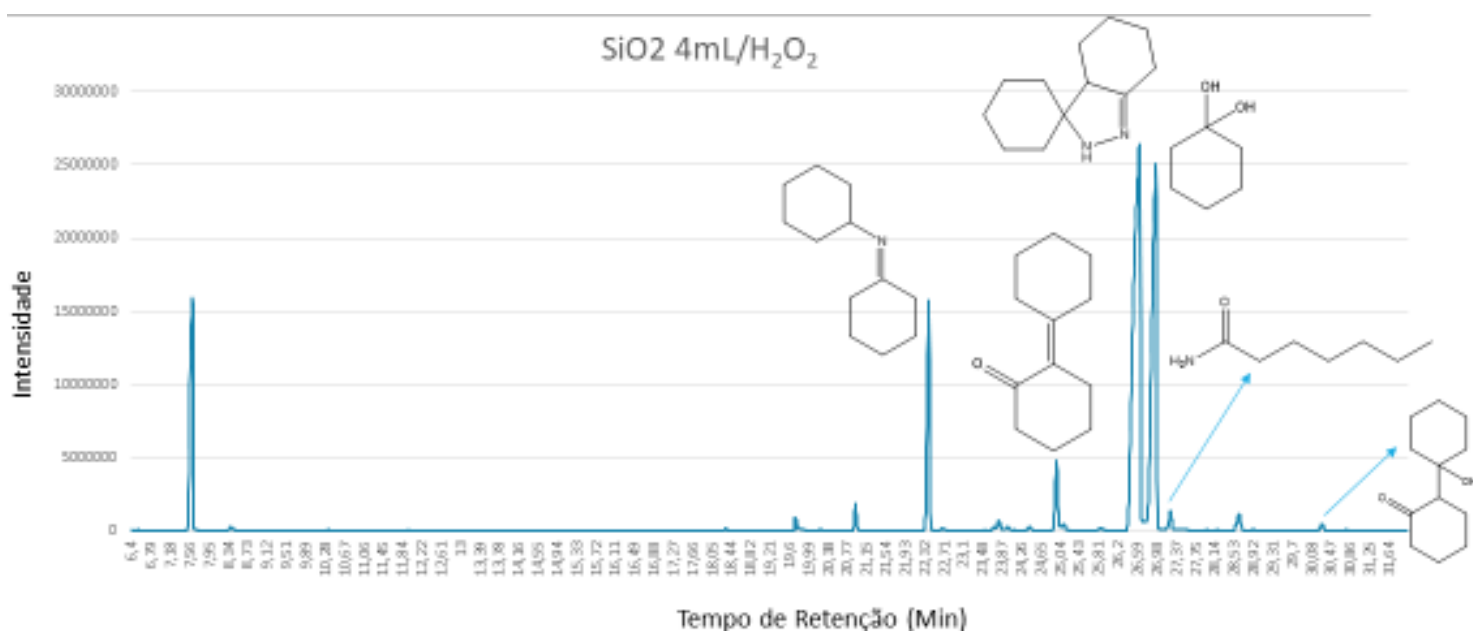


Figura 36 - Cromatograma da amostra SiO₂ 4mL/H₂O₂ identificando os principais produtos obtidos na reação

A molécula N-ciclohexilidenociclohexanamina, identificada pelo número 1, já foi reportada em outros estudos (HE'NA LUO *et al.*, 2016) como uma reação direta entre a cicloexanona e a cicloexanamina, como mostra o mecanismo da figura 33. A cicloexanamina pode ser facilmente formada no meio reacional, seguindo o mesmo mecanismo, mas substituindo-se a cicloexanamina pela amônia que foi adicionada na autoclave.

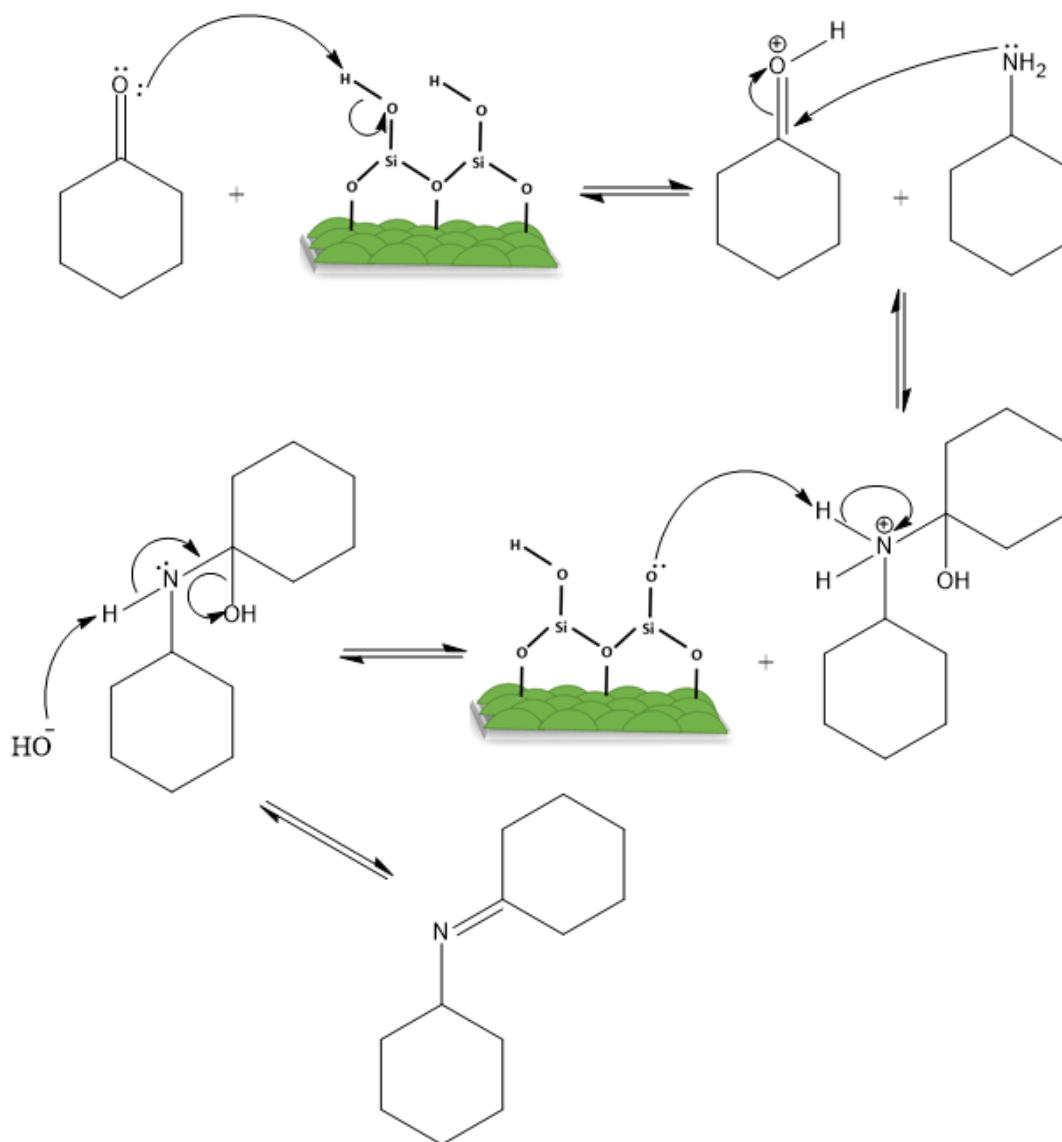


Figura 37 - Mecanismo de formação da N-ciclohexilidenociclohexanamina

De forma similar o produto 4, o 1,1-Ciclohexandiol pode ser obtido pelo simples processo de hidratação da cicloexanona, que ainda pode ser catalisado pela presença de sítios ácidos no catalisador como mostrado na figura 26.

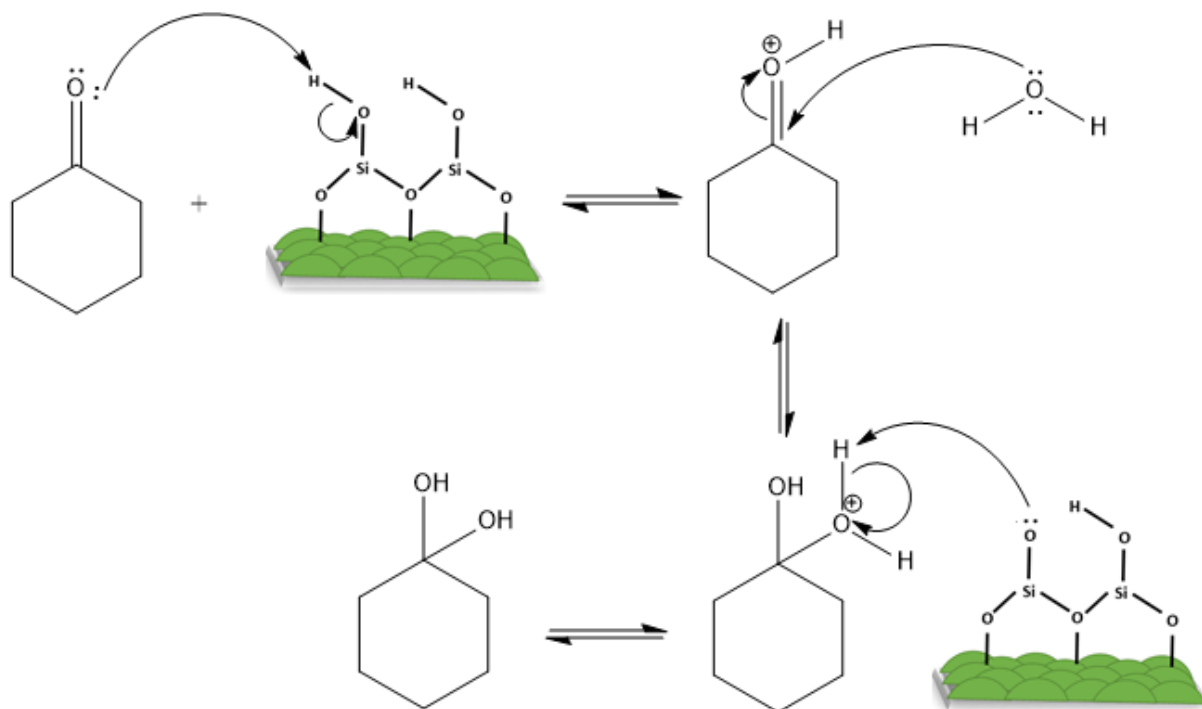


Figura 38 - Mecanismo de formação do 1,1-ciclohexandiolo

Outra reação já estudada anteriormente que pode competir com a reação de formação da caprolactama é a auto condensação da ciclohexanona. Esse caminho de reação dá origem a uma mistura entre três isômeros, o 2-(1-ciclo-hexen-1-il)ciclohexanona, o ciclohexilidenociclohexanona e 2-ciclo-hexenilciclohexanona, como mostrado na Figura 35. Sendo que tanto o intermediário quanto o 2-(1-ciclo-hexen-1-il)ciclohexanona foram encontrados nas nossas reações (produtos 2 e 6 Figura 32).

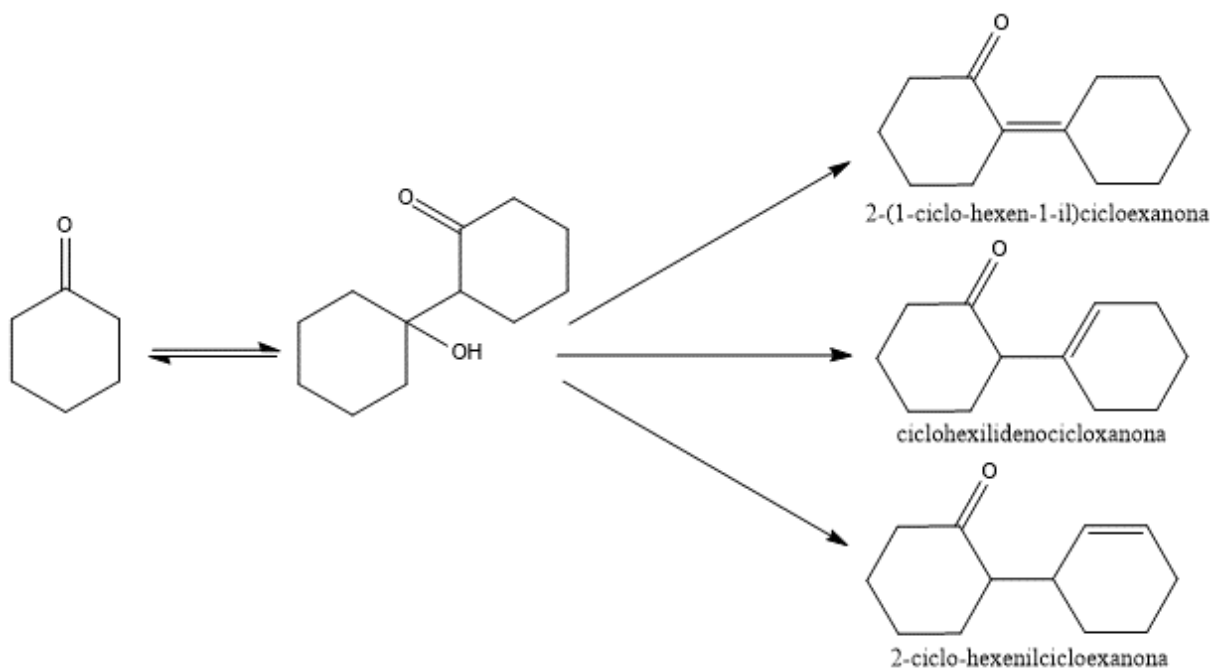


Figura 39 - Caminho da reação de auto condensação da ciclohexanona

Um dos possíveis caminhos da reação de formação da caprolactama foi apresentado e discutido pela BP Chemicals em sua patente em 1976 (Figura 36). Neste caminho de reação, os oligômeros de caprolactama podem ser formados por condensação. A molécula de 1-1 peroxidiciclo-hexilamina por sua vez pode ser formada pela reação de cicloexanona com peróxido de hidrogênio e amônia (TROGER, WEIBERG, WEIGERT, US. Patent 3,983,131 (1976)).

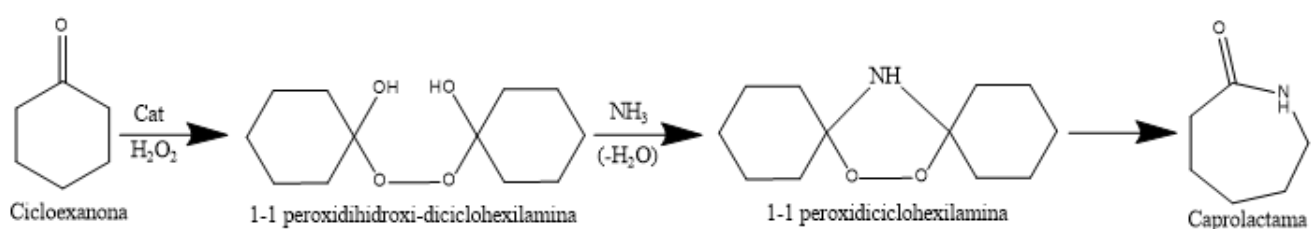


Figura 40 - Método alternativo proposto para a formação de Caprolactama e alguns subprodutos.

Esse caminho de reação mostra a formação de um intermediário, o 1,1-peroxidiciclohexilamina, que tem estrutura similar a um dos outros produtos obtidos em nossos testes (produto 3, Figura 32). A comparação com a biblioteca NIST no software MassHunter, nos dá uma probabilidade de aproximadamente 80% da molécula presente no tempo de retenção 26,47 min do cromatograma ser a 3,4-tetrametileno-5,5pentametileno-2-nepirazolina (Figura 37).

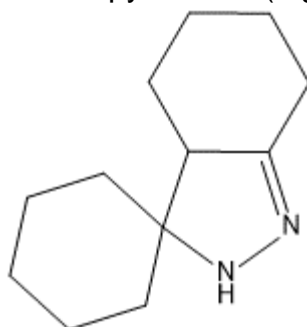


Figura 41- Representação da molécula de 3,4-tetrametileno-5,5pentametileno-2-nepirazolina

As pirazolininas são uma importante classe de compostos heterocíclicos contendo dois átomos de nitrogênio em um anel de cinco membros. As pirazolininas 2-

substituídas podem ser aplicadas como ativadores para polimerização (BAUER & PIATERT, 1981), corantes para lã, náilon (EVANS & WATERS, 1978), como condutores eletrotécnicos (MURAYAMA & MATER, 1981) e como shifters de comprimento de onda em líquido e cintilação de polímeros (PODUZHAILO *et al.*, 1979).

8. CONCLUSÃO

Os catalisadores de sílica “tipo MCM-41” foram sintetizados utilizando o tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de silício e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador da estrutura, em solução alcalina. Os catalisadores dopados foram feitos de forma similar, mas além do TEOS, foram também utilizados os nitratos de nióbio, para o catalisador SiNb, e nitratos de alumínio 5SiAl e 15SiAl.

Quanto as caracterizações, as imagens de MET em conjunto com os DRX em baixo ângulo mostram que a organização em canais hexagonais, presentes no SiO₂ foram perdidas com a adição de alumínio. A adsorção/dessorção de N₂ mostrou uma diminuição da área específica BET à medida que era adicionado alumínio, o que provavelmente está ligado ao colapso da estrutura. O catalisador de SiO₂ tem presença de mesoporos enquanto nos catalisadores dopados, encontramos apenas microporos.

Apesar de todos os catalisadores testados serem capazes de transformar a cicloexanona tanto em oxima quanto em caprolactama, o melhor resultado obtido foi com o catalisador de SiO₂ com 3,6 mols de H₂O₂, que obteve uma conversão de 99% e 4% de seletividade. Além dos cálculos de conversão e seletividade, foram propostos mecanismos para todos os principais produtos observados nos cromatogramas GC-MS e identificados com auxílio da biblioteca NIST.

9. REFERÊNCIAS

AATMEEYATA, SANTOSHI K. GUPTA. (1986) Simulation and Optimization of an Industrial Náilon 6 Reactor: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 37:2, pages 201-239.

ABDEL SALAM, M. S. et al. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 24, n. 1, p. 49-57, 2015. ISSN 0926-3373.

AHARONI S.M., n-Náilons, Their Synthesis, Structure, and Properties, Wiley, 1997

AMADOR, S. R. Estudio del sistema Pt / zeolita + alúmina en las reacciones de reformación de gasolinas. 2000. 163 f. 2000.

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1-2, p. 3-13, 2001. ISSN 0926-860X.

ANDERSON, D. R. Analysis of Silicones. New York: Wiley-Interscience, 1974

ANILKUMAR, M.; HOELDERICH, W. F. A one step synthesis of caprolactam out of cyclohexanone by combined ammoximation and Beckmann rearrangement over Nb-MCM-41 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 87-93, 2015. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.073> >.

AO, F. et al. Mesoporous SiO₂-Al₂O₃supported chromium sesquioxide catalyst for cyclohexane nitrosation to ϵ -caprolactam with high selectivity. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 125, n. 1, p. 199-211, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1397-x> >.

ARAI, Y., TAI, K., TERANISHI, H., TAGAWA, T. Kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam: 3. Formation of cyclic dimer. *Polymer*, v. 22, n. 2, p. 273-277, 1981.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BEERTHUIS, R.; ROTHENBERG, G.; SHIJU, N. R. Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and ϵ -caprolactam starting from biorenewables. *Green Chem.*, v. 17, n. 3, p. 1341-1361, 2015. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC02076F> >.

BRADLEY, E. L. et al. Method of test and survey of caprolactam migration into foods packaged in náilon-6. v. 21, n. 12, p. 1179-1185, 2004.

BRAUN, E.; LEVIN, B. C. Náílon : A Review of the Literature on Products of Combustion and Toxicity. v. 11, n. October 1986, p. 71-88, 1987.

BUNTARA, T. et al. Caprolactam from renewable resources: Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 50, n. 31, p. 7083-7087, 2011. ISSN 1433-7851.

BUSTOS, J. et al. Migration of ϵ -caprolactam from náilon cooking utensils: Validation of a liquid chromatography-ultraviolet detection method. *European Food Research and Technology*, v. 230, n. 2, p. 303-313, 2009.

CARVALHO, K. T. G. et al. Nióbio sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: Utilização de H₂O₂ e O₂ atmosférico como oxidantes. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1373–1377, 2009.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Applied Catalysis A: General*, v. 454, p. 88–92, 2013.

CHANG, J. C.; KO, A. N. Novel synthesis of ϵ -caprolactam from cyclohexanone-oxime via beckmann rearrangement over mesoporous molecular sieves MCM-48. *Catalysis Today*, v. 97, n. 4 SPEC. ISS., p. 241-247, 2004.

CHAUVEL, G.; LEFEBVRE, G.; *Petrochemical Processes*, Institut Francais du Pétrole Publications: Paris, 1989.

CHEN, J.; NATTE, K.; WU, X. F. Convenient palladium-catalyzed carbonylative synthesis of caprolactam and butyrolactam derived phthalimides and amides by using DBU and DBN as the nitrogen source. *Tetrahedron Letters*, v. 56, n. 2, p. 342-345, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.11.091> >.

COLLARD, X. et al. Ga-MCM-41 nanoparticles : Synthesis and application of versatile heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, v. 235, p. 184-192, 2014.

CORMA, A. et al. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. *Nature*, v. 412, n. 6845, p. 423-425, 2001. ISSN 0028-0836.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. First Edit ed. Nova Iorque, 1996.

DE VOS, D. E., DAMS, M., SELS, B. F., JACOBS, P. A., Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations *Chemical Reviews* 2002 102 (10), 3615-3640 DOI: 10.1021/cr010368u

DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 205, p. 481-488, 2017. ISSN 0926337316310. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.067> >.

DU, C. et al. Impurity Formation in the Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime to Yield ϵ -Caprolactam. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 48, p. 14207-14213, 2017.

FAN, D.; HAO, J.; WEI, Q. Assembly of Polyoxometalate-Based Composite Materials. p. 301-306, 2012.

GENOVESE, M.; LIAN, K. Polyoxometalate modified inorganic – organic nanocomposite materials for energy storage applications : A review. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 19, n. 2, p. 126-137, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2014.12.002> >.

GRIMM, J. B.; STABLES, J. P.; BROWN, M. L. Design, synthesis, and development of novel caprolactam anticonvulsants. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, v. 11, n. 18, p. 4133-4141, 2003. ISSN 0968-0896.

GUERRA, R., Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*, v. 44, n. 8, p. 1737-1747, 2001.

HAUFFE, K. Solid State Chemistry. Zeitschrift für Physikalische Chemie, v. 58, p. 331-332, 2014. ISSN 9780748775163.

HE'AN LUO et. al. Supported TiO₂/MCM-41 as an efficient and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime from solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexylamine with molecular oxygen. Applied Catalysis A: General, v. 568, n. June, p. 76-85, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.024> >.

HIGH, V. THE SELF-CONDENSATION The mechanism of aldol condensation has been widely studied under atmospheric pressure. Ketones have much lower reactivity as compared with aldehydes. The condensation reaction of was caused under pres-ketones, particularly.

HILEMAN, O. E., GORDON, L., The oximation of biacetyl, Talanta, Volume 12, Issue 5, 1965, Pages 451-465

HU, Y., ALEX, C. K., Formulation of reaction kinetics for cyclohexanone ammoximation catalyzed by a clay-based titanium silicalite-1 composite in a semibatch process. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 24, p. 13703-13710, 2011. ISSN 0888-5885.

ICHIHASHI, H.; SATO, H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ε-caprolactam. Applied Catalysis A: General, v. 221, p. 359-366, 2001. ISSN 8189737171.

IDRIS, S. A., DAVIDSON, C. M., MCMANAMON, C., MORRIS, ANDERSON, M. A. P., GIBSON, L.T., Large pore diameter MCM-41 and its application for lead removal from aqueous media, Journal of Hazardous Materials, Volume 185, Issues 2-3, 2011, Pages 898-904.

J. PAN, Y. MAO, H. GAO, Q. XIONG, F. QIU, T. ZHANG, X. NIU, Fabrication of hydrophobic polymer foams with double acid sites on surface of macropore for conversion of carbohydrate, Carbohydrate Polymers, 143, 2016, 212-222.

KALINOVÁ, J. P. et al. Uptake of caprolactam and its influence on growth and oxygen production of *Desmodesmus quadricauda* algae. Environmental Pollution, v. 213, p. 518-523, 2016.

KARASEVICH, E. I.; KARASEVICH, Y. K. Oxidation of Cycloalkanes by Hydrogen Peroxide in a Biomimetic Iron Porphyrin System. v. 43, n. 1, p. 19-28, 2002.

KARODE, S. K.; KULKARNI, S. S. Molecular weight distribution in interfacial polymerization model development and verification. v. 52, n. 19, p. 3243-3255, 1997.

KIM, J. et al. Synthesis of high-energy-density fuel over mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catalysis Today*, v. 303, n. August 2017, p. 71-76, 2018.

KOHAN, M. I., *Nylon plastics handbook*, Munich: Hanser, 1995.

KOWALCZYK, A. et al. MCM-41 modified with transition metals by template ion-exchange method as catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to dinitrogen. v. 240, p. 9-21, 2017.

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, v. 359, p. 710-712, 1992.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3169–3183, 2001.

KUMAR, A., GUPTA, S. K. Simulation and design of nylon 6 reactors. *Polymer Reviews*, vol. 26 (2), p. 183-247, 1986.

LI, Z. et al. Reactivity of hydroxylamine ionic liquid salts in the direct synthesis of caprolactam from cyclohexanone under mild conditions. *RSC Advances*, v. 6, n. 87, p. 83619-83625, 2016. Disponível em: < <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA12918H> >.

LIU, S. et al. Mesoporous silica gel as an effective and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime by vapor phase oxidation of cyclohexylamine with air. *Journal of Catalysis*, v. 338, p. 239-249, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.008> >.

LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, L. *Polyoxometalates : Building Blocks for Functional Nanoscale Systems* *Angewandte*. p. 1736-1758, 2010.

LUCAS, B., *Fundamental Modeling of Solid-State Polymerization Process Systems for Polyesters and Polyamides*. Virginia Tech, 2005, Tese (PhD).

M.A. Mantegazza, G. Petrini, G. Spanoa, R. Bagatina, F. Rivettia. Selective oxidations with hydrogen peroxide and titanium silicalite catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 146 1999 223–228

MA, T. et al. Pd-H₃PW₁₂O₄₀ / Zr-MCM-41 : An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. *Chemical Engineering Journal*, v. 294, p. 343-352, 2016.

MACQUARRIE, D. J., JACKSON, D. B., MDOE, J. E. G., CLARK, J. H., Organomodified hexagonal mesoporous silicates, *New J.Chem.*, 1999,23, 539-544.

MAHAJAN, Y. S. et al. Self-condensation of cyclohexanone over ion exchange resin catalysts: Kinetics and selectivity aspects. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 1, p. 25-33, 2008. ISSN 9122257268.

MANTEGAZZA, M. A., ZECCHINA, SPOTO, A. G., BORDIGA, S., GEOBALDO, F., PETRINI, G., LEOFANTI, G., PADOVAN, M., Amoxidation of ketones on titanium silicate, *EniChem Research Center, Novara, Italy*

MARONNA, M. M. et al. NbOx/SiO₂ in the gas-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ε-caprolactam: Influence of calcination temperature, niobia loading and silylation post-treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 185, p. 272-280, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.014> >.

MARTINEZ, A. copper – hemicryptophane complex as a catalyst †. n. i, p. 1288-1290, 2013.

METTU, A. New synthesis for production of caprolactam by Beckmann rearrangement of cyclohexanone over differently incorporated molecular sieves and oxide catalysts. *Naturwissenschaften*, 2009.

MOON, J. et al. Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and ²⁹Si MAS NMR. *Materials*, v. 9, n. 2, 2016.

NAKAJIMA, K. et al. Structure and Acid Catalysis of Mesoporous Nb₂O₅·n H₂O. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 11, p. 3332–3339, 2010.

OKAMOTO, S. Structure of d-FeOOH. *Journal of the American Chemical*

SocietyAmerica, v. 51, n. 10, p. 594–599, 1968.

POPE, M. T., & MÜLLER, A., Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Bezügen. Angewandte Chemie, 103: 56-70. 1991 doi:10.1002/ange.19911030107

RAJA, R.; SANKAR, G.; THOMAS, J. M. Bifunctional molecular sieve catalysts for the benign ammoxidation of cyclohexanone: One-step, solvent-free production of oxime and ϵ -caprolactam with a mixture of air and ammonia [19]. Journal of the American Chemical Society, v. 123, n. 33, p. 8153-8154, 2001. ISSN 0002-7863 (Print)\r0002-7863 (Linking).

RAKOTTYAY, K.; KASZONYI, A. Oxidation of cyclohexylamine over modified alumina by molecular oxygen. Applied Catalysis A: General, v. 367, n. 1-2, p. 32-38, 2009.

RAKOTTYAY, K.; KASZONYI, A.; VAJÍČEK, S. Oxidation of amines over alumina based catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 378, n. 1, p. 33-41, 2010. ISSN 0926-860X.

RHULE, J. T. et al. Polyoxometalates in Medicine. v. 2665, n. 96, 1998.

RUBIO-MARQUÉS, P. et al. One pot synthesis of cyclohexanone oxime from nitrobenzene using a bifunctional catalyst. Chem. Commun., v. 50, n. 14, p. 1645-1647, 2014. Disponível em: < <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CC47693F> >.

SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. v. 2665, n. 96, 1998.

SAMANTA, S., MAL, N. K., BHAUMIK, A., Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 236, Issues 1–2, 2005, Pages 7-11.

SANCHO, C. G. et al. Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glycerol to high added-value products. Applied Catalysis A, General, v. 434, p. 179-187, 2012.

SEAVEY, K. C. et al. New Mass-Transfer Model for Simulating Industrial Náilon-6 Production Trains. p. 5063-5076, 2004.

SERNA, P. et al. Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime with H₂ on decorated Pt nanoparticles. *Journal of Catalysis*, v. 263, n. 2, p. 328-334, 2009. ISSN 0021-9517.

SHEN, H. et al. Catalyst-free and solvent-free oxidation of cycloalkanes (C₅-C₈) with molecular oxygen : Determination of autoxidation temperature and product distribution ☆ (c) (d). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 5, p. 1064-1070, 2018. ISSN 2817101103.

SHIJU, N. R. et al. Tungstated zirconia catalysts for liquid-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime: Structure-activity relationship. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 18, p. 7735-7742, 2009.

SHIJU, N. R.; WILLIAMS, H. M.; BROWN, D. R. Cs exchanged phosphotungstic acid as an efficient catalyst for liquid-phase Beckmann rearrangement of oximes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, n. 3-4, p. 451-457, 2009. ISSN 0926-3373.

SHIMIZU, K. I. et al. Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime by alumina-supported gold cluster catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 345, n. 1-2, p. 54-59, 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.018> >.

SIMÕES, M. M. Q. et al. Oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide in the presence of Keggin-type polyoxotungstates. v. 92, p. 211-214, 2004.

TAVERNA, M., and CHITI, M., Compare routes to caprolactam, *Hydrocarbon Processing* 49, 137 (1970).

THOMAS, J. M. et al. Molecular-sieve catalysts for the selective oxidation of linear alkanes by molecular oxygen. *Nature*, v. 398, n. 6724, p. 227-230, 1999. ISSN 0028-0836.

THOMAS, J. M.; RAJA, R. Design of a "green" one-step catalytic production of -caprolactam (precursor of náilon-6). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 102, n. 39, p. 13732-13736, 2005. Disponível em: < <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0506907102> >.

TOPSOE, N. Infrared and temperature-programmed desorption study of the

acidic properties of ZSM-5-type zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 70, n. 1, p. 41– 52, 1981.

TORKKELI, A. Droplet microfluidics on a planar surface. VTT Publications, v. 61, n. 504, p. 3-194, 2003. ISSN 9513862380.

VAGHOLKAR, P. Nylon (Chemistry, Properties and Uses) *Chemistry*. n. September, p. 4-7, 2016.

WANG, H. et al. Direct catalytic synthesis of ϵ -caprolactam from cyclohexanol using as a catalyst. *Catalysis Communications*, v. 70, p. 6-11, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2015.07.006> >.

WEISSERMEL, K., ARPE, H.J. *Industrial Organic Chemistry 2^a ed.*, VCH, Weinheim, 1994

WOSZUK, A. et al. Mesoporous silica material MCM-41 : Novel additive for warm mix asphalts. *Construction and Building Materials*, v. 183, p. 270-274, 2018.

XIE, J.-J. Kinetics of the Solid-State Polymerization of Náilon-6. v. 84, n. July 2001, p. 616-621, 2002.

Y. ZHANG, Q. XIONG, Y. CHEN, M. LIU, P. JIN, Y. YAN, and J. PAN., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018 57 (6), 1968-1979

YADAV, G. D.; MURKUTE, A. D. Preparation of the novel mesoporous solid acid catalyst UDCaT-4 via synergism of persulfated alumina and zirconia into hexagonal mesoporous silica for alkylation reactions. *Advanced Synthesis and Catalysis*, v. 346, n. 4, p. 389–394, 2004.

YAMABE, S.; TSUCHIDA, N.; YAMAZAKI, S. Is the Beckmann rearrangement a concerted or stepwise reaction? A computational study. *Journal of Organic Chemistry*, v. 70, n. 26, p. 10638-10644, 2005.

YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. *Ceramics International*, v. 40, n. 5, p. 7401-7406, 2014.

YIP, A. C. K. et al. Study on the synthesis of clay-based titanium silicalite-1

catalytic composite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 11, p. 5266-5275, 2009. ISSN 0888-5885.

YIP, A. C. K.; HU, X. Catalytic activity of clay-based titanium silicalite-1 composite in cyclohexanone ammoximation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 18, p. 8441-8450, 2009. ISSN 0888-5885.

Yunlei Zhang, Yating Shen, Yao Chen, Yongsheng Yan, Jianming Pan, Qingang Xiong, Weidong Shi, Longbao Yu, Hierarchically carbonaceous catalyst with Brønsted–Lewis acid sites prepared through Pickering HIPEs templating for biomass energy conversation, *Chemical Engineering Journal*, 294, 2016 222-235,

ZAPATA, P. A. et al. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 20, p. 8570–8578, 2012.

ZHANG, J. et al. Novel one-step synthesis process from cyclohexanone to caprolactam in trifluoroacetic acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 19, p. 6377-6381, 2013.

ZHAO, Y. et al. Model design on emergency power supply of electric vehicle. *Mathematical Problems in Engineering*, v. 2017, p. 71-79, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.013> >.

ZHONG, W. et al. New non-metallic mesoporous SBA-15 catalyst with high selectivity for the gas-phase oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime. *Catalysis Communications*, v. 56, p. 148-152, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.06.030> >.

ZONG, B., SUN, B., CHENG, S., MU, X., YANG, K., ZHAO, J., ZHANG, X., WU, W., Green Production Technology of the Monomer of Nylon-6: Caprolactam, *Engineering* 3, 2017, 379–384.

ZUIDHOF, K. T. The Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam in micromixers and microchannels. 2011. 2-5 ISBN 9789038624228.